

页岩—气体吸附特性曲线应用研究

鲍云杰¹, 周永炳²

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2. 中国石油大庆油田有限责任公司 勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712)

摘要:页岩对气体的吸附能力评价是页岩气研究的基础工作, 兰氏体积数据是评价页岩气体吸附能力的重要参数, 但局限于兰氏体积的应用研究不能满足工作需要, 现有数据的信息挖掘和应用还有较大的空间。页岩与气体构成的吸附体系, 对气体的吸附能力、特性可以利用吸附势理论进行分析和描述。实验数据分析表明, 页岩与不同气体构成不同的吸附体系, 具有不同的吸附特性曲线, 吸附特性曲线基本不受温度影响, 可以用于等温吸附曲线的预测。以川东南五峰—龙马溪组优质页岩为例, 进行了地层条件下页岩气体吸附能力的预测。预测结果显示, 页岩样品地层条件下的吸附气量与兰氏体积存在较大差异, 这种差异反映了温度和压力对页岩气体吸附能力的影响和控制作用, 暗示地层条件下页岩吸附气量预测研究具有理论和实践意义。

关键词: 吸附体系; 吸附特性曲线; 页岩气; 页岩

中图分类号: TE132.2

文献标志码: A

Application of characteristic gas adsorption curves for shales

Bao Yunjie¹, Zhou Yongbing²

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Daqing Oil Field, PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163712, China)

Abstract: The study of the gas adsorption capacity of shales is a basic tenet of shale gas research. The Langmuir's volume is an important parameter when evaluating the gas adsorption capacity of shales. The adsorption potential theory was applied here to study the gas adsorption capacity and characteristics of the adsorption systems in shales for different gases. Experiments showed that different adsorption curves were obtained for the adsorption systems of shales and different gases. These curves were not influenced by temperature and so could be used in the prediction of isothermal adsorption curves. Some shale samples were collected from the Wufeng and Longmaxi formations in the southeastern Sichuan Basin, and were tested to predict their adsorption capacity under formation conditions. It was found that the adsorption amount was obviously different from the Langmuir's volume, which demonstrated the controlling effects of temperature and pressure on the adsorption capacity of shales.

Key words: adsorption system; characteristic adsorption curves; shale gas; shale

吸附气是页岩气的重要组成部分之一, 页岩对气体的吸附能力评价研究是页岩气的基础性问题。文献显示^[1-13], 对页岩吸附气体能力评价研究主要侧重于 3 个方面: (1) 利用等温吸附实验测试数据, 对页岩气体吸附能力进行评价; (2) 从页岩的成分组成、黏土矿物含量与类型、有机碳含量、页岩中有机质成熟度、孔隙结构特征等方面评价页岩的气体吸附能力; (3) 引入吸附热、吸附势分析等方法对页岩的吸附能力进行评价^[14-15]。一方面, 这些研究方法及成果对页岩气评价工作起到了积极的推动作用; 另一方面, 与煤层气领域煤岩的吸附机理、特性研究相比, 及与页岩气评价技术需求相

比尚有一定的差距和不足^[16-18]。本文以页岩等温吸附测试数据为基础, 引入吸附势理论和方法, 借鉴煤层气相关研究成果, 探讨了页岩—气体吸附特性曲线在页岩气评价中的应用。

1 吸附特性关系曲线的理论与方法

1.1 吸附势理论

吸附势理论起源于 1914 年, Polanyi 提出的吸附势理论要点包括: 吸附剂表面附近存在吸聚力场, 吸聚力场所作用的空间称为吸附空间; 吸附空间中各个点存在吸附势, 吸附势定义为 1 mol 气体从无限远处吸附到某点需要做的功, 是吸附体积的

函数;吸附势按吸附空间的分布曲线在所有温度下都是相同的。这就暗示分子间的引力为色散力,吸附势与吸附空间的关系能够描述吸附剂和吸附质的关系特性,故称之为吸附特性关系曲线。

