

# 富有机质页岩氧化溶蚀反应动力学研究

肖涪桥<sup>1</sup>, 胡浩然<sup>2</sup>, 常程<sup>2</sup>, 李爱蓉<sup>1\*</sup>, 王建君<sup>2</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国石油西南油气田公司, 四川 成都 610000)

**摘要:**为明确页岩-氧化液反应特征, 采用 3 种氧化剂对四川龙马溪组富有机质页岩的氧化溶蚀效果进行了研究, 探讨了氧化剂种类和浓度、温度、固液比等因素的影响, 并开展了页岩氧化反应动力学实验研究。结果表明, NaClO 能使页岩中的黄铁矿、白云石等矿物及噻吩、亚砷等有机质发生氧化形成溶蚀孔隙, 页岩储层的平均孔径从 4.54 nm 增大至 14.21 nm; 随着 NaClO 浓度、温度、固液比的增大, 页岩溶蚀率先增大后减小。通过氧化反应动力学研究发现, 反应速率随 NaClO 浓度变化呈幂函数增长, 随温度变化呈指数增长, NaClO 浓度为 0.6 mol/L 时, 反应活化能为 31 255.6 J/mol。

**关键词:**页岩; 氧化液; 氧化溶蚀; 反应动力学

**中图分类号:** P618.13

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)S1-0180-07

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.036

## Study on reaction kinetics in oxidative turbidity-dissolving of organics-rich shales

XIAO Xu-qiao<sup>1</sup>, HU Hao-ran<sup>2</sup>, CHANG Cheng<sup>2</sup>, LI Ai-rong<sup>1\*</sup>, WANG Jian-jun<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. PetroChina Southwest Oilfield & Gasfield Company, Chengdu 610000, China)

**Abstract:** Chemical oxidation, as one of the important methods to improve shale gas desorption, can effectively solve the problems of difficult desorption and low permeability in shale gas exploitation. In order to clarify the characteristics of shale-oxidation fluid reaction, three kinds of oxidants are employed to study their oxidation and turbidity-dissolving effects on organics-rich shale in Longmaxi Formation, Sichuan province, China. The influences of the type and concentration of oxidant, temperature, solid-liquid ratio and other factors are tested. Moreover, the kinetics of shale oxidation reaction is studied through experiments. It is shown that NaClO can oxidize minerals such as pyrite and dolomite, and organic matters such as thiophene and sulfoxide in the shale to form dissolution pores. The average pore size of the shale reservoir increases from 4.54 nm to 14.21 nm due to dissolution. With the increasing NaClO concentration, temperature and solid-liquid ratio, shale dissolution rate increases firstly and decreases then. The reaction speed increases as a power function with the change of NaClO concentration and increases exponentially with the change of temperature. The activation energy of the reaction is 31 255.6 J·mol<sup>-1</sup> when the concentration of NaClO is 0.6 mol·L<sup>-1</sup>.

**Key words:** shale; oxidant solution; oxidative turbidity-dissolving; reaction kinetics

中国页岩气资源丰富, 可采资源量达到  $15 \times 10^{12} \sim 25 \times 10^{12} \text{ m}^3$ <sup>[1]</sup>, 发展潜力巨大, 对实现“3060 双碳”目标具有重大意义<sup>[2-3]</sup>。由于页岩气储层具有低渗、致密的特点<sup>[4]</sup>, 导致 20%~85% 的吸附气在纳米孔中难以被解吸出来, 而采用常规的水力压裂<sup>[5]</sup>、超临界 CO<sub>2</sub> 压裂<sup>[6]</sup> 等物理改造技术对纳米孔隙改造能力有限, 无法实现页岩气的快速解吸。页岩储层中富含有机质和碳酸盐、黄铁矿等无机矿物, 易被氧化形成溶蚀孔隙<sup>[7-9]</sup>, 因此, 化学氧化技术逐渐成为页岩储层改造研究的热点。

目前, 页岩储层氧化改造研究主要集中在页岩组分氧化溶蚀机理、页岩质量变化、页岩孔隙结构、

吸附-解吸性能等方面<sup>[10-11]</sup>, 难以反映氧化温度、氧化剂浓度等因素对氧化反应过程的影响, 因此, 研究反应动力学对页岩储层的氧化改性显得尤为重要。Meriem 等<sup>[12]</sup> 发现  $\alpha$ -方石英与 NaOH 溶液反应过程中, 反应速率受浓度的影响较大。而 Kang 等<sup>[13]</sup> 发现 Longmaxi 页岩在 NaOH 溶液中的反应速率主要受 pH 和温度的影响。卢龙等<sup>[14]</sup> 采用 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 对黄铁矿进行氧化, 发现除 pH、温度外, 氧化液浓度对反应速率影响也较大。显然, 不同因素对不同反应过程的影响程度存在差异, 特别是不同区块页岩组成复杂, 其氧化溶蚀过程具有自身的特殊性。

