

基于吸附势理论的页岩对甲烷吸附特性

熊健,梁利喜,刘向君,张安东

西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室,成都 610500

摘要 页岩气藏的甲烷吸附性能是页岩气藏开发的前提和基础,对页岩气资源预测、产能评价等有重要影响。根据不同温度下实测的页岩等温吸附数据,以吸附势理论为基础,对等温吸附数据进行处理分析得到 ε - ω 吸附特性曲线及其数学表达式。研究表明,页岩吸附甲烷的 ε - ω 吸附特性曲线是唯一的且与温度无关,可预测不同温度下甲烷吸附量,得到页岩吸附甲烷的吸附等温线;吸附相密度计算对 ε - ω 吸附特性曲线预测甲烷吸附量有重要的影响,吸附相密度经验公式与预测甲烷吸附量准确度有关,需进一步研究甲烷吸附相密度计算方法。

关键词 页岩;甲烷;吸附势理论;吸附特性曲线;吸附相密度

中图分类号 TE328

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.17.002

Adsorption Characteristics of Shale to CH₄ Based on Adsorption Potential Theory

XIONG Jian, LIANG Lixi, LIU Xiangjun, ZHANG Andong

State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

Abstract Methane adsorption properties of shale gas reservoirs are the premise and foundation for shale gas reservoir development, and have an important influence on resource forecast and productivity evaluation. Based on the measured isotherm data under different temperature and adsorption potential theory, the ε - ω adsorption characteristic curve can be drawn and is described by analyzing and treating the isotherm data. The result shows that the ε - ω adsorption characteristic curve of shale to CH₄ is unique and independent of temperature, which can forecast methane adsorption at different temperature and obtain the adsorption isotherm of shale to CH₄. The density of adsorbed phase plays an important role in forecasting the methane adsorption by the ε - ω adsorption characteristic curve, which is relevant to the accuracy of methane adsorption forecast. Therefore, the calculation method of the density of adsorbed phase needs further studies.

Keywords shale; CH₄; adsorption potential theory; adsorption characteristic curve; density of adsorbed phase

研究页岩气藏的甲烷吸附性能是页岩气藏开发的前提和基础,同时页岩的吸附数据是对页岩气资源预测、产能评价等方面所必需的参数。在页岩吸附性能的研究中,页岩的等温吸附实验是最常用的实验手段,国内外研究学者对于页岩吸附性能等方面已经做了较多的研究, Montgomery 等^[1-10]对不同类型的页岩进行了等温吸附实验,研究了有机质含量及成熟度、页岩黏土矿物、温度、压力、孔隙度和渗透率对页岩吸附性能的影响,其中温度和压力对页岩吸附性能的影响已

得到初步认识。页岩等温吸附实验只能获得固定温度下甲烷吸附量和压力之间的关系,要想了解不同温度下甲烷吸附量与压力间的关系,需要进行一系列的页岩等温吸附实验研究,而预测页岩气资源随深度变化需要了解不同温度和压力下甲烷吸附量。因此,研究温度和压力作用对页岩吸附甲烷的吸附量综合影响有重要意义。

页岩吸附甲烷属于固—气物理吸附范围,物理吸附的作用力主要是色散力,而色散力与温度无关,吸附势也与温度

收稿日期:2013-11-20;修回日期:2014-04-30

基金项目:国家自然科学基金联合基金重点项目(U1262209);国家自然科学基金面上项目(51274172)

作者简介:熊健,博士研究生,研究方向为非常规页岩气开发等,电子信箱:361184163@qq.com

引用格式:熊健,梁利喜,刘向君,等. 基于吸附势理论的页岩对甲烷吸附特性[J]. 科技导报, 2014, 32(17): 19-22.

