

页岩等温吸附曲线 SLD-PR 模拟方法及应用

胡志明^{1,2}, 郭 为², 熊 伟^{1,2}, 左 罗^{1,2}, 沈 瑞^{1,2}, 高树生^{1,2}, 杨发荣³, 苗 雪⁴

(1. 中国科学院渗流流体力学研究所, 河北 廊坊 065007; 2. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北 廊坊 065007; 3. 中国石油大港油田研究院, 天津 300280; 4. 中国石油华北油田分公司勘探开发研究院, 河北 任丘 062550)

摘要:页岩气主要由吸附气和游离气组成, 吸附气体的含量直接影响页岩气藏的地质储量和页岩气井的产量。为了准确得到页岩的吸附气含量, 以川南地区龙马溪组页岩为研究对象, 设计了实验测量了温度在 25~45 °C, 压力在 0~8 MPa 范围内页岩吸附甲烷的等温吸附曲线, 发现页岩的吸附气量随着温度的升高而减少。通过简化局部密度函数(SLD-PR)理论计算了不同温度下页岩的等温吸附曲线并且与实验结果作对比, 结果表明该方法可以用来计算页岩等温吸附曲线。利用 SLD-PR 方法预测了页岩气藏储层温度和压力条件下等温吸附曲线, 弥补了高温高压下实验测量页岩等温吸附曲线误差大的不足。同时对比了利用 SLD-PR 方法和 Langmuir 方法计算的吸附气量, 发现利用 Langmuir 方程计算得到的吸附气含量偏大, 利用 SLD-PR 方法计算得到的页岩吸附气含量更加可靠。

关键词:甲烷; 简化局部密度函数法(SLD); 等温吸附; 页岩气

中图分类号:TE132.2 **文献标识码:**A

SLD-PR simulation method for shale adsorption isotherm and its application

Hu Zhiming^{1,2}, Guo Wei², Xiong Wei^{1,2}, Zuo Luo^{1,2}, Shen Rui^{1,2}, Gao Shusheng^{1,2}, Yang Farong³, Miao Xue⁴

(1. Institute of Porous Flow & Fluid Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Langfang, Hebei 065007, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration & Development-Langfang, PetroChina Langfang, Hebei 065007, China; 3. Exploration & Development Research Institute, Dagang Oilfield Company, PetroChina, Tianjin 300280, China; 4. Exploration and Development Institute, Huabei Oilfield Company, PetroChina, Renqiu, Hebei 062550, China)

Abstract: Shale gas is mainly composed of adsorption gas and free gas. Adsorption gas content directly affects the geological reserves and well production for a shale gas reservoir. In order to accurately measure adsorption gas content, isothermal adsorption experiments were performed within temperature range of 25–45 °C and pressure range of 0–8 MPa on the Longmaxi Fm shale in South Sichuan Basin. Results indicate that shale adsorption capacity decreases as temperature increases. In addition, shale adsorption isotherms at different temperatures were calculated by using the simplified local density (SLD-PR) method and compared with the experimental results. The comparison shows that this method can be used to calculate shale adsorption isotherm. The SLD-PR method can be used to predict shale adsorption isotherm under reservoir pressure and temperature conditions, thus overcoming the disadvantage that the errors of isotherm experimental measurements under high temperature and pressure are large. Comparison between the calculated adsorption gas content by the SLD-PR method and that by the Langmuir method indicates that the former is more accurate and reliable than the latter.

Key words: methane, the simplified local density method (SLD), isothermal adsorption, shale gas

页岩气藏不同于常规气藏, 它既是烃源岩又是储层, 是生物成因、热成因或者生物—热成因的连续型聚集, 运移距离较短, 基本属于自生自储型气藏^[1-5]。页岩气赋存状态多种多样, 具有独特的存储特征, 主要表现为: 在形式上游离气和吸附气并存^[6]。由于页岩中有吸附气体的存在, 吸附气体的气量直接影响着页岩气储量的计算。

国外学者对页岩气吸附特征进行了比较深入的研究, Schettler 等^[7]对美国的泥盆系页岩气吸附作用进行了研究, 得到不同的粘土矿物有不同的比表面积与吸附能力的结论, 伊利石比表面积最大, 吸附能力最强, 不同地区的粘土矿物有不同的比表面积与吸附能力, 有的页岩吸附能力与粘土矿物含量相关, 有的页岩吸附能力与

