

龙马溪组页岩高压等温吸附规律研究

胡志明¹ 刘玉章¹ 吴建发² 端祥刚¹ 沈瑞¹ 刘华勋¹ 常进¹

1. 中国石油勘探开发研究院 2. 中国石油西南油气田公司

摘 要 页岩储层微纳米孔隙中赋存着大量吸附气, 针对储层高压条件下页岩等温吸附规律认识不清的现状, 采用国外引进的高温高压 (69 MPa, 177 °C) 等温吸附设备, 并首次考虑了含水饱和度, 研究了长宁—威远地区下志留统龙马溪组页岩样品的静态吸附规律, 探讨了页岩过剩吸附量与绝对吸附量的关系, 对其主控因素进行了敏感性分析, 并建立了高压过剩吸附量模型。研究表明, 等温吸附曲线随压力变化存在极值, 即临界解吸压力, 通常介于 10 ~ 15 MPa。压力大于临界解吸压力, 过剩吸附量随着压力的增加而降低, 对现场开发而言, 储层压力低于临界解吸压力, 吸附气开始供给。页岩的最大过剩吸附量与表面积、TOC 含量呈正相关, 与孔隙半径、温度呈负相关。含水存在极大地降低了页岩的吸附量, 含水饱和度达到 46%, 含气量最大值降低 40%, 需要对储层含水页岩的吸附作进一步的研究。基于吸附相体积理论建立了修正 Langmuir 高压等温吸附模型, 能够拟合与表征高温高压吸附等温规律。页岩的高压吸附规律研究对含气量计算、储量评价、吸附气动用规律和生产递减分析方法提供理论支持。

关键词 早志留世 页岩 高压吸附 等温吸附 过剩吸附量 四川盆地

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2017.S1.007

0 引言

页岩气是指赋存在富有机质页岩中的非常规天然气, 我国页岩气资源量巨大, 经过近年来的开发, 建成了涪陵、长宁—威远和昭通等国家级页岩气示范区, 资源勘探和工程技术均取得一定突破, 实现了页岩气工业化生产^[1]。作为自生自储的非常规气藏, 页岩气藏具有独特的储层特征, 基质孔隙度低, 发育的多种类型微纳米级孔隙, 这些孔隙中赋存着大量的吸附态页岩气^[2], 据 Curtis^[3] 统计, 吸附态页岩气含量占页岩气总含量的 20% ~ 85%, 美国沃思堡盆地 Barnett 页岩气吸附量在 38% ~ 72%^[4], 四川盆地页岩气吸附量在 30% ~ 52%^[5], 不同地区和类型的页岩气藏, 其吸附量具有一定的差异性, 但所占比例可一般都超过 40%, 因此评价吸附气量对页岩的含气量计算、储量评估以及产量预测具有重要意义^[6]。

目前国内外学者致力于页岩吸附及其机理的研究主要集中在三方面: 测井含气量的解释、现场解吸试验和室内等温吸附实验, 其中吸附解吸特征主要以室内实验为主^[7-9]。目前页岩等温吸附规律研究大部

分沿用煤层气的测试方法和理论, 评价其等温吸附、解吸规律以及各因素 (孔隙结构、温度、TOC 含量、黏度矿物含量及成熟度) 对吸附特性的影响, 取得了较多的认识^[10-13]。页岩等温吸附规律研究存在的主要问题: ①多沿用亚临界条件下的等温吸附模型, 用来表征页岩超临界吸附规律未必适用^[14-15]。②室内实验的测试温度和压力偏低, 目前的研究一般都在 15 MPa 以下, 如郭为等^[16] 研究了 8 MPa、45 °C 条件下的下志留统龙马溪组页岩的吸附解吸特征; Wang 等^[17] 研究柴达木盆地页岩吸附实验的温度 308.15 K, 压力最高为 6 MPa; Li 等^[15] 研究龙马溪组样品最高测试压力为 10.94 MPa, 温度仅为 39 °C。这些测试结果都远远低于我国页岩储层的温度与压力, 目前四川盆地开发的长宁和威远地区的储层温度一般在 90 °C 左右, 地层原始压力介于 30 ~ 60 MPa, 因此能否将低温低压下的研究成果应用到储层条件下的吸附解吸规律研究值得商榷。实际上, 有研究表明, 对于高温高压下页岩气的吸附和解吸特征与低压下的实验现象是不同的, Gasparik 等^[18-19]、Thomas 等^[20]、Alexej 等^[21-22] 研究都表明, 当测试压力大于 15 MPa

基金项目: 国家科技重大专项《页岩气气藏工程及采气工艺技术》(编号: 2017ZX05037-001)、国家重点基础研究发展计划 (973 计划) “中国南海相页岩气高效开发的基础研究” (编号: 2013CB228000)。

作者简介: 胡志明, 男, 1977 年生, 高级工程师; 现任中国石油勘探开发研究院渗流流体力学研究所非常规油气渗流研究室主任, 从事非常规油气渗流和页岩气气藏工程等方面研究工作。地址: (100083) 河北廊坊市 44 号信箱。E-mail: huzhiming69@petrochina.com.cn

时,页岩等温吸附曲线不再是单调递增曲线,而是一条先上升后下降的曲线,符合超临界高压等温吸附特征,使用常规的亚临界模型和方法都无法达到很好的拟合效果。

针对这种现状,本文对高温高压条件下的页岩等温吸附规律展开系统研究,选取了长宁—威远地区龙马溪组的多个现场取样样品,采用了国外进口的GAI高温高压等温吸附仪,测试了储层温度介于60~95℃和压力(0~50 MPa)以及不同含水(0~46%)的等温吸附曲线,形成了四川盆地龙马溪组页岩等温吸附曲线图版,并基于孔隙结构和矿物分析的结果分析了超临界页岩的等温吸附特征,建立了等温吸附模型,能够更好的拟合和预测页岩的等温吸附特征。

