

低温氮吸附法在页岩储层微观孔隙表征中的作用

谢启红,邵先杰,时培兵,张珉,霍梦颖,武宁,朱明

(燕山大学石油工程系,河北秦皇岛066004)

摘要:针对低温氮吸附实验法对孔隙结构类型解释混乱问题,论述了低温氮吸附实验在页岩储层微观孔隙表征中的机理,并对典型的低温氮吸脱附曲线进行详细解剖,最后建立了一套低温氮吸附法表征储层微观孔隙结构的评价标准体系,且应用实例论证了其可行性。

关键词:低温氮吸附法;页岩;孔隙结构;评价体系

中图分类号:P618.13

文献标识码:A

Characterization of low-temperature nitrogen adsorption method in microscopic pore of shale reservoir

XIE Qihong, SHAO Xianjie, SHI Peibing, ZHANG Min, HUO Mengying, WU Ning, ZHU Ming

(Department of Petroleum Engineering, Yanshan University, Hebei Qinhuangdao, 066004, China)

Abstract: At present, the experiment methods of low temperature nitrogen adsorption in shale reservoir pore structure have been widely used. But the interpretation of the adsorption stripping curve about the type of shale reservoir microscopic pore structure is chaos. Based on this, the mechanism and characterization of low-temperature nitrogen adsorption experiments in shale microscopic pore reservoir was emphatically discussed, and the typical cryogenic nitrogen stripping absorption curve was explained in detail. Then, the evaluation standard system of low-temperature nitrogen adsorption in shale reservoir microscopic pore structure was developed. Engineering practice demonstrated its feasibility, and the study gives reference to the evaluation of shale and coal reservoir pore structure.

Key words: low-temperature nitrogen adsorption method; shale; pore structure; evaluation system

页岩气主要以吸附态和游离态赋存于页岩储层中,其孔隙以纳米、微米级孔喉为主^[1-2],导致其在聚集成藏、储层物性、渗流机理等方面区别于常规油气地质特征。孔隙及喉道是油气聚集运移的主要储集空间和运移通道^[3],因此,展开对其储层孔隙结构的研究对页岩气的勘探开发具有重要的实际意义。目前,储层孔隙结构的表征方法主要有铸体薄片法^[4]、低温氮吸附法^[5]、压汞法^[6]、CT扫描法^[7]、场发射扫描电镜法及核磁共振法^[8]等,但压汞法主要针对大、中孔,不适用于研究页岩的纳米、微米级孔隙;CT扫描法和场发射扫描电镜法对样品薄片处理要求较高,观察具有局部性,不能快速大范围地获取孔隙结构信息,且观察结果往往带有个人主观色彩,导致误差偏大;核磁共振法由于岩石弛豫率不同,导致 T_2 值换算的孔喉大小存在差异;而低温氮吸附法可以定性、定量

地获取0.35~200 nm的孔隙类型、大小及孔径分布信息,在页岩微观纳米、微米级孔隙结构表征中得到广泛运用。

但是不同学者针对低温氮吸附实验得出的吸脱附等温线作出的孔隙结构类型解释却不尽相同,甚至出现相悖情况,大多参照于国外IUPAC典型曲线的分类方法^[9]。介于这种解释混乱现象,基于大量文献,笔者着重论述了低温氮吸附实验在页岩储层微观孔隙表征中的机理,并对典型的低温氮吸脱附曲线进行详细解剖,最后建立了一套低温氮吸附法表征储层微观孔隙结构的评价标准体系,并用实例论证了其良好的可行性,以期页岩、煤储层等致密储层孔隙结构评价提供参考。

1 低温氮吸附法表征孔隙结构的机理

气体分子(CH_4 、 N_2 等)在页岩储层中的基质

孔裂隙中主要以低温状态下的物理吸附为主,对于特定的吸附剂-吸附质体系,当吸附达到平衡时,气体吸附量可以表达为吸附温度和吸附质压力的函数。低温氮吸附实验通过采用 N_2 在恒温下逐步升高气体分压,测定页岩样品相应的吸附量;反过来逐步降低分压,测定其脱附量,然后做出吸脱附曲线。根据不同形状的吸脱附曲线就可以定性、定量地研究孔隙结构。

