

文章编号:1009-9603(2020)04-0063-04

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.2020.04.007

# 利用氦气标定空余体积计算方法的推导及应用

陈元千,陈浩,刘彤

(中国石油勘探开发研究院,北京 100083)

**摘要:**页岩气和煤层气是中国非常重要的非常规天然气资源,在对其资源量评价中需要用到等温饱和和吸附量参数。该参数需要通过吸附实验建立等温吸附曲线来确定。按照目前吸附实验装置的特点,可将目前吸附仪分为称重仪和测压仪,这两种吸附仪的测试方法分别称为称重法和测压法。无论是称重法或是测压法,当称重法的测试桶和测压法的样品室装入岩样之后,都有一个空余体积需要标定,方能计算其中自由甲烷的摩尔量。空余体积内氦气的摩尔量与岩样吸附甲烷的摩尔量之和等于在某一稳定压力下注入甲烷的总摩尔量,因此,准确地标定空余体积是非常重要的。由于氦气物理性质稳定,不与岩样发生吸附作用,因此,通常采用氦气作为标定空余体积的介质,基于自由状态方程和仪器原理,分别建立称重法和测压法利用氦气标定空余体积的计算方法。实例应用对比结果表明,新建方法是正确有效的。

**关键词:**页岩;煤层;等温吸附;标定;空余体积;方法;应用

中图分类号:TE31

文献标识码:A

## Derivation and application of the calculated methods by helium calibration void volume

CHEN Yuanqian, CHEN Hao, LIU Tong

(Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing City, 100083, China)

**Abstract:** The shale gas and coalbed methane are very important unconventional natural gas resources in China. The isothermal adsorption parameters are used in resource evaluation. The determination of the parameters needs to be solved by setting up isothermal adsorption curve through the adsorption experiments. According to the characteristics of the adsorption experimental device, the current adsorption instruments can be divided into weighing instrument and pressure testing instrument. When a rock sample is loaded into a sample cell or test barrel, the void volume needs to be calibrated before calculating the molar amount of free methane in them, either by pressure testing or by weighing method. The sum of the molality of methane in the void volume and the molality of methane absorbed from the rock sample is equal to the total molality of methane injected at a certain stable pressure. Therefore, it is very important to accurately calibrate the void volume size. As helium(He)is stable in physical properties and does not adsorb with rock samples, helium gas is usually used as the medium to calibrate the volume of free space. Based on free state equations and instrumental principles, this paper provides the weighing method and pressure testing method to calibrate the void volume by using He. Application of an example indicates that the method presented in the paper is effective.

**Key words:** shale; coal; isothermal adsorption; calibration; void volume; method; application

在评价页岩吸附气和煤层吸附气的资源时,等温饱和和吸附量是一项重要的参数。该参数的确定需要利用称重吸附仪或测压吸附仪的测试资料,通

过专门的计算方法完成。中国煤炭工业和天然气工业的生产、教学和科研部门,以几十万乃至上百万美元的价格,从美国、德国、英国、法国、荷兰、澳

收稿日期:2019-09-05。

作者简介:陈元千(1933—),男,河南兰考人,教授级高级工程师,1952年考入清华大学石油工程系,1956年毕业于北京石油学院钻采系,长期从事油气藏工程、油气田开发和油气储量评价工作。E-mail:272501228@qq.com。

通信作者:陈浩(1985—),男,湖北荆州人,工程师。E-mail:chenhao69@petrochina.com.cn。

大利亚和日本等国家,购置上百台不同型号的称重吸附仪和测压吸附仪,两种吸附仪的测试方法分别称为称重法和测压法。对于称重法,文献[1-2]已提供了计算等温吸附量的方法,而在文献[3-10]中引用的所谓过剩吸附量和绝对吸附量的方法,根本不能提供等温吸附量数据。对于测压法,文献[11]提供了计算等温吸附量方法,而在文献[12-13]中提供的计算方法是不正确的。应当指出,在利用称重法或测压法计算等温吸附量时,对于空余体积的这一重要参数,没有一家仪器出售商提供具体可用的计算方法,而只提供一个打不开的软件包。为此,笔者提出氦气标定空余体积的方法,以期对外商软件起到揭秘的作用。实例应用对比结果表明,笔者推导的计算方法是正确有效的。