1.2 吸附特性关系曲线的建立方法

吸附特性关系曲线的建立包括吸附势、吸附空间计算等。

吸附势以下式计算:

$$\varepsilon = RT \ln(P_0/P) \quad (1)$$

式中: ε 为吸附势, J/mol; R 为普氏气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为绝对温度, K; P_0 为饱和蒸汽压力, MPa; P 为压力, MPa。饱和蒸汽压力 P_0 以下式计算:

$$P_0 = P_c (T/T_c)^a \quad (2)$$

式中: P_c 为临界压力, 甲烷取值 4.62 MPa; T_c 为临界温度, 甲烷取值 190.6 K; a 为经验常数, 取值 2.6。

吸附空间以下式计算:

$$\omega = VM/\rho_{ab} \quad (3)$$

式中: ω 为吸附空间, cm³/g; V 为等温吸附实验获得的吸附气含量, cm³/g; M 为气体的摩尔质量, 甲烷取值 16 g/mol; ρ_{ab} 为气体吸附相密度, g/cm³。 ρ_{ab} 以公式(4)或公式(5)计算:

$$\rho_{ab} = \rho_b / \exp[0.0025(T - T_b)] \quad (4)$$

$$\rho_{ab} = 8P_c M / (R_1 T_c) \quad (5)$$

式中: ρ_b 为沸点下气体密度, 甲烷取值 0.424 g/cm³; T_b 为沸点温度, 甲烷取值 111.5 K; P_c 为临界压力, 甲烷取值 4.62 MPa; R_1 为气体常数, 取值 8.205 J/(mol · K)^[18]。

获得吸附势及吸附空间数据后,即可建立吸附特性关系曲线。

2 页岩—气体吸附特性关系曲线的应用

2.1 吸附特性关系曲线的特点

吸附势与吸附空间呈负相关关系,不受样品温度影响,同样的吸附体系在不同温度下获得的吸附势与吸附空间的曲线是基本一致的(图1)。按上述过程建立了某陆相页岩样品与氮气、甲烷、二氧化碳构成的吸附体系的吸附特性曲线(图2),反映出不同的吸附体系具有不同的吸附势与吸附空间的关系曲线,正因为这样,将此曲线定义为吸附特性曲线;不同样品吸附能力不同,吸附特性曲线存在差异。图3是文献[1]的样品和本文A样品(陆

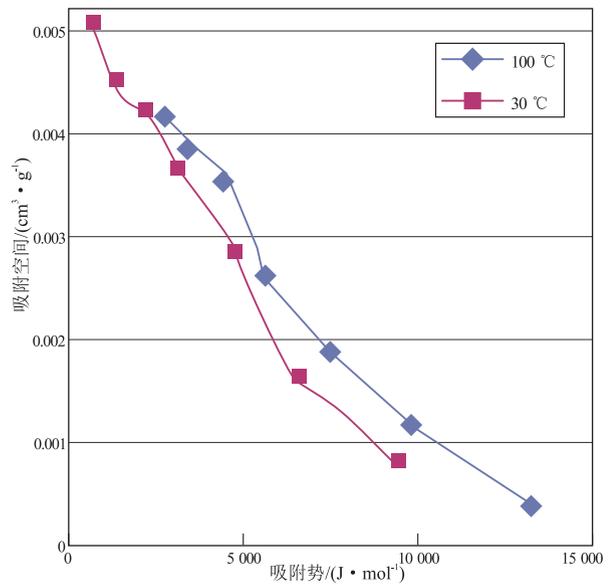


图1 页岩—甲烷吸附体系不同温度的吸附特性曲线

Fig.1 Characteristic adsorption curves of the shale-CH₄ adsorption system at different temperatures