其依据的原理是毛细管凝聚原理、BET 方程和 Kelvin 方程。毛细管凝聚现象指的是吸附质在平衡蒸汽压力 P 小于同温度下的吸附质饱和蒸汽压 P_0 时,即发生的凝聚现象。吸附时,孔隙内壁先发生单分子层吸附,随着相对压力增加,逐渐发生多分子层吸附和毛细管凝聚现象,此时吸附质压力与发生凝聚的孔隙体积大小一一对应;脱附时,压力降低,相对较大孔隙内的凝聚液首先蒸发,在内孔壁留下吸附膜,再降低压力,次较大孔隙内凝聚液蒸发,孔壁同样留下吸附膜,但同时较大孔壁的吸附膜变薄,所以,压力降低造成的脱附量由两部分构成,即孔隙内凝聚液的蒸发和孔壁上吸附膜的厚度减少量。由于孔形状不同,在同一个孔发生凝聚与脱附时的相对压力可能相同,也可能不同。倘若凝聚与脱附时的相对压力相同,则吸附、脱附曲线重合;反之若相对压力不同,吸附脱附曲线便会分开,形成吸附回线^[10-11]。

通过吸附-脱附等温线可求得在不同分压下所吸附的气体体积对应的孔隙体积,根据国标 GB/T19587-2004《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》的规定,比表面积用 BET 方程计算;孔半径用 Kelvin 方程计算;孔径分布用 BJH 原理进行计算。

2 页岩储层典型低温氮吸附、脱附曲线分析

陈萍等人采用低温氮吸附法对煤中孔隙结构进行了研究^[10],并依据孔形及能否产生吸附回线,将煤的孔隙结构分为三类:第Ⅰ类是开放性的透气孔,包括两端开口圆筒形孔及四边开放的平行板孔,这类孔能产生吸附回线;第Ⅱ类是一端封闭的不透气性孔,包括一端封闭的圆筒形孔、平行板状孔、楔形孔以及锥形孔,这类孔不会产生吸附回线;第Ⅲ类为一种特殊形态的孔,即细颈广体的墨水瓶孔,这种孔能产生吸附回线,且在这种孔所引起的回线上有一明显的标志,即曲线上存在一个急剧下降的拐点。将以上分类方法类比运用在

页岩储层微观孔隙表征中,对典型低温氮吸附曲线(图1)进行详细分析。

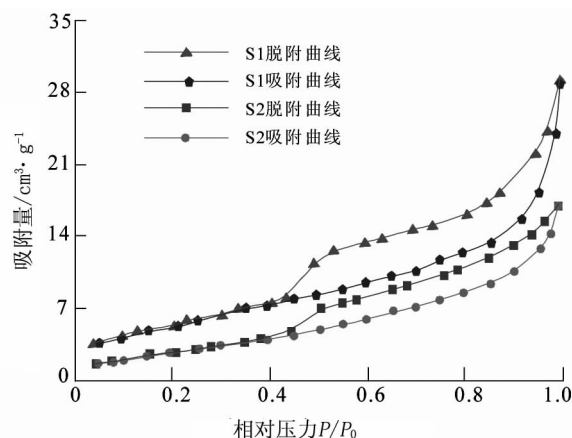


图1 页岩样品的低温氮气吸附脱附等温线
(据文献[12]修改)

Fig.1 Low temperature nitrogen isothermal adsorption stripping of shale samples
(according to the literature [12])

2.1 吸附曲线特征

不同样品的吸附曲线在低相对压力阶段($P/P_0 < 0.4$)均缓慢稳定上升,此时发生的是液氮在页岩表面发生单分子吸附,首先发生在较大孔隙中(图2);在中相对压力阶段($0.4 \leq P/P_0 \leq 0.8$),曲线坡度均较上阶段增加,此时发生的是多分子层吸附或少部分发生毛细管凝聚现象;在高相对压力阶段($0.8 < P/P_0 < 1.0$),曲线均急剧增加,曲线斜率逐渐趋向于正无限大,此时发生毛细管凝聚现象,气体吸附量也快速增加。图2中两个页岩样品的最大吸附量不同,说明样品S1中的微孔、过渡孔和大孔较样品S2更为发育,导致样品

