

文章编号: 1001-4888(2012)04-0492-06

页岩气吸附解吸规律研究^{*}

张志英¹, 杨盛波²

(1. 中国石油大学(华东), 山东青岛 266555; 2. 胜利油田地质科学研究院, 山东东营 257000)

摘要: 页岩中天然气的吸附解吸规律是页岩气开发的基础。根据物质平衡原理, 自行设计了页岩气吸附解吸实验装置。用该装置对取自鄂尔多斯盆地的三个页岩岩样在不同温度(30~90℃)、不同压力(0.1~10MPa)条件下, 进行页岩气吸附及解吸规律研究。实验结果表明, 吸附量随有机碳含量的增加而增大; 随压力的增加吸附量增大, 而随温度的增大吸附量减小。同一温度压力条件下, 相对吸附过程而言, 解吸过程有滞后现象, 解吸不够彻底。对粘土含量较大的页岩, 朗格缪尔模型拟合效果较差, 而利用修正的双朗格缪尔模型可以得到较好的拟合结果。

关键词: 页岩气; 吸附解吸; 甲烷; 数据拟合

中图分类号: TE357 **文献标识码:** A

0 引言

页岩气在新能源领域资源潜力巨大, 受到世界各国的广泛关注^[1,2]。在勘探开发技术相对成熟的北美, 页岩气年产量加速增长。2009 年, 美国、加拿大的页岩气产量分别达到 $878 \times 10^8 \text{ m}^3$ 和 $72 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。在德国、瑞典、奥地利、英国、法国及新西兰、印度、南非等国家和地区, 页岩气勘探研究也已经迅速起步。我国各地质时期页岩分布广泛, 资源也十分丰富, 总资源量可达 $100 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 相当于常规天然气量的两倍, 与美国的页岩气资源量大体相当^[3,4]。在能源状况日益紧张的情况下, 开展对页岩气等非常规能源的研究, 对改善我国能源结构, 减少对常规能源的依赖性具有重要的意义。

在页岩气藏中, 天然气的赋存形式有三种: 一是以吸附气的形式吸附在有机质和粘土颗粒表面; 二是以自由气的形式存在于岩石基质孔隙和裂缝中; 另外还有很少一部分气体以溶解状态存在于干酪根、沥青等物质中。一般页岩中吸附气含量介于 20%~85% 之间^[4], 其含量取决于有机质的量、孔隙大小的分布、矿物成分、成岩作用、岩石结构以及油藏压力和温度等^[5]。

页岩气吸附解吸量的确定有生产历史拟合法^[6,7]、测井法以及实验测定方法^[8,9]。而实验测定法是最准确的确定页岩气吸附解吸规律的方法。本文利用自行设计的装置, 对不同压力、不同温度条件下页岩气的吸附解吸规律进行了研究, 实验结果对于气藏进行增产措施方式选择以及动态预测具有重要的意义。

1 实验

1.1 实验装置及实验原理

根据物质平衡原理, 基于系统误差分析理论, 自行设计了页岩气吸附解吸实验装置(如图 1 所示)。该装置的实验压力为 0.1MPa~20MPa, 温度范围为室温~200℃。主要由恒温装置、样品缸、参考缸以及温度传感器和压力传感器组成。该实验设备压力计量最小分度为 0.001MPa, 温度计量最小分度为

^{*} 收稿日期: 2011-11-23; 修订日期: 2012-04-12

通讯作者: 张志英(1972—), 女, 博士, 副教授。长期从事油气田开发研究。E-mail: upczyy@163.com

0.5℃。样品缸和参考缸由不锈钢材料制成,容积分别为 104cm³ 和 46cm³。该装置实现了体系温度和压力的自动连续记量和控制,保证了数据监测和记量的准确性。

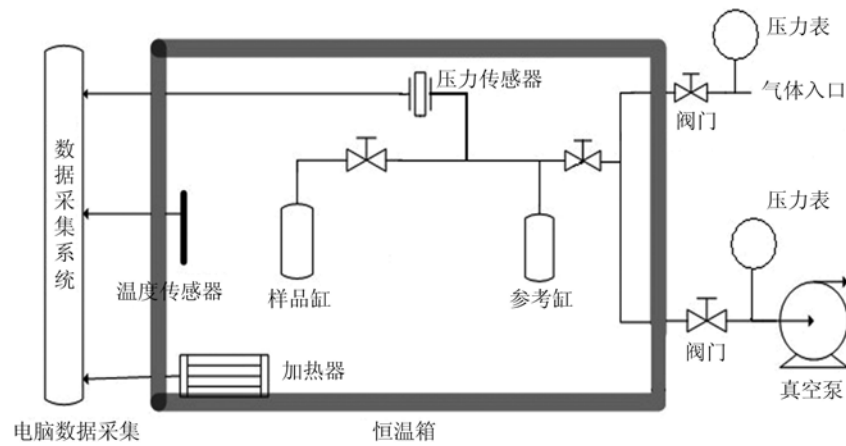


图 1 页岩气吸附测定装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of shale gas adsorption apparatus

