

煤储层吸附/解吸等温曲线测试技术

周胜国 郭淑敏

(华北石油地质局规划设计研究院, 河南郑州 450008)

煤岩吸附/解吸等温曲线测试, 是取得煤层气储层评价关键参数的技术之一。本文介绍了模拟储层条件下的等温吸附/解吸测试技术, 为煤层气储层研究提供可靠资料和参数奠定了基础。

关键词 储层 等温线 测试

第一作者简介 周胜国 男 39 岁 高级工程师 煤层气测试

煤储层吸附解吸等温曲线测试技术, 是指适用于煤层气勘探开发所需要的吸附/解吸等温曲线的测定方法。在国内, 关于煤岩解吸等温线的测试方法早有研究, 但由于目的不是用于储层评价, 因此测试条件不可能满足储层吸附/解吸测试技术要求。本人通过对煤储层条件下的各种影响因素的分析和对煤储层吸附/解吸等温曲线特征的模拟实验, 确立了煤储层吸附/解吸等温曲线的测定技术, 可为煤储层模拟评价提供准确的等温吸附参数。

1 煤储层吸附/解吸特征及测试意义

1.1 基本原理

煤岩作为储气层与常规储层不同, 保留于煤层中的气体主要储集于煤岩的微孔隙中, 在压力的作用下, 呈吸附状态, 而不是以游离状态赋存, 这是煤层气与常规天然气储集形式的主要区别之处。煤岩具有极具发育的微孔隙, 有很大的比表面积, 因此煤岩具有很高的储气能力。

煤岩分子的吸引力一部分指向煤分子结构, 呈饱和状态, 而另一部分指向空间, 呈非饱和状态, 在煤岩表面产生吸附力场。当运动着的气体分子碰到煤岩表面时, 由于分子间的引力作用(范德华引力), 气体分子被吸附在煤的表面上。被吸附的气体分子会因温度、压力等条件的变化, 导致热运动的动能增加而克服引力场, 从煤的内表面脱离进入游离相。大量的实验证明, 煤岩的这种吸附/解吸现象均为物理现象, 其吸附/解吸特征基本上符合兰米尔(Langmuir)等温吸附方程(以下简称兰氏方程), 其表达式

为:

$$Q = abp / (1 + bp) \quad (1)$$

式中: Q 为吸附量, p 为压力, a , b 为兰氏常数。

在煤的吸附等温线研究中, 通常将 a 称为兰氏体积(V_L)即煤的饱和吸附量; b 为吸附平衡常数, 与兰氏压力(p_L)成倒数关系, 煤的吸附等温曲线可表示为以下形式:

$$V = V_L [p / (p_L + p)] \quad (2)$$

1.2 煤储层吸附/解吸等温线的特征

作为储层的煤岩, 其煤质不同, 吸附/解吸特征不同; 变质程度不同, 吸附/解吸特征也有差别。造成上述原因主要是不同煤岩, 其孔隙分布、孔隙数量和孔隙连通性及其开启程度不同。一般认为: 随着煤岩的变质增加, 内表面积增大, 煤的吸附能力加大; 不同的煤岩显微组分, 吸附能力有所差别, 并随着煤的变质作用而变化。

1.3 煤岩吸附/解吸等温线的测试意义

煤岩吸附等温曲线在煤层气储层模拟评价中具有重要作用。在吸附等温线上, 可以直观地反映煤岩的吸附/解吸特征, 通过吸附等温线可以准确了解吸附/解吸能力与储层压力的对应关系, 与煤储层含气量、储层压力参数结合可以确定煤储层的饱和含气程度、煤层气的临界解吸压力、实际可采资源量及采收率等。

2 储层条件对煤岩的吸附/解吸特征的影响

煤岩的吸附/解吸特征, 不仅受煤岩自身的性质

所制约, 还受储层条件等外部因素的影响, 如储层温度、煤岩水分、被吸附气体的成分等。

2.1 温度的影响

赋存于地下的煤层, 因其温度、地质条件等之间的差异, 煤层温度也不尽相同, 温度不同必定影响煤的吸附特征。

我们对 950234 和 950236 两块样品分别选择了 35、45 的测试温度, 在其它条件相同时, 进行了等温吸附测试, 实验结果见表 1。

表 1 不同温度下等温吸附常数

Table 1 Isothermal adsorption constants under different temperature

样号	950234		950236	
温度()	35	45	35	45
V_L (mg/g)	13.27	13.36	23.01	22.10
p_L (MPa)	1.58	2.22	1.91	2.40

