



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020 年热点论文

《煤炭学报》2021 年第 1 期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

考虑多因素的页岩气吸附模型

——以川东南五峰组—龙马溪组页岩为例

李爱芬, 韩文成, 孙 海, ASADULLAH Memon

(中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 甲烷在页岩中的吸附同时受页岩本体物理性质和外部储存条件的综合影响, 为了建立考虑多种因素影响的页岩气吸附模型, 以川东南五峰组—龙马溪组页岩为例, 开展了不同总有机碳含量(TOC 含量)的页岩在多个不同温度、不同含水率下对甲烷的吸附实验, 采用 Langmuir 吸附模型对吸附数据进行了拟合, 分析了饱和吸附量及 Langmuir 压力分别与温度、TOC 含量及含水率的定量关系, 最终建立了考虑温度、压力、TOC 含量及含水率综合影响的多因素页岩气吸附模型, 并通过与实测吸附数据对比验证了该模型的准确性。结果表明: Langmuir 模型能很好的拟合五峰组—龙马溪组页岩在不同特定条件下的吸附数据, 拟合精度较高, 决定系数 R^2 介于 0.972 8 ~ 0.998 2。饱和吸附量与 TOC 含量呈正线性相关, 与温度及含水率呈线性负相关。Langmuir 压力与 TOC 含量呈线性负相关, 与温度及含水率呈线性正相关。30 °C 下 TOC 含量为 4.17% 的页岩干样吸附量比 TOC 含量为 2.95% 的页岩干样吸附量高约 39%。当温度由 30 °C 增至 80 °C 时, TOC 含量为 4.17% 的页岩干样其饱和吸附量降低约 30.6%。对于 TOC 含量为 3.66% 的含水页岩, 当含水率由 0 增至 4.2% 时, 30 °C 和 60 °C 下页岩气的饱和吸附量分别降低了 23.1% 和 11.4%。基于 Langmuir 模型建立的考虑多因素的吸附模型能准确的计算不同 TOC 含量、不同温度及不同含水情况下的页岩气吸附量。经与 2 组实测吸附数据对比验证, 整个实验压力范围内的相对误差均小于 6%, 平均误差分别为 3.67% 和 2.48%。经采用其他文献中不同物性的页岩吸附数据验证, 表明多因素吸附模型对不同页岩有很好的适用性。

关键词: 页岩气; 等温吸附; 吸附模型; 饱和吸附量; Langmuir 压力

中图分类号: P618.13

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2021)03-1003-11

An adsorption model with multiple factors for shale gas: Taking the Wufeng Formation-Longmaxi Formation shale in southeast Sichuan as an example

LI Aifen, HAN Wencheng, SUN Hai, ASADULLAH Memon

(School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: The adsorption of methane on shale is simultaneously affected by the physical properties of shale and external storage conditions. To establish a shale gas adsorption model that takes into account the influence of multiple factors, the Wufeng Formation-Longmaxi Formation shale in southeastern Sichuan is used to carry out the experiments on the adsorp-

收稿日期: 2020-08-14 修回日期: 2020-11-04 责任编辑: 韩晋平 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2020.1357

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51490645, 51774308); 国家科技重大专项资助项目(2016ZX05014-003-002)

作者简介: 李爱芬(1962—), 女, 山东潍坊人, 教授, 博士生导师。E-mail: aifenli123@163.com

通讯作者: 韩文成(1990—), 男, 宁夏固原人, 博士研究生。E-mail: hwencheng57@126.com

引用格式: 李爱芬, 韩文成, 孙海, 等. 考虑多因素的页岩气吸附模型——以川东南五峰组—龙马溪组页岩为例[J]. 煤炭学报, 2021, 46(3): 1003-1013.

LI Aifen, HAN Wencheng, SUN Hai, et al. An adsorption model with multiple factors for shale gas: Taking the Wufeng Formation-Longmaxi Formation shale in southeast Sichuan as an example[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(3): 1003-1013.



移动阅读

tion of methane on shale with different total organic contents (TOC) at different temperatures and different water contents. The Langmuir model is used to fit the adsorption data and the quantitative relationship between saturated adsorption capacity, Langmuir pressure and temperature, TOC, water content are analyzed, and finally, the multi-factors adsorption model which considering the comprehensive effects of temperature, TOC, and water content is established, also the accuracy of the model is verified by comparing with the measured adsorption data. The results show that the Langmuir model can fit the adsorption data of Wufeng Formation–Longmaxi Formation shale well with high fitting accuracy, the coefficient R^2 is between 0.972 8 and 0.998 2. The saturated adsorption capacity has a positive linear correlation with TOC and a negative linear correlation with temperature and water content. In contrast, Langmuir pressure has a negative linear correlation with TOC and a positive linear correlation with temperature and water content. The adsorption capacity of dry shale with TOC of 4.17% is about 39% higher than that of dry shale with TOC of 2.95% at 30 °C. The adsorption capacity of dry shale with a TOC of 4.17% decreases by 30.6% when the temperature increases from 30 °C to 80 °C. For the shale with TOC of 3.66%, when the water content increases from 0 to 4.2%, the saturated adsorption capacity of the wet sample decreases by 23.1 and 11.6% at 30 °C and 60 °C, respectively. The established adsorption model which based on the Langmuir model and considering the effects of multiple factors can calculate the adsorption capacity of shale with different TOC at different temperatures and different water contents accurately. From comparing with 2 sets of experimental data, the relative error in the entire experimental pressure range is less than 6%, and the average errors are 2.48% and 3.67%, respectively. The proposed model has been verified to have good applicability to different shales by using adsorption data of different shales in other literature.

Key words: shale gas; isothermal adsorption; adsorption model; saturated adsorption capacity; Langmuir pressure

随着全球对油气资源需求的日益增长,非常规油气资源成为了能源领域研究的热点。北美和中国是目前世界上页岩气探明储量最大的地区^[1],我国的页岩气探明地质储量为 $7.643 \times 10^{11} \text{ m}^3$ ^[2]。吸附作为页岩气最为重要的存储方式之一,其吸附气可占总气量的 20% ~ 85%^[3-5]。因此,正确认识复杂条件下页岩气的吸附规律,建立合理的吸附模型对页岩气的储量评价和勘探开采具有非常重要的意义。

页岩气的吸附同时受页岩自身物理化学性质和外界条件的共同影响。郭秋田^[6]认为有机质含量是控制页岩储层含气性的关键因素,其含量越高,页岩吸附能力越强,而温度升高对页岩气解吸起到活化作用,从而导致吸附量降低。郭为等^[7]采用龙马溪组页岩开展了不同温度下的吸附实验,结果表明温度升高导致页岩吸附量降低,并提出了可用等量吸附热曲线预测不同温度下页岩的吸附曲线。XIONG 等^[8]通过分子模拟研究发现随着温度升高甲烷的等量吸附热减小,分子热运动加剧,吸附量降低。ZHAO 等^[9]研究发现当温度由 298 K 升高至 348 K 时,20 MPa 下甲烷在 II 型干酪根上的吸附量下降了 21.94%。ZHOU 等^[10]的研究发现甲烷在干酪根上的吸附随温度的升高而线性减小,线性相关系数高于 0.996。

