

DOI: 10.13745/j.esf.yx.2017-6-7

页岩气高压吸附特征及其对储采规律的影响

沈 瑞^{1,2}, 郭和坤^{1,2}, 胡志明^{1,2}, 熊 伟^{1,2}, 左 罗¹

1. 中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院 渗流流体力学研究所, 河北 廊坊 065007

2. 中国石油天然气集团公司 油层物理与渗流力学实验室, 河北 廊坊 065007

SHEN Rui^{1,2}, GUO Hekun^{1,2}, HU Zhiming^{1,2}, XIONG Wei^{1,2}, ZUO Luo¹

1. Department of Porous Flow and Fluid Mechanics, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina Company Limited, Langfang 065007, China

2. Key Laboratory of Petrophysics and Fluid Flow Through Porous Media, China National Petroleum Corporation, Langfang 065007, China

SHEN Rui, GUO Hekun, HU Zhiming, et al. High pressure adsorption characteristics of shale gas and their impact on the law of reserve-production. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(2): 204-209

Abstract: Presently, the testing temperature and pressure of the shale adsorption isotherm cannot usually reach that of the reservoir. To solve this problem, the high-temperature/high-pressure test methods were designed, and the characteristics of shale adsorption isotherm under reservoir temperature/pressure were analyzed. In addition, variations in free and adsorbed gas with changing reservoir pressure were calculated in accordance with the actual shale core model; the effect of adsorbed gas on the characteristics of gas production was also studied by examining the pressure controlled production of helium & methane using whole diameter shale core. Results show that gas adsorption by visual assessment increases initially with increasing pressure and decreases after peak. It is found that under low pressure conditions, gas adsorption calculated by Langmuir extrapolation is close to that of high pressure experiments; but under high pressure conditions, total gas content calculated by low pressure Langmuir theory is overvalued by about 9.2%. Moreover, below the critical desorption pressure, desorbed gas causes gas production to increase per unit differential pressure; while above the critical desorption pressure, adsorbed gas hardly affects gas production. During the early development, reservoir pressure ranges slightly below the critical desorption pressure so that the adsorbed gas contributes very little to gas production. Therefore making full use of free gas is key to high efficiency reservoir development.

Key words: shale; adsorption; gas content; diffusion; seepage; high pressure

摘 要:针对目前页岩吸附等温线测试温度、压力通常未达到储层温压条件这一问题,设计了页岩高温高压吸附等温线测试方法,研究了储层温度、压力条件下页岩吸附等温线特征,以实际页岩岩心为例计算了游离气和吸附气随压力的变化规律,并采用全直径页岩氮气和甲烷控压生产实验研究了吸附气对产气特征的影响。结果表明:视吸附量先随压力增大而增大,到达峰值之后视吸附量随压力的增大而减小;在低压条件下,采用Langmuir外推计算的吸附气量与高压实验计算的吸附气量相差不大;而在高压条件下,采用低压Langmuir理论推算总含气量高估9.2%;低于临界解吸压力时,吸附气解吸使得单位压差产气量增加;高于临界解吸压力时,吸附气对单位压差产气量几乎没有影响;开发初期,低于临界解吸压力范围较小,吸附气对产气量贡献较小,尽可能动用游离气是高效开发的关键。

关键词:页岩;吸附;含气量;扩散;渗流;高压

中图分类号:TE311.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2018)02-0204-06

收稿日期:2017-03-30; **修回日期:**2017-04-25

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2013CB228005);国家科技重大专项(2017ZX05037-001)

作者简介:沈 瑞(1982—),男,博士,主要从事页岩气渗流机理及耦合传质数学模型方面的研究工作。E-mail: shenrui69@petrochina.com.cn

