

滑溜水渗吸对页岩气吸附解吸的影响研究综述



潘悦^{*}, 谢鑫, 于季灏, 封奔

重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆 401331

摘要: 随着全球能源需求的不断增长, 页岩气作为一种新兴油气资源, 在全球掀起了勘探和开采热潮, 气体在生产过程中的解吸和扩散影响着页岩气井开发中后期的生产情况。为加强页岩气吸附解吸的规律及其解吸方法的研究, 在充分调研国内外相关文献的基础上, 归纳总结了页岩气解吸的特性及其影响因素; 对常用的吸附模型进行了汇总, 阐述了滑溜水的存在不仅影响页岩储层孔隙结构和渗透性, 对甲烷的吸附解吸也有一定的影响。在前人的研究中, 对页岩中压裂液自发渗吸研究较多, 但随着开采向深层和高温高压地层扩展, 滑溜水带压渗吸会影响页岩气开采的效率和产量, 在实际开采中更具有重要意义, 有助于更准确的预测页岩气解吸过程, 为页岩气资源的有效开发和利用提供科学依据。

关键词: 页岩气; 带压渗吸; 吸附与解吸

DOI: [10.57237/j.jest.2024.03.001](https://doi.org/10.57237/j.jest.2024.03.001)

Review on the Influence of Slippery Water Imbibition on the Adsorption and Desorption of Shale Gas

Pan Yue^{*}, Xie Xin, Yu Jihao, Feng Ben

School of Petroleum Engineering Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China

Abstract: With the continuous growth of global energy demand, shale gas, as a new oil and gas resource, has set off a boom of exploration and development all over the world. The desorption and diffusion of gas during the production process affect the production situation of shale gas wells in the middle and later stages. To enhance the investigation of the principles and methodologies governing shale gas adsorption and desorption, The features and factors influencing shale gas desorption are outlined through a comprehensive review of pertinent literature both domestically and internationally. The common adsorption models are summarized, The presence of slickwater not only impacts the pore structure and permeability of shale reservoirs but also influences the adsorption and desorption of methane. In previous studies, there are many studies on spontaneous imbibition of fracturing fluid in shale, but with the expansion to deep and high temperature and high pressure formations during mining, pressure imbibition of slippery zone will affect the efficiency and output of shale gas mining, which is of greater significance in actual mining, helping to predict the desorption process of shale gas more accurately, and providing scientific basis for the effective development and utilization of shale gas resources.

基金项目: 哈法亚油田 Sadi 碳酸岩油藏压裂前置微乳液渗吸增油规律研究 (基金号: YKJCX2320126).

*通信作者: 潘悦, 2642952097@qq.com

收稿日期: 2024-04-08; 接受日期: 2024-04-30; 在线出版日期: 2024-05-23

<http://www.energyscitech.org>

Keywords: Shale Gas; Pressure Imbibition; Adsorption and Desorption

1 引言

近年来，页岩气开采规模迅速增长，是非常规天然气产量增长的主导力量[1]。据统计，世界上非常规天然气储量远远超过了常规天然气，其中页岩气可采储量达到了 63%。天然气消费出现波动，区域市场出现分化，2022 年世界天然气消费量与 2021 年对比图如图 1 所示。目前，中国主要的页岩气开发区，包括有涪陵、威远、威荣、长宁、綦江和永川。页岩气是中国今后扩大天然气储量和产量的主要力量[2]。

页岩气主要存在吸附态和游离态两种状态，水力压裂技术是其主要的开采方式。但是在水力压裂的过程中，压裂液的返排率较低，导致大量的压裂液滞留在储层中。存在“滑溜水返排率低，产气量高”的工程现象。而页岩气解吸是中后期稳产的关键[3]，页岩中甲烷的解吸是影响产量下降的重要因素。因此开展页岩气的解吸模型及解吸规律的研究，是页岩气高效开采的关键[4]。

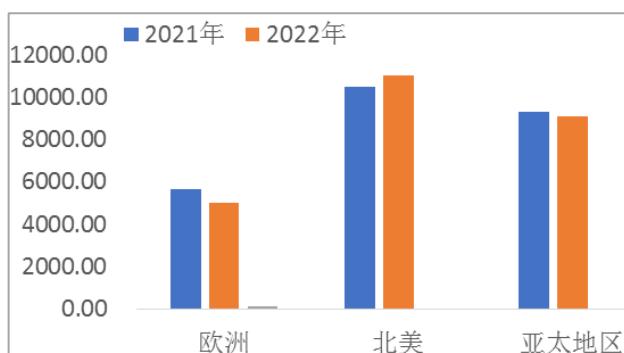


图 1 世界天然气消费量对比图

2 页岩气解吸及其影响因素

2.1 页岩气解吸及其特性

页岩气的解吸，是甲烷-页岩吸附体系的平衡状态被打破，甲烷分子摆脱束缚脱离页岩基质表面后由吸附态变为游离态，属于页岩气吸附逆过程[5]。页岩气储层中孔隙发育程度越高，能够提供给页岩气吸附的表面积越大，吸附气含量越高；游离气主要分布在孔隙和裂缝中，在页岩气藏的持续开发过程中，由于地层压力的降低，在高压力状态下吸附在孔隙壁面上的