ROSS 等^[11]通过吸附实验发现总有机碳含量 (TOC 含量) 与吸附量呈正相关关系,认为这是由于 TOC 含量高的页岩 0.3 ~ 2.0 nm 的微孔体积更

大。刘雄辉^[12]认为 TOC 含量与页岩中微纳米孔隙的发育有关,TOC 含量越高页岩气的吸附量越高。THOMAS 等^[13]通过采用 Posidonia 页岩进行吸附实验发现甲烷吸附量与 TOC 含量呈弱相关,相关系数仅为 0.48。WENIGER 等^[14]通过巴西页岩吸附实验发现甲烷吸附量与 TOC 含量呈正相关。

页岩的沉积及甲烷气的产生均发生在含水环境中^[15],加之水力压裂在页岩气开采过程中的广泛应用^[16],水对页岩气吸附的影响不可忽视。ALEXEJ 等^[17]发现当相对湿度达到 97% 时水分使得 Bossier 页岩和 Haynesville 页岩饱和和吸附量分别下降 78% 和 68%,且相对湿度小于 50% ~ 75% 时,吸附量与湿度为线性关系。XIONG 等^[8]研究发现水分子以聚集的形式吸附在绿泥石表面,使得甲烷吸附量降低。HUANG 等^[18]的研究表明干酪根中有效孔隙随水分的增加而减小,从而使得甲烷的吸附量随含水率的增加而线性减小。林怡菲等^[19]在龙马溪组露头页岩的吸附实验中发现甲烷吸附量随含水的增加而线性减小。

前人的研究发现 Langmuir 模型可以描述大多数页岩的吸附特征。GASPARIK 等^[20]应用 Langmuir 吸附模型对来自荷兰的页岩吸附数据进行拟合分析,拟合误差很小。WENIGER^[14]采用 Langmuir 吸附模型对甲烷在页岩上的吸附进行了拟合,并分析了矿物组成对饱和吸附量的影响。现有页岩气吸附模型的研究多为经典模型的修正和整合,如适用于混合气体吸

附的 Extended-Langmuir 模型、考虑黏土和干酪根吸附差异的双 Langmuir 模型和 DA-Langmuir 模型等^[21-22],而考虑多因素影响的吸附模型研究较少。梁彬等基于 Langmuir 模型建立了考虑温度影响的页岩气吸附模型^[23]。LU 等^[24]基于 Langmuir 模型建立了考虑温度变化的 Bi-Langmuir 模型,该模型与页岩气吸附实验吻合较好。

综上所述,页岩的吸附性能受 TOC 含量、温度、压力及含水等多种因素的综合影响,为了能够准确预测不同条件下页岩气的吸附量,建立吸附模型的过程中应考虑多种因素的共同影响。目前考虑多因素影响的页岩气吸附模型研究较少,现有的多因素吸附模型多以温度影响为主。为了建立考虑温度、压力、TOC 含量及含水率在内的多因素吸附模型,笔者以川东南地区五峰组—龙马溪组页岩为例,采用不同 TOC 含量的页岩样品在多个温度、多个含水率条件下进行了页岩气吸附实验,并采用超临界条件下的 Langmuir 吸附模型对吸附数据进行拟合,分析拟合参数与各影响因素之间的关系,最终建立了考虑温度、压力、TOC 含量及含水率在内的多因素页岩气吸附模型,并通过与实测数据对比对模型的准确性进行了验证,以期与实际储层条件下页岩气吸附模型的建立及吸附气量的评价提供一定的指导。

1 等温吸附实验

1.1 实验设备

实验所用设备为中国石油大学(华东)油气渗流中心非常规储层岩石物性评价实验室中的高精度等温吸附仪 YRD-HPHTsor,该设备基于容量法,最高耐压 28 MPa,精度 0.001 MPa,最高耐温 90 ℃,精度 0.01 ℃。设备主要由气源、增压泵、高压缓冲容器、参考室、样品室、恒温油浴锅、真空系统及数据采集系统组成,设备流程如图 1 所示。

1.2 实验样品及条件

实验样品为来自于川东南地区的五峰组—龙马

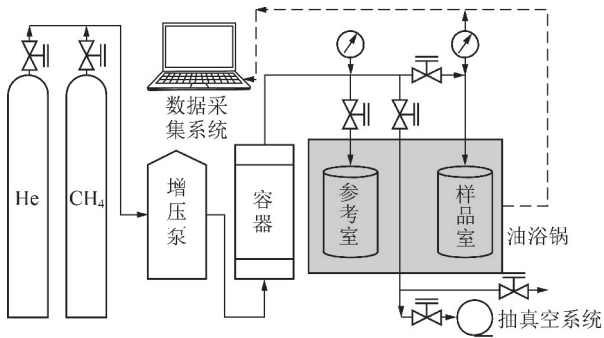


图 1 实验设备流程

Fig. 1 Flow chart of experimental equipment

溪组页岩,其基础物性见表 1,由物性测量结果可知所用样品均含有较高含量的石英和黏土矿物,平均石英含量为 52.6%。样品 1 和样品 4 的 TOC 含量相对较低,同时具有相对较高的黏土矿物含量,约为 25%。而样品 2、样品 3 和样品 5 具有相对较高的 TOC 含量,其黏土矿物含量相对较低,均为 16%。按照行业标准 GB/T 474 和 GB/T 35210.1—2017 的要求将上述页岩制备成 40~80 目的粉末样品,并根据实验需要制作不同含水率的湿样备用。实验所用气体为纯度高于 99.99% 的高纯氦气和高纯甲烷,其中氦气用于参考室体积、样品室自由空间体积的标定,甲烷用于页岩吸附性能的测定。

实验温度通过油浴进行调控,分别在 30,45,50,60 和 80 ℃ 条件下开展等温吸附实验,实验压力为 0~22 MPa,压力平衡时间不低于 12 h。

1.3 实验方法

(1) 样品安排。本研究所开展的吸附实验及对应实验条件见表 2,即使用表 1 所示的 1 号、2 号和 3 号样品在不同温度及不同含水条件下开展吸附实验,分析吸附实验数据从而建立多因素吸附模型(表 2 中对应的实验编号为 1~20),采用 4 号和 5 号样品在特定条件下开展吸附实验,并将其吸附数据与多因素吸附模型计算数据进行对比分析,从而验证该吸附模型的准确性(表 2 中对应的实验编号为 21 和 22)。

表 1 页岩样品基础物性
Table 1 Basic physical properties of shale samples

样品 编号	TOC 含量	R_0	矿物组成质量分数								%
			石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	菱铁矿	黄铁矿	黏土矿物	
1	2.95	2.36	53	3	10	—	2	1	8	23	
2	3.66	2.39	56	4	12	4	4	—	4	16	
3	4.17	2.47	53	5	12	5	5	1	3	16	
4	2.31	2.33	50	4	11	—	3	1	3	28	
5	4.22	2.45	51	5	12	5	5	1	5	16	