1 实验材料与测试方法

1.1 实验样品与准备

实验选取了四川盆地的威远、昭通示范区和重庆地区的评价取心井,所取样品层位均为现阶段开发的龙马溪组。实验中首先将所取样品烘干,粉碎后选择60~100目页岩样品进行等温吸附测试,因为绝大多数页岩吸附是在介孔和微孔介孔中发生^[23],而粉碎后的页岩粒径介于0.15~0.25 mm,远远大于介孔及微孔的直径(介孔及微孔直径均小于50 nm),因此认为粉碎后页岩的吸附能力与页岩块样品的吸附能力相当。为分析样品物性对页岩吸附量的影响,对部分样品进行了物性测试,采用D/max-2500-TTR型X衍射仪测试完成测试了样品的全岩及黏土矿物分析,采用Autosorb-6B/ASW分析仪的液氮吸附实验获得等温吸附(脱附)曲线、BET表面积(单点或者多点),获得页岩样品的孔径分布,采用LECO CS-230碳硫分析仪根据国家标准GB/T19145-2003(《沉积岩中总有机碳的测定》)获取了页岩样品的TOC含量等参数。

1.2 等温吸附测试方法

采用美国CORELAB公司的GAI-100高压气体等温吸附仪,最大工作压力为69 MPa,其压力传感器精度达到最大量程的0.05%,恒温油浴最高可达177℃,控制精度为0.1℃;整个仪器有3个独立的测试单元,可以单独或同时进行测试。

采用容量法计算等温吸附量时死体积测定的准确性就决定实验的精确程度,如图1所示,样品缸

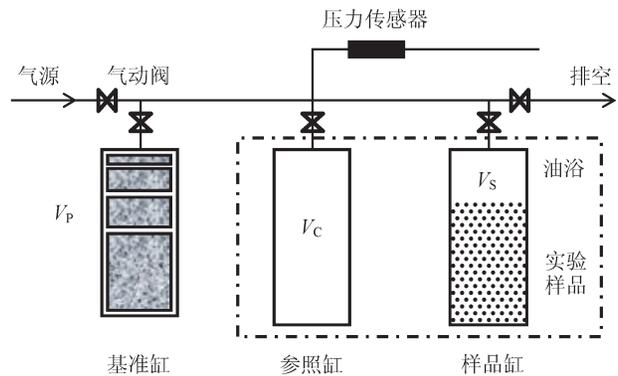


图1 GAI-100 吸附仪的流程图

室体积 V_s 是包括样品缸剩余的自由空间、连接管和阀门内部空间体积、页岩颗粒之间的空隙以及颗粒内部空隙。

本实验采用3个步骤来标定死体积,首先测定使用基准缸标定参照缸体积,然后标定装置连接管线死体积,最后使用参照缸标定样品缸内死体积,每个步骤重复3次,使得死体积标定结果误差在±0.05%之内方可开始实验。

吸附量计算过程如下:设参照缸及阀门左边管线的体积为 V_c 、样品缸及阀门右边管线的体积为 V_s (图1),平衡前参照缸压力为 p_0 ,平衡后系统压力为 p_1 ,则吸附量由式(1)计算得出,参照缸改变压力后仍然按该原理得出相应压力下的吸附量。

$$n_{\text{Test}} = \frac{p_0 V_c}{Z_0 RT} - \frac{p_1 (V_c + V_s)}{Z_1 RT} \quad (1)$$

改写成密度的形式有:

$$n_{\text{Test}} = n_{\text{abs}} = \rho_0 V_c - \rho_1 (V_c + V_s) \quad (2)$$

式中 n_{Test} 表示测试吸附量; Z_0 表示平衡前压缩因子; Z_1 表示平衡后压缩因子; R 表示通用气体常数; T 表示系统温度; ρ_0 表示吸附平衡前游离相气体密度; ρ_1 表示吸附平衡后游离相密度。

2 等温吸附特征

2.1 过剩吸附量与绝对吸附量

吸附指由于相界面处不同分子之间的作用力与相同分子之间的作用力不同产生剩余力场,导致一种组分或多种组分在相界面处的富集(正吸附)或贫化(负吸附)现象^[24]。根据Gibbs定义的吸附量,可分为绝对吸附量(吸附空间内所有气体分子)及过剩吸附量(剩余力场导致处于富集状态的气体分子)(图2),其分别有如下表达式^[25]:

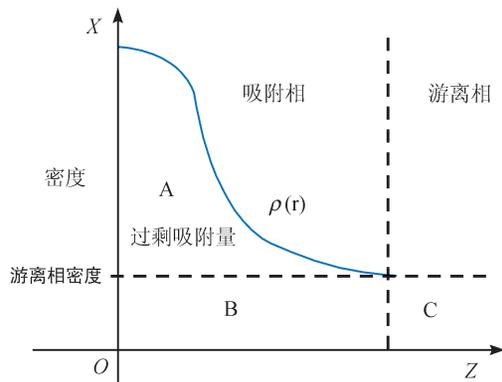


图 2 过剩吸附量与绝对吸附量间的联系图

注：A 部分代表过剩吸附量，A+B 部分代表绝对吸附量

$$n_{\text{abs}} = \int_{V_a} \rho(r) dr = \bar{\rho}_a V_a \quad (3)$$

$$n_{\text{ex}} = \int_{V_a} [\rho(r) - \rho_1] dr = (\bar{\rho}_a - \rho_1) V_a = n_{\text{abs}} - \rho_1 V_a \quad (4)$$

式中 n_{abs} 表示绝对吸附量； n_{ex} 表示过剩吸附量； $\rho(r)$ 表示孔隙中的密度分布； $\bar{\rho}_a$ 表示吸附相的平均密度； V_a 表示吸附相体积。