中国页岩气资源丰富,应用类比法初步估算我国页岩气地质资源量为 $(134\sim 218)\times 10^{12}\text{ m}^3$,可采资源量为 $25.08\times 10^{12}\text{ m}^3$ ^[1-3],目前累计探明地质储量5 441亿 m^3 ,2016年全国页岩气产量达78亿 m^3 ,3 500 m以浅储层地质工程一体化技术基本成型。我国已在四川长宁、威远、富顺永川、滇黔北昭通、重庆焦石坝等区块开展页岩气先导试验,建成工业化先导性试验区。页岩气藏属于自生自储型,赋存状态独特,游离气和吸附气并存,页岩气的吸附特征是评价含气量及资源量的重要指标。我国四川长宁、威远页岩气藏深度较深,通常大于2 000 m,压力系数一般在1.2~2.0^[4],但是目前通常是借鉴煤层气吸附等温线的测试条件,测试压力通常低于15 MPa,再根据Langmuir理论进行外推计算高压段数据,并未通过实验获取高压条件下的吸附等温线。因此,本文建立了储层高温、高压条件下等温吸附实验研究方法,开展了页岩气高压等温吸附特征研究,并通过实验研究了吸附气对产气规律的影响。

1 储层条件下的页岩吸附特征

目前,常规的页岩吸附等温线测试压力一般低于15 MPa,高压段吸附规律依靠Langmuir理论外推计算,如图1所示。温度升高、含水饱和度增加会导致吸附能力下降^[5-8]。常规的页岩吸附等温线测试面临的问题是:目前国内发现的页岩气藏多为超压气藏,常规方法的测试压力明显不够高,达不到储层的压力条件,导致高压段吸附气量计算产生偏差,影响含气量计算精度,从而对页岩气资源量认识产生巨大影响。

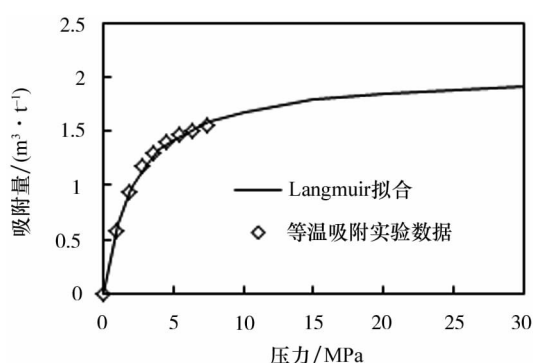


图1 吸附等温线及其拟合

Fig. 1 Adsorption isotherm curves and fitting

1.1 储层条件下的吸附等温线测试方法

本文建立了储层高温、高压条件下页岩等温吸

附实验研究方法,所采用的仪器为美国岩心公司生产的GAI-100高压气体等温吸附仪,最高测试温度和压力分别高达177℃和70 MPa,可以满足国内几乎所有页岩气藏的储层温度、压力条件,符合容积法吸附等温线测试原理^[9-14],如图2所示。样品经破碎后,筛取粒度为40~100目的样品颗粒约300 g备用,置于100℃烘箱中烘干24 h去除水分,测试前抽真空脱气10 h,充分去除杂质气体。

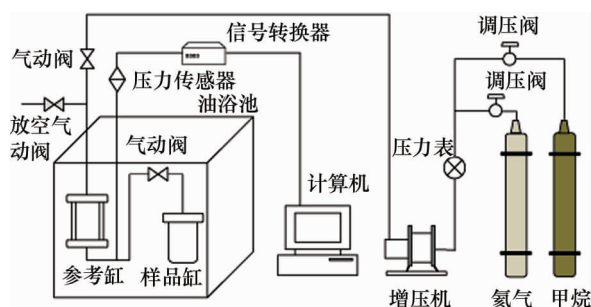


图2 高压气体等温吸附仪原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of high-pressure gas isothermal adsorption instrument

吸附实验采用纯度为99.99%的甲烷气,本次研究中最高测试压力为50 MPa,设定了20个压力点,测试温度为95.6℃。实验前用吸耳球、丙酮及精细擦拭布清洁样品缸内部及密封处,待样品缸内部及密封处晾干后装入实验样品,再用丙酮及棉签清洁样品缸密封处,旋紧样品缸密封螺栓。用氦气检查实验系统各部分气密性,检查压力稍高于测试压力。并用氦气依据波义尔定律计算放入样品后系统各部分体积。根据气井实际情况,设置油浴温度,以及实验平衡时间、平衡条件和压力步长等参数。每个压力测试点根据平衡时间和平衡条件,自动进行甲烷气补充,直至所有压力点测试完毕。