由表 1 可见, 不同实验温度兰氏体积变化不大, 而兰氏压力随着实验温度的升高而增加, 在等温曲线上则表现为随着温度的升高, 曲线变缓(图 1)。温度对等温曲线的影响突出反映在 p_L 值上, 这是因为温度的依附性包含在兰米尔常数中。根据兰米尔对吸附的设想, 以及据此推导的吸附等温式, 吸附常数 b 值是受吸附热及温度的变化而影响, b 值的关系式为:

$$b = b_0 e^{\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

式中 Q 为吸附热, R 为气体常数, T 为绝对温度(K)。煤岩对甲烷的吸附热是放热过程, 升高温度, b 值减少, 有利于更多的气体处于自由状态而使吸附量减少, 从而使得等温曲线变缓, 呈现出吸附量较低的等温线。但这并不意味着饱和和吸附量变小, 这是因为不管在什么温度下, 煤样的比表面积均不会发生变化, 因此在不同温度下的饱和吸附量(V_L)基本相同。

2.2 湿度的影响

煤层因受到各种因素的制约, 总是含有一定量的水分(内部水和外部水), 由于水分子同时可以被煤岩吸附, 必定占据一定的表面积, 致使甲烷的吸附量减少。

当实验温度相同时, 煤样的含水量不同, 吸附等温曲线的特征不同。含水量高时, 吸附能力低, 兰氏

体积小, 兰氏压力大; 含水量少时吸附能力增加, 兰氏体积大, 兰氏压力小(图 2)。

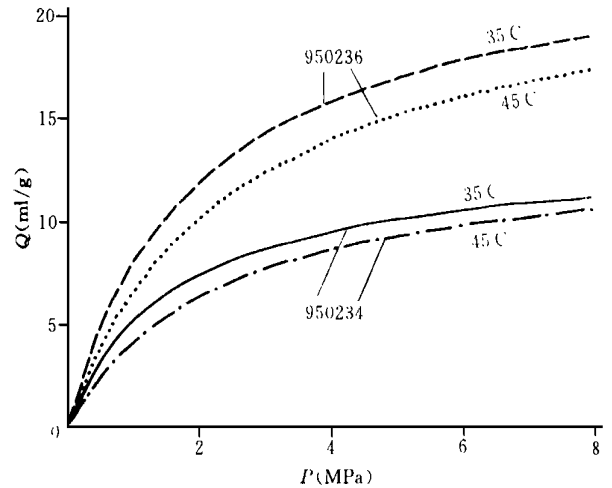


图 1 不同温度下等温吸附曲线

Fig. 1 Isothermal adsorption curves under different temperature

根据我们的实验, 煤样在达到平衡湿度前, 随水分的增加, V_L 值变小, p_L 值增大; 当达到或超过平衡湿度时, 水分只是覆盖在煤的颗粒外表面, p_L 和 V_L 值均不再随水分的增加而变化。

2.3 气体成分的影响

煤层气是多种成分的混合气, 其中甲烷占有很大比例(85%~95%左右)其余部分大多为 CO_2 、 N_2 和重烃类气体。作为吸附质的气体, 其成分不同, 在煤表面上的吸附热不同, 煤对各种气体的吸附能力也不同。根据吸附理论认为, 物理吸附的力主要是范德华力, 所以越容易液化的气体, 越容易被煤微孔隙表面吸附。图 3 是甲烷、二氧化碳和氮气的吸附等温线对比图可以看到, 气体不同, 吸附等温线特征不同, 煤对二氧化碳的吸附能力高于甲烷, 甲烷的吸附能力高于氮气。因此, 吸附等温曲线会随着煤层气的成分不同而变化, 当煤层气中 CO_2 含量高时, 吸附等温线比纯甲烷气的等温线高; 当甲烷气中混有 N_2 气时, 吸附等温线比纯甲烷的等温线低(图 4)。