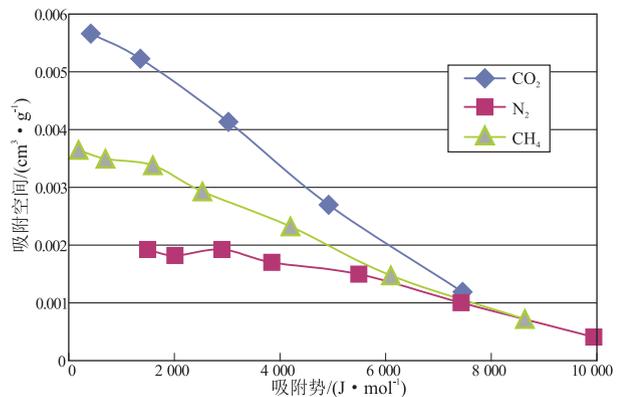


图2 页岩与二氧化碳、氮气、甲烷构成的吸附体系的吸附特性曲线

Fig.2 Characteristic adsorption curves of shale-CO₂/N₂/CH₄ adsorption systems

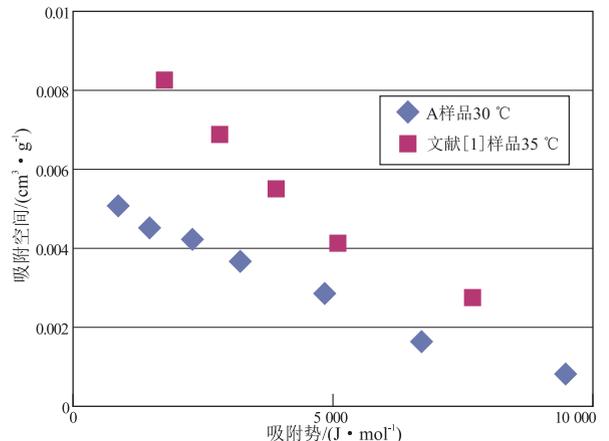


图3 不同页岩样品的吸附特性曲线

Fig.3 Characteristic adsorption curves of different shale samples

相黑色页岩)的吸附势与吸附空间关系曲线,可见二者的吸附特性曲线有较大差异,文献[1]样品的吸附空间大于 A 样品,反映文献[1]样品的甲烷吸附能力强于 A 样品,等温吸附测试数据见图 4。

2.2 利用吸附特性曲线预测等温吸附线

A 样品为陆相黑色页岩,以 ISO-200 等温吸附仪进行了 30 ℃ 和 100 ℃ 条件下的甲烷等温吸附实验(表 1)。

以上述公式(1)~(5),可以计算出吸附势、吸附空间数据(表 2),并可以获得吸附空间与吸附势的关系曲线,即该样品在 30 ℃ 条件下吸附甲烷的特性吸附曲线(图 5)。

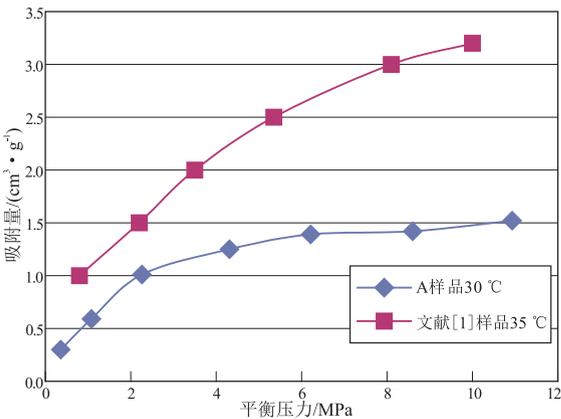


图 4 不同页岩样品的吸附曲线

Fig.4 Adsorption curves of different shale samples

表 1 A 样品甲烷的等温吸附实验数据

Table 1 Data for the isothermal adsorption experiment of sample A and CH₄

测试温度/ ℃	压力/ MPa	视吸附量/ (cm ³ · g ⁻¹)	测试温度/ ℃	压力/ MPa	视吸附量/ (cm ³ · g ⁻¹)
30	0.36	0.30	100	0.37	0.12
	1.08	0.59		1.11	0.36
	2.26	1.01		2.35	0.56
	4.31	1.25		4.26	0.75
	6.21	1.39		6.21	0.98
	8.60	1.42		8.60	1.02
	10.93	1.52		10.54	1.05