甲烷气体会逐渐解吸，成为游离态[6]。

在页岩气解吸过程中，学者们通过室内等温吸附和解吸实验，对页岩气的解吸规律进行了深入的研究，取得了一些认识。

姚红生[7]认为浅层常压页岩吸附气存在敏感解吸压力，当页岩储层压力下降至敏感解吸压力以下时，气井进入快速解吸阶段，吸附气会通过解吸产出，气井产量快速上升。

Yintao Dong [8]将实验数据与模拟结果相结合，发现页岩中甲烷吸附为单层和多层的混合吸附，吸附的层数与吸附部位的结构有关，不同结构对甲烷的吸附量不同。

孙超[9]通过实验发现在页岩的自然解吸阶段，解吸初期解吸速度较高，解吸量快速增加，随后解吸速度快速减小，逐渐停止解吸。

Lei Chen [10]从甲烷吸附热力学和动力学角度探讨页岩气吸附机理，发现随着甲烷吸附量的增大，等量吸附热也逐渐增大，温度和压力越高，页岩对甲烷吸附的难度越大。

2.2 页岩气解吸影响因素

根据前人的研究，影响页岩气吸附解吸的因素包括有：有机碳含量、矿物成分和有机质种类、温度和压力、页岩含水量、孔隙结构等。

1) 有机碳含量

Lu [11]和 Zhang [12]等发现：页岩的有机质含量在吸附中起着重要的作用；Hill [13]等发现：钙质和硅质样品对甲烷有更强的吸附作用。

2) 矿物成分

纪文明[14]通过对页岩进行归一化处理，发现黏土矿物的含量会促进孔隙结构的发育能够增强页岩的吸附能力；周军平[15]通过分析矿物组分和 Langmuir 的参数 VL 发现有机碳含量越高，页岩的吸附能力越强。

3) 温度和压力

王燕[16]认为在相同的温度下，压力增加页岩吸附量也逐渐增加，在低压条件下，吸附量迅速增加，并且随着压力的增加，增长的速度逐渐下降，页岩达到

饱和状态。

4) 孔隙结构

耿琳柯[17]认为甲烷的吸附主要集中在页岩孔隙的表面, 所以孔隙表面的发育情况对页岩吸附甲烷有着直接的影响; Ross 和 Bustin [18]研究表明, 加拿大西部富有机质页岩的甲烷吸附能力随着微孔体积的增加而增加, 同时不列颠东北部富有机质的甲烷吸附能力随微孔面积的增大而增大, 能够表明页岩中的气体吸附主要与微孔有关。

3 滑溜水渗吸对页岩气吸附解吸的影响

3.1 甲烷等温吸附模型

在目前的研究中, 甲烷吸附的理论模型主要有 Langmuir 模型、弗罗因德利克模型、D-R 模型、Toth 吸附模型等。

3.1.1 郎格缪尔 (Langmuir) 模型

适用于均匀固体表面的单分子层吸附, 鉴于模型的简单、有效和其参数的合理解释。朗格缪尔 (Langmuir) 模型被广泛使用, 其表达式如下:

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

式中:

V ——单位质量固体的吸附量, cc/g;

V_L ——兰氏体积, 表征了页岩的最大吸附能力, cc/g;

b ——相对于温度和吸附热的常数, 反映了吸附/脱附率。

P_L ——兰氏压力, 表示吸附量为一半最大吸附量时的压力; $b = \frac{1}{P_L}$

P ——平衡压力, MPa。

3.1.2 弗罗因德利克模型

弗罗因德利克模型 (Freundlich model), 作为亨利模型 (Henry model) 的扩展, 既可用于单分子层吸附, 也可用于非均匀表面的吸附, 并具有严格统计热力学理论支撑的吸附模型, 其表达式如下:

$$V = KP^n \quad (2)$$

式中:

V ——单位质量页岩上的吸附量, cc/g;

K ——表征吸附能力的常数, cc/g/MPa;

P ——平衡压力。

n ——兰氏压力, 是吸附量为一半最大吸附量时的压力;