1.2 吸附量计算方法讨论

等温吸附实验所测得的吸附量是在吸附平衡后,根据气体状态方程计算气体物质的量的差值,如式(1)所示。在固体表面吸附层中赋存的气体分子,其中以气相密度分布于吸附相空间中的气体分子是与气/固分子间作用力无关的,因此,等温吸附实验得到的页岩吸附量对应于吸附相中超过气相密度的过剩量,称为过剩吸附量,也称为视吸附量或相对吸附量,而非页岩的真实吸附量,真实吸附量也称绝对吸附量,过剩吸附量的物理意义反映的是表面密度与本体密度的差别,如式(2)所示。

$$n_{\text{test}} = \frac{p_0 V_c}{z_0 RT} - \frac{p_1 (V_c + V_s)}{z_1 RT}$$
$$= \rho_0 V_c - \rho_1 (V_c + V_s) \tag{1}$$

式中: V_c 为参照缸、管线、阀门总体积, m^3 ; V_s 为样品缸放入样品后的系统体积, m^3 ; p_0 为平衡前参照缸压力, Pa ; p_1 为平衡后系统压力, Pa ; n_{test} 为视吸附量, mol ; z_0 为平衡前气体压缩因子, 无量纲; z_1 为平衡后气体压缩因子, 无量纲; ρ_0, ρ_1 为平衡前、后气体密度, mol/m^3 。

$$n_{\text{test}} = \int_{V_a} [\rho(r) - \rho_g] dr \tag{2}$$

式中: ρ_g 为体相气体密度, mol/m^3 ; $\rho(r)$ 为吸附相密度, mol/m^3 ; V_a 为吸附相体积, m^3 。

对于有机碳、煤等有机质含量较高、吸附能力较强的吸附剂,采用式(1)进行计算得到的过剩吸附量在相对低压的条件下随压力是单调递增的,但是对于页岩这种有机质含量较低、吸附能力偏弱的吸附剂,页岩对甲烷本身吸附量就偏低,在高压条件下,可能会出现体相气体密度增幅大于吸附相密度增幅的现象,由式(2)可知,过剩吸附量会随着压力升高而先增大后减小,这就暴露出视吸附量在描述页岩气开发过程中吸附气量变化的不足之处。

实际上,页岩所吸附的甲烷分子,即吸附相也是占有一部分体积的,因此,精确计算时,气体平衡后应减去吸附相的体积 V_a , n_{abs} 为绝对吸附量,或称为真实吸附量,如式(3)所示。

$$n_{\text{abs}} = \frac{p_0 V_0}{z_0 RT} - \frac{p_1 (V_0 + V_s - V_a)}{z_1 RT}$$
$$= \frac{p_0 V_0}{z_0 RT} - \frac{p_1 (V_0 + V_s)}{z_1 RT} + \frac{p_1 V_a}{z_1 RT}$$
$$= n_{\text{test}} + \frac{p_1 V_a}{z_1 RT} \tag{3}$$

式中: n_{abs} 为平衡压力 p_1 时的绝对吸附量, mol ; V_a 为吸附相体积, m^3 。

两边同时乘以甲烷的摩尔质量后为

$$m_{\text{abs}} = m_{\text{test}} + \frac{p_1 M_{\text{CH}_4} V_a}{z_1 RT} = m_{\text{test}} + \rho_1 V_a \tag{4}$$

式中: m_{abs} 为平衡压力 p_1 时的绝对吸附量, g ; m_{test} 为平衡压力 p_1 时的视吸附量, g ; ρ_1 为平衡压力 p_1 时甲烷密度, g/m^3 , M_{CH_4} 为甲烷的摩尔质量, g/mol 。