由表 2 和图 5 可见,在 A 样品与甲烷构成的吸附体系中,吸附势随着吸附平衡压力的增大而减小,吸附空间随着平衡压力的增大而增加,进而吸附量也势必增大,反映了压力在页岩与甲烷构成的吸附体系中的作用。

为验证方法的可靠性,计算了 A 样品在 100 ℃ 条件下的吸附势及吸附空间,并将计算的吸附空间转换成吸附量,与等温吸附实验数据进行比较(表 3、图 6),可见预测的效果良好。

2.3 页岩地层条件下吸附气量预测

如前所述,任何吸附体系其吸附势与吸附空间的关系是一定的,暗示页岩样品与甲烷构成的吸附

表 2 A 样品甲烷的吸附势与吸附空间计算数据

Table 2 Calculated adsorption potential and space of sample A and CH₄

绝对温度/ K	平衡压力/ MPa	吸附势/ (J · mol ⁻¹)	吸附空间/ (cm ³ · g ⁻¹)
303.15	0.36	9 473.534 485	0.000 821 037
303.15	1.08	6 704.470 830	0.001 634 745
303.15	2.26	4 843.316 473	0.002 856 565
303.15	4.31	3 216.142 809	0.003 667 646
303.15	6.21	2 295.594 474	0.004 224 951
303.15	8.60	1 474.913 006	0.004 520 432
303.15	10.93	870.622 919	0.005 072 857

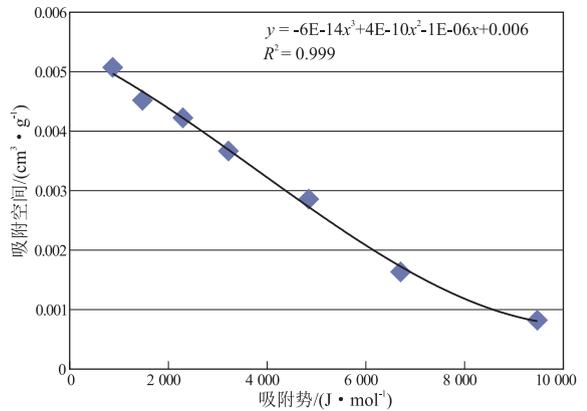


图 5 A 样品 30 ℃ 条件下甲烷的吸附特性吸附曲线

Fig.5 Adsorption curves of sample A and CH₄ at 30 ℃

表 3 A 样品甲烷的吸附量计算值与实测值比较

Table 3 Calculated and measured adsorption amounts of sample A and CH₄

绝对温度/ K	平衡压力/ MPa	吸附势/ (J · mol ⁻¹)	计算吸附空间/ (cm ³ · g ⁻¹)	校正后实测 吸附空间/(cm ³ · g ⁻¹)	计算吸附量/ (cm ³ · g ⁻¹)	校正后实测 吸附量/(cm ³ · g ⁻¹)
373.15	0.37	13 252	-0.000 30	0.000 39	-0.10	0.12
373.15	1.11	9 843	0.001 06	0.001 19	0.36	0.37
373.15	2.35	7 516	0.001 99	0.001 89	0.68	0.58
373.15	4.26	5 671	0.002 73	0.002 62	0.93	0.81
373.15	6.21	4 502	0.003 20	0.003 55	1.09	1.10
373.15	8.60	3 491	0.003 60	0.003 87	1.23	1.19
373.15	10.54	2 860	0.003 86	0.004 17	1.32	1.29

