

气藏及凝析气藏吸附对储量影响的分析*

郭平 孙良田 张茂林

(“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室·西南石油学院)

郭平等. 气藏及凝析气藏吸附对储量影响的分析. 天然气工业, 2004; 24(9): 104~107

摘要 国内外研究证实, 由于低渗透储层孔隙小、比面大, 吸附量更大, 故对天然气存在吸附现象。文章采用可动吸附模型, 对分子筛上的实验数据进行了拟合和预测, 通过与实验数据的计算、对比, 验证了本模型的可靠性; 采用 Clark 单组分吸附实验数据和单组分吸附延伸扩展方法, 获得了其它单组分在砂岩及砂岩-粘土介质中的吸附扩展实验数据和基础吸附参数, 分别对实际的天然气和凝析气进行了吸附计算。实验表明: 考虑吸附计算得到的天然气储量略有增加, 但考虑吸附计算所得的凝析气储量确略有下降; 对常规气藏(渗透率大于 $0.01 \mu\text{m}^2$) 和低渗气藏(渗透率在 $0.01 \sim 0.001 \mu\text{m}^2$) 而言, 考虑吸附计算得到的天然气储量误差在 0.6% 以下, 均可忽略不计, 而致密气藏(渗透率在 $0.1 \times 10^{-3} \sim 0.01 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$) 考虑吸附时计算得到的储量变化在 $1.3\% \sim 3.5\%$, 应当考虑其影响。

关键词 吸附 气藏 凝析油气田 储量 计算 误差

一、引言

气藏储量是气田开发必不可少的重要依据。被吸附的气体常是液态, 附于多孔介质的表面不流动, 在原始条件下可以认为它是多孔介质的一部分, 因而自由气储量中的偏差因子也是自由气的偏差因子。由于被吸附的重组分在压力下降时会解析而脱附, 因此这将造成采气过程中的组分变化。

有关在接近地层条件下的多孔介质中的吸附研究较少, 考虑吸附是否对气藏及凝析气藏的地质储量有影响, 对于一般的多孔介质地层影响究竟有多大, 趋势如何, 目前还不清楚。

笔者采用可动吸附模型, 对文献[1]中分子筛上的实验数据进行了拟合和预测, 通过和实验数据的计算和对比分析, 检验了本模型的可靠性。为了能预测在地层多孔介质中的实际多组分流体的吸附行为, 我们采用 Clark^[2] 单组分吸附实验数据和单组分吸附的回归公式, 由此获得了其它单组分在此介质中的吸附扩展实验数据和基础吸附参数, 应用此参数对我国实际的天然气和凝析气进行了吸附计算, 能表明在原始条件下考虑吸附对原始地质储量产生

的影响大小。

二、理论模型

1. 单组分吸附的理论模型

根据文献[1], 可动吸附模型中单组分吸附计算模型为:

$$p = K_1 \frac{\theta_p}{1 - \theta_p} \exp\left(\frac{\theta_p}{1 - \theta_p} + K_2 \theta_p + K_3\right)$$

$$K_1 = 10^9 K_a T / (a_i \Lambda_i)$$

$$K_2 = 2 \times 10^{27} a_i / (a_i K_a T)$$

$$K_3 = 10^7 \epsilon_i / (K_a T)$$

$$\theta_p = N a_i / A$$

式中: p 为系统的压力, MPa; T 为系统的温度, K; a_i 为单个分子所占的面积, 10^{-1}nm^2 ; a_i 为单分子和吸附势有关的常数, $\text{m}^2 \cdot \text{J}$; A 为吸附剂的总表面积, 10^{-1}nm^2 ; ϵ_i 为单个吸附分子和吸附剂的相互作用能, J; Λ_i 为 Wilson 参数, $\Lambda_i = h \sqrt{2\pi m_1 K_a T}$; θ_p 为被吸附分子占吸附剂总表面积的比例, 又称覆盖率; K_1 为比例系数, MPa; K_2 、 K_3 为比例系数, 无因次; K_a 为 Boltzman 常数, $K_a = 1.381 \times 10^{-13} \text{J/K}$; h 为 Planck 常数, $h = 6.626 \times 10^{-33} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

* 本研究受油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油学院)资助, 项目编号 PLN9924。

作者简介: 郭平, 1965年生, 副教授, SPE 会员, 西南石油学院油气田开发工程硕士, 在读博士; 现从事油气相态、气田及凝析气田开发、注气提高采收率及采气工艺等方面研究。地址: (610500) 四川省成都市新都区。电话: (028) 83033014、13908076902。E-mail: guopingswpi@vip.sina.com