无关,同时吸附势理论认为吸附势与吸附空间体积的关系是唯一的,且不随温度变化的(关系曲线称为特性曲线)。吸附势理论已经在非极性碳材料,如活性炭、活性碳石墨以及煤,对气体的吸附特性研究方面展开应用^[11-16]。本文利用吸附势理论研究页岩吸附甲烷的特性,利用吸附势理论建立的特性曲线研究温度、压力和甲烷吸附量之间的关系。

1 吸附特性曲线的建立

吸附势与吸附空间体积之间的关系是唯一的,其称为特性曲线,那么同一种页岩吸附甲烷的特性曲线也应该是唯一的,要获得该特性曲线需要计算该体系的吸附势和吸附空间体积。

1.1 吸附势计算

吸附势理论认为,在吸附体系的吸附空间内,各处都存在吸附势 ε ,就是将1 mol气体从无限远处吸引到某点所需要做的功^[17]。假设甲烷为理想气体,且在吸附相为不可压缩的液态,则吸附势与压力的关系为

$$\varepsilon = \int_{p_i}^{p_0} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_0}{p_i} \quad (1)$$

式中, ε 为吸附势,J/mol; p_0 为甲烷在温度为 T 时的饱和蒸汽压,MPa; p_i 为甲烷在温度为 T 时的平衡压力,MPa; R 为气体常数,取8.3144 J/(mol·K); T 为绝对温度,K; p 为压力,MPa。

等温吸附实验的实验温度都在甲烷的临界温度之上,在临界温度以上气体不可能液化,此时饱和蒸汽压 p_0 就失去了相应的物理意义,因此采用Amankwah等^[18]提出改进Dubinin的公式计算饱和蒸汽压:

$$p_0 = p_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k \quad (2)$$

式中, p_c 为甲烷临界压力,MPa; T_c 为甲烷临界温度,K; k 为与吸附体系有关系数。

1.2 吸附空间的计算

吸附空间是指一定温度和压力下页岩可供甲烷吸附场所,其计算公式为

$$\omega = V_{ad} \frac{M}{\rho_{ad}} \quad (3)$$

式中, ω 为吸附空间容积, cm^3/g ; V_{ad} 为页岩吸附甲烷的绝对吸附量, mol/g ; M 为甲烷的分子量, g/mol ; ρ_{ad} 为吸附相密度, g/cm^3 。

吸附空间计算要先将Gibbs吸附量换算成绝对吸附量^[12],采用修正公式为

$$V_{ad} = V_{ap} / \left(1 - \rho_g / \rho_{ad} \right) \quad (4)$$

式中, V_{ap} 为平衡压力下的甲烷吸附量, mol/g ; ρ_g 为实验温度、压力下气相密度, g/cm^3 。

式(3)和式(4)中吸附相密度的经验计算公式较多,采用3种方法计算。

$$\text{方法1}^{[19]}: \rho_{ad} = \rho_b \exp(-0.0025 \times (T - T_b)) \quad (5)$$

式中, ρ_b 为甲烷的沸点密度, g/cm^3 ; T_b 为甲烷的沸点温度,K。

$$\text{方法2}^{[20]}: \rho_{ad} = (8Mp_c) / (RT_c) \quad (6)$$

$$\text{方法3}^{[13]}: \rho_{ad} = 0.375 \quad (7)$$

通过等温吸附实验得到的等温吸附曲线,根据式(1)和式(4)可得到 ε 和 ω 的关系曲线,即 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线。

2 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线

以美国德福德县密西西比系页岩吸附数据为研究对象,其页岩的TOC值为17.2%, R_o 值为0.58%,实验温度分别为35.4、50.4、65.4℃。不同温度下的页岩等温吸附数据见图1。从图1中选择温度为35.4和50.4℃的吸附数据研究 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线,通过上述方法研究表明, k 值采用2.33时相关系数较高,计算的两个温度下的 ε 和 ω 点都几乎落在同一条曲线,说明 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线与温度无关,3种方法计算的 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线分别见图2(a)、图2(b)和图2(c),吸附特性曲线表达式见表1,从图和表中可看出吸附势理论在页岩吸附性能应用是可行的。