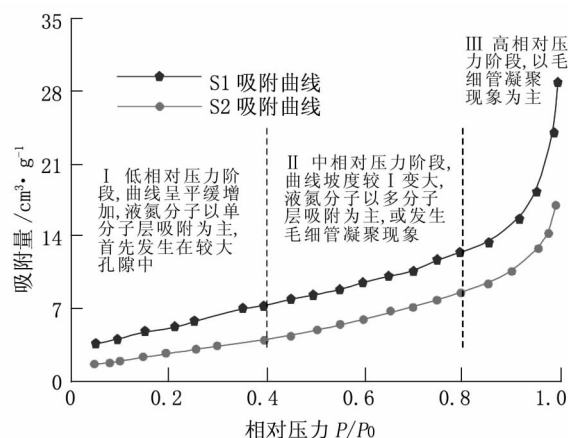


图2 页岩样品吸附曲线特征分析

Fig.2 Characteristics of adsorption curve of shale samples

S1 的孔隙体积更大,可以储存更多的气体。

2.2 脱附曲线特征

脱附曲线首先在高相对压力下解吸,由低温氮吸附实验机理可知,脱附首先发生在开放性大孔中,凝聚液蒸发,因此,高相对压力的急剧下降段表明了开放性透气大孔的存在(图3);随着脱

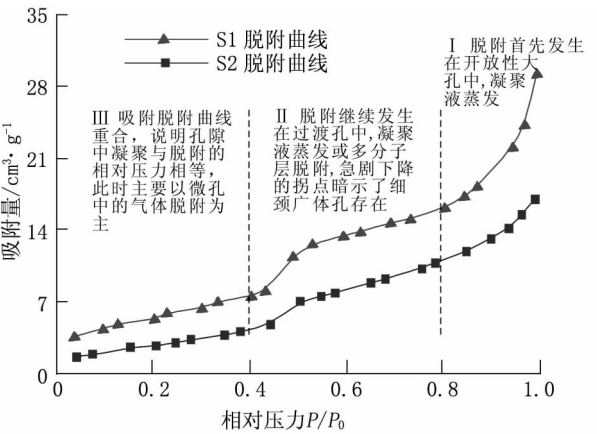


图 3 页岩样品脱附曲线特征分析
Fig.3 Characteristics of desorption curve of shale samples

附气体量的增加,凝聚蒸发现象或多分子层脱附逐渐在较小孔隙中发生,S1 中相对压力阶段的脱附曲线暗示了过渡孔(可能存在开放性透气孔,一

端封闭的孔)的存在,且在 $P/P_0 = 0.43$ 时,脱附曲线有一个明显的急剧下降的拐点,主要是由于存在细颈广体的墨水瓶孔;在低相对压力阶段,吸附、脱附曲线重合,说明孔隙中凝聚与脱附的相对压力相等,此时主要以微孔中的气体脱附为主。

2.3 吸脱附滞回环特征

由图 1 观察样品 S1 的滞回环较 S2 明显偏大,说明 S1 中孔隙结构类型较为复杂,其中,大孔和微孔较 S2 发育,且微孔中主要以一端封闭的墨水瓶孔为主,这种孔隙利于气体的吸附赋存,但是不利于气体的脱附解吸渗流。

3 评价标准体系的建立

由低温氮吸附曲线可知,页岩中纳米、微米级孔隙发育的储层,含气量大,最高可达 $30\text{ cm}^3/\text{g}$,但是此类孔隙一般以一端封闭的墨水瓶孔为主,导致气体解吸渗流难度大,不利于开发;而对于以开放性透气孔发育的储层,孔隙连通性好,容易发生解吸渗流,但是此类孔隙含气量低,最高只有 $15\text{ cm}^3/\text{g}$ 。基于此,选取孔隙结构类型、孔隙大小类型、相对压力、气体吸附量、吸附回线类型等作为评价参数,并对评价参数赋值(表 1 – 表 2),建立了低温氮吸附实验法的评价标准体系。