值得注意的是，目前使用容积法进行等温吸附测试，所获取的测试吸附量都是过剩吸附量，绝对吸附量只能通过计算获取。由于吸附相体积随压力变化而变化，因此绝对吸附量计算需要在不同压力下进行吸附相体积修正，但吸附相体积难以准确获取，因此目前主流的测试计算方法不进行体积修正^[26]。

如图 2 所示，过剩吸附量与游离相密度贡献的气量共同构成了绝对吸附量，绝对吸附量的计算需要知道吸附相的体积或者密度，并且需要对自由孔隙体积进行校正，假设考虑吸附相体积，绝对吸附量的计算式应为：

$$n_{\text{abs}} = \rho_0 V_c - \rho_1 (V_c + V_s - V_a) \quad (5)$$

因此绝对吸附量与过剩吸附量、测试吸附量的关系为：

$$n_{\text{abs}} = n_{\text{test}} + \rho_1 V_a = n_{\text{ex}} + \rho_1 V_a \quad (6)$$

式中 ρ_1 、 ρ_a 分别表示吸附相密度、游离相气体的密度， kg/m^3 。

从公式 (6) 可以看出，过剩吸附量与绝对吸附量的差异体现在游离相密度和吸附相体积上，当测试压力较低时，游离相的密度低，因此导致二者的差值比较小，因此尽管测量得到的是过剩吸附量，但大部分研究默认测试吸附量即为绝对吸附量，而采用绝对吸附量拟合公式 Langmuir 方程能达到很好的拟合效果。由于我国页岩储层一般压力较高，通常大于 40 MPa，高压下过剩吸附量与绝对吸附量的差值较大，对吸附气的计算影响很大，因此需要明确

测试吸附量、过剩吸附量和绝对吸附量的关系。

2.2 等温吸附测试结果

测试了威远、昭通地区页岩样品的高压条件下的等温吸附曲线如图 3 所示。测试等温吸附曲线可以看出，页岩的最大测试吸附量在 1.5 ~ 2.5 m^3/t ，不同地区的最大过剩吸附量有所差异。昭通地区的两口井的最大过剩吸附量均大于 1.5 m^3/t 。不同地区的吸附量存在较大的差异性，即使是相同地区不同井的取样样品的吸附量也存在一定的差异性，虽然取样样品都来自于龙马溪组，但是样品的 TOC、黏土矿物、温度等因素都会对吸附气量产生影响，在下面的分析中会做进一步探讨。

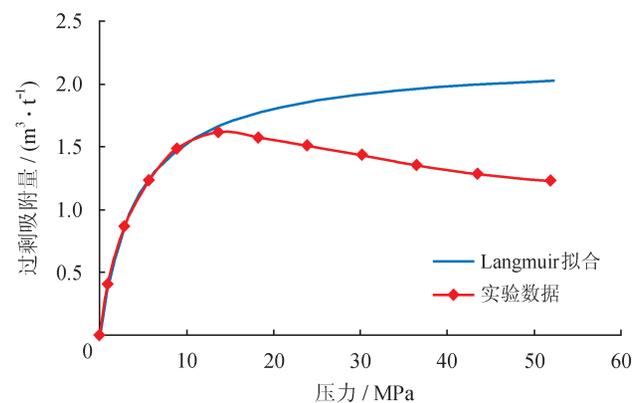


图 3 页岩等温吸附解吸曲线图

从图 3 中曲线看出，与低压下测得的等温吸附曲线的变化规律不同，高压条件下的页岩等温吸附曲线不再是一条单调递增的曲线，当压力超过一定值之后，过剩吸附量随着压力的增加而降低，这种下降证明了实验室直接测得的吸附量是过剩吸附量而不是绝对吸附量，因为绝对吸附量一直随着压力的增加而增加，即绝对等温吸附曲线是压力的单调递增函数。

目前国内大部分研究都是把低压下的过剩吸附量的上升阶段当做绝对吸附量，然后使用 Langmuir 外推得到高压下的等温吸附曲线。但事实上这是与测试得到的高压下的实验数据是不同的，低压下过剩吸附量与绝对吸附量差值小，采用这样的方式处理问题不大，但是当压力超过 15 MPa 以后，过剩吸附量下降幅度明显，与绝对吸附量曲线相差很大，仍然采用 Langmuir 外推数据计算吸附气量会出现明显误差^[27]，这在高压下是不合适的。

从微观上分析，页岩孔隙中甲烷气的赋存状态可分为游离态和吸附态，对于游离态分子，仅仅受到气体分子间作用力的影响，而吸附态分子还受到

壁面对分子的吸附力。从吸附力学角度分析，页岩吸附甲烷属于物理吸附，因为页岩中有机质主要为干酪根，甲烷与干酪根之间并无氢键作用，在无外加电场条件下诱导力与色散力相比小得多，所以有机质孔和黏土矿物孔吸附甲烷分子的作用力主要为色散力。壁面分子与甲烷分子的色散力与分子变形性有关，变形性越大，色散力越强。由于气/固之间的相互作用远大于气/气相互作用，所以吸附层分子远远多于游离相分子，形成表面过剩。

对于吸附层来说，存在两种甲烷分子，一种是被壁面吸附力捕捉的分子，即图 4 中红色所代表的吸附分子，另一种为由于气体分子间作用力而存在的甲烷分子，即图 4 中红蓝色代表的假吸附态分子，这一部分一直存在，假设无吸附力存在，吸附层的这部分分子密度与游离相密度一致。我们所说的绝对吸附量就包括吸附态分子和这部分假吸附态分子，这两种分子的总量是随着压力的增加呈单调递增的。而实验测得的过剩吸附量仅仅为红色的吸附态分子，并不包括假吸附态的分子。

随着压力的增加，壁面吸附的甲烷分子增加并逐渐达到饱和，游离分子也随着压力的增加而增加，与此同时，吸附层里的假吸附态分子也在增加，并且密度与游离相密度一致，当超过一定压力之后，由于吸附层达到饱和，假吸附态分子会逐渐占据一部分吸附态分子的位置，表现为过剩的甲烷分子量在减少，这也就是为什么过剩吸附量在高压下会呈现降低的原因。