收稿日期: 2023-01-30; 修回日期: 2023-04-05

基金项目: 中国石油-西南石油大学创新联合体科技合作项目(2020CX020200); 南充市校科技战略合作项目(SXHZ036, SXHZ017)

作者简介: 肖涪桥(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为化学氧化强化页岩气解吸技术, 13693477348@163.com; 李爱蓉(1979-), 女, 博士, 教授, 研究方向为页岩气的强化解吸, 通讯联系人, liairong@swpu.edu.cn。

本研究以四川盆地昭通太阳区块龙马溪组富有机质页岩为研究对象,考察了氧化剂种类、浓度、温度及其他因素对页岩储层溶蚀改性效果的影响,并测定了最佳氧化剂作用下页岩氧化溶蚀改性的动力学方程。

## 1 实验部分

### 1.1 页岩样品

页岩样品采自中国四川盆地昭通示范区太阳区块龙马溪组 YS116 井。该页岩总有机碳含量(TOC)为 7.53%,有机质类型属于 I 型,有机质成熟度为 3.95%,属于过成熟阶段的海相富有机质黑色页岩。

### 1.2 实验仪器及试剂

实验仪器:SHA-C 型水浴恒温振荡器,金坛市国旺实验仪器厂;FA22048 型电子天平,上海佑科仪器仪表有限公司;TD5A 型离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;FW135 型粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;酸式滴定管;有机碳硫分析仪,CS230SH,美国 leco 公司;X 射线衍射仪,DX-2700,丹东浩元仪器有限公司;X 射线光电子能谱仪,ESCALAB Xi+,赛默飞世尔科技公司;全自动表面积和孔结构分析仪,ST-MP-9,美国康塔仪器公司。

实验试剂:NaClO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、碘化钾、硫代硫酸钠、重铬酸钾、硫酸、淀粉,纯度均为分析纯,均为成都市科隆化学品有限公司生产。

### 1.3 实验方法

#### (1) 氧化液筛选与影响因素实验

首先将过 20~40 目筛页岩样品干燥 24 h,称取 2 g 置于 100 mL 离心管中;然后配制一定浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaClO 和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 氧化液,并按照固液比(页岩质量与氧化液体积之比)1 g:20 mL 加入耐温离心管,将其置于水浴恒温振荡器中(60℃,180 r/min)搅拌反应 72 h,反应完成后进行离心洗涤。最后,将离心洗涤后的样品放入 60℃ 烘箱干燥 24 h 后进行称重。

#### (2) 页岩氧化动力学实验

配制一定浓度的氧化液,按照固液比 1 g:20 mL 加入耐温离心管。分别称取 5 组页岩样品,准备好的离心管置于恒温水浴振荡器中(30、40、50、60、70℃,180 r/min)反应。分别在 6、12、24、48、72 h 时,从振荡器中取出对应时间点的样品进行离

心,取其上清液用于测定氧化液残留浓度,其中氧化液残留浓度采用《GB 19106—2013 次氯酸钠》<sup>[15]</sup> 中碘量法进行测试;将下层氧化后固体残渣离心洗涤后,放入 60℃ 烘箱中,烘干 24 h;将烘干后的残渣进行称重收集,用于后续分析。

### 1.4 分析测试方法

#### (1) 质量变化分析

页岩氧化溶蚀前后的质量之差用溶蚀率表示,可表征氧化剂对页岩的氧化改性效果,表示为式(1):

$$w = (x_0 - x) / x_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: $w$  为岩样的溶蚀率,%; $x_0$  和  $x$  分别为反应前后页岩的质量,g。

#### (2) TOC 变化分析

采用有机碳硫分析仪对氧化前后页岩中有机质含量进行测定,以确定氧化液对页岩中有机质的影响。氧化前后 TOC 含量的损失率可表示为式(2):

$$X = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中, $X$  为有机质去除率,%; $C_0$  和  $C$  分别为氧化前后页岩中的 TOC 含量,%。

#### (3) 矿物组成分析

采用 X 射线衍射仪对氧化前后页岩的矿物组成进行 XRD 测定,以研究氧化液与页岩矿物间的反应机理。样品过 200 目筛,扫描速度 10(°)/min,扫描步长 0.01°,扫描范围 5°~70°,靶材为 Cu 靶。