2.4 样品的粒度影响

在等温吸附测试中, 一般把样品粉碎到一定粒度, 以增加甲烷分子在煤中的扩散速度, 尽可能缩短测试时间。对煤岩来讲, 因微孔隙极为发育内表面积远远大于外表面积, 由块煤粉碎到 60~80 目的粉煤, 总表面积仅增加 0.1% 左右, 所以认为粉碎后的

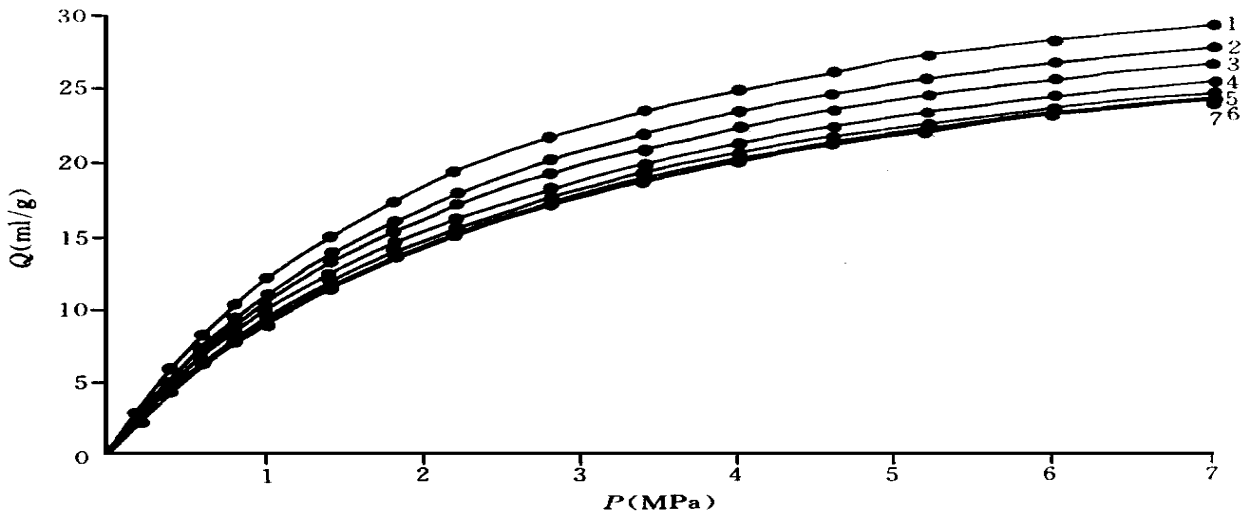


图 2 不同湿度下等温吸附曲线

1. 含水 0%; 2 含水 0.48%; 3 含水 1.23%; 4 含水 2.85%; 5 含水 6.90%; 6 含水 10.15%; 7. 含水 14.63%;

Fig. 2 Isothermal adsorption curves under different moisture

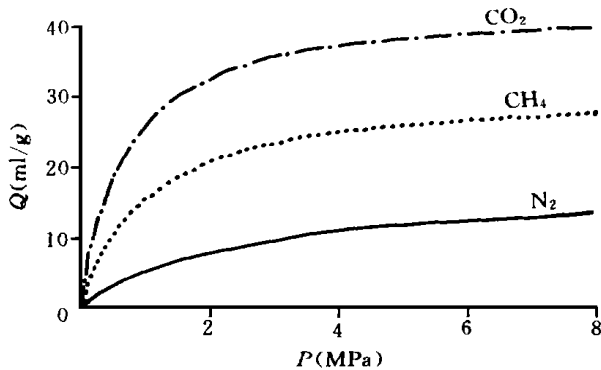


图 3 不同单组分气体等温吸附曲线

Fig. 3 Isothermal adsorption curves for different monocomponent gases

煤样对甲烷的吸附量与块煤基本相同。

3 煤岩吸附/解吸等温线的测试方法及资料整理

目前, 吸附等温线测试方法主要有两种, 即体积法和重量法。在煤岩等温吸附测试中, 体积法比较常用, 其原理是根据波义耳定律求取定压定差下样品吸附的气体量, 并换算成标准状态下单位重量煤的吸附量, 根据兰氏方程求取兰氏常数并绘制等温曲线。