由于储层条件下的页岩吸附甲烷属于超临界吸附状态（甲烷临界温度： $-82.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，临界压力： 4.59 MPa ），分子不可能液化，由于超临界气体不凝聚，所以气体游离相密度和吸附相密度随压力的提高而增大。随着吸附趋于饱和，吸附相密度趋于平稳，而游离相密度则一直在呈线性增加，但是二者的差值则在一定的范围内出现下降的趋势（吸附量密度根据计算得到），因此等温线出现最大值，最大值以后吸附量出现负增长。高压下过剩吸附量下降的趋势与 Chareonsuppanimit^[28]，Thomas^[20]，Gasparik^[18] 和 Alexej^[21] 等的研究成果一致。

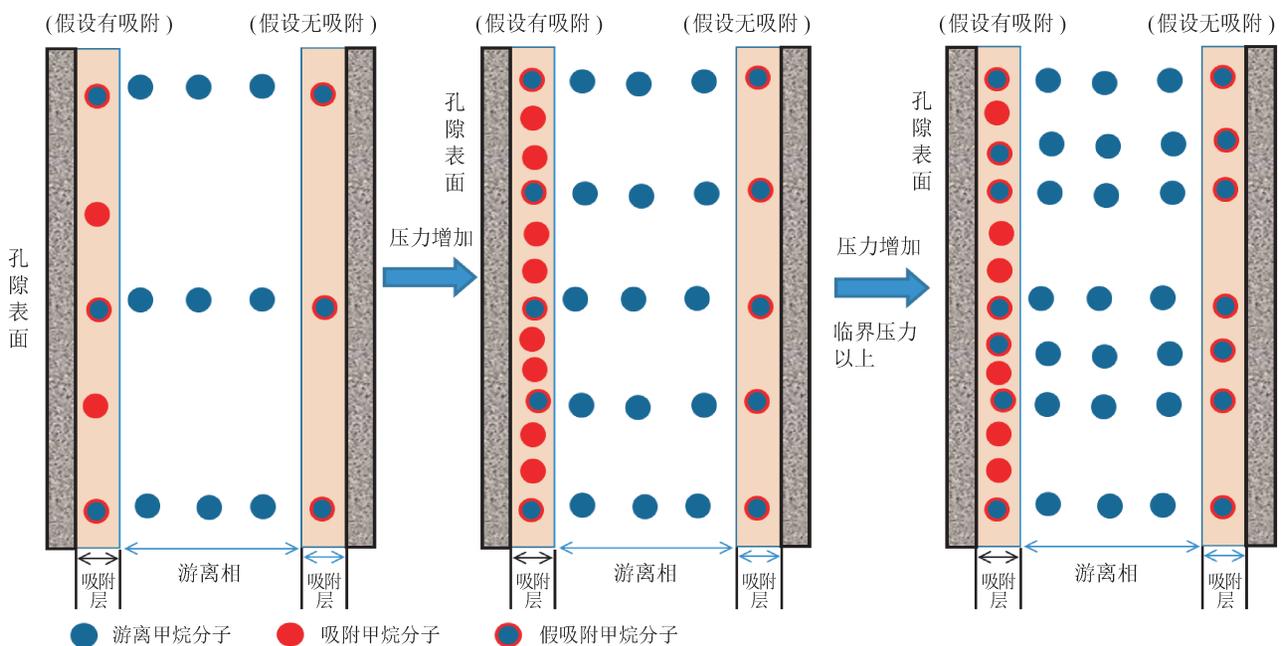


图 4 吸附过剩示意图

2.3 影响因素分析

影响页岩吸附的因素有很多，包括 TOC 含量、温度、成熟度、黏土矿物组成、孔隙度、比表面积和孔径分布等，前人也在低压实验中做了很多的研究，下面重点分析主控因素（温度、TOC 及孔径分布）对过剩吸附量下降趋势及其拐点压力的影响。