#### (4) 杂原子官能团分析

采用 X 射线光电子能谱仪测定氧化前后页岩中干酪根 N、S 等杂原子的赋存形态。靶材为 Al 靶,通能 50 eV,步长 0.05 eV。

#### (5) 孔隙结构分析

采用全自动表面积和孔结构分析仪对氧化前后页岩的孔隙结构进行分析。测试温度为 105℃,脱气温度为 105℃。

### 1.5 页岩-氧化液反应动力学模型的建立

在本研究中,假定页岩的氧化溶蚀为表面反应,反应只在固-液界面上进行。根据动力学反应理论<sup>[16-17]</sup>,页岩氧化反应动力学方程可表示为式(3):

$$J = -dC/dt = kC^m \quad (3)$$

式中: $J$  为氧化剂-页岩反应速率, mol/(cm<sup>2</sup>·s); $C$  为氧化液在反应  $t$ (s) 时刻下的浓度, mol/L; $dC/dt$  为页岩氧化反应  $t$  时刻下的反应速度, mol/(L·s); $k$  为反应速率常数, mol<sup>1-m</sup>·L<sup>m-1</sup>/s; $m$  为反应级数。

氧化液与页岩间的溶蚀反应是复杂的多相反

应。其中,氧化液体积与样品表面积的比值(面  
容比,  $V/S$ )的影响较大,因此引入  $V/S$  对动力学方程  
式(3)进行修正,修正后的页岩氧化反应速率为式  
(4):

$$J' = - (dC/dt) \cdot (V/S) = k' C^m \quad (4)$$

式中: $J'$ 为面容比较正后的氧化剂-页岩反应速率,  
 $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ;  $V$ 为参加反应的氧化液体积,  $\text{L}$ ;  $S$ 为  
页岩颗粒参与反应的表面积,  $\text{cm}^2$ ,可由比表面积计  
算得到; $k'$ 为校正后反应速率常数,  $1\ 000^m \cdot \text{mol}^{1-m} \cdot$   
 $\text{cm}^{3m-2}/\text{s}$ 。

由于反应速率常数  $k$  受温度影响较大,  $k$  与绝  
对温度的关系式可用 Arrhenius 方程表示,见式(5):

$$k' = k_0 \exp(-E_c/RT) \quad (5)$$

式中: $k_0$ 为指前因子,  $1\ 000^m \cdot \text{mol}^{1-m} \cdot \text{cm}^{3m-2}/\text{s}$ ;  $E_c$ 为  
化学反应活化能,  $\text{J}/\text{mol}$ ;  $R$ 为摩尔气体常数,取  
 $8.314\ \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$ 为绝对温度,  $\text{K}$ 。

通过最小二乘法对数据进行线性回归处理,可  
得到  $\ln k' - 1/T$  的关系式,见式(6):

$$\ln k' = \ln k_0 - (E_c/R) \cdot (1/T) \quad (6)$$

由式(4)可得到页岩氧化反应的指前因子  $k_0$  和  
活化能  $E_c$ ,页岩-氧化液反应动力学方程可表示为  
式(7):

$$J' = - dC/dt = k_0 \exp(-E_c/RT) \cdot C^m \quad (7)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化剂的筛选

采用不同氧化剂对页岩进行氧化处理以研究氧  
化剂种类对页岩氧化溶蚀过程的影响,氧化后页岩  
溶蚀率和有机质去除率如图 1 所示。3 种氧化液对  
页岩组分均有不同程度的氧化溶蚀效果。其中,以  
 $\text{NaClO}$  体系的页岩质量和有机质含量损失最大,经  
过 72 h 处理后页岩溶蚀率为 8.31%,有机质去除率  
为 38.65%,均高于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系,说明  
 $\text{NaClO}$  对页岩组分的氧化效果最好。

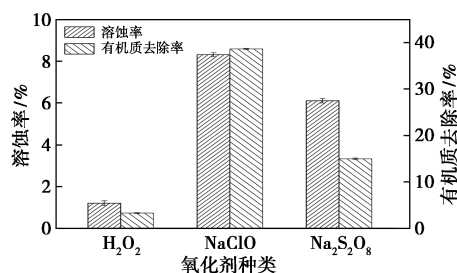
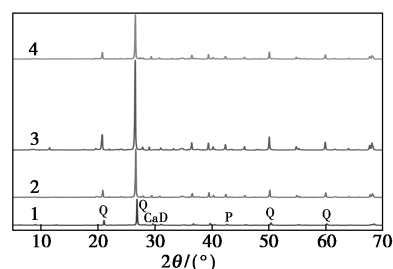


图 1 氧化剂种类对页岩溶蚀率和  
有机质去除率对比

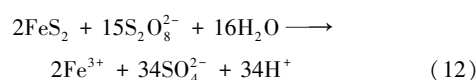
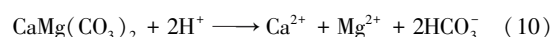
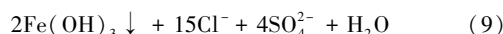
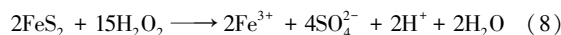
通过 XRD 分析氧化前后页岩样品的矿物组成  
变化规律,如图 2 所示。