2. 多组分吸附的理论模型:^(1~4)

$$g_1(i) \cdot \exp[g_2(i) + g_3(i) + g_4(i)] - p(i) = 0$$

$$g_1(i) = 10^9 K_a T N_i / \Lambda_i A_f$$

$$g_2(i) = 10^7 \epsilon_i / (K_a T)$$

$$g_3(i) = 2 \times 10^{27} (N_i \alpha_i - \sum_{j=1, j \neq i}^{N_0} N_j \sqrt{\alpha_i \alpha_j}) / (A K_a T)$$

$$g_4(i) = N_i \cdot \alpha_i / A_i$$

$$N = \sum_{i=1}^{N_0} N_i; x_i = N_i / N$$

$$A_f = A - \sum_{i=1}^{N_0} N_i \cdot a_i; A = S_a V_s d_s$$

式中: S_a 为以岩石质量为标准的比面, m^2/g ; V_s 为岩石的外表体积, ml ; A_f 为吸附后剩余的总表面积, 10^{-1}nm^2 ; N_i 为在 V_s 体积内组分 i 的吸附量, mol ; N 为在 V_s 体积内总吸附量, mol ; N_0 为总组分数目; x_i 为在吸附相中组分 i 所占的摩尔分率; K 为岩石渗透率, μm^2 。

根据参考文献[5], 有

$$S_a = \sqrt{\phi^3 / (2K)} / d_s$$

式中: ϕ 为岩石孔隙度; d_s 为岩石的密度(质量/外表体积), g/cm^3 。

3. 考虑吸附的储量计算模型

无论是气藏还是凝析气藏, 在地层压力下都是气态, 因此可将地下储层的气体分为被吸附了的气和自由气(未被吸附的孔隙空间的气), 地下气体的总储量为:

$$N_i = N_a + N_f$$

式中: N_a 为在多孔介质表面上被吸附的气体摩尔数, $N_a = N$, mol ; N_f 为未被吸附的处于自由空间的气体摩尔数, mol 。

被吸附的气体分子体积为:

$$V_a = N_a V_{ps} \quad V_{ps} = \sum_{i=1}^{N_0} V_{psi} \frac{N_i}{N}$$

式中: V_{psi} 为组分 i 的饱和液体的摩尔体积, ml/mol ; V_{ps} 为吸附分子的平均摩尔体积, ml/mol 。

根据秦延龙等人提出的关联式求饱和液体摩尔体积⁽⁸⁾:

$$V_{psi} = V_{psi0} \frac{m_i (3.44 + 1.15\omega_i)^{-(1-T_n)^{2.7}}}{(3.44 + 1.15\omega_i)^{-(1-T_{r0})^{2.7}}}$$

式中: V_{psi0} 为组分 i 在参考温度 T_0 下饱和液体的比容, ml/g ; T_{r0} 为和组分 i 饱和液体比容对应的参考对比温度, $T_{r0} = T_0 / T_c$; T_n 为组分 i 在目前温度下的对比温度, $T_n = T / T_c$; m_i 为组分 i 的摩尔质量, g/mol ; ω_i 为组分 i 的偏心因子。

自由气体的储量为:

$$N_f = p(V_s \phi - V_a) / (ZRT)$$

不考虑吸附时的常规地质储量:

$$N_{na} = pV_s \phi / (ZRT)$$

式中: Z 为在地层压力及温度下自由气的偏差因子; R 为气体常数, 取 $8.31 \text{MPa} \cdot \text{ml}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

三、实例计算及讨论

1. 参数的确定

本文的单组分及二组分吸附实验数据选自文献[1], 在多组分吸附计算中采用了非线性方程组的求解方法, 所得到的单组分及双组分吸附曲线理论预测效果好, 在进行了模型检验后, 将此单组分吸附模型应用到较为接近地层情况的砂岩及粘土-砂岩介质的实验数据的拟合, 根据 Dubinin⁽⁶⁾ 的理论, 吸附量只与吸附势有关, 因此同种多孔介质具有同样的吸附势特征曲线, 而此曲线不会随吸附分子的不同发生变化, 应用此原理, 我们扩展了一些没有实验数据的 C_3 、 C_6 、 C_7 、 H_2S 、 CO_2 、 N_2 组分的吸附等温线, 并通过单组分吸附等温线的拟合, 确定了这些组分的基础参数。