收稿日期: 2014-01-22; 修订日期: 2014-10-20。

第一作者简介: 胡志明(1977—), 男, 工程师, 油气田开发。E-mail: huzhiming69@petrochina.com.cn。

通讯作者简介: 郭为(1986—)男, 工程师, 非常规天然气开发。E-mail: guowei19860429@163.com。

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05018-005); 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2013CB228005)。

总有机碳含量相关。Lu 等^[8]对美国二叠系页岩进行吸附研究提出了包含温度与压力两个参数的 Bi-Langmuir 模型^[9]。熊伟等^[10]通过对页岩的等温吸附特征进行研究,得出可以运用 Langmuir 方程拟合页岩等温吸附曲线、总有机碳含量以及热演化成熟度都影响页岩的吸附能力的结论。郭为等^[11]测量了不同温度下页岩的等温吸附曲线,发现温度升高页岩吸附能力下降,等温吸附曲线可以用 Langmuir 方程进行拟合。

甲烷的临界温度为 $-82.586\text{ }^{\circ}\text{C}$,页岩气藏温度大于此温度,因此页岩气藏中气体的吸附属于超临界吸附,超临界气体不存在饱和蒸汽压,不存在毛管凝聚现象,吸附等温线存在一个最大值。现已有的对于气吸附特征的研究多是根据吸附经典理论,如根据改进的 DR 方程^[12]和 DA 方程等^[13]。此外,密度泛函理论(NLDFT)^[14]以及分子模拟方法^[15]也被运用到了气体吸附机理的研究,但是这些方法计算耗时量大,不利于工程应用。Bharath^[16]等提出了一种有利于工程应用的简化局部密度(SLD)理论,该方法考虑了气体与气体之间的势能以及气体与吸附壁面的势能,气体状态方程的选取直接影响着模拟结果。Soule^[17]等运用 Elliott-Suresh-Donohue(ESD)状态方程的 SLD 方法模拟了不同温度下活性炭吸附氮气、二氧化碳气等的吸附曲线,Yang 等^[18]利用 SLD-ESD 方法模拟了考虑孔径分布情况下活性炭吸附甲烷的等温曲线。Fitzgerald 等^[19]利用 Peng-Robinson(PR)状态方程的 SLD 方法模拟了活性炭和煤吸附二氧化碳和甲烷的等温吸附曲线,Chareonsuppanimit 等^[20]用 SLD-PR 方程模拟了页岩吸附甲烷和二氧化碳的等温吸附曲线,但是其并没有考虑温度对吸附曲线的影响。本文从不同温度下页岩吸附甲烷等温实验结果出发,利用 SLD-PR 方法对实验结果进行模拟和对比,然后利用 SLD-PR 方法预测高温高压下页岩吸附甲烷的等温曲线,并且提出了利用模拟的结果进行页岩气藏储量估算的方法。

1 实验材料、设备与方法

实验所用页岩为现场取心岩样,样品采集为川南地区龙马溪组页岩,实验所用页岩样品矿物组成与全

岩定量分析见表 1,两个页岩样品的粘土矿物含量均在 40% 以上,并且各个粘土矿物组分含量相差不大,除此之外粘土矿物以外的其他各种矿物含量相差不大。两个样品的总有机碳含量(TOC)与镜质体反射率(R_o)值有区别,1 号岩心的 TOC 为 1.429%, R_o 为 1.951%;2 号岩心的 TOC 为 0.896%, R_o 为 2.082%。取上来的样品用保鲜膜密封防止页岩中的水分流失然后运到实验室进行破碎,岩样被破碎到 60~80 目,破碎后的岩样直接进行等温吸附实验,实验设备与方法参考文献^[11]。

2 SLD 吸附理论

SLD 模型假设吸附介质的孔隙为狭缝型孔隙,气体分子在两个狭缝表面之间(图 1)。狭缝表面的距离为 L ,吸附分子在狭缝内,当气体分子与孔隙壁面相互作用达到平衡时,孔隙中 z 处气体分子的化学势可以由气体分子间、气体分子与壁面间在 z 处的势能之和来表示,可以得到如下关系式^[21-23]:

$$\mu(z) = \mu_{gg}(z) + \mu_{gs}(z) = \mu_{\text{bulk}} \quad (1)$$

式中: $\mu(z)$ 、 μ_{bulk} 为体相气体的化学势, J/mol; $\mu_{gg}(z)$ 为位置 z 处气体间的势能, J/mol; $\mu_{gs}(z)$ 为位置 z 处气体与壁面作用势能, J/mol。