由于吸附相体积 V_a 难以确定,可对式(4)进行变换,提出 m_{abs} :

$$m_{\text{test}} = m_{\text{abs}} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_a} \right) \tag{5}$$

式中 ρ_a 为平衡压力 p_1 时吸附相的密度, g/m^3 。

1.3 页岩高压吸附等温线特征

选取国内某页岩气井 F 的两块岩样进行了高压吸附等温线测试,岩样的平均有机质含量为 3.12%, 平均孔隙度为 3.08%。图 3 展示了该岩样吸附等温线,可见高压条件下(压力高于 15 MPa)页岩等温吸附规律不符合 Langmuir 吸附式,视吸附量存在一个峰值,之后视吸附量随压力的增大而减小,产生这种变化形态的原因主要是由于视吸附量取决于吸附相密度和体相气体密度之差,如式(2)所示,而随着压力的增加,吸附相密度和游离相密度之差也是先增大后减小,结合纳米级孔隙中甲烷密度分布可以解释产生该现象的原因。

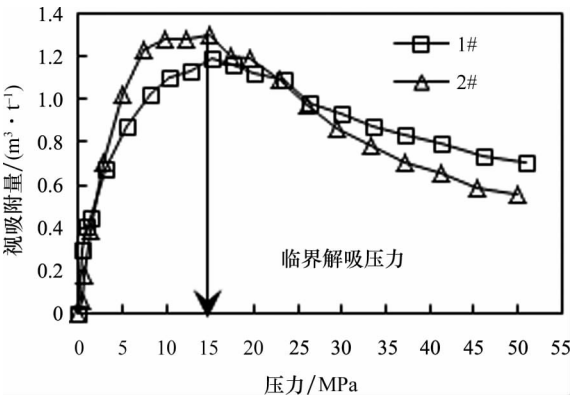


图 3 高压吸附等温线
Fig. 3 High-pressure adsorption isotherm curves

从高压吸附等温线上还可以看出,存在临界解吸压力,即压力低于临界解吸压力才发生吸附气的解吸附,1# 和 2# 两个岩样的临界解吸压力为 15 MPa 左右。

为进一步解释视吸附量先增后减的原因,通过简化局部密度函数法计算出半径为 1 nm 的有机质孔隙中甲烷密度分布^[15-21],图 4(a)和图 4(b)分别是压力为 20 MPa 和 30 MPa 下的计算结果,根据第 1.2 节所述的绝对吸附量和视吸附量定义可知:图 4(a)中 I 区表示视吸附量,I 区+II 区表示绝对吸附量,III 区表示游离气量。当压力由 20 MPa 升至 30 MPa,吸附相密度增幅微小,体相密度增幅相对较大,30 MPa 时的绝对吸附量 $I' + II' > I + II$,但视吸附量 $I' < I$,如图 4(b)所示,因此,在图 3 中 30 MPa 对应的视吸附量小于 20 MPa 对应的视吸附量,进而揭示了高压条件下视吸附量下降的原因。

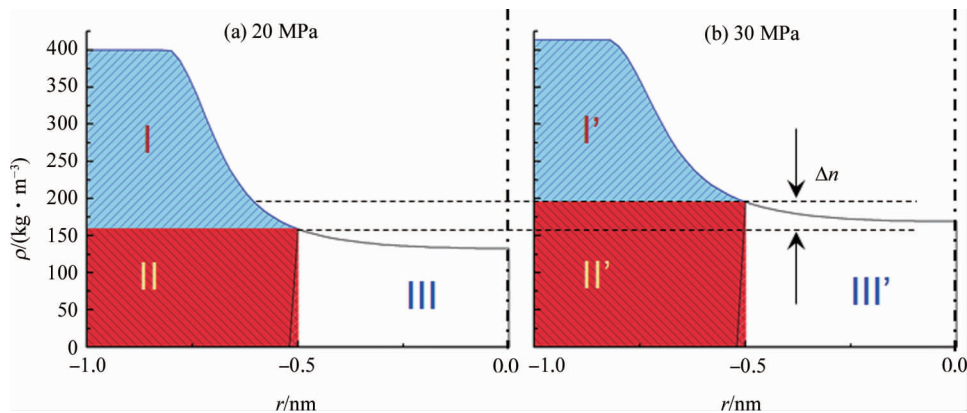


图 4 半径为 1 nm 有机质孔隙中甲烷密度分布剖面图
Fig. 4 Methane density distribution in pores of 1 nm radius