表 2 实验及其对应实验条件

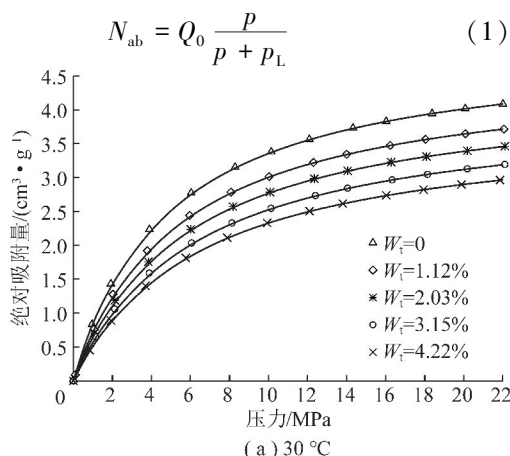
Table 2 Experiments and corresponding experimental conditions

实验编号	TOC 含量/%	温度/℃	含水率/%	备注
1~4	2.95	30,45,60,80	0	吸附数据用于建立多因素吸附模型
5~8	3.66	30,45,60,80	0	
9~12	4.17	30,45,60,80	0	
13~16	3.66	30	1.12,2.03,3.15,4.22	
17~20	3.66	60	1.06,2.23,3.07,4.16	
21	2.31	50	3.06	吸附数据用于模型验证
22	4.22	45	5.03	

(2)等温吸附实验。利用 YRD-HPHTsor 等温吸附仪,依据行业标准 GB/T35210.1—2017 开展页岩的等温吸附实验。最高实验压力为 22 MPa,实验压力测试点不少于 9 个,计算甲烷吸附量的过程中气体的压缩因子根据 Setzmann-Wagner 状态方程^[25]计算求得。

1.4 Langmuir 吸附模型

经典的 Langmuir 吸附模型被广泛用于描述页岩气的吸附特征。Langmuir 模型如式(1)所示^[26]。Langmuir 模型描述的吸附为绝对吸附,而页岩气吸附实验温度高于甲烷的临界温度,中高压阶段实验压力高于甲烷临界压力,在超临界条件下吸附实验所测量的吸附量为 Gibbs 吸附量^[27],也称过剩吸附量,需将实验所测的过剩吸附量全部转换为绝对吸附量,才可使用式(1)进行拟合分析,绝对吸附量与过剩吸附量的关系如式(2)所示^[28]。由此,后文中所提及的实测吸附量均为转换后的绝对吸附量。



$$N_{ab} = N_{ex} \left/ \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \right. \quad (2)$$

式中, N_{ab} 为绝对吸附量, cm^3/g ; Q_0 为饱和吸附量,即特定温度下单位质量页岩样品中甲烷的最大吸附量, cm^3/g ; p 为压力, MPa; p_L 为吸附量等于 1/2 饱和吸附量时对应的气体压力, MPa; N_{ex} 为过剩吸附量, cm^3/g ; ρ_g 为自由相甲烷密度, kg/m^3 ; ρ_a 为吸附相甲烷的密度,多数研究中此参数的取值为液态甲烷密度^[29], 本研究中亦对其取值为液态甲烷密度,即 $421 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。

2 实验结果及分析

2.1 Langmuir 模型拟合结果

采用式(1)所示的 Langmuir 模型分别对不同页岩样品在不同温度及不同含水率下的吸附结果进行拟合,通过决定系数 R^2 和均方根误差 E_{RMS} 来评价拟合质量, R^2 越高, E_{RMS} 越低,则表明模型的拟合精度越高。拟合曲线如图 2,3 所示,拟合参数见表 3。

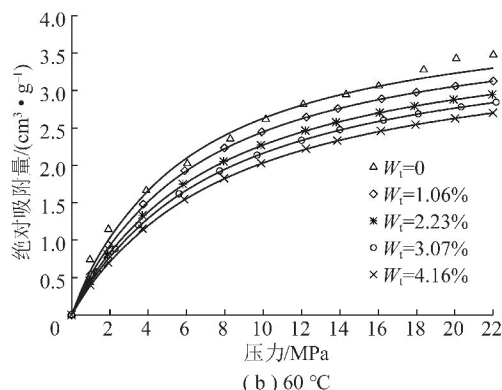
图 2 TOC 含量为 3.66% 的页岩样品在不同含水率 W_i 及不同温度下的吸附曲线

Fig. 2 Adsorption curves of shale sample with TOC content of 3.66% at different temperatures and different water contents

图 2 为 TOC 含量为 3.66% 的样品在不同含水率、不同温度下的吸附拟合曲线,图中实线为拟合曲线,符号标记为测量结果,图 3 为不同 TOC 含量的页岩干样在不同温度下的吸附拟合曲线。由实测结果与吸附拟

合曲线的对比可知,Langmuir 模型拟合结果与实测吸附结果有很好的—致性。由表 3 可知,决定系数 R^2 在 0.972 8~0.998 2,20 组拟合中 14 组拟合的 R^2 高于 0.99,3 组拟合 R^2 在 0.98~0.99,3 组拟合 R^2 在

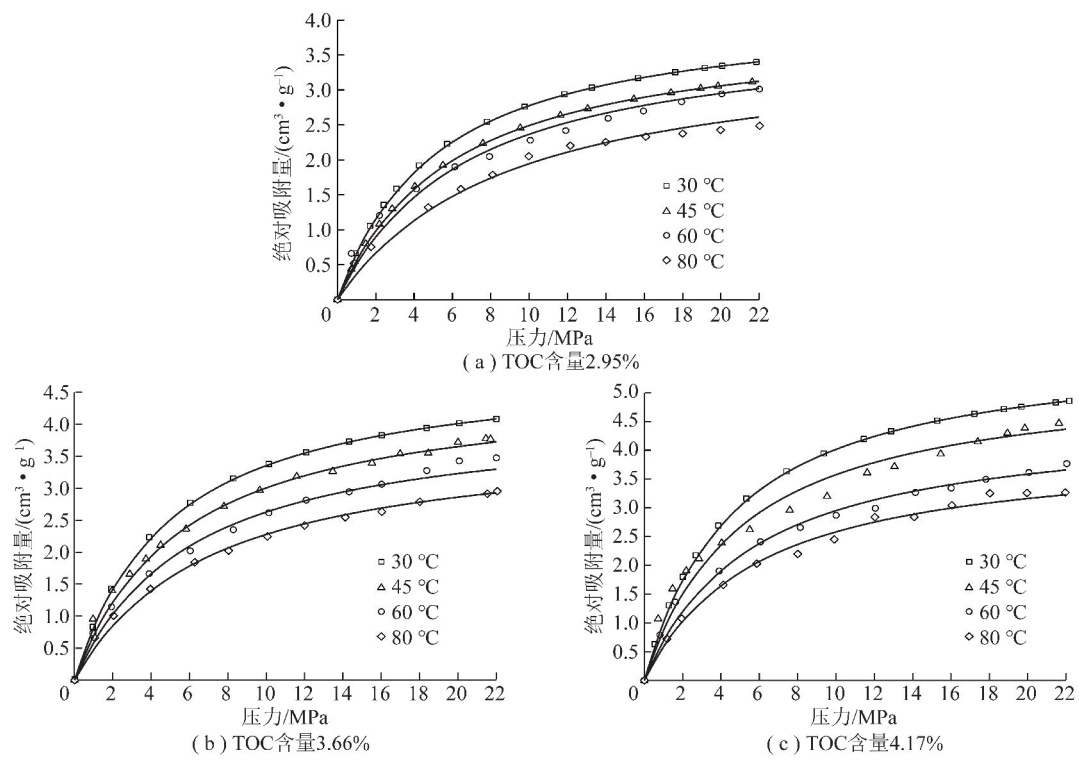


图3 不同 TOC 含量的页岩干样在不同温度下的吸附曲线

Fig. 3 Adsorption curves of the dry shale samples with different TOC content at different temperatures