根据相平衡热力学可知化学势可以由逸度表示^[16]:

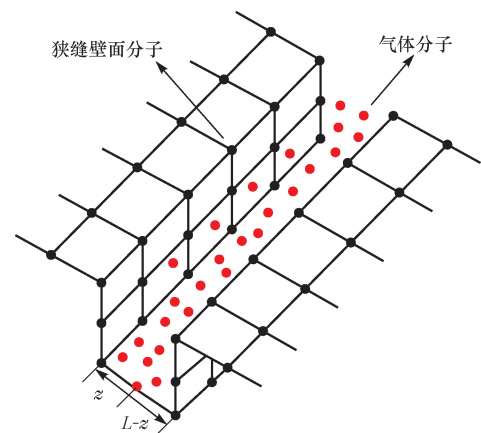


图 1 SLD 狭缝孔隙模型

Fig. 1 Slit pore SLD model

表 1 页岩样品矿物组成与全岩定量分析

Table 1 Mineral components of shale samples and quantitative analysis of whole rock

样号	井深/m	粘土矿物相对含量/%				全岩组分含量/%						
		C	I	I/S	%S	粘土	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿
1	1 414.97~1 415.13	19	39	42	10	45	36	2	5	7	3	2
2	1 406.41~1 406.54	16	41	43	10	46	34	2	4	7	5	2

注: C. 绿泥石; I. 伊利石; S. 蒙皂石; I/S. 伊/蒙间层; %S. 间层比。

$$\mu_{\text{bulk}} = \mu_0(T) + RT \ln \frac{f_{\text{bulk}}}{f_0} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{gg}}(z) = \mu_0(T) + RT \ln \frac{f_{\text{gg}}(z)}{f_0} \quad (3)$$

式中: R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K ; f_0 为任意参考状态下的逸度, Pa ; $\mu_0(T)$ 为任意参考状态下的化学势, J/mol ; f_{bulk} 为体相流体的逸度, Pa ; $f_{\text{gg}}(z)$ 为在位置 z 处气体分子间的逸度, Pa 。

气体与壁面相互作用的化学势可由以下表达式计算^[16]:

$$\mu_{\text{gs}}(z) = N_{\text{a}} [\psi_{\text{gs}}(z) + \psi_{\text{gs}}(L-z)] \quad (4)$$

式中: N_{a} 为阿伏伽德罗常数 $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $\psi_{\text{gs}}(z)$, $\psi_{\text{gs}}(L-z)$ 为位置 z 处壁面与气体分子间的势能, J 。

孔隙壁面与气体分子间的相互作用势能 $\psi_{\text{gs}}(z)$ 的计算方法如下^[20,23]:

$$\psi_{\text{gs}}(z) = 4\pi n \varepsilon_{\text{gs}} \sigma_{\text{gs}}^2 \left(\frac{\sigma_{\text{gs}}^{10}}{5(z + \sigma_{\text{ss}}/2)^{10}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \frac{\sigma_{\text{gs}}^4}{(z + \sigma_{\text{ss}}/2 + \sigma_{\text{ss}}(i-1))^4} \right) \quad (5)$$

式中: n 为孔隙壁面单位面积分子个数, $\text{个}/\text{nm}^2$; ε_{gs} 为孔隙壁面分子与气体分子相互作用能量参数, J/mol ; σ_{gs} 为孔隙壁面分子与气体分子相互作用距离参数, nm ; $\sigma_{\text{gs}} = (\sigma_{\text{gg}} + \sigma_{\text{ss}})/2$; σ_{gg} 为气体分子直径, nm ; σ_{ss} 为孔隙壁面分子间平均间距, nm 。

将(2)式、(3)式、(4)式代入(1)式可得到平衡时体相气体逸度与孔隙中气体逸度之间的关系:

$$f_{\text{gg}}(z) = f_{\text{bulk}} e^{-\frac{\psi_{\text{gs}}(z) + \psi_{\text{gs}}(L-z)}{kT}} \quad (6)$$