根据此实验数据进行的 $C_1 \sim C_4$ 的单组分吸附等温线的拟合及扩展, 我们即得到在此多孔介质上的各组分吸附等温线及其基础数据, 在对实例计算中我们选用了实际天然气和凝析气体体系, 在原始条件下取得的样品是属于自由气, 其组成见表 1。根据 R. E. 科林斯⁽⁷⁾ 的归纳, 砂岩的比面一般为 $1.5 \sim 10 \text{m}^2/\text{cm}^3$, 灰岩比面为 $0.15 \sim 1.3 \text{m}^2/\text{cm}^3$, 按此比面, 我们假设了一套岩石的基本参数见表 2。在储量计算中的偏差因子我们是根据对比温度和压力由标准数据表查得⁽⁹⁾。对比状态下的饱和液相密度选用文献[10]。

2. 计算结果及讨论

运用前面的基础数据, 我们求得的计算结果见表 3。在地层条件下, 常规储量和孔隙度成正比, 而与渗透率无关; 吸附对天然气和凝析气有不同的影响趋势, 考虑吸附使凝析气的地质储量略有降低, 对高孔特低渗(A)或微孔微渗(E)影响均大于对高孔高渗介质的影响, 介质越致密, 比面越大, 则吸附量增加, 因此影响相对较大, 但总的影响即使在介质 E 中只比常规储量低 3.5%, CASE3 的凝析油含量是 CASE2 的近 5 倍, 但在介质 D 中取得结果较为一致。造成凝析气储量降低的原因是由于被吸附的分

表1 选用的在地层条件下自由气体的摩尔组成

体系代号	CASE1	CASE2	CASE3
体系类型	天然气	凝析气	凝析气
凝析油含量		59.76 g/m ³	320 g/m ³
组	H ₂ S	0.00676	0.04190
	CO ₂	0.01126	0.04594
	N ₂	0.01390	0.01552
	C ₁	0.96533	0.83687
	C ₂	0.00248	0.02573
	C ₃	0.00028	0.01586
	C ₄		0.00473
	C ₅		0.00372
	C ₆		0.00286
	C _{7~}		0.00687
	M _{C_{7~}}		134.2568
分	γ _{C_{7~}}	0.7745	0.7726

子均是大分子,其摩尔体积大,占据的孔隙空间较大,而剩余的自由气空间较小,液相的压缩性小,在高压下,1 mol 的液相体积比 1 mol 的气相体积还要大。

表2 本文选用的典型多孔介质基础参数

代号	孔隙度 (%)	渗透率 (10 ⁻³ μm ²)	比面 (m ² /cm ³)	密度 (g/cm ³)
A	25	0.1	8.839	4.209
B	15	50	0.184	0.084
C	12	10	0.294	0.128
D	10	5	0.316	0.132
E	8	0.1	1.600	0.640
F	7	0.01	4.141	1.593

对于天然气,考虑吸附使常规储量略有增加,介质越致密,其影响程度越大,但总的趋势不大,即使在介质 F 这样几乎无价值的特低渗介质中,也增加不到 4%,天然气中不含重烃,因此吸附量相对较小,影响程度相对较小,吸附的液相密度小,其摩尔体积小,因此液相占据空间较小,在高压下 1 mol 的气相比 1 mol 的液相的体积大,因此考虑吸附后其储量要升高。

计算结果表明:地层温度降低,吸附量增大,吸

表3 在地层条件下,1000 cm³ 的不同介质对气体的吸附量(100 °C, 40 MPa)

体系类型	代号	吸附量(mol)	自由气量(mol)	考虑吸附的储量(mol)	常规储量(mol)	相对误差(%)
CASE2	D	0.01970	1.22042	1.24018	1.24578	-0.4498
CASE3	A	0.60057	2.26511	2.86568	3.05305	-6.1372
	B	0.01249	1.81545	1.82794	1.83183	-0.2124
	C	0.01997	1.43926	1.45923	1.46546	-0.4249
	D	0.02149	1.19303	1.21452	1.22122	-0.5489
	E	0.10872	0.83465	0.94336	0.97698	-3.4407
CASE1	A	0.05425	3.00763	3.06188	2.99929	2.0867
	B	0.00113	1.79605	1.79718	1.79575	0.0796
	C	0.00180	1.43709	1.43889	1.43659	0.1601
	D	0.00194	1.19769	1.19963	1.19716	0.2061
	E	0.00982	0.96040	0.97022	0.95773	1.3035
	F	0.02542	0.84491	0.87033	0.83801	3.8559

附对储量的影响增大,其变化较为明显,但对气藏及凝析气藏只影响储量的大小,不会影响其变化趋势;地层压力对吸附量不敏感,因为当压力低于某一值后,地层中的吸附量会急剧下降,但由于地层压力在较高的压力范围内变化,其分压均未低于这个值,因此吸附量的变化不大。