页岩气吸附解吸实验原理如下:样品缸和参考缸充满被测气体,样品缸初始压力为 P_1 ,参考缸初始压力为 P_2 。由压缩因子状态方程 $PV=znRT$ 分别计算样品缸内气体的物质的量 n_1 和参考缸内气体的物质的量 n_2 。打开样品阀,样品缸与参考缸连通,平衡后压力为 P_0 ,计算此时系统中气体的总物质的量 n_0 ,则气体在此压力下的吸附量为 $n_{ad}=n_1+n_2-n_0$ 。

1.2 实验样品

页岩岩样(三个样品取自鄂尔多斯盆地某探井)、高纯甲烷(纯度 99.99%)、高纯度氦气(99.99%)。页岩样品有机碳及泥质含量见表 1 所示。

表 1 页岩样品性质

Tab. 1 Properties of shale rock samples

岩样编号	有机碳含量(%)	泥质含量(%)	取样深度(m)
1	0.5	15.0	3397.71
2	0.3	20.0	3913.03
3	0.2	4.0	2934.47

1.3 实验方法

页岩中气体吸附量的测定方法参考煤的高压等温吸附测定国家标准^[10]。

(1)首先将岩样粉碎、筛分,制得 60~200 目的粉末,并在 90℃ 下烘干 8 个小时,除去样品中的水分。然后将样品放进样品缸,体系抽真空 2 小时。

(2)利用氦气测定样品缸内自由空间体积。

(3)将甲烷气体充入到已知体积的参考缸中,记录参考缸的压力。打开样品阀,待体系压力达到平衡后,记录体系压力值,计算此时体系中气体吸附量。重复此步骤,逐步升高实验压力,完成吸附测试实验。

(4)吸附平衡后,从参考缸中放出一定量的气体,记录参考缸内压力。打开样品阀,参考缸和样品缸连通,待体系压力稳定后,记录平衡压力,由气体状态方程计算解吸气体的物质的量。重复此步骤,逐步降低实验压力,完成解吸测试实验。