表3 Langmuir 模型的拟合结果
Table 3 Fitting results of Langmuir model

实验编号	TOC 含量/%	温度 $T/^{\circ}\text{C}$	含水率 $W_{\text{f}}/\%$	饱和吸附量(STP) $Q_0/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	p_{L}/MPa	R^2	E_{RMS}
1	2.95	30	0	4.182	5.031	0.991 8	0.089 1
2		45	0	3.949	5.808	0.998 2	0.026 9
3		60	0	3.905	6.463	0.989 4	0.135 8
4		80	0	3.641	8.667	0.978 4	0.107 2
5	3.66	30	0	4.971	4.775	0.991 9	0.090 6
6		45	0	4.636	5.375	0.995 2	0.078 7
7		60	0	4.177	5.849	0.976 0	0.099 6
8		80	0	3.831	6.761	0.990 2	0.099 0
9	4.17	30	0	5.851	4.538	0.993 2	0.054 7
10		45	0	5.331	4.876	0.972 8	0.128 7
11		60	0	4.549	5.378	0.986 0	0.133 0
12		80	0	4.060	5.689	0.988 6	0.115 7
13	3.66	30	1.12	4.609	5.298	0.991 8	0.091 4
14		30	2.03	4.347	5.662	0.993 9	0.089 4
15		30	3.15	4.066	6.057	0.994 0	0.085 9
16		30	4.22	3.825	6.379	0.993 8	0.088 7
17	3.66	60	1.06	4.044	6.467	0.991 5	0.094 8
18		60	2.23	3.908	7.146	0.992 0	0.067 5
19		60	3.07	3.817	7.600	0.991 8	0.081 4
20		60	4.16	3.701	8.153	0.996 0	0.060 9

0.97 ~ 0.98, 均方根误差 E_{RMS} 均在 0.026 9 ~ 0.135 8, 拟合精度较高。由此可知, Langmuir 模型能够准确地描述不同 TOC 含量的五峰组—龙马溪组页岩在不同温度、不同含水率条件下的吸附特征。为了定量研究 TOC 含量、温度及含水率对页岩样品吸附能力的影响, 以下基于 Langmuir 模型拟合结果, 对饱和吸附量及 Langmuir 压力与上述各影响因素之间的关系进行分析和讨论。

2.2 温度对吸附的影响

不同 TOC 含量的页岩干样其饱和吸附量及 Langmuir 压力与温度的关系如图 4 所示。由图 4 可知, 温度对不同 TOC 含量页岩的吸附能力均起负面影响, 且其饱和吸附量均随着温度的升高而呈线性降低, 线性相关性较好, R^2 在 0.955 8 ~ 0.988 0。而 Langmuir 压力随温度的升高而线性升高, 线性相关性较好, R^2 在 0.979 0 ~ 0.995 2。何晓东在关于煤岩吸附的研究中也提出工程应用中, 在一定温度区间内吸附常数 b (Langmuir 压力的倒数) 值与温度的关系可以采用线性函数简化描述^[30]。对于 TOC 含量为 4.17% 的页岩样品, 当温度由 30 °C 升高至 80 °C 时, 其饱和吸附量由 5.851 cm^3/g 降至 4.060 cm^3/g , 降幅约为 30.6%, Langmuir 压力由 4.538 MPa 升高至 5.689 MPa, 增幅为 25.4%。由此可知温度对页岩

的吸附有较大的影响。这是由于页岩的吸附为物理吸附^[31], 该过程为放热过程。当温度升高时, 甲烷分子的热运动加剧, 使得吸附于页岩表面的甲烷分子更容易挣脱束缚而解吸, 在较高的温度下保持吸附量不变则需要更高的吸附压力。高温不利于吸附气的储存, 却利于吸附气的解吸, 也有学者对此开展了物理法加热促进页岩气生产的模拟研究^[32]。

2.3 TOC 含量对吸附的影响

TOC 含量对页岩气饱和吸附量和 Langmuir 压力的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 不同温度下页岩的饱和吸附量均随着 TOC 含量的增大而线性增大, R^2 在 0.966 6 ~ 0.990 5, Langmuir 压力随 TOC 含量的增大而线性减小, R^2 在 0.981 8 ~ 0.995 7, CHALMERS 基于加拿大页岩的吸附研究也提出过这一结论^[33]。在 30 °C 下 TOC 含量为 2.95% 和 4.17% 的页岩干样, 其饱和吸附量分别为 4.182 和 5.851 cm^3/g , 增幅约为 39%。Langmuir 压力分别为 5.031 和 4.538 MPa, 降幅为 9.8%。由此可知, TOC 含量对页岩的吸附性能有非常显著的影响, 这是由于页岩中甲烷的吸附位主要分布于有机质孔隙中, 高 TOC 含量的页岩具有更高的比表面积和孔隙空间, 可为甲烷分子提供更多的吸附位, 这为页岩气的吸附提供了基础^[34]。由此可见, 总有机碳含量是控制页岩中吸附气含量的主要地质因素^[35]。

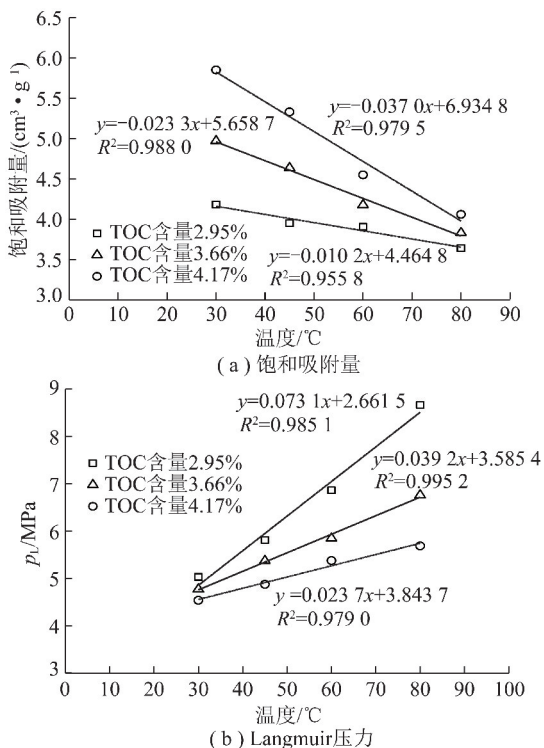


图 4 页岩干样饱和吸附量及 Langmuir 压力与温度的关系

Fig. 4 Relationship between saturated adsorption capacity, Langmuir pressure and temperature for dry shale