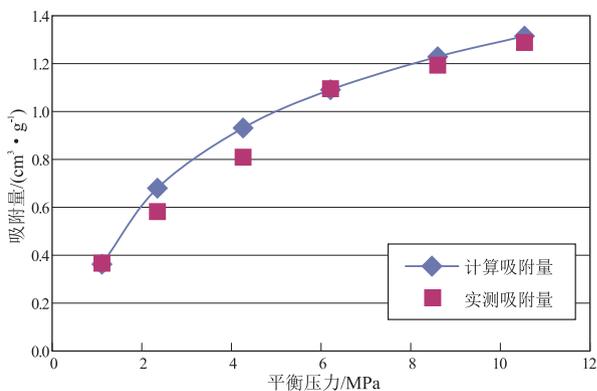


图6 A样品100℃条件下甲烷吸附量预测效果

Fig.6 Predicted adsorption amount of sample A and CH₄ at 100 °C

体系中,一旦得到某温度条件下的等温吸附数据,就可以得到吸附特性曲线及吸附势与吸附空间的关系表达式,与地层温度梯度、压力系数结合起来,便可计算地层条件下的吸附量。

X井和Y井分别位于涪陵和南川区块,其五峰—龙马溪组页岩气均属于盆内超高压硅质页岩型^[19],地层压力系数都大于1.4。X井9件样品深度4 320.0~4 413.0 m,有机碳含量平均值为2.32%;Y井7件样品深度2 330.0~2 400.0 m,有机碳含量平均值2.47%。地层温度压力条件下的预测吸附气量与兰氏体积具有一定程度的正相关性(图7),X井与Y井样品预测吸附气量相近时,X井样品的兰氏体积明显大于Y井的兰氏体积;在X井与Y井兰氏体积相近的样品中,Y井样品的预测吸附量明显大于X井样品。

分析有2个方面的原因:(1)X井9件样品、Y井7件样品的兰氏体积均是在实验温度30℃、最大实验压力10 MPa的条件下获得的,因此,兰氏体积具有可比性;(2)X井9件样品、Y井7件样品的深度不同,X井9件样品的深度超过4 000 m,而Y井7件样品的深度不足2 500 m,在地温梯度、

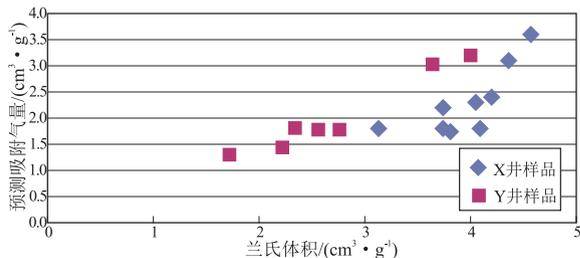


图7 川东南地区五峰—龙马溪组页岩样品预测吸附气量与兰氏体积交汇图

Fig.7 Predicted adsorption amount and Langmuir's volume of shales from the Wufeng and Longmaxi formations in the southeastern Sichuan Basin

地层压力系数相近的情况下,深度的差异导致2口井样品的温度、压力条件差异巨大,直接影响了页岩的气体吸附能力。

由上述分析可以得到以下启示:(1)兰氏体积作为等温吸附实验的重要参数,是在一定的实验条件下获得的,兰氏体积的大小与实验条件密切相关,其只能表征某实验条件下页岩的最大吸附量;(2)温度与压力是影响和控制页岩气体吸附能力的重要因素,与页岩埋深相关联的地层温度压力条件下的吸附气量预测对于页岩含气性评价、页岩气赋存状态分析具有理论和实践意义。