2 实验结果及分析

2.1 实验结果

图 2 所示为样品 1、2、3 在 30℃、60℃ 和 90℃ 下,甲烷气体在不同压力下在页岩样品中的吸附,以及

不同温度下样品 1 中甲烷气的解吸实验结果。

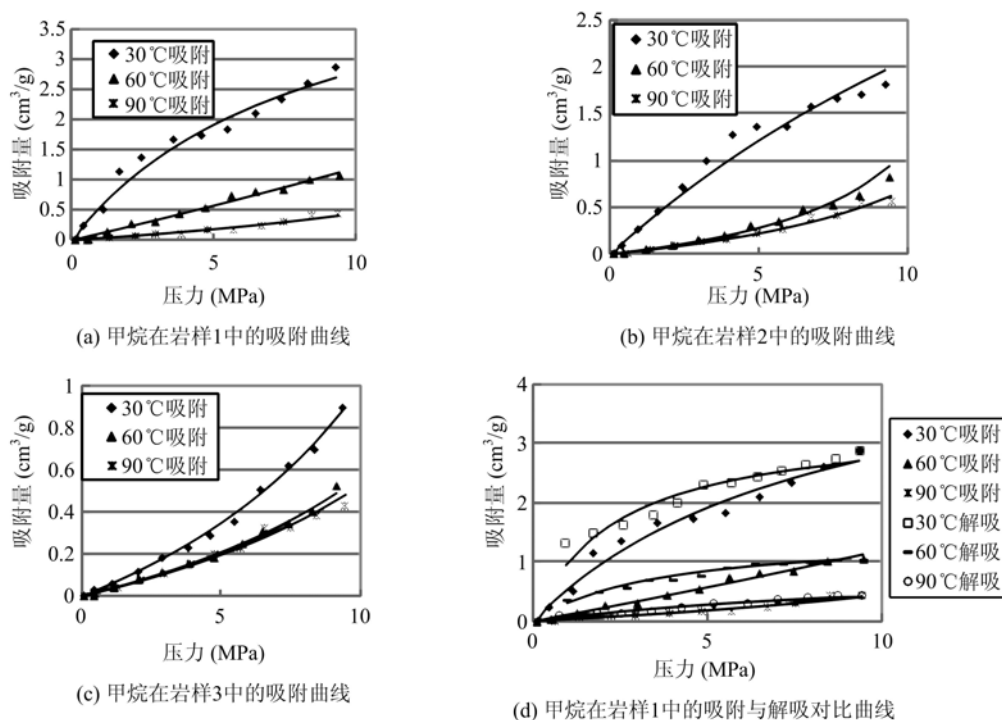


图 2 甲烷吸附解吸量随压力的变化曲线

Fig. 2 Adsorption and desorption of methane on shales vs. system pressure

由实验结果可以看出:

(1) 温度恒定时,随压力的增大,甲烷在岩样上的吸附量增大。不同样品由于矿物组成不同,其变化幅度也不相同。

(2) 同一压力条件下,随温度升高,吸附量减小。当温度较低时,随温度增加,吸附量减小较快,而当温度较高时,随温度增加,吸附量减小变缓。

(3) 相同温度压力条件下,随岩样中有机质含量的增大,甲烷气的吸附量增大。

(4) 与吸附相比,解吸附有明显的滞后现象。

不同温度下,不同岩样的吸附测试数据用朗格缪尔等温吸附方程进行了拟合,拟合曲线如图 2 中实线所示。朗格缪尔方程及拟合曲线的相关系数如表 2 所示。

表 2 吸附曲线拟合方程及相关系数

Tab. 2 Fitting equation and correlation coefficient

样品编号	实验温度	拟合方程	相关系数 R^2
样品 1	30℃	$V=5.13 p/(p+8.42)$	0.827
	60℃	$V=-12.58 p/(p-115.06)$	0.101
	90℃	$V=-0.99 p/(p-32.31)$	0.408
样品 2	30℃	$V=7.19 p/(p+24.68)$	0.371
	60℃	$V=-0.56 p/(p-14.96)$	0.767
	90℃	$V=-0.59 p/(p-18.36)$	0.838
样品 3	30℃	$V=-1.17 p/(p-21.71)$	0.847
	60℃	$V=-0.80 p/(p-24.03)$	0.775
	90℃	$V=-0.77 p/(p-24.63)$	0.683

由图 2 及表 2 可知,应用朗格缪尔方程对页岩吸附甲烷数据进行拟合,相关系数最大不到 0.85,拟合效果不好,这是因为页岩矿物成分分布不均一,而且不同的物质对气体吸附的贡献不尽相同,朗格缪尔模型中吸附质均质的假设对于甲烷/页岩吸附系统不适合。

2.3 拟合模型修订

为了使非均质吸附质也能适用朗格缪尔模型,研究人员提出了各种不同的方法对朗格缪尔模型进行修订^[8,11]。设吸附质表面有 n 种类型的吸附点, N_i 代表气体在第 i 种吸附质表面的吸附量,则气体总吸附量为各个吸附量的总和,即:

$$N_{ads} = \sum_{i=1}^n N_i \tag{1}$$

假设 f_i 为第 i 种吸附质在单分子覆盖面 N_{mi} 上的吸附比例,则有:

$$\frac{N_{ads}}{N_m} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N_{mi}} \right) \left(\frac{N_{mi}}{N_m} \right) = \sum_{i=1}^n \theta_i f_i \tag{2}$$

式中, N_{mi} 为第 i 种吸附质覆盖的表面积; N_m 为单分子层的表面积; θ_i 为第 i 种吸附质的相对吸附量,该值满足朗格缪尔吸附假设。

页岩中的粘土和干酪根(有机质)是影响气体吸附的主要因素^[12,13]。假设粘土和干酪根这两种物质为均一吸附质,综合上述两式,得到如下关系式:

$$\frac{N_{ads}}{N_m} = f_1 \frac{k_1(T)p}{1 + k_1(T)p} + f_2 \frac{k_2(T)p}{1 + k_2(T)p} \tag{3}$$

其中 $f_1 + f_2 = 1$ 。

将上式变形得:

$$N_{ads} = \frac{f_1 N_m p}{\frac{1}{k_1(T)} + p} + \frac{f_2 N_m p}{\frac{1}{k_2(T)} + p} = \frac{V_{L1} p}{p_{L1} + p} + \frac{V_{L2} p}{p_{L2} + p} \tag{4}$$