Q—石英;Ca—方解石;D—白云石;P—黄铁矿  
1—原样;2— $\text{NaClO}$ ;3— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;4— $\text{H}_2\text{O}_2$

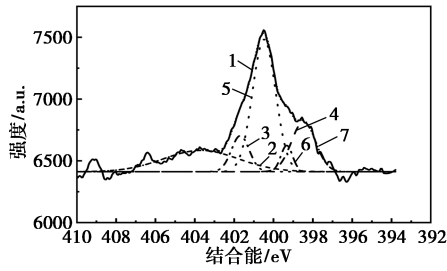
图 2 氧化处理后页岩的 XRD 图谱

经过不同氧化剂氧化处理后,页岩样品中白云  
石和黄铁矿衍射峰均不同程度变弱。经过  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  处理后,白云石和黄铁矿部分减少,其反应  
机理如方程式(8)~(10),方解石和石英含量增加。  
说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的酸性和强氧化性能有利于  
白云石和黄铁矿的溶解。强碱性的  $\text{NaClO}$  使白云  
石含量大幅减少,并伴随石英的增加,说明在强碱性  
环境中主要发生铝硅酸盐矿物的溶解,其反应机理  
如方程式(11),同时  $\text{NaClO}$  的强氧化性能可较充分  
地氧化页岩中的黄铁矿,其反应机理如方程式  
(12)。



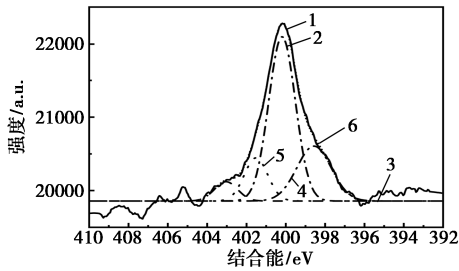
为了明确氧化液对于干酪根中 N、S 等杂原子官  
能团的影响,采用 XPS 对氧化后干酪根进行分析,  
不同氧化剂处理前后干酪根中 N、S 原子的 XPS 谱  
图如图 3、图 4 所示。

从图 3 可知,3 种氧化剂对于干酪根中氨基氮、吡  
啶、季氮、氮氧化物的氧化程度有差异。其中,  
 $\text{NaClO}$  氧化效果最好,氧化后氨基氮、季氮和氮氧化  
物含量均降低至 0,吡啶含量降低了 3.42%,其原因  
可能是  $\text{NaClO}$  与氨基氮反应生成季氮,季氮在碱性  
溶液中易生成氨气和水,在受热条件下氨气受热挥  
发,导致氨基氮和季氮的减少,氮氧化物在碱液中易  
被吸收。而  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液的氧化效果均弱  
于  $\text{NaClO}$  溶液。



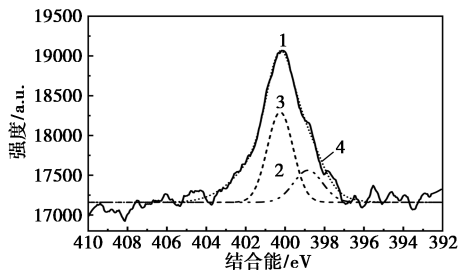
1—N 1s 实验谱图;2—氮氧化物(23.41%);3—季氮(9.44%);  
4—吡啶氮(17.61%);5—氨氮(4.5%);6—吡咯氮(45.04%);  
7—拟合图谱

(a) 干酪根原样



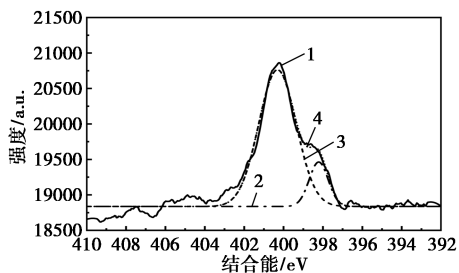
1—N 1s 实验谱图;2—吡咯(56.76%);3—氮氧化物(5.73%);  
4—吡啶(24.39%);5—季氮(13.1%);6—拟合图谱