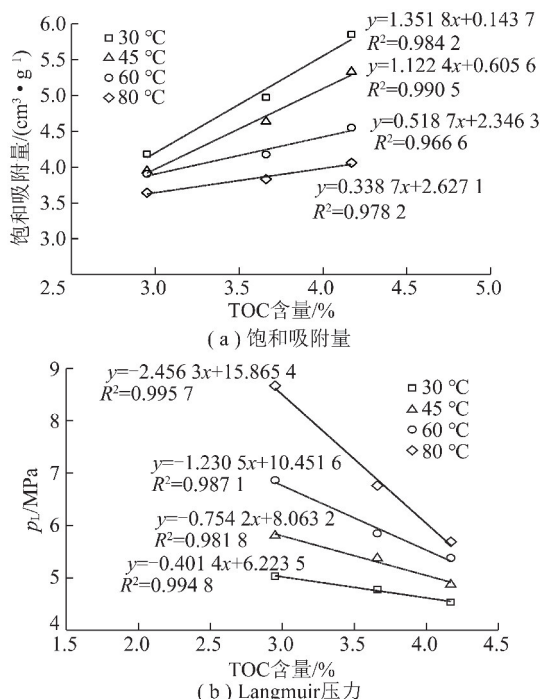


图 5 页岩干样饱和吸附量及 Langmuir 压力与 TOC 含量的关系

Fig. 5 Relationship between the saturated adsorption capacity, Langmuir pressure and TOC content for dry shale

2.4 水分对吸附的影响

页岩的沉积以及甲烷气的产生均是在含水环境下进行的,水分对页岩吸附性能的影响是不容忽视的。图6为含水页岩饱和吸附量和 Langmuir 压力与含水率之间的关系曲线。由图6可知,在30℃和60℃下饱和吸附量均随着含水率的升高而线性降低,Langmuir 压力随着含水率的升高而线性升高,有关学者在采用龙马溪组页岩露头进行含水页岩吸附的研究中也发现了类似的线性关系^[19]。对于 TOC 含量为3.66%的页岩样品,当含水率由0增至4.2%时,30℃下饱和吸附量由4.971 cm³/g降至3.825 cm³/g,降幅为23.1%,60℃下饱和吸附量由4.177 cm³/g降至3.701 cm³/g,降幅为11.4%。水分对页岩气的吸附起负面影响,这是由于页岩气主要吸附在干酪根和黏土矿物表面^[36],而水分对甲烷在干酪根和黏土矿物表面的吸附均有不同程度的影响。页岩中的干酪根含有一定的含氧官能团,页岩含水较低时,水分子优先与含氧官能团相结合,使得甲烷的吸附位大幅减少。当含水率较高时,水分子集成簇状,阻碍甲烷分子进入页岩孔隙,从而使得吸附量大幅降低^[18]。而黏土矿物表面多为水润湿,页岩含水时水分优先吸附在黏土矿物表面形成水膜,使得其表面的甲烷吸附位减少,当含水率较大时,自由水进入黏土矿物孔隙,在孔隙喉道处由于毛管压力作用,使得气体很难进入该类孔隙,从而进一步降低了甲烷的吸附量。

3 考虑多因素的页岩气吸附模型

由上述分析和讨论可知,Langmuir 模型可以很好的描述页岩在各种不同特定条件下的吸附特征,且该模型中的拟合参数即饱和吸附量 Q_0 和 Langmuir 压

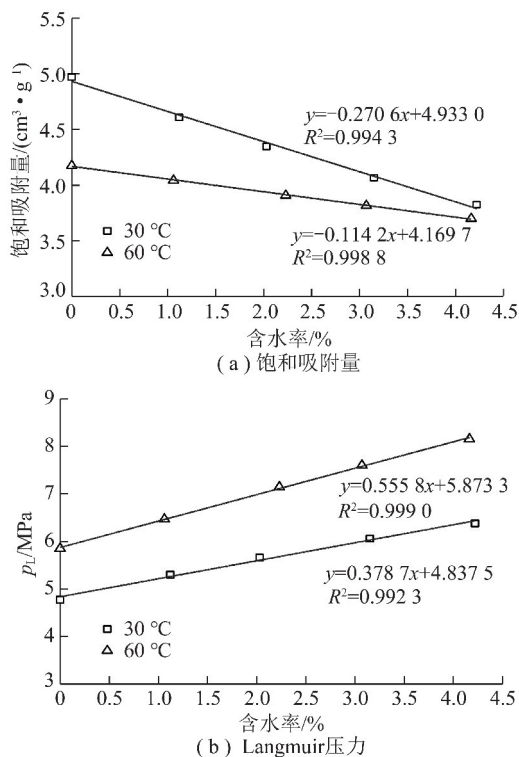


图6 页岩饱和吸附量及 Langmuir 压力与含水率的关系
Fig. 6 Relationship between the saturated adsorption capacity, Langmuir pressure and water content for shale

力 p_L 均与温度 T (°C)、TOC 含量 (%)、及含水率 W_t (%) 呈良好的线性关系,为了得到考虑温度、压力、含水率及 TOC 含量的多因素吸附预测模型,拟定 Q_0 和 p_L 的多因素计算公式分别为

$$Q_0 = a_1 T + a_2 \text{TOC} + a_3 W_t + a_4 \quad (3)$$

$$p_L = b_1 T + b_2 \text{TOC} + b_3 W_t + b_4 \quad (4)$$

用式(3)、(4)对本研究中30、45、60和80℃下不同 TOC 含量、不同含水率页岩的所有饱和吸附量数据和 Langmuir 压力数据进行全局拟合,采用 MATLAB 多元回归后的结果见表4。

表4 五峰组—龙马溪组页岩吸附的多因素计算公式拟合结果

Table 4 Fitting results of multi-factors equations for shale adsorption in Wufeng-Longmaxi Formation

饱和吸附量 Q_0					Langmuir 压力 p_L				
a_1	a_2	a_3	a_4	R^2	b_1	b_2	b_3	b_4	R^2
-0.019 6	0.829 6	-0.220 3	2.483 8	0.867	0.046	-1.121 4	0.483 4	7.336 6	0.909 4

由表4可知,上述多因素公式的计算精度分别为86.7%和90.94%。通过式(3)、(4)计算表2所示的不同实验条件下的饱和吸附量和 Langmuir 压力,并与表3所示的吸附实验拟合结果进行对比,对比结果如图7所示。

由图7可知,除个别数据点外, Q_0 和 p_L 的多因素公式计算结果与实验拟合值符合较好。由此,结合

式(1)、(3)、(4)可得到基于 Langmuir 模型的考虑多因素的页岩气吸附预测模型,如式(5)所示。为了验证式(5)所示的考虑多因素的吸附模型对川东南地区页岩吸附能力预测的准确性,采用 TOC 含量为2.31%且含水率为3.06%的页岩样品在50℃下、TOC 含量为4.22%且含水率为5.03%的页岩样品在45℃下开展吸附实验,用式(5)计算该条件下的等温