式中: k 为波尔兹曼常数, $1.380\ 650\ 5 \times 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$ 。Peng - Robinson 状态方程用于确定流体密度和逸度^[24]。具体形式如下:

$$\frac{p}{\rho RT} = \frac{1}{(1 - \rho b)} - \frac{a(T)\rho}{RT[1 + (1 - \sqrt{2})\rho b][1 + (1 + \sqrt{2})\rho b]} \quad (7)$$

其中:

$$a(T) = \frac{0.457\ 535\alpha(T)R^2T_c^2}{p_c} \quad (8)$$

$$b = \frac{0.077\ 796RT_c}{p_c} \quad (9)$$

式中: p 为气体压力, Pa ; ρ 为气体密度, kg/m^3 ; T_c 为气体临界温度, K ; p_c 为气体临界压力, Pa 。 $\alpha(T)$ 用 Gas-em 等^[21]的方法进行计算:

$$\alpha(T) = \exp[(A + BT_r)(1 - T_r^{C+D\omega+E\omega^2})] \quad (10)$$

式中: $T_r = T/T_c$, 无量纲; ω 为偏心因子取值 $0.011\ 3$; A, B, C, D, E 是相关系数, 他们的值分别是 $2.0, 0.814\ 5, 0.134, 0.508, -0.046\ 7$ 。

P-R 状态方程下体相流体的逸度表达式是:

$$\ln \frac{f_{\text{bulk}}}{p} = \frac{b\rho_{\text{bulk}}}{1 - b\rho_{\text{bulk}}} - \frac{a(T)\rho_{\text{bulk}}}{RT(1 + 2b\rho_{\text{bulk}} - b^2\rho_{\text{bulk}}^2)} - \ln\left(\frac{p}{RT\rho_{\text{bulk}}} - \frac{pb}{RT}\right) - \frac{a(T)}{2\sqrt{2}bRT} \ln\left(\frac{1 + (1 + \sqrt{2})\rho_{\text{bulk}}b}{1 + (1 - \sqrt{2})\rho_{\text{bulk}}b}\right) \quad (11)$$

因为对处于吸附状态的气体来说其密度以及 P-R 状态方程的参数 a 与位置相关, 所以在孔隙中气体的逸度也与位置相关^[25], 所以可根据(11)式得到孔隙中气体逸度的表达式:

$$\ln \frac{f_{\text{gg}}(z)}{p} = \frac{b\rho(z)}{1 - b\rho(z)} - \frac{a(z)\rho(z)}{RT[1 + 2b\rho(z) - b^2\rho^2(z)]} - \ln\left[\frac{p}{RT\rho(z)} - \frac{pb}{RT}\right] - \frac{a(z)}{2\sqrt{2}bRT} \ln \frac{1 + (1 + \sqrt{2})\rho(z)b}{1 + (1 - \sqrt{2})\rho(z)b} \quad (12)$$

式中: $\rho(z)$ 为距离孔隙壁面距离为 z 气体的密度, kg/m^3 ; 对于(12)式中的 $a(z)$ 采用的计算方法参考文献^[26]。

由(1)式—(12)式可计算出孔隙中气体的密度分布 $\rho(z)$, 根据 Gibbs 吸附量的定义可知孔隙中气体过剩吸附量可由以下式子计算^[16]:

$$n_{\text{ex}} = \frac{A}{2} \int_{x_0}^{x_1} [\rho(z) - \rho_{\text{bulk}}] dz \quad (13)$$

式中: n_{ex} 为孔隙中气体过剩吸附量, m^3/t ; A 为比表面积, m^2/g ; x_0, x_1 为积分上下限, $x_0 = \sigma_{\text{gg}}/2, x_1 = L - \sigma_{\text{gg}}/2$ 。

3 实验结果以及 SLD 模拟

图2和图3为实验室测得的不同温度下两个页岩样品的等温吸附曲线, 从图中可以看到, 温度升高, 页岩的吸附能力降低, 1号页岩样品的吸附能力高于2号页岩样品。

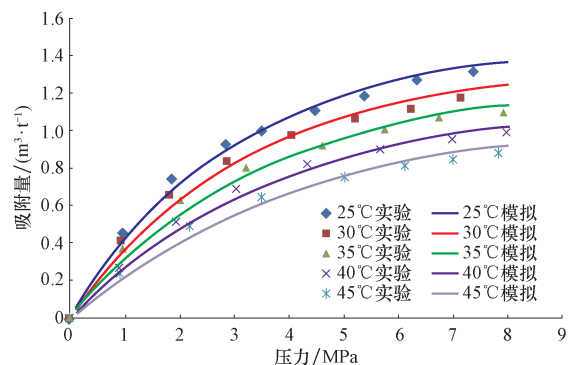


图2 1号页岩样品等温吸附曲线

Fig. 2 Adsorption isotherm of shale sample 1[#]