2.3.1 孔隙结构的影响

通过液氮吸附实验获取了一些样品的比表面积及平均孔隙半径，二者与最大过剩吸附量的关系如图 5 所示。

可以看出，随着比表面积的增加，最大过剩吸附量增加明显，这是因为比表面积越大，能够吸附甲

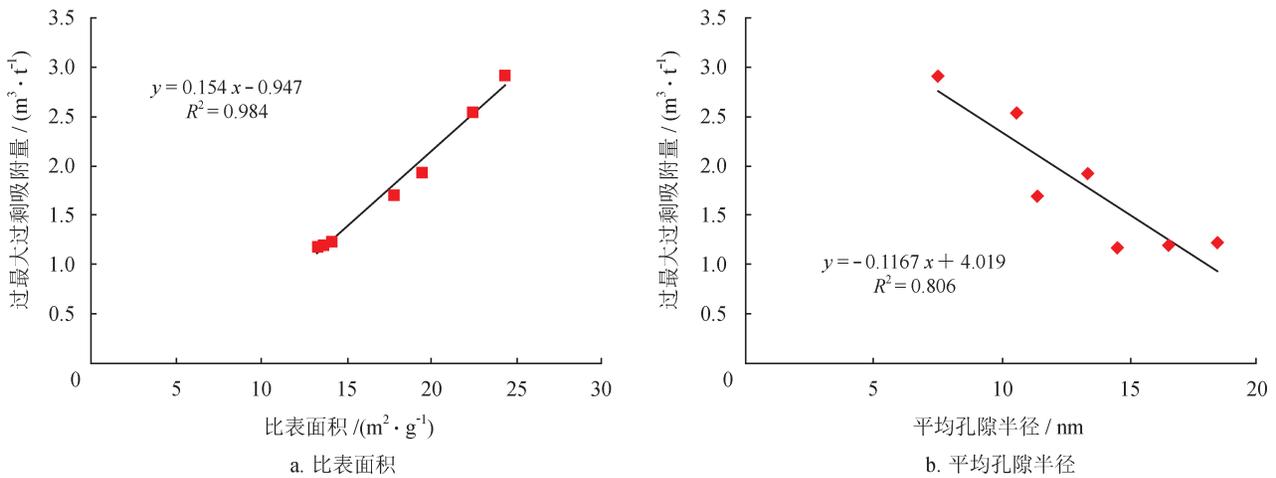


图 5 最大吸附量的影响因素分析图

烷气体的吸附位就越大，因此在吸附平衡时对应的最大吸附量就越大。而平均孔隙半径分析结果可知，孔隙越小，对应的过剩吸附量就越大，因为吸附主要发生在微孔和介孔中，小孔隙对于分子的吸附势比较大，相关文献指出^[27,29]，页岩孔径大于 10 nm 时孔隙壁面对气体分子的吸引力较小，可忽略吸附作用的影响，孔隙半径越小，对于吸附层气体分子的吸附力越强。最大过剩吸附量与比表面积、平均孔隙半径的相关性较好，随着微孔、介孔比表面所占总比表面比例的增加，页岩对甲烷的吸附能力增强。

2.3.2 TOC 和黏土矿物的影响

统计了不同地区的最大过剩吸附量与 TOC 含量和黏土矿物含量的关系如图 6 所示。

可以看出，不同地区 TOC 含量差异比较大，对应过剩吸附量也有明显差异。虽然不是很好的线性关系，但统计数据可以看出，页岩的吸附能力和有机碳含量具有很好的正相关性。TOC 含量越多，最大过剩吸附量也就越大，因为甲烷在有机孔中会受到

色散力的作用而大量吸附在有机质孔上，一方面是 TOC 值高，页岩的生气潜力就大，则单位体积页岩的含气量就高；另一方面，由于干酪根中微孔隙发育，有机质因其多孔性而形成巨大的内表面积，且表面具亲油性（较高的吸附热），在纳米级孔喉中流体与周围介质之间存在大的黏滞力和分子作用力，对气态烃有较强的吸附能力^[28]。但是黏土矿物总含量与最大过剩吸附量之间的相关性较弱，有研究表明^[24]，最大过剩吸附量随着伊利石含量的增大而增大，而与绿泥石、蒙脱石含量的相关性差，但由于各黏土矿物中伊利石含量的不同，因此总矿物含量与最大吸附量的相关性有待于进一步深入研究。

2.3.3 温度的影响

不同温度的等温吸附曲线（图 7）可以看出，随着温度的升高，过剩吸附量下降幅度明显。在超过临界压力以上，过剩吸附量曲线递减趋势明显，说明在吸附接近饱和之后，吸附层的密度变化不大，而由于游离相的密度一直增加，因此呈现出吸附量下

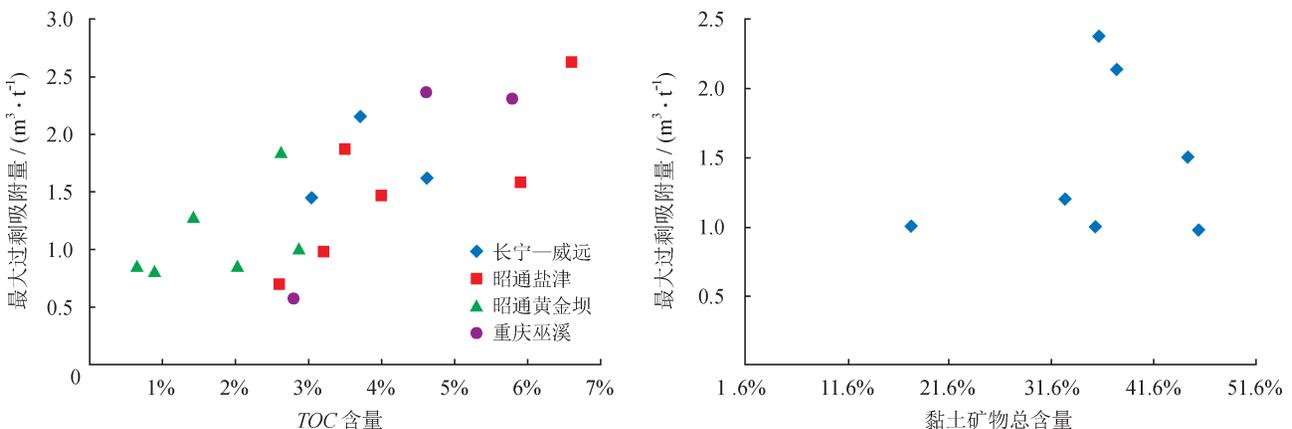


图 6 TOC 含量与黏土矿物含量与过剩吸附量的关系图

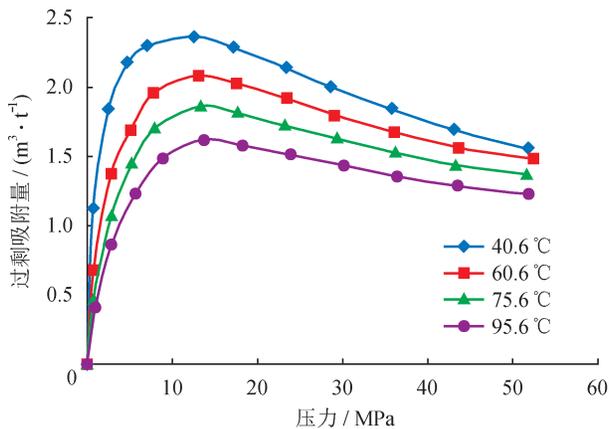


图 7 不同温度等温吸附曲线图

降的趋势。最大过剩吸附量与临界压力随着温度的变化如图 7 所示。

最大过剩吸附量随着温度的增加而降低幅度明显,当温度从 40 °C 增加到 95 °C 时,最大过剩吸附量下降了 20% 左右,这是因为页岩对气体的吸附作用主要为物理吸附,具有可逆性;而吸附是放热过程,储层温度越高,页岩储层对甲烷的吸附能力降低,此时气体分子热运动加快,气体分子动能增加,促使吸附气解吸出来变成游离气,削弱了气体分子的吸附作用,吸附量降低。由于温度变化对吸附量的影响很大,采用室温或者低温下的等温吸附数据去估算地层温度下的吸附气量就会出现很大偏差。通过最大过剩吸附量与温度的拟合趋势线可以用来计算不同温度下的过剩吸附量,也可以预测储层高温下的最大过剩吸附量。