吸附数据,并与实验数据进行对比,对比结果如图 8 所示。由图 8 可知 2 个样品的实测吸附量与模型计算值吻合较好,在整个压力范围内相对误差均小于 6%,平均误差分别为 3.67% 和 2.48%。由此可知基

$$N_{ab} = \frac{(-0.019\ 6T + 0.829\ 6TOC - 0.220\ 3W_l + 2.483\ 8)p}{p + (0.046T - 1.121\ 4TOC + 0.483\ 4W_l + 7.336\ 6)} \quad (5)$$

式(5)所示的多因素吸附模型中的系数可能因不同页岩气藏的地质条件及储层性质的不同而不尽相同,本研究旨在为多因素页岩气吸附模型的建立提供一种思路。根据该思路,通过实验测量探究页岩气

于 Langmuir 模型的考虑多因素的吸附预测模型的计算结果是可靠的,可以准确预测川东南五峰组—龙马溪组页岩在不同温度、不同 TOC 含量页岩、不同含水率下的吸附量。

藏中页岩的吸附能力与各影响因素之间的关系,建立起适用于该储层的多因素吸附模型,既可在保证计算精度的前提下减少实验测量的工作量,也可对吸附气量的评价提供指导。

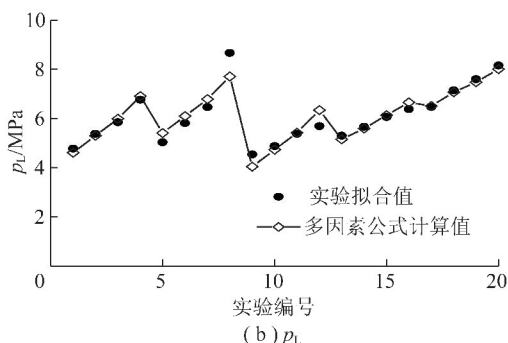
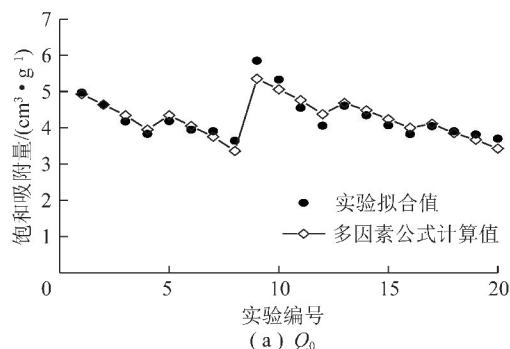


图 7 饱和吸附量及 Langmuir 压力的公式计算值与实验拟合值对比

Fig. 7 Comparison of multi-factors equation calculation results and experimental results

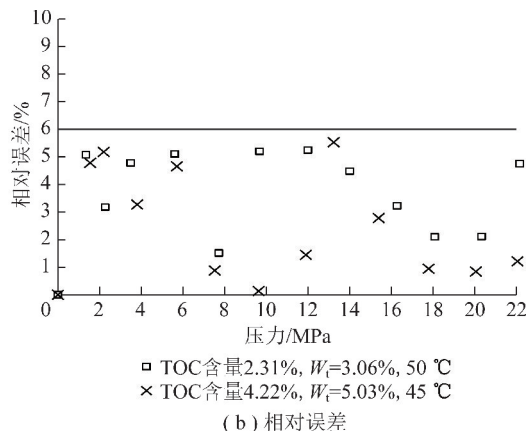
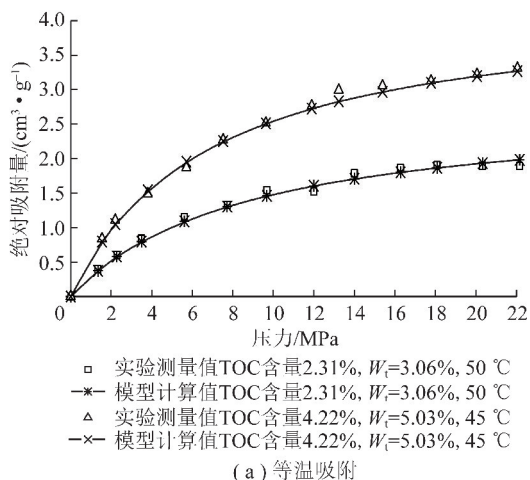


图 8 实测吸附量与多因素吸附模型计算值的对比

Fig. 8 Comparison of adsorption capacity from experiments and multi-factors adsorption model calculations

本研究所采用的页岩样品成熟度较高,黏土含量相对较低。为了验证所建立的吸附模型对低成熟度页岩、陆相页岩、高黏土含量页岩吸附的适用性,搜集整理国内外低 TOC 含量、低成熟度、高黏土含量的海相、陆相含水页岩吸附数据^[37-40],对考虑多因素的页岩气吸附模型的适用性进行验证分析。由文献提供的 Perth 页岩、Lurestan 页岩和柴达木盆地页岩的样品基础物性参数及对应的实验条件见表 5。采用本文建立的多因素页岩气

吸附模型对文献中提供的饱和吸附量和 Langmuir 压力数据进行拟合。拟合参数见表 6,模型计算结果与文献结果对比如图 9 所示。由表 6 可知,考虑多因素的页岩气吸附模型对来自 3 个不同地域的页岩吸附数据拟合精度较高,除 Lurestan 页岩的饱和吸附量拟合 R^2 为 0.870 6 外,其他拟合 R^2 在 0.905 4 ~ 0.994 7。由图 9 可知,吸附模型计算的饱和吸附量和 Langmuir 压力值与文献结果有较好的一致性。

表 5 页岩样品基础物性及对应的实验条件(来源于文献[37-40])

Table 5 Basic physical properties of shale samples and corresponding experimental conditions (from references[37-40])

样品 编号	基础物性			实验条件		实验条 件编号	页岩来源	数据来源
	TOC 含量/%	R_o /%	黏土含量/%	温度/℃	含水率/%			
AC2-1	3.03	1.10	56.0	25,45,60	0,2.2	1~18	Perth, Western Australia	ZOU J,文献[37-38]
AC2-3	1.82	1.08	40.7	25,45,60	0,2.1			
AC2-5	0.23		33.1	25,45,60	0,1.5			
S3	5.79	1.28	4.0	45	0,0.36,0.41,1.34	19~26	Lurestan, Iran	SHABANI, 文献[39]
S6	5.41	1.69	20.0	45	0,0.30,0.41,1.81			
C027	0.67	1.46	31.0	40	0,1.06,1.07,1.21	27~34	柴达木盆地	王蜜蕾,文献[40]
C034	0.66	1.44	49.0	40	0,1.28,1.57,1.94			

表 6 文献中页岩吸附数据的多因素计算公式拟合结果

Table 6 Fitting results of multi-factors equation for shale adsorption in literature