2 页岩岩样含气量计算

以 1# 岩样为例,分别采用低压 Langmuir 理论外推法计算曲线和图 3 所示的高压吸附等温线两种方法计算不同压力下吸附气量,并根据孔隙体积计算游离气量(图 5)、吸附气量、以及总含气量的相对误差(图 6)。从图 5 和图 6 中可以看出:当压力低于 25 MPa 时,两种方法计算的吸附气量相差不大,总含气量相对误差仅为 3.3%;但是,高压段(50 MPa)采用低压 Langmuir 理论推算吸附气量比最大解吸气量高估 4.3%(最大解吸气量为临界解吸压力所对应的视吸附量),总含气量高估 9.2%,因此,压力高于 25 MPa 的高压页岩气藏必须采用来源于实验的高压吸附等温线来计算含气量。

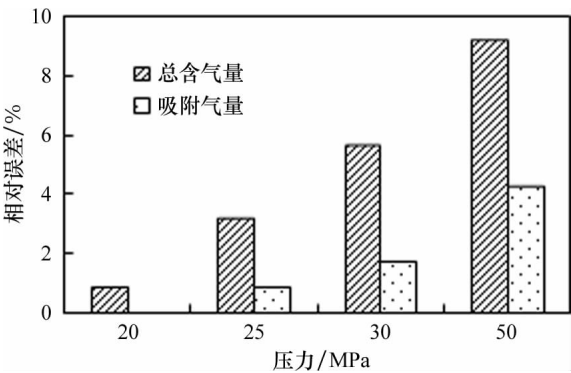


图 6 含气量和吸附气量相对误差柱状图
Fig. 6 Relative error histogram of gas content and adsorbed gas amount

3 吸附气对产气量的影响

3.1 页岩气耦合传质物理模拟实验

为评价吸附气对产气量的影响,以取自国内某页岩气井 F 的全直径岩心为基础,分别采用无吸附效应的氮气和存在吸附作用的甲烷气进行控压生产实验。实验流程如图 7 所示,实验室恒温 25 ℃,当岩心夹持器两端压力均达到储层原始压力,且饱和气量不再变化时,结束饱和。页岩岩样的长度为 20 cm,直径为 10 cm,渗透率为 $1 \times 10^{-9} \mu\text{m}^2$,扩散系数为 $1 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$,实验初始压力为 30 MPa,吸附曲线特征参考图 3。由于页岩岩心对甲烷具有吸附作用,饱和稳定过程非常漫长,饱和甲烷过程耗时高达 1 个月以上。

3.2 实验步骤

(1) 按图 7 所示流程连接实验装置,测量系统各部体积,在数据处理时,扣除系统管线、阀门、接头等处体积中气体膨胀的影响。

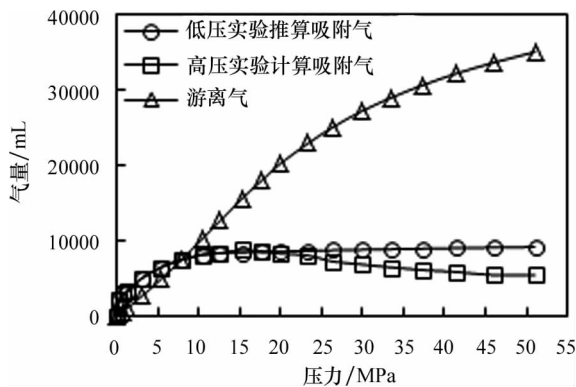


图 5 吸附气量和游离气量随压力变化关系
Fig. 5 Relationship between pressure and adsorbed gas/free gas