(b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后



1—N 1s 实验谱图;2—吡啶(13.51%);3—吡咯(86.49%);  
4—拟合图谱

(c) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 处理后

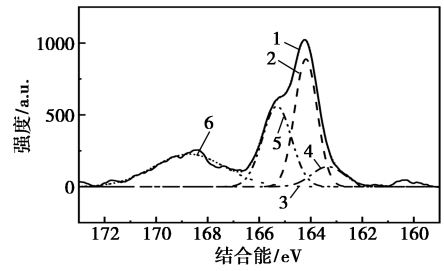


1—N 1s 实验谱图;2—吡啶(14.19%);3—吡咯(85.81%);  
4—拟合图谱

(d) NaClO 处理后

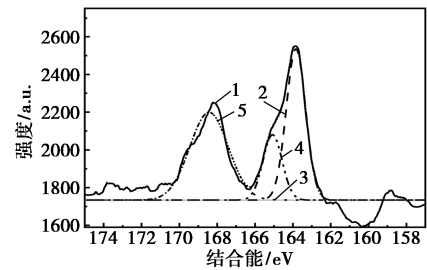
图 3 72 h 页岩的 XPS N 1s 谱和拟合曲线

从图 4 中可知,3 种氧化剂主要氧化干酪根中的脂肪硫、噻吩、亚砷。其中,NaClO 对噻吩、亚砷等含硫官能团具有较好的氧化改性效果,氧化后噻吩含量减少了 23.31%,变成亚砷,亚砷继续被氧化成



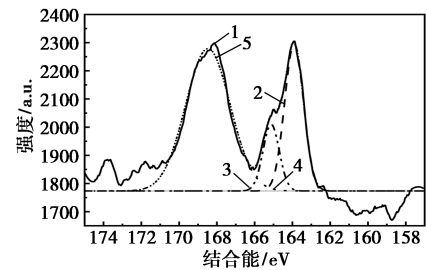
1—S 2p 实验谱图;2—噻吩(35.04%);3—砷(28.44%);  
4—脂肪硫(8.03%);5—亚砷(28.49%);6—拟合图谱

(a) 干酪根原样



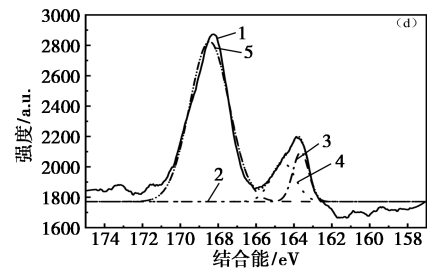
1—S 2p 实验谱图;2—噻吩(38.73%);3—砷(44.79%);  
4—亚砷(16.48%);5—拟合图谱

(b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后



1—S 2p 实验谱图;2—噻吩(27.3%);3—亚砷(10.62%);  
4—砷(62.8%);5—拟合图谱

(c) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 处理后



1—S 2p 实验谱图;2—脂肪硫(9.75%);3—噻吩(11.73%);  
4—砷(78.51%);5—拟合图谱

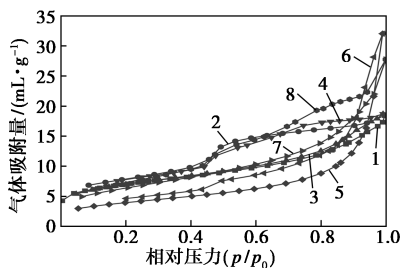
(d) NaClO 处理后

图 4 72 h 页岩的 XPS S 2p 谱和拟合曲线

砷。而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的氧化效果与 NaClO 相比有一定差距。

在明确了氧化液对页岩矿物和有机质的氧化溶蚀影响后,进一步采用低温 N<sub>2</sub> 吸附测试不同氧化剂对页岩孔隙结构的溶蚀影响,如图 5 所示。显然,经

过氧化改性后,页岩的  $N_2$  吸附量有所增加且增加幅度为:  $NaClO > Na_2S_2O_8 > H_2O_2$ 。这说明页岩中部分微孔被氧化溶蚀后可能转变为中孔。



1—原样吸附;2—原样解吸;3— $H_2O_2$  吸附;  
4— $H_2O_2$  解吸;5— $NaClO$  吸附;6— $NaClO$  解吸;  
7— $Na_2S_2O_8$  吸附;8— $Na_2S_2O_8$  解吸

图 5 不同氧化剂处理后页岩的吸附-解吸曲线

为了进一步明确页岩孔隙结构的变化特征,通过吸附-解吸数据得到氧化前后页岩的孔隙结构参数,见表 1。从表 1 中可以发现,3 种氧化剂均使页岩的平均孔径有不同程度的增加,尤其是  $NaClO$  氧化改性后的页岩孔径增加程度最明显。 $NaClO$  氧化后使页岩的平均孔径从 4.54 nm 增大到了 14.21 nm,比表面积从 23.8  $m^2/g$  减小至 13.95  $m^2/g$ 。结合有机质去除率和 XPS 数据综合分析,这可能是由于  $NaClO$  促进了有机质的溶蚀,从而使得改性后页岩的比表面积下降,孔径增大。