样品	饱和吸附量 Q_0					Langmuir 压力 p_L				
	a_1	a_2	a_3	a_4	R^2	b_1	b_2	b_3	b_4	R^2
Perth 页岩	-0.243 7	7.515 9	-1.322 6	34.472 8	0.940 9	3.151 7	-56.575 3	32.325 9	308.806 1	0.905 4
Lurestan 页岩	0.042 2	-0.031 3	-0.026	-1.598 8	0.870 6	0.329 5	-4.283 1	1.023 5	11.329 7	0.994 7
柴达木盆地页岩	0.051 7	-1.553 8	-0.036 3	-0.934 0	0.973 1	0.572 5	-60.256	-1.358 2	19.900 0	0.947 8

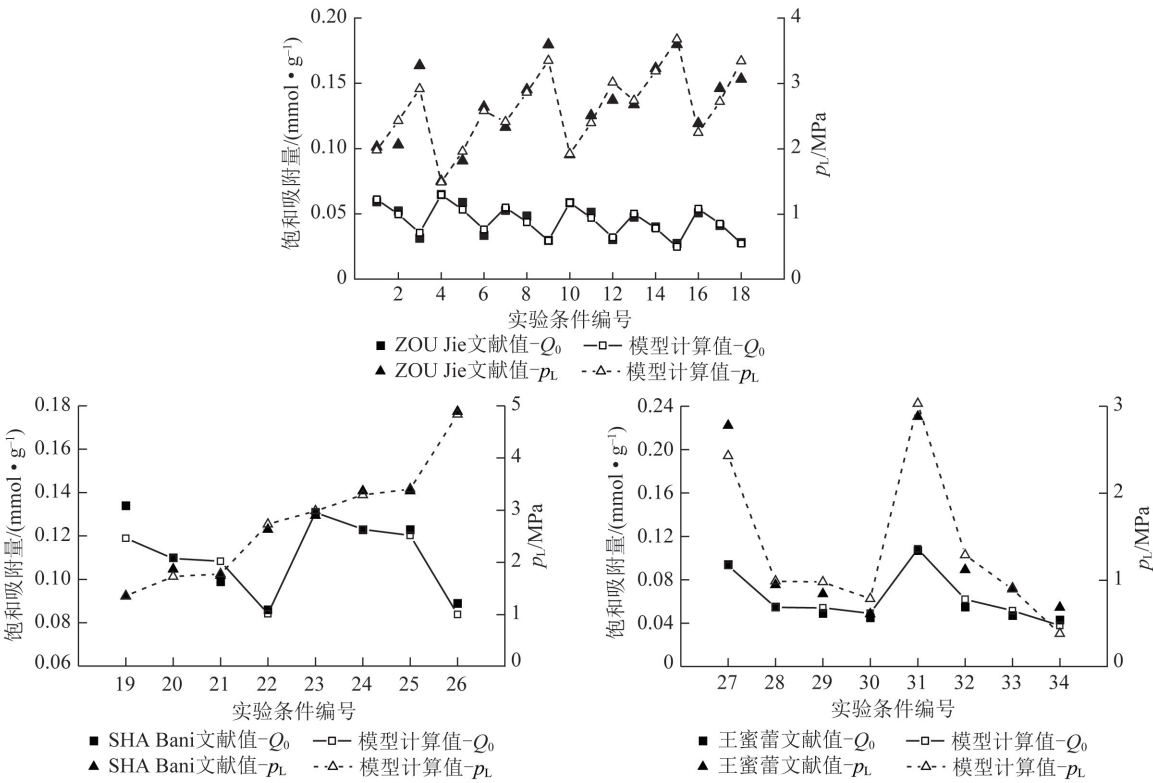


图 9 文献吸附数据与模型计算值的对比

Fig. 9 Comparison of adsorption capacity from references and adsorption model calculations

4 结 论

(1)在不同的特定条件下,经典的 Langmuir 模型均可以很好的拟合页岩气的吸附数据,但该模型并未

考虑 TOC 含量、含水率等对吸附的影响,无法直接计算不同条件下的吸附量。

(2)温度和含水率对页岩的吸附能力有负面影响,甲烷饱和吸附量随着温度和含水率的升高而线性

降低,Langmuir 压力随温度和含水率的升高而线性升高。

(3)TOC 含量越高的页岩吸附能力越强,其饱和吸附量随 TOC 含量的增大而线性增大,Langmuir 压力随 TOC 含量的增大而线性减小。

(4)基于 Langmuir 模型的页岩气多因素吸附模型对川东南五峰组—龙马溪组页岩及其他文献中不同页岩的吸附数据均有很高的拟合精度,可准确预测页岩在不同 TOC 含量、不同温度、不同压力及不同含水率条件下的吸附性能。

参考文献(References):

- [1] 陈天宇,赖冠明,程振宇,等.酸化作用下龙马溪组页岩孔隙结构演化实验研究[J].煤炭学报,2019,44(11):3480-3490.
CHEN Tianyu, LAI Guanming, CHENG Zhenyu, et al. Experimental study on pore evolution of Longmaxi shale under acidification[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(11): 3480-3490.
- [2] 舟丹.中国页岩气资源储量高产量低[J].中外能源,2019(3):33.
ZHOU Dan. China's shale gas resources have high reserves and low production[J]. Sino-Global Energy, 2019(3): 33.
- [3] 冯东,李相方,王香增,等.不同含水条件下黏土孔隙分布特征及甲烷吸附能力[J].煤炭学报,2017,42(9):2402-2413.
FENG Dong, LI Xiangfang, WANG Xiangzeng, et al. Pore size distribution characteristic and methane sorption capacity of clay minerals under different water saturation[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(9): 2402-2413.
- [4] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [5] 姚艳斌,刘大锰.基于核磁共振弛豫谱技术的页岩储层物性与流体特征研究[J].煤炭学报,2018,43(1):181-189.
YAO Yanbin, LIU Dameng. Petrophysical properties and fluids transportation in gas shale: A NMR relaxation spectrum analysis method[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 181-189.
- [6] 郭秋田.页岩气高温高压吸附模型研究[D].重庆:重庆科技学院,2017:35-36.
GUO Qiutian. The research of shale gas adsorption model under high temperature and high pressure-Take shale gas reservoir in WY block as an example[D]. Chongqing: Chongqing University of Science and Technology, 2017: 35-36.
- [7] 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.
- [8] XIONG J, LIU X J, LIANG L X, et al. Investigation of methane adsorption on chlorite by grand canonical Monte Carlo simulations[J]. Petroleum Science, 2017, 14(1): 37-49.
- [9] ZHAO T, LI X, NING Z, et al. Molecular simulation of methane adsorption on type II kerogen with the impact of water content[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2017, 161(2018): 302-310.
- [10] ZHOU J, MAO Q, LUO K H. Effects of moisture and salinity on methane adsorption in kerogen: A molecular simulation study[J]. Energy & Fuels, 2019, 33: 5368-5376.
- [11] ROSS D J K, BUSTIN R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51-75.
- [12] 刘雄辉.页岩岩石学特征及其对吸附气量的影响——以四川盆地焦石坝地区为例[D].成都:西南石油大学,2015:67-68.
LIU Xionghui. The petrological characteristics of shale and its influence on the amount of adsorbed gas-Taking Jiaoshiba area in Sichuan Basin as an example[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2015: 67-68.
- [13] THOMAS F R, ELIZA J M, ANDREW C A, et al. High-pressure methane adsorption and characterization of pores in Posidonia shales and isolated kerogens[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 2886-2901.
- [14] WENIGER P, KALKREUTH W, BUSCH A, et al. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 84(3-4): 190-205.
- [15] JARVIE D M. Shale resource systems for oil and gas: Part 1-shale-gas resource systems[A]. Breyer J A. Shale Reservoirs-Giant Resources for the 21st Century[C]. AAPG Memoir 97, 2012: 69-87.
- [16] 卢义玉,廖引,汤积仁,等.页岩超临界 CO₂ 压裂起裂压力与裂缝形态试验研究[J].煤炭学报,2018,43(1):175-180.
LU Yiyu, LIAO Yin, TANG Jiren, et al. Experimental study on fracture initiation pressure and morphology in shale using supercritical CO₂ fracturing[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 175-180.
- [17] ALEXEJ M, REINHARD F, RALF Litke. The role of pre-adsorbed water on methane sorption capacity of Bossier and Haynesville shales[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 147-148(1): 1-8.
- [18] HUANG L, NING Z, WANG Q, et al. Molecular simulation of adsorption behaviors of methane, carbon dioxide and their mixtures on kerogen: Effect of kerogen maturity and moisture content[J]. Fuel, 2018, 211: 159-172.
- [19] 林怡菲,关富佳,胡海燕.川东龙马溪组含水页岩吸附特征[J].西安石油大学学报(自然科学版),2019,34(4):21-25.
LIN Yifei, GUAN Fujia, HU Haiyan. Adsorption characteristics of water-bearing shale in Longmaxi Formation, eastern Sichuan[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2019, 34(4): 21-25.
- [20] GASPARIK M, GHANIZADEH, BERTIER P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands[J]. Energy & Fuels, 2012, 26: 4995-5004.
- [21] 江楠,姚逸风,徐驰,等.页岩气吸附模型的研究进展[J].化工技术与开发,2015,44(6):51-54.
JIANG Nan, YAO Yifeng, XU Chi, et al. Research progress of