3.1.3 D-R 模型

D-R 模型 (Dubinin-Radushkevich Model) 是基于吸附势理论建立的最具有代表性的孔隙充填模型, 假设气体分子与固体表面之间的吸引力主要是范德华力, 而范德华力的大小取决于气体分子之间和固体表面之间的距离, 其表达式如下:

$$V = V_0 \exp \left\{ -D \left[\ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^2 \right\} \quad (3)$$

式中:

V ——单位质量页岩上的吸附量, cc/g;

V_0 ——表征吸附能力的常数, cc/g/MPa;

P ——平衡压力。

D ——特定吸附剂-吸附质体系的常数;

P_0 ——吸附质在温度 T 下的饱和蒸气压, MPa;

3.1.4 Toth 模型

在低压条件下, 吸附等温线几乎都是一条直线, 近似符合 Henry 定律。在压力极低情况下, Freundlich 方程和 D-R 方程都不符合 Henry 定律, 并且 Freundlich 方程随着压力的增加没有一个极限值, 为了解决这些问题, 前人提出了 Toth 方程, 表达式如下:

$$V = \frac{V_L bp}{\left[1 + (bp)^k \right]^{\frac{1}{k}}} \quad (4)$$

式中, k 为与吸附剂不均匀性相关的参数。

3.2 水分对页岩气解吸的影响

滑溜水的主要成分是以清水为主, 大量的研究均表明水分会抑制甲烷的吸附能力。当水进入储层孔隙空间的时候, 由于黏土矿物与水的亲和力更强, 因此会优先被页岩吸附。吸水后的黏土矿物会变得膨胀,

导致孔隙堵塞，降低了对甲烷的吸附能力。

陈向军[19]等通过试验研究也得出了含水量和甲烷吸附量呈负相关，并且通过进一步试验得出页岩储层内水对甲烷吸附量的影响存在极限值，即当甲烷吸附量降低到某一程度时，再向储层增加含水量，甲烷的吸附量也不会发生改变。

Pan [20]等认为基质中的水分含量对气体吸附速率有显著影响，其中甲烷中含水量对扩散速率的影响大于CO₂。

Peng [21]等认为当水进入页岩孔隙空间时，由于粘土矿物与水的亲和力较强，会优先被吸附。黏土矿物吸水后会堵塞孔隙体积，降低有机质孔对甲烷的可吸附性。

3.3 滑溜水组分对吸附解吸的影响

压裂液中的粘弹性表面活性剂以及一些溶质的性质改变了溶液的性质，将压裂液注入页岩储层后，压裂液中的组分附着在页岩储层的表面，也会对甲烷产生吸附。

刘忠华[22]通过绘制滑溜水及其组分影响前后的累产气量曲线图，说明了滑溜水及其组分能提高甲烷的累产气量，并且不同滑溜水及其组分提高累产气量的效果不同。滑溜水及其组分影响前后的吸附气含量

比如图2所示。

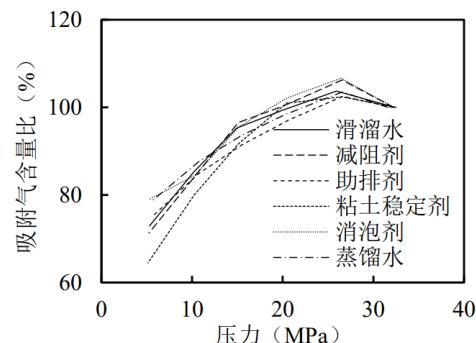


图2 滑溜水及其组分影响前后的吸附气含量比

Sokolov [23]使用了不同浓度的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵作为吸附分子进行吸附测试，发现活性剂分子能够附着在页岩表面进行有效吸附。

4 页岩自发渗吸和带压渗吸

目前国内外学者对带压渗吸的研究已经比较成熟，采用室内实验的方法对自发渗吸和带压渗吸进行研究，带压渗吸实验流程图如图3所示。在大量有关油气渗吸机理的研究成果中，国内外对于致密储层渗吸机理的研究还很缺乏，特别是对于具有极低渗透率的页岩气藏。