表 1 氧化改性前后页岩孔隙结构参数

序号	氧化前后样品	比表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	孔体积/ ( $mL \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/ nm
1	原样	23.80	0.027	4.54
2	$H_2O_2$ 处理后样品	23.87	0.029	4.85
3	$NaClO$ 处理后样品	13.95	0.050	14.21
4	$Na_2S_2O_8$ 处理后样品	22.71	0.043	7.57

综上所述,在 3 种氧化液中, $NaClO$  对页岩的氧化溶蚀效果最佳。它既能氧化白云石、黄铁矿等无机矿物,又能将大量氨基氮、噻吩、亚砷等有机质氧化成砷,还能改善页岩孔隙结构。然而,反应条件对氧化过程也是至关重要的,因此,继续考察了最优氧化剂  $NaClO$  浓度、氧化温度等因素对页岩氧化溶蚀效果的影响。

### 2.2 $NaClO$ 浓度的影响

在 60℃、固液比 1:20、反应时间 72 h 的实验条件下,研究了  $NaClO$  溶液浓度对页岩氧化溶蚀过程的影响,如图 6 所示。在 0.6 mol/L 之前,溶蚀率随浓度先逐渐增大,后缓慢增加,在 0.6 mol/L 后,溶

蚀率开始减小。由此可见,页岩溶蚀率随浓度增加表现出先增大后减小的趋势。这可能是由于  $Fe(OH)_3$  等二次矿物沉淀造成的<sup>[18]</sup>,当沉淀生成速率大于页岩溶蚀速率时,溶蚀率减小。在  $NaClO$  浓度为 0.6 mol/L 时,页岩的质量损失达到最大,为 13.3%。

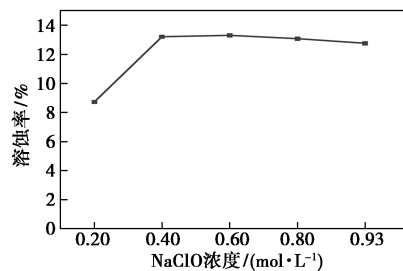


图 6 氧化剂  $NaClO$  浓度对页岩溶蚀过程的影响

### 2.3 氧化温度的影响

在  $NaClO$  浓度为 0.6 mol/L、固液比为 1:15、反应时间为 72 h 条件下测定了温度对页岩氧化溶蚀过程的影响,如图 7 所示。页岩溶蚀率在 0~40℃ 增长迅速,40~60℃ 缓慢增长,60℃ 后开始下降,这有可能是 70℃ 时生成的大量沉淀导致页岩孔隙封闭,固液接触面积减小,反应速率减慢。考虑到页岩地层温度在 60℃ 左右,这里选择 60℃ 为最佳实验温度。

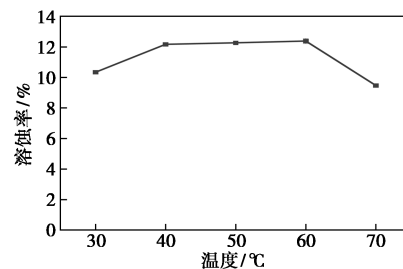


图 7 氧化温度对页岩溶蚀过程的影响

### 2.4 固液比的影响

在氧化温度为 60℃、 $NaClO$  浓度为 0.6 mol/L、反应时间为 72 h 的条件下,考察了固液比对页岩氧化溶蚀过程的影响,见图 8。在固液比 1:15 之前,

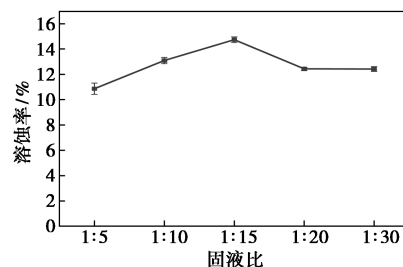


图 8 固液比对页岩溶蚀过程的影响

溶蚀率随固液比增大而迅速增加;在固液比 1:15 之后,溶蚀率随固液比增加呈减小的趋势。这说明页岩溶蚀率随固液比增大呈现先增后减的趋势,与氧化剂浓度和温度对页岩溶蚀率的影响类似。在固液比为 1:15 时,氧化效果最好,页岩的溶蚀率可达到 14.74%,采用该固液比为本研究的最佳固液比。

## 2.5 氧化时间的影响

在氧化温度为 60℃、NaClO 浓度为 0.6 mol/L、固液比为 1:15 条件下测定了反应时间对页岩氧化溶蚀过程的影响,见图 9。页岩溶蚀率在 0~48 h 随时间增加而大幅提高,属于快速反应阶段,而随时间进一步增加,溶蚀率逐渐趋于恒定,说明页岩在 48 h 内基本反应完毕。选取 48 h 为最佳反应时间。