2.4 问题与讨论

由公式(1)可见,当吸附平衡压力 P 大于气体饱和蒸汽压 P_0 时,吸附势计算结果为负数;而饱和蒸汽压 P_0 值的大小与公式(2)中 a 的选取有关, a 取值越大,计算得到的饱和蒸汽压 P_0 值越大。但从另外一个侧面来看,页岩与甲烷构成的吸附体系,无论是在实验过程中,还是在地层条件下,甲烷均已处于超临界状态,即甲烷已经不可能是液相,故不存在饱和蒸汽压,在公式(1)中饱和蒸汽压 P_0 已经不具有明确的物理意义。在低压条件下,吸附空间(吸附气量)出现负数(表3),这同吸附势与吸附空间关系式的边界条件有关,或也受 a 值的影响。因此, a 的选取方法值得进一步研究。

3 结论

(1)页岩与不同气体构成的吸附体系,具有不同的吸附特性曲线,吸附特性曲线形态基本不受温度的影响。

(2)页岩与甲烷构成的吸附体系,其吸附特性曲线形态受页岩气体吸附能力影响,吸附能力较强的页岩,其吸附空间较大。

(3)利用页岩与某种气体的吸附特性曲线,可以预测该页岩在其他温度条件下的等温吸附曲线,计算在任意温度、压力条件下的吸附空间(吸附量)。

(4)川东南地区五峰—龙马溪组页岩样品地层条件下的吸附气量,总体上小于实验条件下的兰氏体积,两者的差异反映了温度和压力对页岩气体吸附能力的影响和控制作用。

参考文献:

[1] 杨峰,宁正福,刘慧卿,等.页岩对甲烷的等温吸附特性研究[J].特种油气藏,2013,20(5):133-136.
Yang Feng, Ning Zhengfu, Liu Huiqing, et al. Methane adsorption characteristics of gas shale[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2013, 20(5): 133-136.