随地层压力增加,游离气含量始终快速增加,而视吸附气含量则先增、平稳、再降低,对于原始地层压力 50 MPa 的高压页岩气藏,游离气的含量将超过 80%(图 5)。

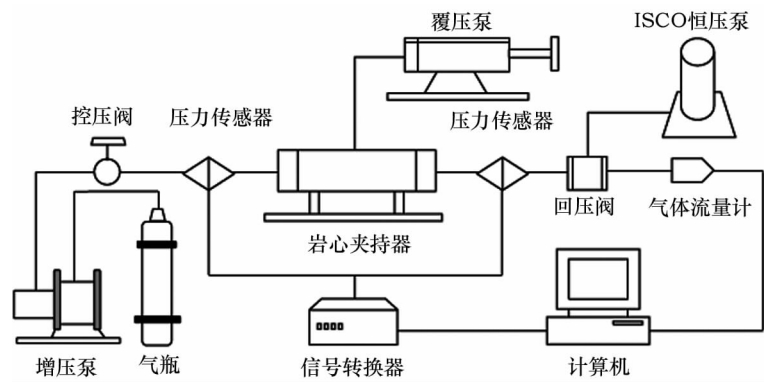


图 7 页岩气耦合传质实验流程图
Fig. 7 Shale gas coupling mass transfer process

- (2) 采用氦气饱和页岩岩心,直至岩心压力达到储层压力 30 MPa 为止。
- (3) 采用回压阀控制岩心出口压力,保证每个测试阶段的出口压降均为 3 MPa,并采用气体流量计计量每个阶段的产气量。
- (4) 氦气实验结束后,采用甲烷进行实验,重复步骤(2)和(3)。

3.3 结果分析

图 8 展示了页岩样品中甲烷和氦气单位压差产气量随出口压力的变化关系曲线,出口压力高于 15 MPa 时,单位压差甲烷产量和单位压差氦气产量相近,出口压力低于 15 MPa 时,单位压差甲烷产量明显高于单位压差氦气产量,对比图 3 的临界解吸压力点可知,15 MPa 恰好为临界解吸压力,可见,低于临界解吸压力时,吸附气解吸附使得单位压差产气量增加,高于临界解吸压力时,吸附气对单位压差产气量几乎没有影响。

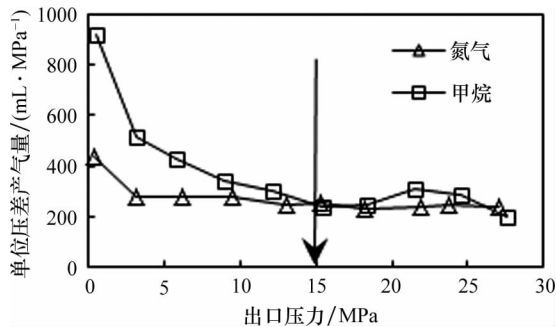


图 8 岩心甲烷和氦气单位压差产气量
Fig. 8 Methane and helium gas production per pressure difference of full diameter core

页岩气井开发初期,压降漏斗只集中在井筒附近,储层绝大部分的压力下降缓慢,因此,开发初期

只有近井地带压力可能达到临界解吸压力,页岩气井开发初期开采的主要是游离气,当页岩气井开发若干年后,压降漏斗加深、范围扩大,越来越多的储层区域发生解吸附,产气量中吸附气的贡献比例才逐渐增加。综上,页岩气井开发初期,尽可能动用游离气是高效开发的关键。