2.3.4 含水的影响

由于页岩储层大部分是含水的,刘洪林等^[30]统计了不同区块的含气饱和度数据,长宁、威远地区的含水饱和度一般在 20% ~ 50%,因此通过吸水实验建立了不同含水的页岩样品,测试了不同含水的等温吸附实验曲线,如图 8 所示。

对于含水页岩的等温吸附数据可以看出,水的存在大幅降低了页岩的吸附能力,含水越多,吸附量损失越大。在含水饱和度为 46% 时,与干燥岩样相比,最大过剩吸附量损失了近 40%,这是因为页岩中水的存在,占据了亲水的黏土矿物表面吸附位,使颗粒膨胀、堵塞孔喉,减小了孔隙度,降低了渗透率并限制了活性吸附位的可进入性,从而使得页岩吸附能力下降。有研究表明^[21],当含水饱和度在 40% 以上时,水分的多少对吸附量的影响变化不大,但是水分确实大幅降低了页岩吸附能力,同时使得

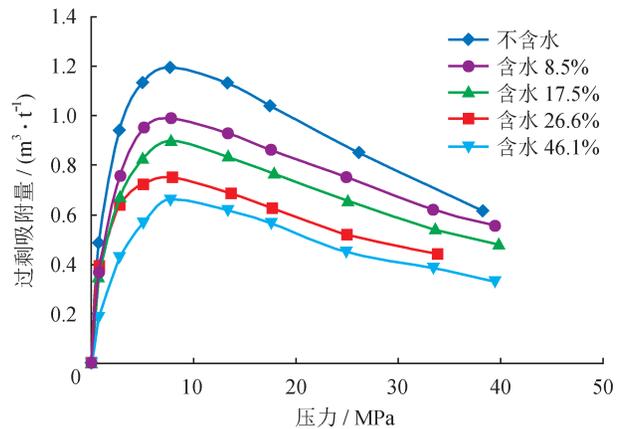


图 8 含水样品等温吸附曲线图

气体分子解吸也更加困难,影响产气量,相关实验和机理需要进一步深入研究。

3 过剩吸附量模型

由于测试的过剩吸附量随着压力呈现先增加后降低的趋势,采用亚临界吸附模型及其改进形式难以描述页岩的超临界等温吸附解吸曲线,目前采用改进的经验模型都是基于单层吸附模型(Langmuir)或者孔隙填充模型(DR),完成超临界条件下过剩吸附量到绝对吸附量的转换。由于 Langmuir 方程是一条单调递增的曲线,对于过剩吸附量不能够很好拟合,考虑到由于游离相密度和吸附相密度的差异性导致的下降,因此可以通过下式获得过剩吸附量与绝对吸附量的关系:

$$n_{\text{rest}} = \rho_a V_a - \rho_0 V_a = n_{\text{abs}} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \quad (7)$$

式中 ρ_g 表示游离相密度, kg/m^3 。

这种转换的关键在于需要假设吸附相的密度, Gasparik 等^[18]评价了不同的吸附相密度对实验数据的拟合结果,采用液相密度 $423 \text{ kg}/\text{m}^3$, 范德瓦尔斯密度 $373 \text{ kg}/\text{m}^3$, 以及临界密度得拟合结果表明,使用液相密度 $423 \text{ kg}/\text{m}^3$ 的拟合结果较好。但是进一步来说,吸附相密度的更精确评估需要考虑氦气吸附的效果,压力增加过程中吸附甲烷的死体积的不同,因此吸附相密度是变化的,而不是一个定值,仅仅在吸附饱和以后吸附相密度才接近一个定值,因此需要对此方法进行修正。

由于处于吸附态的分子具有一定体积,因此随着过剩吸附量的增大,吸附态分子所占据的体积也会不断增大直至吸附饱和。因此假设吸附相体积近

似等于吸附相分子所占的总体积，而吸附相分子所占据的总体积可由吸附量对应的分子个数与每个吸附分子所占据的体积相乘得到，有

$$n_{\text{abs}} = n_{\text{ex}} + \rho_1 V_a = n_{\text{ex}} + \rho_1 \left(\frac{n_{\text{abs}}}{M} N_a V_m \right) \quad (8)$$

因此过剩吸附量与绝对吸附量的关系可由吸附相体积修正得到：

$$n_{\text{ex}} = n_{\text{abs}} - \rho_1 \left(\frac{n_{\text{abs}}}{M} N_a V_m \right) \quad (9)$$

采用 Langmuir 型绝对吸附公式可得到：

$$n_{\text{ex}} = V_L \frac{p}{p + p_L} \left(1 - \rho_1 \frac{1}{M} N_a V_m \right) \quad (10)$$

式中 n_{ex} 表示压力表示 p 时的吸附量， m^3/t ； V_L 表示 Langmuir 体积，表示最大的吸附量， m^3/t ； p_L 表示 Langmuir 压力，表示吸附量表示最大吸附量一半时所对应的压力，MPa； p 表示气体压力，MPa。 ρ_1 是游离相密度， kg/m^3 ， N_a 表示阿伏伽德罗常数， $N_a = 6.02 \times 10^{23}$ ； M 表示分子质量， g/mol ， V_m 表示每个吸附相分子所占的特征体积， m^3 。