- [2] 武景淑,于炳松,李玉喜.渝东南渝页1井页岩气吸附能力及其主控因素[J].西南石油大学学报:自然科学版,2012,34(4):40-48.
Wu Jingshu, Yu Bingsong, Li Yuxi. Adsorption capacity of shale gas and controlling factors from the well Yuye 1 at the Southeast of Chongqing [J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition, 2012, 34(4): 40-48.
- [3] 李武广,杨胜来,徐晶,等.考虑地层温度和压力的页岩吸附气含量计算新模型[J].天然气地球科学,2012,23(4):791-796.
Li Wuguang, Yang Shenglai, Xu Jing, et al. A new model for shale adsorptive gas amount under a certain geological conditions of temperature and pressure [J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(4): 791-796.
- [4] 辜敏,鲜学福,杜云贵,等.威远地区页岩岩心的无机组成、结构及其吸附性能[J].天然气工业,2012,32(6):99-102.
Gu Min, Xian Xuefu, Du Yungui, et al. The inorganic composition, structure and adsorption properties of the shale cores from the Weiyuan gas reservoirs, Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(6): 99-102.
- [5] 李武广,杨胜来,陈峰,等.温度对页岩吸附解吸的敏感性研究[J].矿物岩石,2012,32(2):115-120.
Li Wuguang, Yang Shenglai, Chen Feng, et al. The sensitivity study of shale gas adsorption and desorption with rising reservoir temperature [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2012, 32(2): 115-120.
- [6] 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.
Zhang Zhiying, Yang Shengbo. On the adsorption and desorption trend of shale gas [J]. Journal of Experimental Mechanics, 2012, 27(4): 492-497.
- [7] 郭少斌,黄磊.页岩气储层含气性影响因素及储层评价:以上扬子古生界页岩气储层为例[J].石油实验地质,2013,35(6):601-606.
Guo Shaobin, Huang Lei. Gas-bearing influential factors and evaluation of shale gas reservoir: A case study of Paleozoic shale gas reservoir in Upper Yangtze region [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2013, 35(6): 601-606.
- [8] 赵金,张遂安,曹立虎.页岩气与煤层气吸附特征对比实验研究[J].天然气地球科学,2013,24(1):176-181.
Zhao Jin, Zhang Suian, Cao Lihu. Comparison of experimental adsorption between shale gas and coalbed gas [J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(1): 176-181.
- [9] 蒋官澄,范劲,李颖颖,等.新型促页岩气解吸体系研究[J].特种油气藏,2014,21(3):116-119.
Jiang Guancheng, Fan Jin, Li Yingying, et al. Study on new system used for acceleration of shale gas desorption [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2014, 21(3): 116-119.
- [10] 刘波涛,尹虎,王新海,等.修正岩石压缩系数的页岩气藏物质平衡方程及储量计算[J].石油与天然气地质,2013,34(4):471-474.
Liu Botao, Yin Hu, Wang Xinhai, et al. Material balance equation with revised rock compressibility for shale gas reserve calculation [J]. Oil & Gas Geology, 2013, 34(4): 471-474.
- [11] 武瑾,王红岩,拜文华,等.渝东南龙马溪组页岩储层特征及吸附影响因素[J].断块油气田,2013,20(6):713-718.
Wu Jin, Wang Hongyan, Bai Wenhua, et al. Analysis on characteristics of Longmaxi Formation shale reservoir in southeast district of Chongqing and adsorption influence factor [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2013, 20(6): 713-718.
- [12] 葛忠伟,樊莉.页岩气研究中应注意的问题[J].油气地质与采收率,2013,20(6):19-22.
Ge Zhongwei, Fan Li. Some notable problems about shale gas in the scientific research [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2013, 20(6): 19-22.
- [13] 李亚洲,李勇明,罗攀,等.页岩气渗流机理与产能研究[J].断块油气田,2013,20(2):186-190.
Li Yazhou, Li Yongming, Luo Pan, et al. Study on seepage mechanism and productivity of shale gas [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2013, 20(2): 186-190.
- [14] 尹帅,单铭钰,郑莲慧,等.页岩气等温吸附量及等量吸附热研究[J].科学技术与工程,2013,13(29):8572-8578.
Yin Shuai, Shan Yuming, Zheng Lianhui, et al. Research of shale gas isothermal adsorption quantity and equal amount adsorption heat [J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(29): 8572-8578.
- [15] 郭为,熊伟,高树生,等.温度对页岩等温吸附/解吸特征影响[J].石油勘探与开发,2013,40(4):481-485.
Guo Wei, Xiong Wei, Gao Shusheng, et al. Impact of temperature on the isothermal adsorption/desorption characteristics of shale gas [J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(4): 481-485.
- [16] 陈绍杰,陈学习,柏松,等.基于吸附势理论的煤—甲烷吸附等温线预测[J].华北科技学院学报,2009,6(2):30-32.
Chen Shaojie, Chen Xuexi, Bo Song, et al. Prediction for isothermal adsorption curve of Coal/CH₄ based on adsorption potential theory [J]. Journal of North China Institute of Science and Technology, 2009, 6(2): 30-32.
- [17] 张群,崔永君,钟玲文,等.煤吸附甲烷的温度—压力综合吸附模型[J].煤炭学报,2008,33(11):1272-1278.
Zhang Qun, Cui Yongjun, Zhong Lingwen, et al. Temperature-pressure comprehensive adsorption model for coal adsorption of methane [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(11): 1272-1278.
- [18] 苏现波,陈润,林晓英,等.吸附势理论在煤层气吸附/解吸中的应用[J].地质学报,2008,82(10):1382-1389.
Su Xianbo, Chen Run, Lin Xiaoying, et al. Application of adsorption potential theory in the fractionation of coalbed gas during the process of adsorption/desorption [J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(10): 1382-1389.
- [19] 朱彤,曹艳,张快.美国典型页岩气藏类型及勘探开发启示[J].石油实验地质,2014,36(6):718-724.
Zhu Tong, Cao Yan, Zhang Kuai. Typical shale gas reservoirs in USA and enlightenment to exploration and development [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2014, 36(6): 718-724.