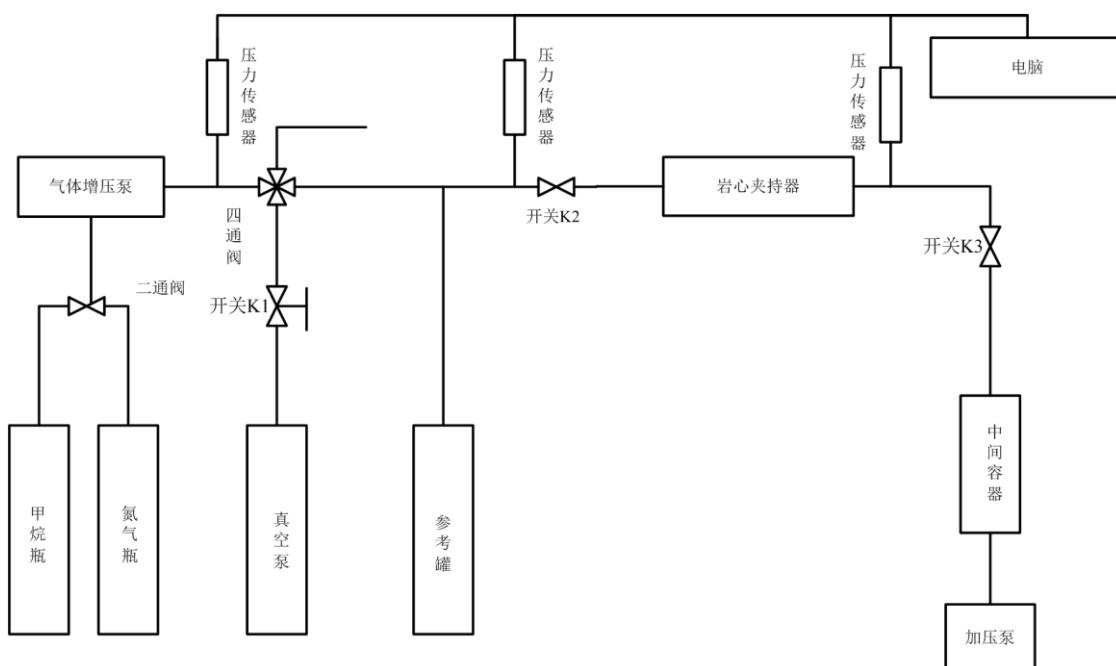


图3 带压渗吸实验流程图

辛顺源[24]等通过实验研究，发现页岩裂缝内的压力会对岩石流体进入速度以及最终液体饱和度产生影

响，定量描述了真实储层压力条件下的岩石渗吸规律。雷征东等[25]建立了页岩水力压裂渗吸数值模型，

并将其与储层参数进行了对比,得出了渗吸对储层早期产能的影响规律。

江昀等[26]对致密岩心的带压渗吸实验规律进行了研究,结果表明强化的渗吸和压实的协同作用能够促进置换效率大幅度提升。

孙庆豪[27]等通过使用核磁共振技术进行压裂液渗吸实验,与自发渗吸相比较,带压渗吸采出效率有所增加,通过增加压力,有助于渗吸过程快速有效的进行,从而达到增产目的。

黄睿哲等[28]对页岩的组成结构特征对自发渗吸现象进行了研究,结果显示,孔隙结构及矿物组成对自发渗吸有显著的影响。

5 结论

在充分调研带压渗吸和页岩气吸附解吸的基础上,总结了页岩气吸附和解吸的影响因素,滑溜水渗吸对页岩储层甲烷吸附解吸的影响关键领域,揭示了滑溜水压裂液在页岩气开采中的重要性。

影响页岩气解吸的因素较多,主要有温度、压力、孔隙结构等。页岩压裂液的相互作用及其对孔隙结构和吸附特性的影响是制约页岩气勘探的关键因素。

在页岩气解吸研究过程中,滑溜水带压渗吸对页岩气解吸的研究相对较少,但其对页岩气解吸过程的影响同样值得关注,应该加强该方面的研究。

压裂液中含水量越多会抑制甲烷的吸附能力,不同组分的滑溜水对甲烷的吸附解吸能力不同,压裂中的一些阳离子表面活性剂增大了溶液与储层间的作用力,促进了甲烷的解吸和运移。

综上所述,含水量、孔隙特征影响甲烷的吸附、解吸。可以进一步深入研究滑溜水带压渗吸的作用机制,探索更多影响页岩气解吸的关键因素,有望更好的理解页岩气解吸过程,为页岩气勘探开发提高更科学的依据和方法。

参考文献

- [1] 陈骥,吴登定,雷涯邻,张万益,马芬,方圆.中国天然气资源供应风险与对策 [J].天然气技术与经济,2019, 13(05): 7-13.
- [2] 李岚,马瑄,李金津,刘思源,李娟.政策主体环境视角下中美页岩气开发比较研究 [J].中国资源综合利用,2024, 42(01): 77-79.