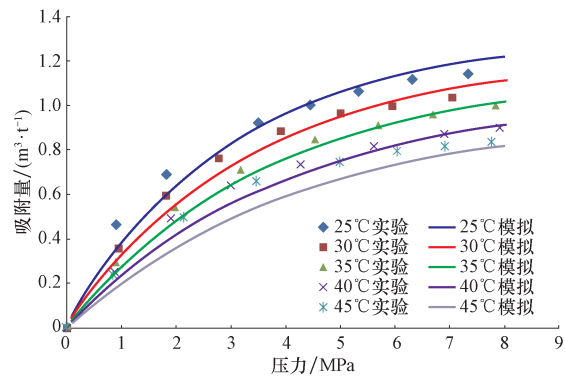


图 3 2 号页岩样品等温吸附曲线

Fig. 3 Adsorption isotherm of shale sample 2#

SLD 模拟页岩等温曲线计算过程中,孔隙直径 L 、气体与孔隙壁面之间的势能参数 ε_{gs} 以及壁面分子与气体分子相互作用距离参数 σ_{gs} 都需要进行参数回归,表 2 为 SLD 模拟中各个参数的回归值。图 2 和图 3 中的实线为 SLD 模型模拟页岩等温吸附曲线的结果,模拟得到的曲线与实验曲线比较吻合,能够反映出不同温度下页岩的等温吸附曲线。Nasehzadeh 等^[27] 发现了气体与固体之间相互作用参数 ε_{gs} 与温度相关,表 2 中页岩与甲烷的相互作用参数 ε_{gs} 与温度 T 呈现线性相关:

$$\varepsilon_{gs}(T) = -0.4T + 166.76 \quad (14)$$

4 页岩等温吸附曲线 SLD 预测以及储量计算

4.1 等温吸附曲线的 SLD 预测

使用体积法测量页岩的等温吸附曲线时,样品缸自由空间体积的测定至关重要。在本文的实验压力 0 ~ 8 MPa,吸附气体的体积可以忽略不计。因此,每个压力段用来计算等温吸附气量时样品缸的自由体积可以看成常数。当压力更高时,吸附气体的体积不能忽略不计,在计算每个压力段气体的吸附气量需要

对样品缸的自由空间体积进行校正。Ambrose^[28] 等提出了校正等温吸附量的方法,该方法中需要知道吸附相的密度,然而确定吸附相气体的密度是非常困难的。中国的页岩气藏埋藏比较深,许多气藏都是异常高压气藏,0 ~ 8 MPa 以及 45 °C 范围内的实验不能真实反映气藏条件下的吸附特征。为了得到更高温度与压力条件下页岩气藏的真实等温吸附曲线,可以使用 SLD 方法进行模拟。以 1 号页岩样品为例,该样品的埋深为 1 414 m,气藏的温度为 72 °C,地层压力为 25 MPa,通过式 (14) 可以计算得到该温度下 ε_{gs} 的值为 28.7J。图 4 为预测得到的等温吸附曲线,从图中可以看到,随着压力的增加气体的吸附量并不是一直增加的,而是出现了一个最大值,超过这个压力以后气体的吸附量逐渐减少,林腊梅等^[29] 对泥页岩进行等温吸附测试时就发现了等温吸附曲线随着压力的升高过剩吸附量减小的现象。

4.2 页岩气藏储量计算

页岩气藏储量计算方法有:类比法、静态法和动态法等^[30]。静态法计算储量是常用的一种方法,吸附气含量和游离气含量之和为页岩气的储量。假设页岩气藏中只含有甲烷和水分,页岩气藏的孔隙度 $\Phi = 2\%$,