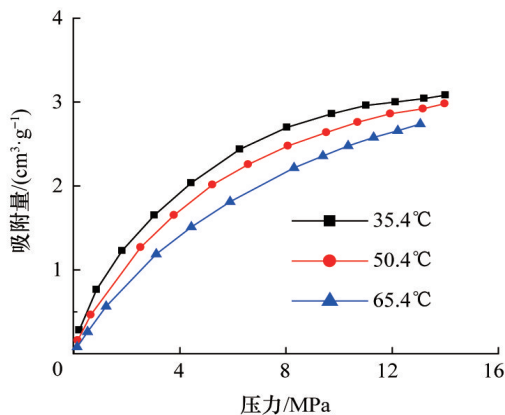


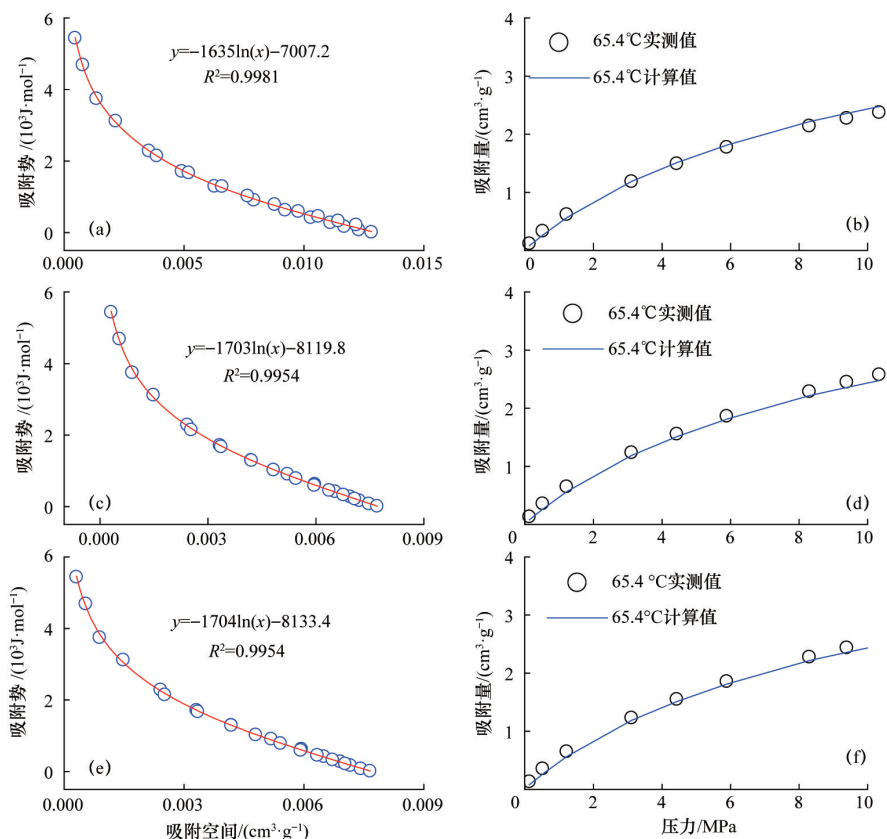
图1 不同温度下的页岩等温吸附曲线
Fig. 1 CH₄ adsorption isotherms for shale at different temperatures

利用页岩吸附数据中两个温度点建立 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线只有一条,相关系数较高,说明了 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线与温度无关,可用来预测其他温度点的吸附曲线。利用文中建立的 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线预测温度为65.4℃的吸附数据,3种计算方法预测的吸附曲线见图2(d)、图2(e)、图2(f),从图中可看出,根据 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线预测的页岩对甲烷吸附等温线与实测的吸附等温线吻合较高。同时,引入平均偏差 δ 以衡量模型预测的准确程度,平均偏差 δ 计算公式为

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{(V_{mea,i} - V_{cal,i})^2}{V_{mea,i}}} \quad (8)$$

式中, δ 为平均偏差; N 为实验测试点; $V_{mea,i}$ 为实验中第 i 个点吸附量, cm^3/g ; $V_{cal,i}$ 为预测第 i 个点吸附量, cm^3/g 。

根据式(8)计算结果,基于方法1计算的平均偏差为0.066,基于方法2计算的平均偏差为0.088,基于方法3计算的平均偏差为0.086,说明基于方法1的计算方法预测准确度



图(a)、(c)、(e)分别为方法1、方法2和方法3计算的 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线;
图(b)、(d)、(f)分别为方法1、方法2和方法3预测的吸附曲线

图2 页岩吸附甲烷的吸附特性及应用

Fig. 2 Characteristic curves of shale adsorption and their application

表1 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线的表达式

Table 1 Formulae of the $\varepsilon - \omega$ adsorption characteristics curve

	方法1	方法2	方法3
特性曲线表达式	$\varepsilon = -1635 \ln(\omega) - 7007.2$	$\varepsilon = -1703 \ln(\omega) - 8119.8$	$\varepsilon = -1704 \ln(\omega) - 8133.4$
相关系数	0.9981	0.9954	0.9954