- shale gas adsorption model [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2015, 44(6): 51-54.
- [22] 盛茂, 李根生, 陈立强, 等. 页岩气超临界吸附机理分析及等温吸附模型的建立[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(S1): 179-183.
- SHENG Mao, LI Gensheng, CHEN Liqiang, et al. Mechanism analysis of shale-gas supercritical adsorption and modeling of isorption adsorption [J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(S1): 179-183.
- [23] 梁彬, 姜汉桥, 李俊健, 等. 考虑多因素的页岩气吸附能力计算模型[J]. *特种油气藏*, 2015, 22(1): 121-123.
- LIANG Bin, JIANG Hanqiao, LI Junjian, et al. Calculation model of multi-factor shale gas adsorption capacity [J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2015, 22(1): 121-123.
- [24] LU Xiaochun, FAN Changli. Adsorption studies of natural gas storage in Devonian shales [J]. *SPE26632*, 1993, 10(2): 109-113.
- [25] SETZMANN U, WAGNER W. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to, 1000 MPa [J]. *Journal of Physical and Chemistry Reference Data*, 1991, 20(6): 1061-1155.
- [26] CHENG Yuanping, JIANG Haina, ZHANG Xiaolei, et al. Effects of coal rank on physicochemical properties of coal and on methane adsorption [J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2017, 4(2): 129-146.
- [27] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 页岩中超临界甲烷等温吸附模型研究[J]. *石油钻探技术*, 2015, 43(3): 96-102.
- XIONG Jian, LIU Xiangjun, LIANG Lixi. Isothermal adsorption model of supercritical methane in shale [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2015, 43(3): 96-102.
- [28] 杨兆彪, 秦勇, 高弟, 等. 超临界条件下煤层甲烷视吸附量、真实吸附量的差异及其地质意义[J]. *天然气工业*, 2011, 31(4): 13-16.
- YANG Zhaobiao, QIN Yong, GAO Di, et al. Differences between apparent and true adsorption quantity of coalbed methane under supercritical conditions and their geological significance [J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(4): 13-16.
- [29] ZHANG R, LIU S. Experimental and theoretical characterization of methane and CO₂ sorption hysteresis in coals based on Langmuir desorption [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 171: 49-60.
- [30] 何晓东. 温度对 Langmuir 吸附常数影响的实验研究[J]. *煤矿安全*, 2016, 47(7): 18-26.
- HE Xiaodong. Experimental research about effect of temperature on Langmuir constants [J]. *Safety in Coal Mines*, 2016, 47(7): 18-26.
- [31] 杨峰, 宁正福, 王庆, 等. 甲烷在页岩上吸附的热力学[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2014, 45(8): 2871-2877.
- YANG Feng, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Thermodynamic analysis of methane adsorption on gas shale [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2014, 45(8): 2871-2877.
- [32] 邢亚繁, 王玉斗, 王殿生. 电加热强化页岩气解吸的数值模拟[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 29(6): 74-78.
- XING Yafan, WANG Yudou, WANG Diansheng. Numerical simulation of enhancing desorption of shale gas by electrical heating [J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 2014, 29(6): 74-78.
- [33] CHALMERS G, BUSTIN R. The organic matter distribution and methane capacity of the lower cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 70: 223-239.
- [34] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. *煤炭学报*, 2012, 37(3): 438-444.
- CHEN Shangbin, ZHU Yanming, WANG Hongyan, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in Longmaxi shale gas reservoir in the southern Sichuan Basin [J]. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37(3): 438-444.
- [35] 焦伟伟, 方光建, 汪生秀, 等. 渝东南地区下古生界页岩含气性差异关键控制因素[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(6): 1786-1794.
- JIAO Weiwei, FANG Guangjian, WANG Shengxiu, et al. Key control factor for the gas-bearing properties difference of lower Paleozoic shale in southeast Chongqing [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(6): 1786-1794.
- [36] 吕兆兰, 宁正福, 王庆, 等. 甲烷在页岩黏土矿物中吸附行为的分子模拟[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(10): 3117-3124.
- LÜ Zhaolan, NING Zhengfu, WANG Qing, et al. Molecular simulation of methane adsorption behavior on clay minerals in shale [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(10): 3117-3124.
- [37] ZOU J, REZAEI R, XIE Q, et al. Characterization of the combined effect of high temperature and moisture on methane adsorption in shale gas reservoirs [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 182: 106353.
- [38] ZOU J, REZAEI R, LIU K. Effect of temperature on methane adsorption in shale gas reservoirs [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 12081-12092.
- [39] SHABANI M, MOALLEMI S, KROOSS B, et al. Methane sorption and storage characteristics of organic-rich carbonaceous rocks, Lorestan province, southwest Iran [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 186: 51-64.
- [40] 王蜜蕾. 利用甲烷吸附动态过程数据计算含水页岩渗透率的方法[D]. 北京: 中国地质大学, 2019: 45-49.
- WANG Milei. The method of permeability calculation for moisturized shale using the dynamic process data of methane adsorption [D]. Beijing: China University of Geoscience, 2019: 45-49.