

泥页岩储层等温吸附测试异常探讨

林腊梅¹,张金川²,韩双彪²,朱亮亮²

(1.中国石油大学(华东)地球科学与技术学院,山东 青岛 266555; 2.中国地质大学(北京)能源学院,北京 100083)

摘要:页岩气与煤层气的等温吸附特征既有相似性,又存在较大差异。目前页岩气等温吸附测试仍沿用煤层气相关测试规范,没有针对页岩气的等温吸附实验仪器。泥页岩储层等温吸附实验中普遍存在等温吸附曲线异常的现象,因此对常见的泥页岩储层等温吸附曲线异常现象进行了归纳,分析了导致异常的原因,并提出相应的改进建议。研究表明,在高压段,地层条件下由于甲烷处于超临界状态,吸附态气体不发生液化凝聚,造成测试曲线明显偏离Langmuir等温吸附模型,且特征参数失真,因而基于凝聚机理的Langmuir等温吸附模型在高压段不再适用,但该异常可通过模型改进或实验数据校正来消除;在低压段,通常由于泥页岩储层的吸附气含量远小于煤层气,而测试仪器精度难以满足要求,或泥页岩储层粘土矿物含量较高,在预处理中与水发生反应而影响吸附特征,可尝试通过增加测试样品量、预处理后充分脱水等方法来减少异常现象的发生。

关键词:泥页岩储层 页岩气 煤层气 等温吸附 曲线异常

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2012)06-0030-03

吸附性是泥页岩储层的重要特征,吸附态天然气占页岩气总量的20%~85%^[1]。泥页岩储层的吸附特征、吸附气含量及其变化规律是进行页岩气地质评价、经济评价和工程评价的重要依据^[2]。目前,主要应用Langmuir等温吸附模型来描述泥页岩、煤岩储层的吸附特征,但在泥页岩储层的等温吸附实验中却普遍存在实验数据与理论计算结果严重不符以及等温吸附曲线异常的现象,使得实验结果无法在泥页岩储层研究中准确反映其吸附特征。笔者重点针对导致泥页岩储层等温吸附曲线异常的原因进行研究,进而阐明煤岩储层与泥页岩储层等温吸附特征的差异,并针对泥页岩储层等温吸附曲线异常提出了改进建议。

1 等温吸附测试异常的普遍性

根据天然气的赋存状态和聚集机理将天然气划分为煤层气、页岩气、常规储层气等多种类型,页岩气的富集特征介于常规储层气与煤层气之间。煤层气主要以吸附状态(吸附气含量占总含气量的85%以上)存在于煤岩及煤系地层中;常规储层气则主要以游离(游离气含量占总含气量的90%以上)的方式存在于常规储层中^[3-4];页岩气则是以部分吸附和部分游离(吸附气含量占总含气量的20%~

85%)的方式存在于泥页岩层系中。目前对泥页岩储层吸附特征的研究仍然沿用煤层气的等温吸附实验仪器、测试方法和理论模型,通过测试得到Langmuir体积和Langmuir压力,再结合地层压力条件计算泥页岩储层的吸附气含量。

实验结果(图1)统计表明,对泥页岩储层样品进行等温吸附实验时,实际得到的实验数据中50%以上与Langmuir等温吸附模型的理论计算值存在较大偏差,出现吸附气含量最大值、倒吸附以及数据离散无规律等现象,此时若应用Langmuir等温吸附模型对其进行描述,则会出现Langmuir体积和Langmuir压力等特征参数失真,甚至出现负值,导致在实际应用中无法真实反映泥页岩储层的吸附特

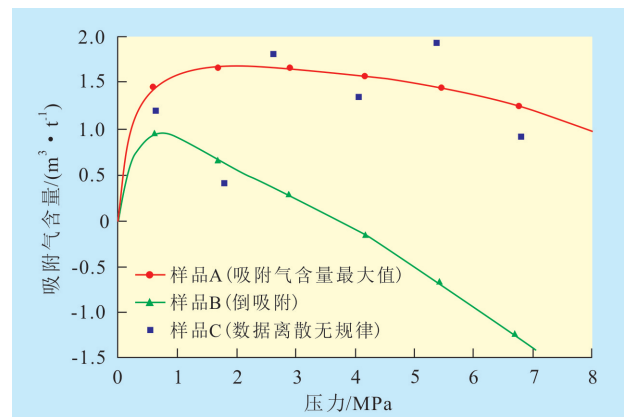


图1 泥页岩储层等温吸附实验实测数据及拟合曲线

收稿日期:2012-09-17。

作者简介:林腊梅,女,讲师,博士,从事非常规油气资源勘探与评价工作。联系电话:15954813610, E-mail:llms@sina.com。

基金项目:国土资源部全国油气资源战略选区调查与评价专项“页岩气调查和勘探开发实验分析测试技术研究”(2009GYXQ15)。

征。有学者^[5]指出,出现吸附气含量最大值、Langmuir等温吸附模型的理论计算值与实际得到的实验数据不吻合等现象在煤岩储层等温吸附实验中也存在,Moffat等^[5]曾在煤层气等温吸附实验最高压力达到100 MPa时发现上述现象。在高压情况下Langmuir等温吸附模型不能拟合实验数据,例如甲烷在煤岩储层表面的吸附能力普遍具有随压力增加而先增大后减小的倒“U”型变化趋势,并不遵循Langmuir规律^[6-7]。但受实验仪器承受压力的限制,煤岩储层吸附甲烷的常规等温吸附实验的实测数据通常不会出现吸附气含量最大值的现象。