在相同的地层条件中,考虑吸附使凝析气的地质储量降低,而对天然气考虑吸附则使地质储量升高。可以推测,在某一个介于凝析气和天然气的过渡体系,有可能考虑吸附和常规储量相比不影响。

由于地层多孔介质的结构和成分是相当复杂

的,针对具体的气田,要用实际岩心作实验才能最终确定其影响。

四、结 论

通过对以上的计算和分析我们可以得到如下结论。

(1) 可动吸附模型应用于分子筛上的 C₂~C₃ 体系的吸附描述效果较好。

(2) 对同种气藏流体在相同的地层中,温度对吸附的影响较为显著,而压力的影响不明显。

(3) 从本文的研究可以看出,考虑吸附使凝析气

储量和常规相对下降,但使天然气的储量略有增加,在介于天然气和凝析气之间的某一体系,可能考虑吸附不会影响常规储量。

(4)对于常规($K > 0.01 \mu\text{m}^2$)的储集层,考虑吸附对常规储量的影响在 0.5% 以下,在低渗($K = 0.01 \sim 0.001 \mu\text{m}^2$)的介质中也不到 0.6%,因此在计算气藏及凝析气藏的储量时,可以不考虑吸附的影响。致密气藏($K = 0.1 \times 10^{-3} \sim 0.01 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)考虑吸附使计算储量变化在 1.3%~3.5% 之间,应当考虑其影响。

(5)关于吸附对储量的影响结果是基于 Clark 的基础吸附数据而得到的,但真实的地层多孔介质对各种单组分的吸附实验数据很少,至于多组分混合气体在真实多孔介质中的吸附实验更少见,对于具体的多孔介质,应通过气藏流体的具体吸附实验来取得吸附的基础数据,才能针对具体的气藏而准确的描述吸附的影响。

(6)本文中未考虑地层束缚水的影响,如果考虑则吸附的影响更小。

参 考 文 献

- [日]斋藤正三郎. 统计热力学在推算平衡物性中的应用. 化学工业出版社, 1986
- Clark C R. Adsorption and desorption of light paraffinic in dry and water-saturated sand-clay packs; studies to determine the effect of these phenomena on the P-V- T behavior of natural gases and gas condensates in the reservoir. PHD, 1969
- 杨通佑等. 石油及天然气储量计算方法. 北京:石油工业出版社, 1990
- Guo Ping *et al.* A theoretical study of the effect of porous media on the dew point pressure of a gas condensate. SPE 35644, 1996
- 何更生. 油层物理. 北京:石油工业出版社, 1994
- Dubin M M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chem Reviews, 1960; 60: 235—241
- 科林斯 R E. 流体通过多孔介质的流动. 北京:石油工业出版社, 1984
- 汪文虎等. 烃类物性化学数据手册. 北京:烃加工出版社, 1990
- [美]史密斯 R V. 实用天然气工程. 北京:石油工业出版社, 1989
- 童景山等. 流体热物理性质的计算. 北京:清华大学出版社, 1982

(收稿日期 2004-05-11 编辑 韩晓渝)

《石化技术与应用》2005 年征订启事

《石化技术与应用》创刊于 1983 年,由中国石油兰州石化公司和兰州化学工业公司联合主办的石油化工技术性刊物。主要报道石油化工、三大合成材料、催化剂、助剂及石油炼制等方面新产品、新工艺、新设备的开发、技术改造、分析测试及与石油化工有关的环境保护、自动控制、计算机技术等。本刊曾多次被评为全国石油化工行业及甘肃省优秀期刊,并已被全国各地大多数图书馆、相关高等院校、科研单位及企业订阅和收藏。现已被俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《化学文摘》(CA)及《工程材料文摘》(EMA)等国际著名检索机构收录。

热诚欢迎在本刊刊登新产品、新技术广告及企业、企业形象宣传广告。

《石化技术与应用》为双月刊,大 16 开,单月 10 日出版。定价:10 元/期,60 元/年。国内统一刊号 CN62—1138/TQ,国内邮发代号:54—102。国际标准刊号 ISSN 1009—0045。广告经营许可证号:6201004000005。国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(北京 399 信箱,邮编:100044)订阅,邮发代号:48598M。

通讯地址:(730060)甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号《石化技术与应用》编辑部。联系电话:(0931)7314247,7981693。联系人:赵丰砂。E-mail:shjs@0931mail.com;shjs@public.lz.gs.cn