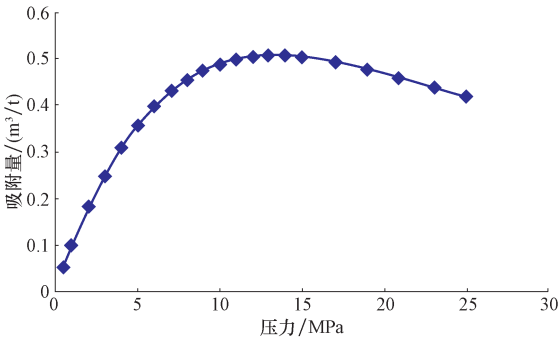


图 4 1 号页岩 72℃等温吸附曲线预测

Fig. 4 Forecasted isothermal adsorption curve of shale sample 1# at 72 °C

表 2 SLD 模型模拟参数

Table 2 Parameters of SLD model

样品号	温度/℃	L/nm	$\varepsilon_{gs}/\text{kJ}/(\text{K})$	$A/(\text{m}^2/\text{g}^{-1})$	n/nm^{-2}	σ_{gs}/nm	σ_{ss}/nm
1 号样	25	1.15	47.5	18	0.383	0.38	0.34
	30	1.15	45.5	18	0.383	0.38	0.34
	35	1.15	43.5	18	0.383	0.38	0.34
	40	1.15	41.5	18	0.383	0.38	0.34
	45	1.15	39.5	18	0.383	0.38	0.34
2 号样	25	1.15	47.5	16	0.383	0.38	0.34
	30	1.15	45.5	16	0.383	0.38	0.34
	35	1.15	43.5	16	0.383	0.38	0.34
	40	1.15	41.5	16	0.383	0.38	0.34
	45	1.15	39.5	16	0.383	0.38	0.34

含水饱和度 $S_w = 40\%$, 岩石密度 $\rho_b = 2.6 \text{ t/m}^3$, 气藏的温度为 $T = 72^\circ\text{C}$, 地层压力为 $p = 25 \text{ MPa}$, 气藏厚度为 $h = 100 \text{ m}$, 气藏面积为 $A = 10\,000 \text{ km}^2$, 标准状况下气体密度 $\rho_g = 148.93 \text{ kg/m}^3$, 标准状况下气体体积 $V_{\text{std}} = 22.4 \text{ L/mol}$ 。则该页岩气藏的游离气含量 $G_{\text{free}}, \text{m}^3$; 为:

$$G_{\text{free}} = \frac{(1 - S_w) \Phi A h \rho_g V_{\text{std}}}{M_g} = \frac{(1 - 0.4) \times 0.02 \times 10\,000 \times 10^6 \times 100 \times 148.93 \times 22.4}{16} = 2.51 \times 10^{12} (\text{m}^3) \quad (15)$$

目前,国内外学者^[28,30]都使用 Langmuir 方程来计算页岩的等温吸附气量,计算方法为:

$$V = \frac{V_L p}{p + p_L} \quad (16)$$

式中: V 为吸附气量, m^3/t ; V_L 为 Langmuir 体积, 表示最大吸附气量, m^3/t ; p 为吸附压力, MPa ; p_L 为 Langmuir 体积, 表示吸附量为最大吸附量一半时的压力, MPa 。将图4中小于 10 MPa 的数据点利用 Langmuir 方程进行拟合, 得到 $V_L = 0.86 \text{ m}^3/\text{t}$, $p_L = 7.15 \text{ MPa}$ 。页岩气藏的总吸附气量 ($G_{\text{adsorption}}, \text{m}^3$) 为:

$$G_{\text{adsorption}} = \frac{V_L p}{p + p_L} A h \rho_b = \frac{0.86 \times 25}{25 + 7.15} \times 10\,000 \times 10^6 \times 100 \times 2.6 = 1.69 \times 10^{12} (\text{m}^3) \quad (17)$$

若利用 SLD 拟合得到的等温吸附曲线计算吸附气量, 在 25 MPa 时, 该页岩的吸附气含量为 $0.42 \text{ m}^3/\text{t}$, 则总吸附气量为:

$$G_{\text{adsorption}} = 0.42 \times 10\,000 \times 10^6 \times 100 \times 2.6 = 1.09 \times 10^{12} (\text{m}^3) \quad (18)$$