2 等温吸附测试异常原因分析

泥页岩储层的粘土矿物含量远高于煤岩储层,而其吸附气含量却明显小于煤岩储层,分析认为泥页岩储层更易出现等温吸附曲线异常现象是Langmuir等温吸附模型的适用范围有限、实验仪器精度不够和预处理流程不适当等原因引起的。

2.1 Langmuir等温吸附模型的适用条件

2.1.1 基于凝聚机理的Langmuir等温吸附模型

目前在页岩气和煤层气的生产研究中主要采用Langmuir方程进行储层吸附特征研究^[8]。Langmuir等温吸附理论认为,吸附质分子在吸附剂表面的吸附为单分子层吸附,当达到平衡时,其吸附凝结的速率等于分子从已占领区域扩散的速率,其吸附过程是动态的^[9]。可分别由动力学和热力学方法推导得到Langmuir方程,对其进行变形后引入储层条件下天然气的吸附特征描述,使参数的应用意义更加明显,其表达式为

$$V = \frac{V_L p}{p_L + p} \quad (1)$$

式中: V 为吸附气含量, m^3/t ; V_L 为Langmuir体积, m^3/t ; p 为压力,MPa; p_L 为Langmuir压力,MPa。

V_L 反映泥页岩储层样品的最大吸附能力,与温度和压力没有直接关系,主要取决于泥页岩储层样品的性质和特点; p_L 为吸附气含量达到Langmuir体积的1/2时所对应的压力值,是影响等温吸附曲线形态的主要参数,反映出吸附介质解吸天然气的难易程度,其值越高,吸附态天然气的解吸相对越容易,也越有利于开发。

值得注意的是,Langmuir方程的理论依据之一是在吸附过程中,等温条件下天然气的吸附气含量随压力的增大而增大;当压力超过气体的饱和蒸汽

压力时,吸附态气体将凝聚为液体,在多孔性固体中发生毛细凝结现象,即气体吸附压力的上限为饱和蒸汽压力,当气体吸附压力达到饱和蒸汽压力时,固体物质的吸附能力趋于饱和,泥页岩储层的吸附气含量趋近于最大值,也就是说Langmuir方程是基于气体吸附后发生凝聚的吸附机理^[10]。

2.1.2 超临界状态下甲烷的非凝聚吸附

低于临界温度时,增大压力可实现气体的液化,处于亚临界状态;高于临界温度时,即使增大压力,气体也不会液化,处于超临界状态。与临界温度对应的压力即为临界压力,超过该压力时,温度降至临界温度以下,气体则全部变为液体。

处于亚临界状态的气体发生吸附时,当压力达到该气体的饱和蒸汽压力,气体即发生凝聚,直到全部液化为止^[11]。而处于超临界状态时,由于气体不凝聚,游离相气体的密度和吸附相气体的密度均随压力增加而增大,当二者的增加速率相等时,等温吸附曲线出现最大值;随后吸附气含量出现负增长,当游离相气体的密度大于吸附相气体的密度时,吸附气含量为负值^[10];其等温吸附曲线表现为初始部分吸附气含量随压力单调增加,达到最大值后,随着压力增大吸附气含量反而下降;此外,对于某些特定的吸附体系或实验条件,甚至出现吸附气含量为负值的情况^[12-13]。实际上,在超临界状态下等温吸附曲线不符合Langmuir等温吸附模型在化工学界早已被广泛认识^[14],而在油气资源勘探研究领域,实际地层温压条件下天然气在泥页岩储层中的吸附现象符合超临界状态下气体的非凝聚吸附机理,因此,应用基于凝聚机理的Langmuir等温吸附模型描述天然气吸附特征时存在明显不足。

甲烷的临界温度为 $-82.6\text{ }^\circ\text{C}$,临界压力为4.5 MPa^[13]。其在常温及地层温压条件下即为超临界气体,即使压力再高也不可液化。因此,甲烷在泥页岩储层中的吸附不遵循毛细管凝聚机理,其吸、脱附平衡是典型的不可冷凝气体吸附平衡,形成超临界非凝聚吸附^[15],而应用Langmuir方程描述其吸附过程必将出现较大差异,且这种差异在高压段更为明显。

2.2 等温吸附实验仪器和流程

泥页岩储层等温吸附实验中经常出现实验数据离散无规律的现象。方俊华等^[16]认为,其主要原因煤岩储层与泥页岩储层在粘土矿物含量、含水量和有机组分存在方式等方面均存在较大差异,可以通过改进实验流程或附加1个校正系数来解决。