- [3] 刘勇,唐善法,姚逸风,田磊,杨珍.页岩气超临界吸附与解吸附特性及影响因素 [J].大庆石油地质与开发,2015, 34(02): 170-174.
- [4] 高和群,曹海虹,曾隽.页岩气解吸规律新认识 [J].油气地质与采收率,2019, 26(2): 81-86.
- [5] 王瑞,张宁生,刘晓娟,等.页岩气吸附与解吸附机理研究进展 [J].科学技术与工程,2013, 44(5): 279-280.
- [6] 张益,张斌,刘帮华,柳洁,魏千盛,张歧,陆红军,朱鹏宇,王瑞.页岩气储层吸附渗流研究现状及发展趋势 [J].石油与天然气地质,2024, 45(01): 256-280.
- [7] 姚红生.南川地区浅层常压页岩气吸附解吸机理与开发实践 [J].天然气工业,2024, 44(02): 14-22.
- [8] Dong Y, Ju B, Zhang S, et al. microscopic mechanism of methane adsorption in shale: Experimental data analysis and interaction potential simulation [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 184: 106544.
- [9] 孙超.微波辐射强化页岩气解吸与改善页岩渗透性的机理研究 [D].中国矿业大学,2020.
- [10] Lei C, Luo Z D, Zja B, et al. Mechanisms of shale gas adsorption: Evidence from thermodynamics and kinetics study of methane adsorption on shale – ScienceDirect [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 559-570.
- [11] Xiao-Chun Lu, Fan-Chang Li and Ted Watson A. Adsorption measurements in Devonian shales [J]. Fuel, 1995, 4(74): 599-603.
- [12] Tong wei Zhang, Geoffrey S. Ellis, Stephen C. Ruppel, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems [J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 120-131.
- [13] Hill D G, Lombardi T E, Martin J P. Fractured shale gas potential in New York. Proceeding of the 2002. Ontario-New Ontario-New York Oil and Gas Conference, Ontario Petroleum Institute, London, Ontario, 2002, 41.
- [14] 纪文明,宋岩,姜振学,等.四川盆地东南部龙马溪组页岩微—纳米孔隙结构特征及控制因素 [J].石油学报,2016, 37(02): 182-195.
- [15] 周军平,范茂琳,鲜学福,等.页岩气吸附量校正及其吸附性影响因素 [J].煤炭科学技术,2022, 50(02): 154-162.
- [16] 王燕,冯明刚,赵军,等.页岩气储层吸附气特征、影响因素及定量评价 [C].2015年全国天然气学术年会,2015: 448-455.
- [17] 耿琳柯.页岩中甲烷吸附解吸迟滞特征及影响因素研究 [D].河北工程大学,2022.

- [18] Ross D, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2009, 26(6): 916-927.
- [19] 陈向军, 程远平, 王林. 外加水分对煤中瓦斯解吸抑制作用试验研究 [J]. *采矿与安全工程学报*, 2013, 30(2): 296-301.
- [20] AZZOLIN M, BErTO A, BORTOLIN S, et al. Condensation of ternary low GWP zeotropic mixtures inside channels [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2019, 103: 77-90.
- [21] Peng L A, Nz A, Ika B, et al. Effects of pore structure and wettability on methane adsorption capacity of mud rock: Insights from mixture of organic matter and clay minerals [J]. *Fuel*, 2019, 251: 551-561.
- [22] Zhonghua Liu, Baojun Bai, Yanling Wang, et al. Experimental Study of Slickwater Volume Effect on Methane Desorption on Long maxi Shale [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 91(7): 103950.
- [23] Sokolov I, Zorn G, Nichols J M. a study of molecular adsorption of a cationic surfactant on complex surfaces with atomic force microscopy [J]. *Analyst*, 2015.
- [24] 辛顺源. 页岩油储层增能过程中渗吸对裂缝力学性质作用机理研究 [D]. 中国石油大学(北京), 2021.
- [25] 雷征东, 覃斌, 刘双双, 蔚涛. 页岩气藏水力压裂渗吸机理数值模拟研究 [J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2017, 39 (02): 118-124.
- [26] 江昀, 许国庆, 石阳, 余玥, 王天一, 曾星航, 郑伟. 致密岩心带压渗吸规律实验研究 [J]. *石油实验地质*, 2021, 43 (01): 144-153.
- [27] 孙庆豪, 王文东, 苏玉亮, 徐纪龙, 郭新成, 李冠群. 页岩储层压裂液渗吸期间微观孔隙原油动用特征 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53 (09): 3311-3322.
- [28] 黄睿哲, 姜振学, 高之业, 等. 页岩储层组构特征对自发渗吸的影响 [J]. *油气地质与采收率*, 2017, 24(1): 111-115.