对比(17)式和(18)式的计算结果, 利用 Langmuir 方程计算得到的吸附气量比 SLD 模拟结果得到的吸附气量大 54.8% 。两者计算结果相差如此之大的原因在于: 当使用 Langmuir 方程计算吸附气量的时候, 压力升高, 吸附气量增加, 但是实际情况并非如此, 当压力升高时, 过剩吸附气量会存在一个最大值, 随着压力继续增大, 过剩吸附气量减小, 如果仍然使用 Langmuir 方程计算吸附气量时, 会造成吸附气含量计算结果偏大。图5是1号页岩的等温吸附曲线的 SLD 模拟和 Langmuir 拟合结果对比, 从图中可以看到, Langmuir 曲线拟合值随着压力增加吸附气量一直在增加, 而 SLD 模拟结果则显示当压力大于 13 MPa 时, 吸附气量随着压力的增加而减小。因此利用 Langmuir 方程和 SLD 模拟计算结果得到吸

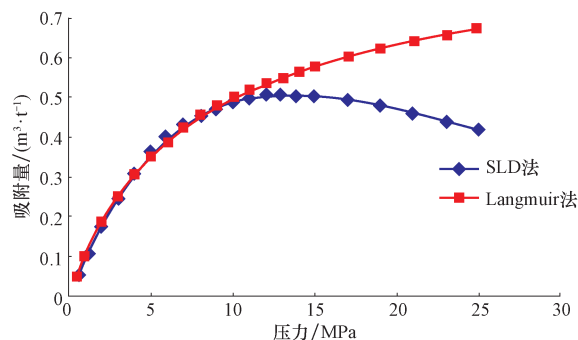


图5 1号页岩样品等温吸附曲线 SLD 模拟与 Langmuir 拟合对比

Fig. 5 Comparison of isothermal adsorption curves of shale sample 1# between SLD method and Langmuir fitting method

附气量会有偏差。在计算页岩气藏储量时, 吸附气含量的计算应该使用气藏条件下的等温吸附曲线进行计算, 而不应该使用 Langmuir 方程进行计算, 实验室条件下得到页岩气藏条件下的等温吸附曲线比较困难, 可以利用 SLD 模拟方法得到页岩气藏条件下的吸附等温曲线。

5 结论与建议

SLD-PR 方法可以用来模拟不同温度下页岩的等温吸附曲线, 甲烷与页岩孔隙壁面的相互作用能参数与温度相关; 利用 SLD 模型可以预测高温高压下页岩的等温吸附曲线, 高温高压下页岩的等温吸附曲线存在一个最大值, 超过最大值后随着压力增加, 页岩的过剩吸附气量减小。

页岩储量计算中吸附气含量计算需使用气藏条件下的等温吸附曲线, 利用 Langmuir 方程计算得到的吸附气含量偏大, 可以利用 SLD 模拟方法得到页岩气藏条件下的吸附等温曲线。由于页岩气藏中除了甲烷之外, 还含有其他气体, 因此储量计算过程中也应该加以考虑, SLD-PR 方程也可以模拟不同气体的等温吸附曲线, 在以后的研究中应该得以体现。

参 考 文 献

- [1] 张大伟. 加快中国页岩气勘探开发和利用的主要路径[J]. 天然气工业, 2011, 31(5): 1-5.
Zhang Dawei. Main solution ways to speed up shale gas exploration and development in China[J]. Natural gas industry, 2011, 31(5): 1-5.
- [2] 于荣泽, 卞亚南, 齐亚东, 等. 页岩气藏数值模拟研究现状[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(1): 131-137.
Yu Rongze, Bian Yanan, Qi Yadong, et al. A review of numerical simulation of shale gas reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(1): 131-137.
- [3] 涂乙, 邹海燕, 孟海平, 等. 页岩气评价标准与储层分类[J]. 石油