3.1 测试方法

煤岩等温曲线的测试装置多种多样, 我们使用的仪器为 IS-100 型等温吸附仪。该仪器结构合理, 性能先进, 压力和温度均由传感器监控, 与仪器配套的微机具有高速数据采集、数据处理、绘制图件等功能。此套仪器不但可以测定单组分气体的吸附/解吸等温曲线, 还可以测定多组分气体的吸附等温曲线, 并能求取煤中气体的扩散系数。

我们依靠 IS-100 等温吸附仪, 对煤岩含水条件的等温吸附曲线特征、不同温度下吸附曲线特征、不同气体成分的等温吸附/解吸曲线特征、多组分气体等温吸附/解吸曲线测试技术、煤样粒度对吸附/解吸曲线的影响等进行了实验研究, 建立了较为合理并充分考虑了地层条件下煤岩特征, 能较好模拟地层条件的等温吸附/解吸曲线测试方法。

3.2 数据处理及等温曲线的绘制

根据波义耳定律和实际气体状态方程, 可以求得吸附前后参考罐内气体和样品罐内游离气体在标准状态下的体积, 这样被吸附的气体体积则为, 吸附平衡前充入参考罐内气体体积减去吸附平衡后参考罐内气体体积与样品罐游离气体体积之和的差。

单一组分气体对应压差下单位重量样品吸附的气体量:

$$\Delta Q = \frac{V_R}{g} (B_{gr1}^{-1} - B_{gr2}^{-1}) - \frac{V_f}{g} (B_{gfv2}^{-1} - B_{gfv1}^{-1}) \quad (4)$$

式中: B_g 为气体体积变化系数, $B_g = \frac{p_{sc}}{Z_{sc} T_{sc}} \times \frac{ZT}{p}$

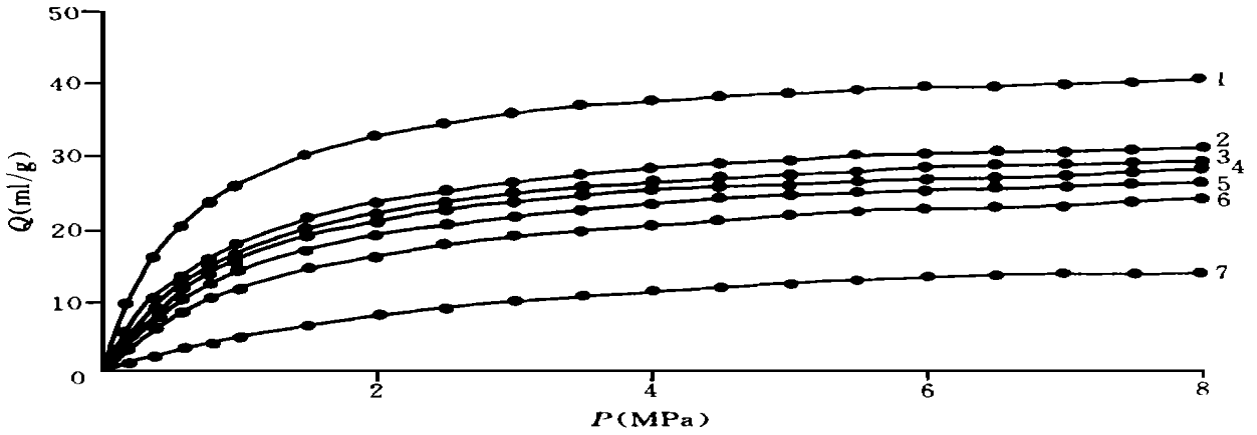


图 4 混合气等温吸附曲线

1. CO₂; 2. 25% CO₂+ 75% CH₄; 3. 10% CO₂+ 90% CH₄; 4. CH₄; 5. 10% N₂+ 90% CH₄; 6. 25% N₂+ 75% CH₄; 7. N₂

Fig. 4 Isothermal adsorption curves for mixed gases

B_{gr1} 、 B_{gr2} 为参考罐压力平衡前后体积变化系数;

B_{gtv1} 、 B_{gtv2} 为样品罐平衡前后体积变化系数;

ΔQ 为吸附量 (mL/g);

V_R 为参考罐体积 (mL);

g 为煤试样重量 (g);

V_f 样品罐死体积 (mL);

p_s 、 p 分别为标准条件下大气压和实验条件下的气体压力 (MPa);