## 1 空余体积计算方法的推导

### 1.1 称重法标定空余体积计算方法的推导

当称重吸附仪的测试桶装入岩样后,在岩样的上面存在一个空余体积。它是测试桶的体积与岩样体积的差值。在利用氦气标定空余体积时,由于岩样对氦气无吸附作用,在压力 $p$ 下描述空余体积内氦气的状态方程为:

$$pV_w = Z_H n_H RT \quad (1)$$

已知氦气的摩尔量等于氦气的质量除以氦气的分子量,其表达式为:

$$n_H = \frac{m_H}{M_H} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得:

$$V_w = \frac{Z_H m_H RT}{p M_H} \quad (3)$$

将氦气的分子量 $M_H=4.003 \text{ g/mol}$ 和通用气体常数 $R=8.29 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 代入(3)式,得称重法的空余体积计算方法为:

$$V_w = \frac{2.071 Z_H m_H T}{p} \quad (4)$$

若不考虑岩样对氦气的吸附作用,在(4)式中压力 $p$ 下累积注入测试桶的氦气质量表示为:

$$m_H = m_i - m_b - m_c \quad (5)$$

由(4)式可以看出,利用氦气标定的空余体积,与累积注入氦气的质量成正比,与压力成反比。为了保证称重法测试的精度,岩样质量应取100 g以上。若考虑氦气偏差因子的影响,应将测试压力控制在3 MPa以内。对于称重法,在测试桶装入岩样

之后,测试桶内的空余体积可表示为:

$$V_w = V_t - V_{\text{shale}} \quad (6)$$

(6)式中页岩岩样的体积计算式为:

$$V_{\text{shale}} = \frac{m_c}{\rho_b} \quad (7)$$

将(7)式代入(6)式得:

$$V_w = a - b m_c \quad (8)$$

其中:

$$a = V_t \quad (9)$$

$$b = \frac{1}{\rho_b} \quad (10)$$

应当指出,(7)式中 $\rho_b$ 为圆柱状岩样的本体密度,由下式确定:

$$\rho_b = \frac{4m_c}{\pi d^2 h} \quad (11)$$

由(8)式看出,空余体积与岩样质量的关系图为一下降的直线。直线的截距为测试桶的体积,直线斜率的倒数为岩样的密度,这也是求取岩样本体密度的一个实用方法。应当指出,在应用体积重量法评价页岩吸附气和煤层吸附气的资源时,页岩和煤层的本体密度是一项重要的参数。

### 1.2 测压法标定空余体积计算方法的推导

测压吸附仪由基准室和样品室两部分组成,两室之间通过微管和阀门相连接。在关闭两室之间阀门的条件下,打开氦气瓶与基准室之间的阀门,由氦气瓶向基准室注入氦气,当基准室的压力 $p_R$ 稳定在3 MPa左右后,将氦气瓶与基准室之间的阀门关闭,接着打开基准室与样品室之间的连通阀门,让氦气由基准室向样品室流动。当压力稳定后,记录样品室压力为 $p_S$ 。若不考虑岩样对氦气的吸附作用,在压力 $p_R$ 下基准室内氦气的状态方程表示为:

$$p_R V_R = Z_{HR} n_{HR} RT \quad (12)$$

由(12)式可得,在压力 $p_R$ 下基准室内氦气的摩尔量为:

$$n_{HR} = \frac{p_R V_R}{Z_{HR} RT} \quad (13)$$

在压力 $p_S$ 下,基准室和样品室的空余体积内氦气的状态方程表示为:

$$p_S (V_R + V_{sv}) = Z_{HS} n_{HS} RT \quad (14)$$

由(14)式得,在压力 $p_S$ 下基准室和样品室的空余体积内氦气的摩尔量为:

$$n_{HS} = \frac{p_S (V_R + V_{sv})}{Z_{HS} RT} \quad (15)$$

由于岩样对氦气无吸附作用, $n_{HR} = n_{HS}$ ,因此,

由(13)式和(15)式相等可得,测压法标定空余体积的计算式为:

$$V_{sv} = \left( \frac{\frac{P_R}{Z_{HR}}}{\frac{P_S}{Z_{HS}}} - 1 \right) V_R \quad (16)$$

当控制测试压力小于3 MPa时,不同温度下氦气的偏差因子 $Z_{HS}$ 均可取为1.0,因此,由(16)式可得:

$$V_{sv} = \left( \frac{P_R}{P_S} - 1 \right) V_R \quad (17)$$

若设无因次压力 $p_D = P_R/P_S$ ,由(17)式得:

$$V_{sv} = (p_D - 1) V_R \quad (18)$$

在实际测试过程中,当 $p_D$ 值取为2时,由(18)式看出, $V_{sv} = V_R$ ,即空余体积与基准室体积接近或相等。这是笔者得到的一个重要结论。

## 2 方法应用举例

### 2.1 称重法应用实例

取自某地区页岩气藏的岩样,分别选取不同质量样品,在不同温度和不同压力下,注入氦气进行标定空余体积的实验,取得的有关数据,以及应用本文法和仪器软件求得的空余体积数值列于表1。由表1可以看出,本文法和仪器软件计算的结果基本相同,两者差值均约小于 $2 \text{ cm}^3$ 。

表1 称重法氦气标定的结果

Table1 Results of helium calibration by weighing method

样品 编号	$m_c(\text{g})$	$T(\text{K})$	$p(\text{MPa})$	$m_H(\text{g})$	$V_w(\text{cm}^3)$	
					本文方法	仪器软件
1	107.38	341.12	3.63	0.32	61.63	63.36
2	76.04	339.94	3.36	0.33	68.42	70.28
3	45.88	339.64	3.57	0.42	83.09	84.18

将表1中计算得到的 $V_w$ 与 $m_c$ 值代入(8)式,将两者关系绘于图1。由图1可见, $V_w$ 与 $m_c$ 呈一条下降的直线。经线性回归求得直线的截距( $V_i$ )为 $97.65 \text{ cm}^3$ ,再由直线斜率的倒数(0.348 1)求得岩样本体的密度 $\rho_b$ 为 $2.87 \text{ g/cm}^3$ 。

### 2.2 测压法应用实例

取自某地区页岩气藏的岩样, $m_c$ 值为 $136.9 \text{ g}$ ,基准室的体积 $V_R$ 为 $86.157 \text{ cm}^3$ ,样品室的体积 $V_S$ 为 $190.151 \text{ cm}^3$ ,实验测试温度为 $303.3 \text{ K}$ ,以注入氦气的升压方式进行实验测试,所取得的测试压力 $p_R, p_S$ 和 $p_D$ 值,以及由(18)式计算的 $V_{sv}$ 值列入表2。由于

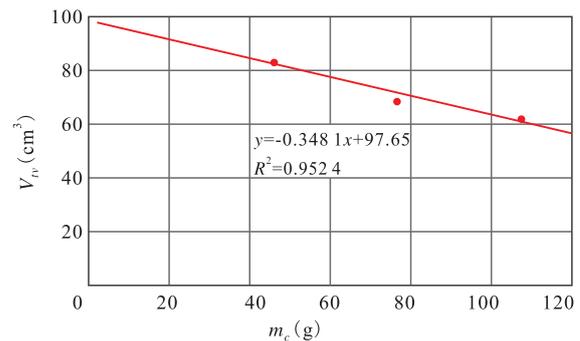


图1 称重法 $V_w$ 与 $m_c$ 的关系

Fig.1 Relationship between  $V_w$  and  $m_c$  of weighting method

仪器软件没有提供不同测试压力下的 $V_{sv}$ 值,只给出了空余体积的平均值,为 $89.902 \text{ cm}^3$ ,利用本文方法计算5个压力下 $V_{sv}$ 的平均值为 $88.087 \text{ cm}^3$ ,两者基本接近。