- 与天然气地质,2014,35(1):153-157.
- Tu Yi,Zou Haiyan,Meng Haiping,et al. Evaluation criteria and classification of shale gas reservoirs[J]. Oil & Gas Geology,2014,35(1):153-157.
- [4] Hill R J,Zhang E T,Katz B J,et al. Modeling of gas generation from the Barnett shale, Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin,2007,91(4):501-521.
- [5] Ross D J,Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation [J]. AAPG Bulletin,2008,92(1):87-95.
- [6] Javadpour F,Fisher D,Unsworth M. Nanoscale gas flow in shale gas sediments[J]. Journal of Canadian Petroleum Techno,2007,46(10):55-61.
- [7] Schettler Jr P D,Parmely C R. Contributions to total storage capacity in devonian shales [C]//SPE Eastern Regional Meeting. Society of Petroleum Engineers,1991.
- [8] Lu X C,Li F C,Watson A T. Adsorption studies of natural gas storage in Devonian shales [J]. SPE Formation Evaluation,1995,10(2):109-113.
- [9] Lu X C,Li F C,Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales [J]. Fuel,1995,74(4):599-603.
- [10] 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]. Natural Gas Industry,2012,32(1):113-116.
- [11] 郭为,熊伟,高树生,等. 温度对页岩等温吸附/解吸特征影响研究[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.
- [12] Fitzgerald J E,Sudibandriyo M,Pan Z,et al. Modeling the adsorption of pure gases on coals with the SLD model [J]. Carbon,2003,41(12):2203-2216.
- [13] Elliott J R,Suresh S J,Donohue M D. A simple equation of state for nonspherical and associating molecules [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,1990,29(7):1476-1485.
- [14] Yan B,Yang X. Adsorption prediction for three binary supercritical gas mixtures on activated carbon based on a NDFT/PSD approach [J]. Chemical Engineering Science,2005,60(12):3267-3277.
- [15] Keith M,He J,Liu Y,et al. Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems [J]. International Journal of Coal Geology,2013,109(4):36-44.
- [16] Bharath R,Carl T,Ramkumar S. Simplified local density model for adsorption-over large pressure ranges [J]. AIChE Journal,1995,41(4):838-845.
- [17] Soule A D,Smith C A,Yang X,et al. Adsorption modeling with the ESD equation of state [J]. Langmuir,2001,17(10):2950-2957.
- [18] Yang X,Lira C T. Modeling of adsorption on porous activated carbons using SLD-ESD model with a pore size distribution [J]. Chemical engineering Journal,2012,195(7):314-322.
- [19] Fitzgerald J E. Adsorption of pure and multi-component gases of importance to enhanced coalbed methane recovery: measurements and simplified local density modeling [D]. Oklahoma:Oklahoma State University,2005.
- [20] Chareonsuppanit M P,mohammad S A,Robert L,et al. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling [J]. International Journal of coal geology,2012,95:34-46.
- [21] Gasem,K M,Gao W,Pan Z,et al. A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state[J]. Fluid Phase Equilibria,2001,181(1):113-125.
- [22] McCarty R C. Thermophysical properties of helium-4 from 2 to 1500 K with pressures to 1000 atmospheres [C]. US. Nation, Bureau Stand. I,1972.
- [23] Lee L L. Molecular Thermodynamics of non-ideal fluids [M]. Boston:Butterworths,1988.
- [24] Robinson D B,Peng D Y,Chung S Y. The development of the Peng-Robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol[J]. Fluid phase equilibria 1975,24(1-2):25-41.
- [25] Meysam H,Farzad A,Farzaneh F. Simplified local density model for adsorption of pure gases on activated carbon using Sutherland and Kihara potentials [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2010,136(1):1-9.
- [26] Chen J H,Wong D S,Tan C S,et al. Adsorption and desorption of carbon dioxide onto and from activated carbon at high pressures [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,1997,36(7):2808-2815.
- [27] Nasehzadeh A,Mohseni M,Azaza K. The Effect of Temperature on the Lennard-Jones (6-12) pair potential [J]. Molecular Structure,2002,589-590:329-335.
- [28] Ambrose R J,Hartman R C,Diaz-Campos M,et al. Shale gas-in-place calculations Part I: New pore-scale considerations [J]. SPE Journal,2012,17(1):219-229.
- [29] 林腊梅,张金川,韩双彪,等. 泥页岩储层等温吸附测试异常探讨[J]. 油气地质与采收率,2012,19(6):30-32,41.
- Lin Lamei,Zhang Jinchuan,Han Shuangbiao,et al. Study on abnormal curves of isothermal adsorption of shale[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2012,19(6):30-32,41.
- [30] 李艳丽. 页岩气储量计算方法探讨[J]. 天然气地球科学,2009,20(3):476-470.
- Li Yanli. Calculation methods of shale gas reserves [J]. Natural Gas Geoscience,2009,20(3):476-470.

(编辑 张亚雄)