该模型描述的是吸附质具有两种独立的能量分布的气体吸附模型。上式分两部分,一部分表示的是气体在粘土矿物质表面的吸附,另一部分表示的是气体在有机质表面的吸附。上述模型为双朗格缪尔吸附模型。

应用双朗格缪尔模型对三个页岩岩样在不同温度下的吸附测试结果进行了拟合,拟合曲线及方程参数分别见图 3 及表 3 所示。

表 3 双朗格缪尔模型拟合参数表

Tab.3 Fitting parameters of bi-Langmuir model

样品编号	实验条件	$V_{L1} (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{L2} (\text{cm}^3/\text{g})$	$P_{L1} (\text{MPa})$	$P_{L2} (\text{MPa})$	相关系数 R^2
样品一	30℃	5.408	1.560	4.263	1.930	0.980
	60℃	2.063	2.334	1.945	4.462	0.991
	90℃	0.776	2.617	1.943	5.545	0.977
样品二	30℃	1.713	3.392	2.894	5.483	0.991
	60℃	4.498	5.135	11.820	4.146	0.993
	90℃	4.253	5.194	13.210	5.554	0.988
样品三	30℃	1.452	1.643	0.896	2.466	0.995
	60℃	1.194	4.054	3.430	8.318	0.991
	90℃	1.091	3.609	3.673	7.904	0.992

结果表明双朗格缪尔模型具有更高的拟合精度,相关系数均大于 0.95,双朗格缪尔模型适合页岩气吸附拟合计算。

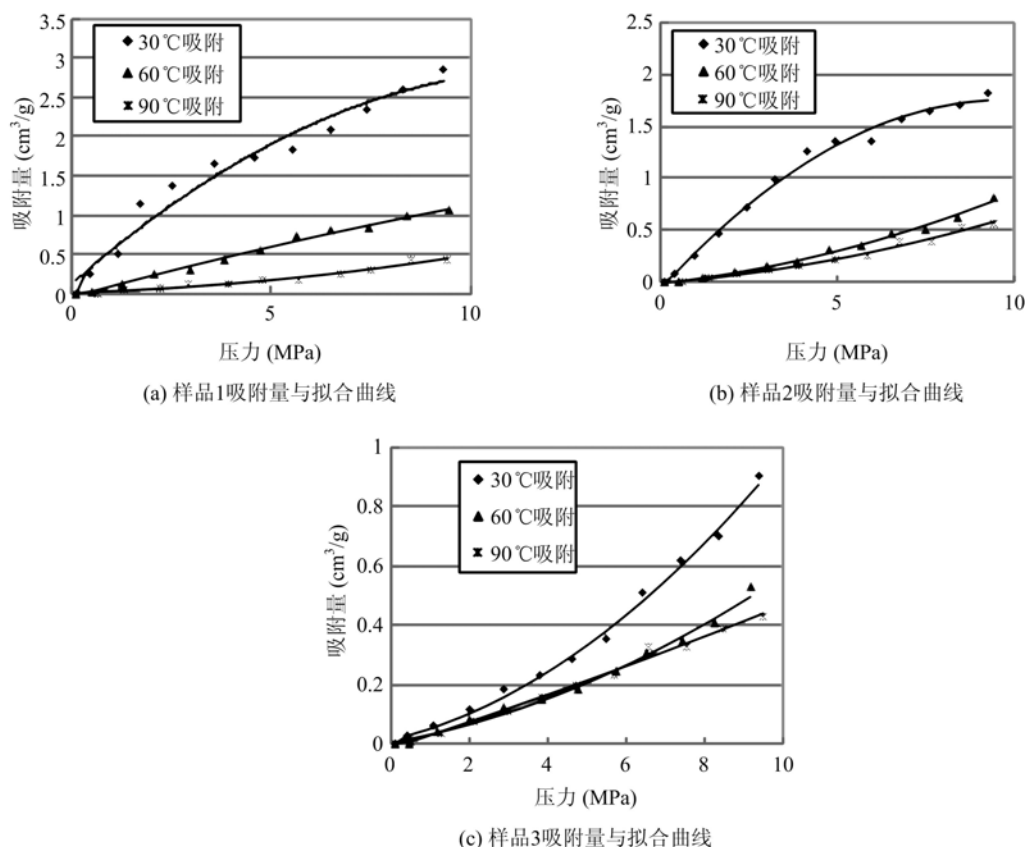


图 3 不同温度条件下,实测吸附量与拟合值对比图

Fig. 3 Comparison of measured and fitting adsorption values at different temperatures