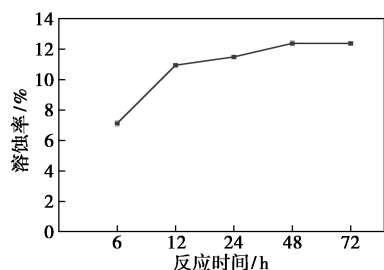


图 9 氧化时间对页岩溶蚀过程的影响

## 2.6 氧化反应动力学

在页岩氧化改性最佳实验条件下,对页岩氧化动力学进行了研究,氧化反应速率与 NaClO 浓度的关系见图 10。氧化反应速率随着 NaClO 溶液浓度增加而增大,两者呈幂函数关系。说明氧化液浓度增加对提高反应速率有积极作用。

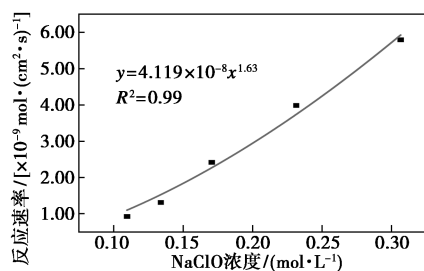


图 10 页岩氧化反应速率与 NaClO 溶液浓度的关系

对不同温度条件下页岩氧化反应速率与 NaClO 溶液浓度关系进行进一步数据拟合可以得到表 2 所示的氧化反应速率常数  $k'$  及氧化反应的反应级数  $m$ 。从表 2 中可以发现,反应速率常数随温度升高而增大。

表 2 反应速率常数与反应级数

温度/ ℃	反应速率常数 $k' / (\times 10^{-8} \cdot 1000^m \cdot \text{mol}^{1-m} \cdot \text{cm}^{3m-2} \cdot \text{s}^{-1})$	反应 级数 $m$	动力学方程	相关度 $R^2$
30	1.223	1.57	$J' = 1.223 \times 10^{-8} C^{1.57}$	0.99
40	1.842	1.59	$J' = 1.842 \times 10^{-8} C^{1.59}$	0.98
50	3.282	1.61	$J' = 3.282 \times 10^{-8} C^{1.61}$	0.98
60	4.119	1.63	$J' = 4.119 \times 10^{-8} C^{1.63}$	0.99
70	4.925	1.65	$J' = 4.925 \times 10^{-8} C^{1.65}$	0.98

进一步通过对不同温度条件下的反应速率常数数据进行拟合可以得到反应速率与温度呈指数关系,如图 11 所示。NaClO 溶液氧化改性页岩反应可能属于 Arrhenius 反应。

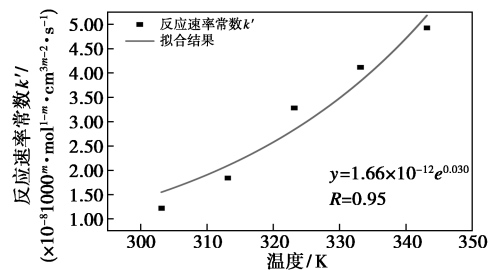


图 11 反应速率与温度的关系

通过 Arrhenius 方程可知氧化反应速率常数  $k'$  与温度  $T$  的关系,从而得到指前因子  $k_0$  和活化能  $E_a$ 。通过最小二乘法线性回归,得到  $\ln k' - 1/T$  的关系式,如图 12 所示。页岩氧化反应速率的指前因子  $k_0$  为 0.003 142,氧化活化能  $E_a$  为 31 255.6 J/mol,则页岩氧化改性在氧化温度为 60℃ 下的反应动力学方程为:

$$J' = 0.003 142 \cdot \exp(-31 255.6/RT) \cdot C_{\text{NaClO}}^{1.63} \quad (13)$$

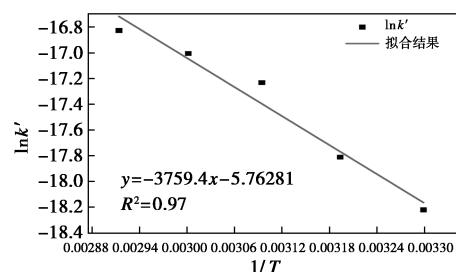


图 12  $\ln k'$  与  $1/T$  的关系

## 3 结论

采用 3 种氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  和 NaClO 对页岩氧化溶蚀过程进行实验研究,考察了氧化剂种类、

浓度、氧化温度、时间及固液比等因素对页岩氧化溶蚀的影响,结论如下:

(1)3种氧化剂中 NaClO 对页岩的氧化效果最佳。在 NaClO 浓度为 0.6 mol/L、氧化温度为 60℃、固液比为 1:15、氧化时间为 48 h 的最佳条件下,页岩的溶蚀率达到 12.15%。NaClO 主要与页岩中的白云石、黄铁矿等无机质发生氧化溶解反应,同时将页岩有机质中的噻吩、亚砷等氧化为砷,氧化改性后页岩孔径从 4.54 nm 增大至 14.21 nm。