表 1 基于低温氮吸附实验法的储层孔隙结构评价指标体系			
Tab.1 Evaluation index system of reservoir pore structure based on low temperature nitrogen adsorption experiment method			
评价参数	储层分类		
	I 类(好储层)	II 类(中等储层)	III 类(差储层)
孔隙结构类型	发育以开放性的透气孔为主,包括两端开口圆筒形孔及四边开放的平行板孔;夹杂少部分的一端封闭的不透气孔,包括一端封闭的圆筒形孔、平行板状孔等。	发育以一端封闭的不透气性孔为主,包括一端封闭的圆筒形孔、平行板状孔、楔形孔以及锥形孔;含少量开放性透气孔及墨水瓶孔。	发育以细颈广体的墨水瓶孔为主;含少量其他类型孔隙。
孔隙大小类型	发育以纳米级、微米级孔隙为主;夹杂少量大孔、过渡孔。	发育以过渡孔为主;夹杂少量微孔、大孔。	发育以大孔为主;夹杂少量微孔、过渡孔。
相对压力	发生凝聚时的相对压力值偏大,即气体吸附达到饱和态较晚,可以更多的储集吸附气体。	发生凝聚时的相对压力值中等。	发生凝聚时的相对压力值较小,即较早的气体吸附达到了饱和状态。
气体吸附量 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	>20	10 ~ 20	<10
吸附回线类型	最大吸附量大,且滞回环较小	最大吸附量较大,滞回环较大	最大吸附量小,滞回环大

表 2 评价指标体系各参数赋值表
Tab.2 The valuation of evaluation index system

评价参数	储层分类		
	I 类(好储层)	II 类(中等储层)	III 类(差储层)
孔隙结构类型	0.6	0.4	0.3
孔隙大小类型	0.8	0.6	0.4
相对压力	0.8	0.6	0.4
气体吸附量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.8	0.6	0.4
吸附回线类型	0.6	0.4	0.4