高,3种计算方法预测甲烷吸附量在各个压力点的偏差见图3。从图3可看出,偏差随压力变化呈“U”型变化,在低压力下,偏差都较大,3种计算方法预测的偏差差异较大,其中基于方法3的预测偏差最大,在甲烷的临界压力附近时,3种计算方法的预测的偏差最小,随着压力增加,偏差呈上升趋势,3种计算方法的预测偏差相差较小,且预测偏差值较小。说明吸附相密度的经验公式对 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线预测甲烷吸附量有重要的影响,吸附相经验公式选择合适, $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线预测页岩吸附甲烷的吸附量准确度更高,因此,对页岩吸附甲烷过程中,甲烷吸附相密度的计算需做进一步的研究,提出更可靠的经验公式,可提高吸附势理论在页岩甲烷吸附性能方面的应用。

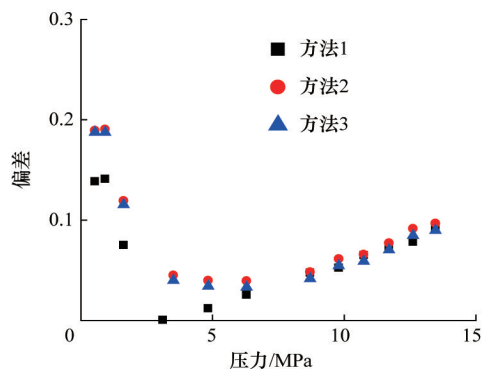


图3 3种计算方法的偏差对比

Fig. 3 Comparison of the deviation of three calculation methods

3 讨论

基于吸附势理论,建立了页岩吸附甲烷的 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线,在此基础上研究了温度、压力和甲烷吸附量之间的关系。页岩吸附甲烷的 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线与温度无关,说明已知某温度下的页岩等温吸附数据,可预测不同温度下不同压力下的页岩等温吸附气量,可得到地层条件下页岩吸附甲烷的吸附量,为研究页岩气的资源量提供一种新途径。根据页岩吸附甲烷的特性曲线研究页岩甲烷吸附气量时,预测不同压力下的页岩吸附气量精度不一样,低压力的预测精度要低于高压下的预测精度,且在压力小于 5 MPa 左右时,预测精度随压力的增加而提高,而在压力大于 5 MPa 左右时,预测精度随压力的增大而降低,降低的幅度随着压力的增大而减小。同时,甲烷吸附相密度的选择对于预测精度影响较大,应对甲烷吸附相密度进行更深入的研究,以提高页岩甲烷吸附量的预测精度,为页岩气资源量预测提供更可靠的数据。

4 结论

以页岩等温吸附实验数据为基础,基于吸附势理论建立了页岩吸附甲烷的特性曲线研究温度、压力和甲烷吸附量的关系。

1) $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线与温度无关,根据页岩等温吸附数据建立 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线,可预测不同温度下页岩吸附甲烷的吸附量,得到页岩吸附甲烷的吸附等温线。

2) 吸附相密度计算对 $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线预测甲烷吸附量有重要的影响,吸附相密度经验公式选择合适, $\varepsilon - \omega$ 吸附特性曲线预测页岩吸附甲烷的吸附量准确度高,需要进一步的研究甲烷吸附相密度的计算方法。

参考文献 (References)

- [1] Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, northcentral Texas: Gas-shale play with multitrillion cubic foot potential[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89(2): 155-175.
- [2] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [3] 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.
- [4] Ji L, Zhang T, Milliken K L. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(12): 2533-2545.
- [5] Zhang T, Geoffrey S T, Stephen C R, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 120-131.
- [6] 熊伟, 郭为, 刘洪林, 等. 页岩的储层特征以及等温吸附特征[J]. 天然气工业, 2012, 32(1): 113-116.
- Xiong Wei, Guo Wei, Liu Honglin, et al. Shale reservoir characteristics and isothermal adsorption properties[J]. Nature Gas Industry, 2012, 32(1): 113-116.
- [7] 李武广, 杨胜来, 陈峰, 等. 温度对页岩吸附解吸的敏感性研究[J]. 矿物岩石, 2012, 32(2): 115-120.