T_s 、 T 分别为标准条件下和实验条件下的温度 (K);

Z_s 、 Z 分别为标准条件和实验条件下的气体压缩系数。

混合气体对应压力差下单位重量样品吸附气体量的计算与单组分气体相同, 但混合气体的压缩因子的求取比较复杂。混合气体的压缩因子不仅与温度、压力有关, 还与气体组分有关。

混合气体吸附等温线中各单一组分的吸附特征, 尤其是甲烷的吸附特征是煤层气储层模拟评价所需的关键参数曲线, 其数据的处理较为复杂。如果是甲烷和二氧化碳两组分混合气, 甲烷的吸附量计算如下:

任何压力点吸附平衡前游离气中甲烷的量为:

$$Q_i(\text{CH}_4) = \alpha \left(\frac{p_i V_r}{Z_i R T} \right) + K_0 \left(\frac{p_i V_s}{Z_i R T} \right) \quad (5)$$

任何压力点吸附平衡后游离气中的甲烷的量为:

$$Q_f(\text{CH}_4) = \alpha \left(\frac{p_{fr} V_r}{Z_{fr} R T} \right) + K_1 \left(\frac{p_{fs} V_s}{Z_{fs} R T} \right) \quad (6)$$

则该压力点甲烷的吸附量为:

$$Q_a(\text{CH}_4) = Q_i(\text{CH}_4) - Q_f(\text{CH}_4)$$

其中: Q_i 、 Q_s 、 Q_a 为气体量 (mol);

p_{is} 、 p_{fr} 为每一压力点平衡前后参考罐的压力 (MPa);

p_{is} 、 p_{fa} 为每一压力点平衡前后样品罐的压力 (MPa);

V_r 、 V_s 为参考罐体积和样品罐自由空间体积 (mL);

Z_{is} 、 Z_{fr} 、 Z_{is} 、 Z_{fs} 为气体压缩因子 (1/MPa)。

α 为配制的混合气中甲烷的摩尔百分数;

K_0 、 K_1 为吸附前、后样罐内游离气中甲烷的摩尔百分数。

混合气中二氧化碳组分的吸附量计算同上, 与甲烷相对应的二氧化碳的摩尔百分数为 $1 - \alpha$ 、 $1 - K_0$ 、 $1 - K_1$ 。

由方程(2)变化得到:

$$p/V = p_L/V_L + p/V_L \quad (7)$$

只要用 p_i/V_i 对 p_i 作图可得一直线, 直线的斜率为 $1/V_L$, 截距为 p_L/V_L ; 或根据最小二乘法用 $\sum p_i/V_i$ 与 $\sum p_i$ 回归, 求取截距和斜率即可得到兰氏方程中的兰氏体积 (V_L) 和兰氏压力 (p_L)。

根据兰氏常数所确定的兰氏方程, 取不同间隔的压力值 p , 求取相应的吸附量值 Q , 在坐标纸上以压力 p 为横标, 单位重煤样的吸附量 Q 为纵坐标图, 可得到图 5。