假设每个吸附相分子所占据的体积为球的体积，那么特征体积 (V_m) 的计算式为：

$$V_{\text{mol}} = \frac{4}{3} \pi r_m^3 \quad (11)$$

式中 r_m 表示单个吸附相分子所占的特征半径。

可以看出，修正关系式的关键在于确定吸附相分子所占的特征半径。由于壁面对分子的作用力远大于气体间分子作用力，而且页岩吸附甲烷为单层吸附，因此吸附分子的特征直径应与吸附层厚度相等，因此可以根据吸附层厚度估算吸附分子特征半径。

假设页岩中的孔隙为狭缝型孔隙，根据势能公式可以计算出不同温度下特定大小孔隙中壁面分子

对其中甲烷分子的作用势能。势能为正时说明孔壁分子与甲烷分子间表现为斥力，势能为负时孔壁分子与甲烷分子间表现为引力，势能为 0 处说明甲烷分子不受壁面的影响。可以看出，壁面对甲烷分子的作用势能在 0.5 nm 的范围，大于 1 nm 的势能为 0，说明对甲烷分子的影响不大，吸附层的厚度在 0.5 nm 左右，而且孔径越大，这个厚度就越小，单层分子的吸附厚度等于气体分子运动直径，单层吸附气体的厚度是气藏压力的函数，临界压力以上，吸附达到饱和，变化很小。可以看出孔隙越小，受壁面分子影响的区域越大，吸附能力越强；随着孔径的增大孔隙中受壁面分子影响的区域变小，孔隙的吸附能力减弱。Montgomery 等^[29] 估算了给定温度和压力下的页岩气体单层厚度，约为 0.7 nm。Liu 等^[31] 采用分子动力学方法模拟了页岩的过剩吸附，在 0.5 ~ 1.5 nm 的孔隙直径，单位面积的过剩吸附量随着孔隙直径的增加而增加，当吸附层的厚度大于 0.75 nm 时，过剩吸附量随着孔径的增加而不再变化。

采用上述模型对不同井的实验数据的拟合结果如图 9 所示。

从拟合结果可以看出，三组实验数据的拟合度与过剩吸附模型的计算结果基本一致，而且通过 Langmuir 体积和 Langmuir 压力可以计算得到绝对吸附量曲线。拟合出来的吸附分子特征半径的取值在 0.22 ~ 0.24 nm 的范围，对应的吸附层厚度在 0.44 ~ 0.48 nm，这与之前讨论的结果一致。在临界压力之前，绝对吸附量和过剩吸附量差值不大，曲线几乎重合；在临界压力以后，绝对吸附量曲线趋于平稳，而过剩吸附量曲线则是下降，二者的差值越来越大，在 30 MPa 时，差值能达到 40%，因此对于之前的做法，把过剩吸附量当做绝对吸附量来计算

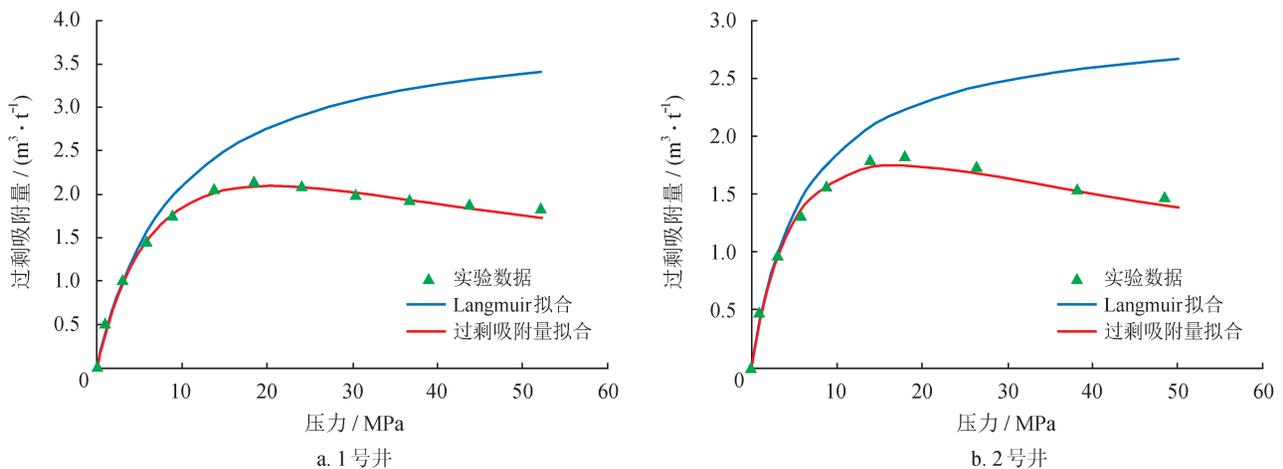


图 9 过剩吸附量模型拟合结果图

含气量,会对吸附气量的计算带来很大的误差,而通过此模型转换,就可以获得较为精确的绝对吸附量的值,从而为计算吸附气量提供参数。

4 结论

通过对龙马溪组不同区块的页岩样品的不同温度、不同含水饱和度条件的等温吸附规律测试,明确了页岩高压条件下等温吸附规律,取得以下几点认识:

1) 采用容量法测得高压条件下的页岩吸附量为过剩吸附量,等温吸附曲线随压力变化存在极值,即临界解吸压力,通常介于 10 ~ 15 MPa。压力大于临界解吸压力,过剩吸附量随着压力的增加而降低,对现场开发而言,储层压力低于临界解吸压力,吸附气开始供给,是后期递减率降低,气井稳产的保证。