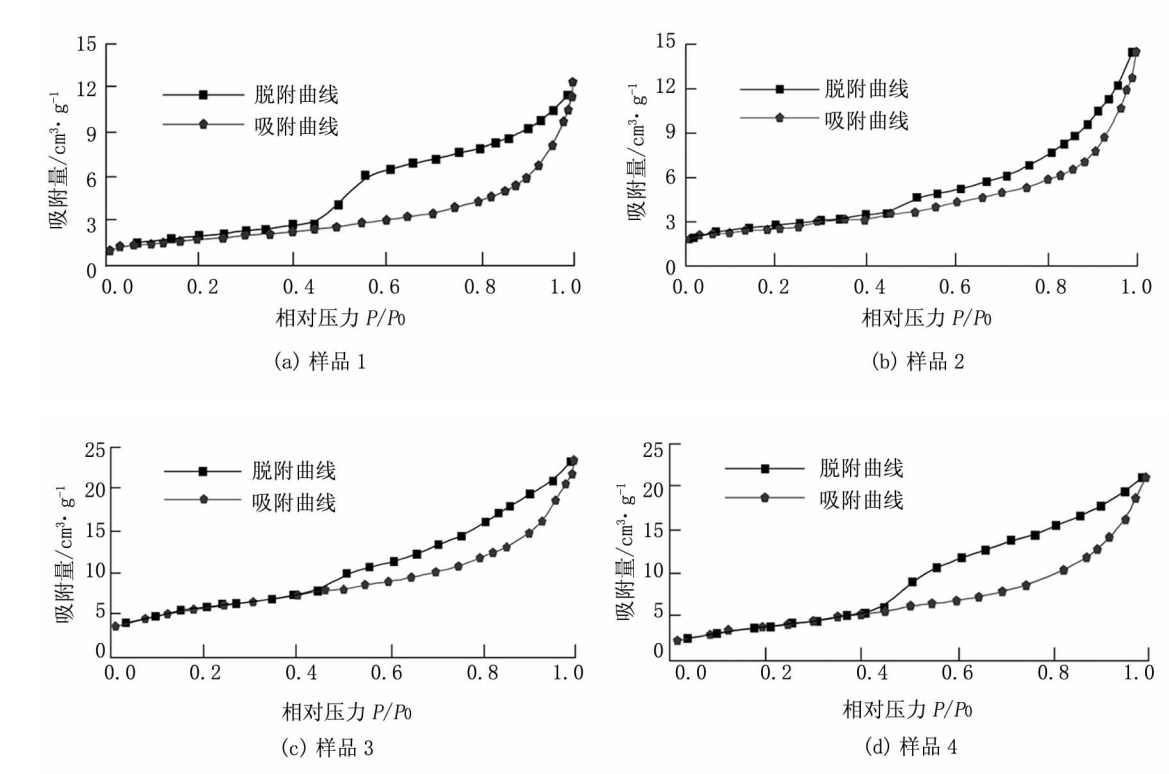


图 4 四个页岩样品的低温氮吸附曲线
Fig.4 Low temperature nitrogen adsorption curve of four shale samples

4 应用实例

选取柴达木北缘盆地 YQ-1 井中侏罗统石门沟组泥页岩低温氮吸附脱附曲线为例^[13],根据新建立的低温氮吸附实验评价标准进行分析。

由图 4 可知:样品 1 和样品 4 的孔隙结构类型相似,发育以墨水瓶孔为主的一端封闭孔;样品 2 和样品 3 孔隙结构类型相似,发育以开放性透气孔为主。由评价标准对曲线对比分析发现:在其

他参数相同的条件下,样品 4 的气体吸附量较样品 1 明显大,表明储层孔隙含气性更好;同理,样品 3 比样品 2 更优。针对气体吸附量相同的样品,样品 2 中滞回环更小,以开放性透气孔为主,气体更容易发生解吸渗流,较样品 1 更好;同理,样品 3 较样品 4 更好。

样品 4 和样品 2 相比,二者曲线类型不同,则需要对各个评价指标参数赋值(表 3)。首先根据各个参数的两两比较确定其参数权重关系^[14],计

表 3 实例中各评价指标参数赋值表
Tab.3 Value of evaluation indexes

样品	各指标参数赋值				
	孔隙结构类型 y_1	孔隙大小类型 y_2	相对压力 y_3	气体吸附量 y_4	吸附回线类型 y_5
样品 2	0.6	0.8	0.8	0.4	0.6
样品 4	0.3	0.8	0.8	0.8	0.4

算得出各参数权重系数:孔隙结构类型为 0.55,孔隙大小类型为 0.31,相对压力为 0.10,气体吸附量为 0.67,吸附回线类型为 0.42。依据评价模型公式:

$$S = ay_1 + by_2 + cy_3 + dy_4 + ey_5$$

式中: S 为最终评价结果; a 为孔隙结构类型权重系数; b 为孔隙大小类型权重系数; c 为相对压力权重系数; d 为气体吸附量的权重系数; e 为吸附回线类型的权重系数。

根据公式计算可得最终评价结果:样品 4 > 样品 2。综上所述,四个样品的孔隙发育从优到差依次为:样品 3 > 样品 4 > 样品 2 > 样品 1。将评价结果与实际测量的孔隙结构参数对比发现,此标准的定性评价效果较好。

5 结论

1) 低温氮吸附过程中氮气分子在孔隙中依次发生单分子层吸附、多分子层吸附、毛细管凝聚现象,且依次发生在较大孔隙、次较大孔隙中;脱附过程与之相反。

2) 孔隙结构类型和气体吸附量是评价页岩储层孔隙结构的重要指标,孔隙大小、相对压力和吸附回线类型等次之。

参考文献:

- [1] 田华,张水昌,柳少波,等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. 石油学报,2012,33(3): 419-427.
- [2] 郭旭升,李宇平,刘若冰,等. 四川盆地焦石坝地区龙马溪组页岩微观孔隙结构特征及其控制因素[J]. 天然气工业,2014,34(6): 9-16.
- [3] 谢启红,邵先杰,霍梦颖,等. 生物礁成礁条件、成礁模

式及与油气关系[J]. 河北工程大学学报:自然科学版,2015,32(4): 94-97.