4 结论

- (1) 高压条件下,页岩等温吸附规律不符合 Langmuir 公式,视吸附量先随压力增大而增大,到达峰值之后,视吸附量随压力的增大而减小,所选页岩岩样的视吸附量峰值平均为 1.24 m³/t。
- (2) 当压力低于 25 MPa 时,采用低压条件 Langmuir 外推计算的吸附气量与高压实验计算的吸附气量相差不大,总含气量相对误差仅为 3.3%;如果压力为 50 MPa 的高压段仍采用低压 Langmuir 理论推算,吸附气量将高估 4.3%,总含气量误差 9.2%,因此,压力高于 25 MPa 的高压页岩气藏必须采用来源于实验的高压吸附等温线来计算含气量。
- (3) 低于临界解吸压力时,吸附气解吸附使得单位压差产气量增加;高于临界解吸压力时,吸附气对单位压差产气量几乎没有影响。
- (4) 高压页岩气藏的游离气所占比例高,开发初期,低于临界解吸压力的范围较小,吸附气对产气量贡献较小,尽可能动用游离气是高效开发的关键。

参考文献

[1] 张大伟. 加快中国页岩气勘探开发和利用的主要途径[J]. 天

- 然气工业, 2011, 31(5): 1-5.
- [2] 张金川, 林腊梅, 李玉喜, 等. 页岩气资源评价方法与技术: 概率体积法[J]. 地学前缘, 2012, 19(2): 184-191.
- [3] 姜福杰, 庞雄奇, 欧阳学成, 等. 世界页岩气研究概况及中国页岩气资源潜力分析[J]. 地学前缘, 2012, 19(2): 198-211.
- [4] 刘洪林, 王红岩, 方朝合, 等. 中国南方海相页岩气超压机制及选区指标研究[J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 48-54.
- [5] 杨峰, 宁正福, 张睿, 等. 甲烷在页岩上的吸附等温过程[J]. 煤炭学报, 2014, 39(7): 1327-1332.
- [6] 郭为, 熊伟, 高树生, 等. 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): 2836-2840.
- [7] 马东民. 煤层气吸附解吸机理研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2008.
- [8] 傅国旗, 周理. 甲烷在活性炭上吸附等温线的测定及分析[J]. 天然气工业, 2004, 24(1): 92-94.
- [9] LU X C, LI F C, WATSON A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. Fuel, 1995, 74(4): 599-603.
- [10] 胡涛, 马正飞, 姚虎卿. 甲烷超临界高压吸附等温线研究[J]. 天然气化工, 2002, 27(2): 36-40.
- [11] 周理, 李明, 周亚平. 超临界甲烷在高表面活性炭上的吸附测量及其理论分析[J]. 中国科学: B辑, 2000, 30(1): 49-56.
- [12] ZHOU L, ZHOU Y P. A mathematical method for determination of absolute adsorption from experimental isotherms of supercritical gases[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2001, 9(1): 110-115.
- [13] OZAWA S, KUSUMI S, OGINA Y. Physical adsorption of gases at high pressure[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1976, 56(1): 83-91.
- [14] ROSS D J K, BUSTIN R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916-927.
- [15] FITZGERALD J E, SUDIBANDRIYO M, PAN Z, et al. Modeling the adsorption of pure gases on coals with the SLD model[J]. Carbon, 2003, 41(12): 2203-2216.
- [16] SOULE A D, SMITH C A, YANG X, et al. Adsorption modeling with the ESD equation of state[J]. Langmuir, 2001, 17(10): 2950-2957.
- [17] BHARATH R, CARL T, LIRA R S. Simplified local density model for adsorption over large pressure ranges[J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1995, 41(4): 838-845.
- [18] 左罗, 王玉普, 郭为, 等. 简化局部密度理论预测页岩等温吸附曲线[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 592-598.
- [19] 胡志明, 郭为, 熊伟, 等. 页岩等温吸附曲线 SLD-PR 模拟方法及应用[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(1): 162-167.
- [20] 左罗, 王玉普, 熊伟, 等. 页岩含气量计算新方法[J]. 石油学报, 2015, 36(4): 469-474.
- [21] 银建中, 王伟彬, 胡大鹏, 等. 用修正的简化局部密度理论模拟超临界流体系统的吸附特性[J]. 应用科技, 2010, 37(8): 58-64.