目前等温吸附实验仪器的测试精度能较好地满足煤岩储层吸附气的测试要求,但泥页岩储层与煤岩储层相比存在较大差异(表1),泥页岩储层的比表面积比煤岩储层小得多,多小于 $10\text{ m}^2/\text{g}$,孔隙度一般为 $1\% \sim 5\%$,相应的吸附气含量也小,通常超出实

验仪器的测试范围,而实验仪器的灵敏度无法满足其测试要求。此外,实验操作过程中的疏忽也有可能形成异常,例如若样品阀未按规范要求打开,则实验数据出现负值的几率为 100% ;若泥页岩储层样品预处理不充分,例如脱水未净等,也会在低压

表1 泥页岩储层与煤岩储层对比

储层岩性	岩石成分	有机碳含量,%	天然气主要赋存状态	吸附气含量,%	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	裂隙	孔隙结构	孔隙类型	孔隙度,%	渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$
泥页岩	粘土矿物、有机质、矿物碎屑	0.3~30	吸附、游离	20~85	0.6~52	不发育或发育程度不等	基质孔隙单孔隙结构或基质孔隙与裂隙双孔隙结构	中孔、微孔为主	<10	0.001~2
煤岩	有机质	30~85	吸附、溶解、游离	70~95	100~400	独特的割理系统	基质孔隙和裂隙双孔隙结构	多为微孔	<10	<1

段造成实验数据出现较大偏差。

3 改进建议

为消除或减少泥页岩储层等温吸附实验中存在的异常,目前主要从2个方面进行改进,此外,建议尽快针对泥页岩储层特点开发相应的等温吸附实验仪器及方法。

3.1 Langmuir等温吸附模型

在泥页岩储层等温吸附实验中,若仍采用Langmuir等温吸附模型表征异常的等温吸附曲线,则计算所得的Langmuir体积和Langmuir压力参数值严重失真,影响对泥页岩储层吸附能力和吸附气含量的正确判断。为解决该问题,可通过改进Langmuir等温吸附模型或对实验所得吸附气含量数据进行校正,以获取相对准确的特征参数。

前人为描述超临界状态气体等温吸附曲线做了较多的研究工作,提出了Langmuir-Fraundlich(L-F)超临界高压吸附等温线模型^[17]、D-A方程^[18]、新等温线方程^[19]及超临界吸附等温线最终形式模型^[10]等,主要应用于天然气存储、代油燃料等的研究;也有学者^[13]提出对吸附实验得到的Langmuir参数进行体积校正后加以应用,崔永君等^[13]对煤层吸附甲烷的Langmuir参数进行校正前、后差别明显,校正前 V_L 为 $31.84\text{ m}^3/\text{t}$, p_L 为 1.90 MPa ,校正后 V_L 大于 $49\text{ m}^3/\text{t}$, p_L 大于 4.45 MPa 。

3.2 实验操作流程

针对泥页岩储层的特性,为降低由于实验仪器测试精度和操作不当引起的异常,对实验操作流程进行改进,主要包括:①加大测试泥页岩储层样品的质量,以提高吸附气含量;②直接对泥页岩储层新鲜样品粉末进行实验,防止水与粘土矿物之间发

生复杂反应而影响吸附气含量的测定,或者在对样品进行水洗后充分脱水、烘干;③规范实验操作流程,减少人为引起的误差。

4 结束语

将煤层气等温吸附特征研究中的模型、实验仪器和操作流程简单应用于页岩气等温吸附特征研究中时,普遍存在实验数据变化规律与Langmuir等温吸附模型不符的现象,这种异常还未引起足够的重视。分析认为,该类异常主要由2个原因造成:①由于Langmuir等温吸附模型是基于凝聚机理的,而地层温压条件下甲烷处于超临界非凝聚状态,因此造成实际实验数据与理论模型偏离;②由于泥页岩储层与煤岩储层在成分、结构上存在较大差异,测试仪器精度不够,或预处理不充分。因此,页岩气的等温吸附特征需要针对其自身特点进一步研究适用的模型,开发测试精度更高的等温吸附实验仪器,针对泥页岩储层特点规范操作流程,为科学地表征泥页岩储层吸附机理和变化规律奠定扎实基础。

参考文献:

- [1] Curtis J B. Fractured shale-gas system[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1 921-1 938.
- [2] 孙海成, 汤达祯, 蒋廷学, 等. 页岩气储层压裂改造技术[J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(4): 90-93, 97.
- [3] 王增林, 王敬, 刘慧卿, 等. 非均质油藏开发规律研究[J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(5): 63-66.
- [4] 李爱芬, 凡田友, 赵琳. 裂缝性油藏低渗透岩心自发渗吸实验研究[J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(5): 67-69, 77.
- [5] Moffat D H, Weale K E. Sorption by coal of methane at high pressure[J]. Fuel, 1955, 34(1): 449-462.

(下转第41页)