- [4] 张创,孙卫,高辉,等. 基于铸体薄片资料的砂岩储层孔隙度演化定量计算方法—以鄂尔多斯盆地环江地区长 8 储层为例[J]. 沉积学报,2014,32(2): 365-375.
- [5] 杨峰,宁正福,孔德涛,等. 高压压汞法和氮气吸附法分析页岩孔隙结构[J]. 天然气地球科学,2013,24(3): 450-455.
- [6] 张陈珺,郭平,熊健. 川南龙马溪组页岩孔隙分形特征[J]. 复杂油气藏,2014,7(4): 15-18.
- [7] 薛华庆,胥蕊娜,姜培学,等. 岩石微观结构 CT 扫描表征技术研究[J]. 力学学报,2015,47(6): 1073-1078.
- [8] 张腾,张烈辉,唐洪明,等. 页岩孔隙整合化表征方法—以四川盆地志留统龙马溪组为例[J]. 天然气工业,2015,35(12): 19-26.
- [9] GREGG S J, SING K S W. Adsorption surface area and porosity[M]. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.
- [10] 陈萍,唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究[J]. 煤炭学报,2001,26(5): 552-556.
- [11] 汪政德,张茂林,梅海燕,等. 毛细凝聚和吸附—脱附回路的物理化学解释[J]. 新疆石油地质,2002,23(3): 233-235.
- [12] 杨峰,宁正福,张世栋,等. 基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征[J]. 天然气工业,2013,33(4): 135-140.
- [13] 邵龙义,刘磊,文怀军,等. 柴北缘盆地 YQ-1 井中侏罗统石门沟组泥页岩纳米孔隙特征及影响因素[J]. 地学前缘,2016,23(1): 164-173.
- [14] 谢启红,邵先杰,战南,等. 注 CO₂ 驱替煤层气过程的影响因素分析[J]. 辽宁石油化工大学学报,2015,35(6): 38-41.

(责任编辑 王利君)

(上接第 88 页)造成“采空区喘息现象”的发生。

为防止发生“采空区喘息现象”,必须做好堵漏风与采场均压调控方面的技术工作,从根本上防止因“采空区喘息”而引发的遗煤自燃发火现象。

5 结论

邻空煤柱受采动应力影响遭到破坏,在综采面和采空区之间形成了漏风通道。部分风流由综采面经破碎煤柱进入采空区,形成了“采场—邻空煤柱—采空区”间的漏风微循环。漏风微循环会引起“采空区喘息”现象并加剧遗煤自燃,给采空区漏风管理和防灭火工作带来很大困难。

参考文献:

- [1] JACOB BEAR. Dynamics of fluids in porous media[M]. American: Elsevier Publishing Company, 1972.
- [2] 丁广襄,邸志乾. 二维采空区非线性渗流函数方程及有限元解法[J]. 煤炭学报,1993,18(2): 19-25.
- [3] 李宗翔. 采空区遗煤自燃过程及其规律的数值模拟研究[J]. 中国安全科学学报,2005,15(6): 15-19.
- [4] 刘星魁,杜学胜,赵新涛. 沿空侧煤柱耗氧—升温的三维数值模拟[J]. 辽宁工程技术大学学报,2014,33(9): 1206-1211.
- [5] 陆君安,尚涛,谢进,等. 偏微分方程的 MATLAB 解法[M]. 武汉:武汉大学出版社,2001.
- [6] 张国枢. 通风安全学[M]. 北京:中国矿业大学出版社,2011.

(责任编辑 王利君)