(2)随着氧化温度的升高,页岩氧化改性反应速率增大。通过实验测定得到了 60℃ 时 NaClO 溶液氧化改性页岩的动力学方程:  $J' = 0.003\ 142 \cdot \exp(-31\ 255.6/RT) \cdot C_{\text{NaClO}}^{1.63}$ 。其中,反应活化能  $E_c$  和指前因子  $k_0$  分别为 31 255.6 J/mol 和 0.003 142。

### 参考文献

- [1] 贾承造,郑民,张永峰.中国非常规油气资源与勘探开发前景[J].石油勘探与开发,2012,39(2):129-136.
- [2] 邹才能,潘松圻,荆振华,等.页岩油气革命及影响[J].石油学报,2020,41(1):1-12.
- [3] 梁兴,徐政语,张介辉,等.浅层页岩气高效勘探开发关键技术——以昭通国家级页岩气示范区太阳背斜区为例[J].石油学报,2020,41(9):1033-1048.
- [4] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, *et al.* Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the mississippian barnett shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12):848-861.
- [5] Zhang C P, Liu S, Ma Z Y, *et al.* Combined micro-proppant and supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) fracturing in shale gas reservoirs: A review[J]. Fuel, 2021, 305:121431.
- [6] Alcalde J, Flude S, Wilkinson M, *et al.* Estimating geological CO<sub>2</sub> storage security to deliver on climate mitigation[J]. Nature Communications, 2018, 9(1):2201.
- [7] 游利军,杨鹏飞,崔佳,等.页岩气层氧化改造的可行性[J].油气地质与采收率,2017,24(6):79-85.
- [8] You L J, Kang Y, Chen Q, *et al.* Prospect of shale gas recovery enhancement by oxidation-induced rock burst[J]. Natural Gas Industry B, 2017, 4(6):449-456.
- [9] 杨鹏飞.富有机质页岩与氧化液作用实验研究[D].成都:西南石油大学,2017.
- [10] Zhou Y, Lei Y F, Chen W, *et al.* Enhance low temperature oxidization of shale gas recovery using hydrogen peroxide[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 164:523-530.
- [11] Chen Q, You L, Kang Y, *et al.* Gypsum-crystallization-induced fracturing during shale-fluid reactions and application for shale stimulation[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(10):10367-10381.
- [12] Meriem F G, Khemaies B, Ismail K, *et al.* Thermochemistry and kinetics of silica dissolution in NaOH solutions: Effect of the alkali concentration[J]. Thermochimica Acta, 2014, 594:58-67.
- [13] Kang Y L, She J P, Zhang H, *et al.* Alkali erosion of shale by high-pH fluid: Reaction kinetic behaviors and engineering responses[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 29:201-210.
- [14] 卢龙,王汝成,薛纪越,等.黄铁矿氧化速率的实验研究[J].中国科学(D辑:地球科学),2005,35(5):434-440.
- [15] 中国石油和化工标准与质量.GB 19106—2013 次氯酸钠[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [16] Cheng Q Y, You L J, Kang Y L, *et al.* Oxidative dissolution kinetics of organic-rich shale by hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and its positive effects on improving fracture conductivity[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 89:103875.
- [17] 冯艳琳.HCl/HF 体系与砂岩矿物的反应动力学研究[D].成都:西南石油大学,2015.
- [18] 杨森.宜昌地区产气页岩氧化溶蚀增渗机理研究[D].武汉:中国地质大学,2021. ■
- [19] 方波,邹春昱,何良好,等.阳离子 Gemini 表面活性剂 18-3-18/水杨酸钠胶束体系流变和减阻性能研究[J].高校化学工程学报,2013,27(1):18-23.
- [20] 杨钊.滑溜水压裂液减阻特性及模型研究[D].北京:中国石油大学,2017.
- [21] 蔡伟华.聚丙烯酰胺水溶液减阻特性实验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [22] Edomwonyi-Otu L C, Angeli P. Separated oil-water flows with drag reducing polymers[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2019, 102:467-478.
- [23] 朱蒙生.管流添加剂减阻的实验与机理研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.
- [24] Karami H R, Mowla D. A general model for predicting drag reduction in crude oil pipelines[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 111:78-86.
- [25] 高航,方波,许可,等.HPAM 溶液流变性与减阻关系[J].钻井液与完井液,2022,39(1):100-106.
- [26] 高航.压裂聚合物溶液流变性与减阻和携砂性能关系研究[D].上海:华东理工大学,2022. ■

(上接第 179 页)