实测含气量值在吸附/解吸等温线上所对应的压力为临界解吸压力。临界解吸压力的确定有作图法和算法两种。作图法即把实测含气量值投到相

应的煤样吸附等温线上,对应的压力值为临界解吸压力;计算法是把实测含气量值代入相应煤样所确定的兰氏方程中,求出压力值即为临界解吸压力。

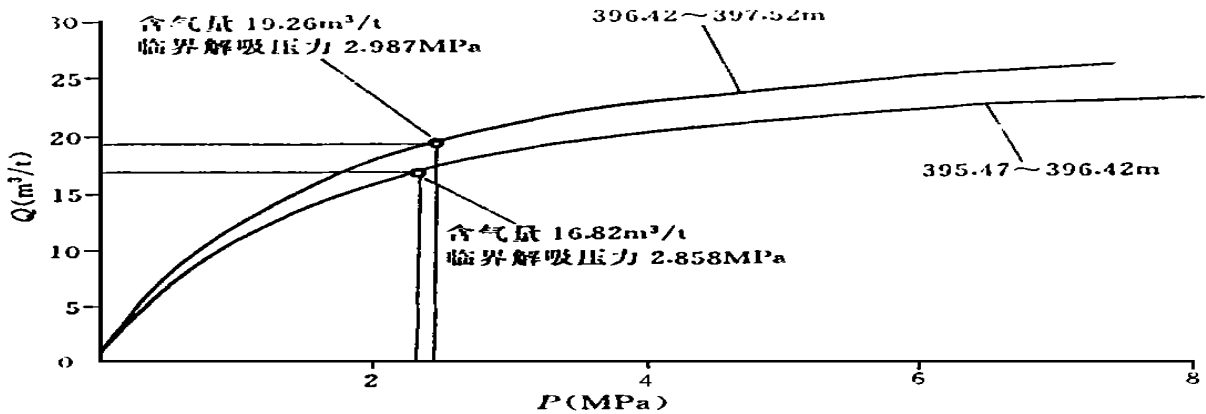


图5 典型等温吸附曲线及临界压力的确定

Fig. 5 Typical isothermal adsorption curves and the determination of critical pressure

4 小结

煤储层吸附/解吸特征测试是最能反映煤层气储层实验测试特点的一项关键技术。在国内,我们首先引进了美国泰拉泰克公司先进的 IS-100 型等温吸附仪,建立了煤岩吸附/解吸等温线的测试方法。在此基础上,通过大量样品的实验测试研究,取得了以下认识:

(1) 煤岩的吸附/解吸等温线可以直观地反映煤岩的吸附解吸特征,通过对吸附等温线的研究,可以了解吸附/解吸能力与储层压力的对应关系。此外,与煤储层含气量、煤储层压力等参数结合,可以确定煤储层饱和含气程度和煤层气的临界解吸压力等。

(2) 煤岩的吸附/解吸特征,除受自身性质的制约外,还受储层条件等多因素的影响,要准确求取储层吸附/解吸特征参数,必须使各测试条件,如吸附

平衡压力、温度、煤样含水率以及测试中所用气体成分等符合煤储层的实际情况。

(3) 体积法煤岩的等温吸附/解吸测试,并未考虑吸附相对死体积的影响,今后仍需进一步深入研究,以校正因吸附相的产生造成吸附等温曲线的误差。

参 考 文 献

- 1 傅献彩,陈瑞华. 物理化学. 北京:人民教育出版社,1979
- 2 地矿部华北石油地质局编. 煤层气译文集. 郑州:河南科学技术出版社,1990
- 3 Hapalan S, Pariti U M. Study of coal sorption isotherm using a multi-component gas mixture. *ICM S.* 1993
- 4 Terra Tek Inc. Sample field desorption study & adsorption isotherm analysis. *Inner Report* 1990

(收稿日期: 1997年8月18日)

TESTING TECHNOLOGY OF ADSORPTION/DESORPTION ISOTHERMAL CURVES FOR COAL RESERVOIR

Zhou Shengguo Guo Shumin

*(Research Institute of Planning and Designing, North China Bureau of
Petroleum Geology, Zhengzhou 450006)*

Abstract

The testing of adsorption/desorption isothermal curves for coal rock is one sort of technology to obtain key parameters for the reservoir evaluation of coal bed gases. In this paper, the testing technology of isothermal adsorption/desorption under simulated reservoir conditions is introduced. This lays a foundation to providing dependable data and parameters for the reservoir study of coal bed gases.

Key words reservoir, isothermal curves, testing

(上接 33 页)

rock in the Daqing block of the Tarim Basin, the burial history, thermal evolutionary history, hydrocarbon-generating history and hydrocarbon-expulsion history are restored in this paper. The study reveals that the source rock of Daqing block has the burial characteristics of "the early stage with little subsidence, the middle stage with slow oscillation and the late stage with large subsidence" and the mature and evolutionary characteristics of the Lower Paleozoic source rock with slow evolutionary progress and the Upper Paleozoic source rock with fast one. Affected by above factors, source rock has two major hydrocarbon-generating periods and three hydrocarbon-expulsion periods, and accordingly every pool-forming period of hydrocarbon has three stages. As each pool-forming period has different assemblage of generating, storage and capping and different preservation conditions and distributive ranges for the hydrocarbon entered, corresponding strategies should be taken in exploration.

Key words the Tarim Basin, hydrocarbon source rock, hydrocarbon-generating history, hydrocarbon-discharging history