表2 测压法氦气标定结果

Table2 Results of helium calibration with manometer

编号	$p_R(\text{MPa})$	$p_S(\text{MPa})$	$p_D(\text{dim})$	$V_{sv}(\text{cm}^3)$	
				本文方法	仪器软件
1	2.580	1.289	2.002	86.243	
2	2.590	1.281	2.022	88.052	
3	2.613	1.308	1.998	85.898	89.902
4	2.743	1.329	2.064	91.585	
5	2.746	1.353	2.030	88.655	

## 3 结论

无论是称重法或是测压法在装入岩样后,测试桶内的空余体积是计算等温吸附量的重要参数。笔者提出的利用氦气标定空余体积的方法,经实例应用对比可知,无论是称重法还是测压法,本文方法与仪器软件计算的结果基本接近。这样对从美、英、德、法、澳等国家引进的吸附仪计算空余体积的软件包内容起到了揭秘作用。本文提出的确定岩样本体密度的质量体积法,经实例验证,是正确有效的。对于测压法,当无因次压力取为2时,空余体积与基准室体积接近或相等,该结论具有一定的实用价值。

### 符号解释

- $a, b$ ——(8)式直线的截距和斜率;
- $d$ ——圆柱状岩样的直径,cm;
- $h$ ——圆柱状岩样的高度,cm;
- $m_t$ ——称重法测试的总质量,g;
- $m_b$ ——称重法测试桶的质量,g;
- $m_c$ ——称重法测试桶内岩样的质量,g;

$m_H$ ——称重法测试桶内氮气的质量, g;  
 $M_H$ ——氮气的分子量, g/mol;  
 $n_H$ ——称重法压力  $p$  下氮气的摩尔量, mol;  
 $n_{HR}$ ——测压法压力  $p_R$  下基准室内氮气的摩尔量, mol;  
 $n_{HS}$ ——测压法压力  $p_S$  下氮气的摩尔量, mol;  
 $p$ ——称重法的稳定压力, MPa;  
 $p_R$ ——测压法基准室的稳定压力, MPa;  
 $p_S$ ——测压法样品室的稳定压力, MPa;  
 $p_D$ ——测压法的无因次压力, dim;  
 $R$ ——通用气体常数, MPa·cm<sup>3</sup>/(mol·K);  
 $T$ ——气体的绝对温度, K;  
 $V_R$ ——测压法基准室的体积, cm<sup>3</sup>;  
 $V_S$ ——测压法样品室的体积, cm<sup>3</sup>;  
 $V_{shale}$ ——页岩岩样的体积, cm<sup>3</sup>;  
 $V_t$ ——称重法测试桶的体积, cm<sup>3</sup>;  
 $V_{te}$ ——称重法的空余体积, cm<sup>3</sup>;  
 $V_{sv}$ ——测压法的空余体积, cm<sup>3</sup>;  
 $Z_H$ ——称重法压力  $p$  下氮气的偏差因子, dim;  
 $Z_{HR}$ ——测压法压力  $p_R$  下氮气的偏差因子, dim;  
 $Z_{HS}$ ——测压法压力  $p_S$  下氮气的偏差因子, dim;  
 $\rho_b$ ——圆柱状岩样的本体密度, g/cm<sup>3</sup>。