2) 最大过剩吸附量随 TOC 含量、比表面积增大而增大,随平均孔隙半径、温度、含水饱和度的增大而减小。初步建立了部分地区、不同含水饱和度、不同温度的等温吸附曲线的图版,束缚水的存在极大地降低了页岩的吸附能力,含水饱和度 46% 时,最大过剩吸附量损失了近 40%。主控因素分析对于储量、含气量的计算具有重要意义,可以用于吸附量的初步预测和评价。

3) 基于吸附相体积理论建立了修正的 Langmuir 高压等温吸附模型,能够拟合和表征高温高压吸附等温规律,可以实现过剩吸附量与绝对吸附量的转换计算,解决了沿用低压 Langmuir 理论造成的吸附气量高估的困境。页岩的高压吸附规律与模型对含气量计算、储量评价、吸附气动用规律和生产递减分析方法提供理论支持。

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,董大忠,王玉满,李新景,黄金亮,王淑芳,等. 中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(6): 689-701.
- [3] Curtis JB. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [4] Jarvie DM, Hill RJ & Ruble TE. Unconventional shale-gas systems: The mississippian barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. AAPG bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [5] 蒲泊伶,蒋有录,王毅,包书景,刘鑫金. 四川盆地地下志留统龙马溪组页岩气成藏条件及有利地区分析[J]. 石油学报, 2010, 31(2): 225-230.
- [6] 邹才能,董大忠,王社教,李建忠,李新景,王玉满,等. 中国页岩气形成机理,地质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 641-653.
- [7] 熊伟,郭为,刘洪林,高树生,胡志明,杨发荣. 页岩的储层特征以及等温吸附特征[J]. 天然气工业, 2012, 1(1): 120-123.
- [8] 赵玉集,郭为,熊伟,左罗,高树生,刘洪林,等. 页岩等温吸附/解吸影响因素研究[J]. 天然气地球科学, 2014, 1(6): 154-160.
- [9] 王玉普,左罗,胡志明,沈瑞,熊伟,高树生,等. 页岩高温高压吸附实验及吸附模型[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(11): 4129-4135.
- [10] 李相方,蒲云超,孙长宇,任维娜,李莹莹,张亚琦,等. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识[J]. 石油学报, 2014, 35(6): 1113-1130.
- [11] 张志英,杨盛波. 页岩气吸附解吸规律研究[J]. 实验力学, 2012, 27(4): 492-497.
- [12] Han Hui, Cao Yan & Chen Shijia. Influence of particle size on gas-adsorption experiments of shales An[J]. Fuel, 2016(186).
- [13] Wang Lu, Yu & Qing chun. The effect of moisture on the methane adsorption capacity of shales A[J]. Journal of Hydrology, 2016, 1(542): 487-505.
- [14] 赵天逸,宁正福,曾彦. 页岩与煤岩等温吸附模型对比分析[J]. 新疆石油地质, 2014, 1(35): 319-325.
- [15] Li Peng, Jiang Zhenxue & Zheng Min. Estimation of shale gas adsorption capacity of the Longmaxi Formation in the Upper Yangtze Platform, China[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 1(34): 1034-1043.
- [16] 郭为,熊伟,高树生,胡志明. 页岩气等温吸附解吸特征[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(7): 205-209.
- [17] Wang rui, Ning sheng & Zhang Xiaojuan. Characteristics of pore volume distribution and methane adsorption on shale[J]. Adsorption Science & Technology, 2015, 33(10): 915-938.
- [18] Gasparik M, Ghanizadeh A & Bertier P. High-pressure methane sorption isotherms of black shales[J]. Energy & Fuels, 2012, 1(1): 1-41.
- [19] Gasparik M, Gensterblum Y & Ghanizadeh A. High-pressure high-temperature methane sorption measurements on carbonaceous shales by the manometric method experimental and data evaluation considerations for improved accuracy[J]. SPE Journal, 2015, 1(1): 1-12.
- [20] Thomas F, Rexer T & Michael J. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(1): 3099-3109.
- [21] Alexej M, Reinhard F & Ralf L. High pressure methane sorption characteristics of lacustrine shales from[J]. Fuel, 2016, 182(1): 361-372.
- [22] Alexej M, Reinhard F & Ralf L. The role of pre-adsorbed water on methane sorption capacity of Bossier[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 147(1): 1-8.
- [23] 熊健,刘向君,梁利喜. 甲烷在蒙脱石狭缝孔中吸附行为的分子模拟[J]. 石油学报, 2016, 3(8): 1021-1029.

- [24] 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚: 固体的表面与孔 [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 2-3.
- [25] Zuo Luo. A new method to calculate the absolute amount of high-pressure adsorption of supercritical fluid[J]. Iran. J. Chem. Chem. Eng., 2015, 34(2): 61-71.
- [26] Zuo Luo, Wang Yupu, Guo Wei, Xiong Wei & Gao Shusheng. Methane Adsorption on Shale Insights from Experiments and a Simplified[J]. Adsorption Science & Technology, 2014, 32(7): 535-556.
- [27] 张庆玲. 页岩容量法等温吸附实验中异常现象分析 [J]. 煤田地质与勘探, 2015, 43(5): 31-33.
- [28] Chareonsuppanimit P, S-A-Mohammad & R-L-Robinson. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 95: 34-46.
- [29] Montgomery SL, Jarvie DM & Bowker KA. Mississippian Barnett shale, Fort Worth basin, north-central Texas: gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential[J]. AAPG bulletin, 2005, 89(2): 155-175.
- [30] 刘洪林, 王红岩. 中国南方海相页岩超低含水饱和度特征及超压核心区选择指标 [J]. 天然气工业, 2013, 33(7): 1-11.
- [31] Liu Yu, Zhu Yanming, Li Wu, Xiang Jianhua, Wang Yang, Li Jiahong, et al. Molecular simulation of methane adsorption in shale based on grand[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 30(30): 119-126.

(修改回稿日期 2017-05-17 编辑 凌 忠)