- Li Wuguang, Yang Shenglai, Chen Feng, et al. The sensitivity study of shale gas adsorption and desorption with rising reservoir temperature[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2012, 32(2): 115-120.
- [8] 吉利明, 邱军利, 张同伟, 等. 泥页岩主要黏土矿物组分甲烷吸附实验[J]. 地球科学, 2012, 37(5): 1043-1050.
- Ji Liming, Qiu Junli, Zhang Tongwei, et al. Experiments on methane adsorption of common clay minerals in shale[J]. Earth Science, 2012, 37(5): 1043-1050.
- [9] 宋叙, 王思波, 曹涛涛, 等. 扬子地台寒武系泥页岩甲烷吸附特征[J]. 地质学报, 2013, 87(7): 1041-1048.
- Song Xu, Wang Sibao, Cao Taotao, et al. The Methane adsorption features of cambrian shales in the Yangtze platform[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(7): 1041-1048.
- [10] 闫建萍, 张同伟, 李艳芳, 等. 页岩有机质特征对甲烷吸附的影响[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 805-811.
- Yan Jianping, Zhang Tongwei, Li Yanfang, et al. Effect of the organic matter characteristics on methane adsorption in shale[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 805-811.
- [11] 祝立群, 涂晋林, 施亚钧. 吸附势理论推算混合气在载铜活性炭上的吸附平衡[J]. 化工学报, 1991, 68(6): 746-749.
- Zhu Liqun, Tu Jinlin, Shi Yajun. Predicting mixed-gases adsorption on active carbon-supported copper[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1991, 68(6): 746-749.
- [12] 李明, 顾安忠, 鲁雪生, 等. 吸附势理论在甲烷临界温度以上吸附中的应用[J]. 天然气化工, 2003, 28(5): 28-31.
- Li Ming, Gu Anzhong, Lu Xuesheng, et al. Study on methane adsorption above critical temperature by adsorption potential theory[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2003, 28(5): 28-31.
- [13] 崔永君, 李育辉, 张群, 等. 煤吸附甲烷的特征曲线及其在煤层气储集研究中的作用[J]. 科学通报, 2005, 50(S1): 76-81.
- Cui Yongjun, Li Yuhui, Zhang Qun, et al. The adsorption characteristic curve of coal methane and its role in coalbed methane reservoir research[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(S1): 76-81.
- [14] 苏现波, 陈润, 林晓英, 等. 吸附势理论在煤层气吸附/解吸中的应用[J]. 地质学报, 2008, 82(10): 1382-1389.
- Su Xianbo, Chen Run, Lin Xiaoying, et al. Application of adsorption potential theory in the fractionation of coalbed gas during the process of adsorption/desorption[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(10): 1382-1389.
- [15] 王红侠, 李伟, 唐元明, 等. 吸附势理论在活性炭对氙的吸附平衡研究中的应用[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(6): 565-569.
- Wang Hongxia, Li Wei, Tang Yuanming, et al. Application of the adsorption potential theory to study adsorption equilibrium of xenon on activated charcoal[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2010, 26(6): 565-569.
- [16] 杨宏民, 于保种, 王兆丰. 基于吸附势理论的煤对 N_2 吸附特性的研究[J]. 煤矿安全, 2010, 40(4): 1-3.
- Yang Hongmin, Yu Baozhong, Wang Zhaofeng. Study on adsorption characteristic of coal to nitrogen based on adsorption potential theory[J]. Safety in Coal Mines, 2010, 40(4): 1-3.
- [17] 朱埏瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 336-338.
- Zhu Buyao, Zhao Zhenguo. The foundation of interface chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 336-338.
- [18] Amankwah K A G, Schwarz J A. A modified approach for estimating pseudo-vapour pressure in the application of the Dubinin Astskhove equation[J]. Carbon, 1995, 33(9): 1313-1319.
- [19] Ozawa S, Kusumi S, Ogino Y J. Physical adsorption of gases at high pressures(IV): An improvement of the Dubinin Astakhov adsorption equation[J]. Colloid & Interface Science, 1976, 56(1): 83-91.
- [20] Dubinin M M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces[J]. Chemical Reviews, 1960, 60(2): 235-241.

(责任编辑 吴晓丽)