### 参考文献

- [1] 陈元千, 刘浩洋. 称重吸附仪计算等温吸附量方法的推导及应用[J]. 油气地质与采收率, 2019, 26(2): 76-80.  
CHEN Yuanqian, LIU Haoyang. Derivation and application of method for calculating isothermal adsorption capacity by using weighing adsorption apparatus[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(2): 76-80.
- [2] 陈元千, 刘浩洋, 傅礼兵. 计算页岩气等温累积吸附量的称重法[J]. 中国海上油气, 2019, 31(4): 85-88.  
CHEN Yuanqian, LIU Haoyang, FU Libing. Weighing method for calculating the isothermal cumulative adsorption capacity of shale gas[J]. China Offshore Oil and Gas, 2019, 31(4): 85-88.
- [3] 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.  
ZHOU Li, LI Ming, ZHOU Yaping. Adsorption measurement and theoretical analysis of supercritical methane on high surface activated carbon[J]. Chinese Science: Series B, 2000, 30(1): 49-56.
- [4] 俞凌杰, 范明, 陈红宇, 等. 富有机质页岩高温高压重量法等温吸附实验[J]. 石油学报, 2015, 36(5): 557-563.  
YU Lingjie, FAN Ming, CHEN Hongyu, et al. Isothermal adsorption experiment of organic-rich shale under high temperature and pressure using gravimetric method[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(5): 557-563.
- [5] 熊健, 刘向君, 梁利喜, 等. 页岩气超临界吸附的 Dubinin-Astakhov 改进模型[J]. 石油学报, 2015, 36(7): 849-857.  
XIONG Jian, LIU Xiangjun, LIANG Lixi, et al. Improved Dubinin-Astakhov model for shale-gas supercritical adsorption [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(7): 849-857.
- [6] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩气超临界吸附机理及模型[J]. 科学通报, 2017, 62(35): 4 189-4 200.  
ZHOU Shangwen, WANG Hongyan, XUE Huaqing, et al. Supercritical methane adsorption on shale gas: Mechanism and model [J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62(35): 4 189-4 200.
- [7] 朱汉卿, 贾爱林, 位云生, 等. 蜀南地区富有机质页岩孔隙结构及超临界甲烷吸附能力[J]. 石油学报, 2018, 39(4): 391-401.  
ZHU Hanqing, JIA Ailin, WEI Yunsheng, et al. Pore structure and supercritical methane sorption capacity of organic-rich shales in southern Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(4): 391-401.
- [8] 田文广, 邓泽, 王红岩, 等. 低吸附量煤岩和页岩等温吸附实验的负吸附原因[J]. 天然气工业, 2018, 38(6): 19-26.  
TIAN Wenguang, DENG Ze, WANG Hongyan, et al. Negative adsorption in the isotherm adsorption experiments of low-adsorption coal and shale [J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(6): 19-26.
- [9] 端祥刚, 胡志明, 高树生, 等. 页岩高压等温吸附曲线及气井生产动态特征实验[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(1): 119-127.  
DUAN Xianggang, HU Zhiming, GAO Shusheng, et al. Shale high pressure isothermal adsorption curve and production dynamic experiments of gas well [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(1): 119-127.
- [10] 方帆, 孙冲, 舒向伟, 等. 页岩中甲烷等温吸附量计算问题及方法改进[J]. 石油实验地质, 2018, 40(1): 71-77, 89.  
FANG Fan, SUN Chong, SHU Xiangwei, et al. Problems of methane isothermal adsorption calculation in shale and method improvement [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40(1): 71-77, 89.
- [11] 陈元千, 汤晨阳, 陈奇. 等温吸附量计算方法的推导及应用[J]. 油气地质与采收率, 2018, 25(6): 56-62.  
CHEN Yuanqian, TANG Chenyang, Chen Qi. Derivation and application of isothermal adsorption rate calculation method [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2018, 25(6): 56-62.
- [12] MAVOR M J, OWEN L B, PRAT T J. Measurement and evaluation of coal sorption isotherm data [R]. SPE 20728, 1990.
- [13] MAVOR M J, HARTMAN P T, TIMOTHY J. Uncertainty in sorption isotherm measurements [C]. Tuscaloosa: Proceedings 2004 International Coalbed Methane Symposium, 2004.

编辑 常迎梅