3 结论

- (1) 所测页岩样品的吸附量为 $0.43 \sim 2.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。相同压力下,页岩气吸附量随着温度的增加而降低;相同温度下,页岩气吸附量随压力增大而增大。随样品中有机质含量的增大,甲烷的吸附量增大。
- (2) 甲烷的吸附曲线与解吸曲线不重合,解吸存在滞后现象。
- (3) 朗格缪尔模型对页岩气吸附数据进行拟合时误差较大,修正后的双朗格缪尔模型拟合度高,适用于页岩气吸附拟合。

参考文献:

- [1] Bowker K A. Barnett Shale gas production, Fort Worth Basin: issues and discussion[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 523—533.
- [2] Curtis B C, Montgomery S L. Recoverable natural gas resource of the United States: Summary of recent estimates [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(10): 1671—1678.
- [3] 张金川, 薛会, 张德明 等. 页岩气及其成藏机理[J]. 现代地质, 2003, 17(4): 466 (ZHANG Jinchuan, XUE Hui, ZHANG Deming, et al. Shale gas and accumulation mechanisms [J]. Modern Geology, 2003, 17(4): 466 (in Chinese))
- [4] 李新景, 胡素云, 程克明. 北美裂缝性页岩气勘探开发的启示[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(4): 392—400 (LI Jingxin, HU Suyun, CHENG Keming. Suggestions from the development of fractured shale gas in North America [J]. Petroleum Exploration and Development, 2007, 34(4): 392—400 (in Chinese))
- [5] 张金川, 边瑞康, 荆铁亚 等. 页岩气理论研究的基础意义[J]. 地质通报, 2011, 30(2-3): 318—323 (ZHANG Jinchuan, BIAN Ruikang, JING Tieya, et al. Fundamental significance of gas shale theoretical research [J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2-3): 318—323 (in Chinese))

- [6] Lane H S, Lancaster D E, Watson A T. Characterizing the Role of Desorption in Gas Production From Devonian Shales[J]. *Energy Sources*, 1991,13:337.
- [7] Lane H S, Watson A T, Lancaster D E. Identifying and Estimating Desorption From Devonian Shale Gas Production Data. GR189/0205, Chicago (1989).
- [8] Xiao-Chun Lu, Fan-Chang Li, and A. Ted Watson: Adsorption measurements in Devonian shales, *Fuel*, 1995, 74 (4): 599—603.
- [9] 薛海涛, 卢双舫, 付晓泰 等. 烃源岩吸附甲烷实验研究[J]. *石油学报*, 2003, 24(6):45—50(XUE Haiqing, LU Shuangfang, FU Xiaoqin, et al. Experimental study on absorbability of methane in source rocks [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2003, 24(6):45—50 (in Chinese))
- [10] 中华人民共和国国家标准 GB/T 19560-2008, 煤的高压等吸附试验方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2008 (The People's Republic of China National Standard GB/T 19560-2008, Experimental method of high-pressure isothermal adsorption to coal [S]. Beijing: China Standard Press, 2008 (in Chinese))
- [11] Jaroniec M, Madey R. Physical adsorption on heterogeneous solids, New York City: Elsevier, 1988.
- [12] Xiao-Chun Lu, Fan-Chang Li, et al. Adsorption Studies of Natural Gas Storage in Devonian Shale[J]. *SPE Formation Evaluation*, 1995:109—113.
- [13] Grim R E. *Clay Mineralogy*, New York City: McGraw-Hill Book Co. ,1968.

On the Adsorption and Desorption Trend of Shale Gas

ZHANG Zhi-ying¹, YANG Sheng-bo²

(1. China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong 266555, China;

2. Geoscience Research Institute of Shengli Company, Dongying Shandong 257000, China)

Abstract: Regular pattern of gas adsorption and desorption in shale is the foundation of shale gas development. An experimental device for measuring shale gas absorption and desorption was self-developed according to material balance principle. Adsorption and desorption trend of 3 shale samples from Ordos basin were measured on this device at different temperature (30℃ to 90℃) and under different pressure (0.1 MPa to 10 MPa). Results show that adsorption increases along with the total organic carbon content in shale. Adsorption of methane increases along with the pressure but decreases with the temperature. At the same temperature and under same pressure, desorption process lags behind adsorption, and is not full enough. The observed adsorption was fitted by using Langmuir isotherm adsorption model. Results show that the fitting effect is poor for shale with larger clay content. But better fitting results can be obtained by using revised double Langmuir model.

Keywords: shale gas; adsorption and desorption; methane; data fitting