

基于等温吸附的页岩水分传输特征研究¹⁾沈伟军^{*,2)} 李熙喆[†] 鲁晓兵^{*} 万玉金[†] 郭伟[†] 左罗^{**}^{*} (中国科学院力学研究所, 北京 100190)[†] (中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)^{**} (中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101)

摘要 研究页岩的水分传输特征至关重要, 不仅有助于认识页岩的物理化学性质, 而且也有助于评价页岩气的吸附扩散和流动能力. 本文设计了页岩的水分传输实验装置, 采用美国伍德福德和中国南方龙马溪组页岩为研究对象, 开展了不同温度、不同湿度下页岩的水分传输实验, 研究了页岩的水分传输特征和影响因素. 结果表明, 页岩的水分吸附属于 II 型曲线, 包含着单分子层吸附、多分子层吸附和毛细凝聚的过程, GAB 模型可用于描述页岩的水分吸附过程; 水分吸附随着相对压力的增大而增强, 有机碳含量和温度对页岩水分吸附起着增强作用, 而方解石会抑制页岩的水分吸附; 随着相对压力的增大, 页岩的水分扩散系数呈现先增大后减小随后增加的趋势, 其系数大约在 $8.73 \times 10^{-9} \sim 5.95 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间; 伍德福德页岩的等量吸附热均大于龙马溪页岩的等量吸附热, 这与其页岩的成熟度有关. 研究结果为认识页岩的物理化学性质和力学性能以及评价页岩气的吸附流动能力提供参考依据.

关键词 页岩气藏, 水力压裂, 等温吸附, 水分传输, 扩散系数, 吸附热

中图分类号: TE312 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-18-229

STUDY ON MOISTURE TRANSPORT CHARACTERISTICS OF SHALE BASED ON ISOTHERMAL ADSORPTION¹⁾Shen Weijun^{*,2)} Li Xizhe[†] Lu Xiaobing^{*} Wan Yujin[†] Guo Wei[†] Zuo Luo^{**}^{*} (Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)[†] (PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)^{**} (Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China)

Abstract The study on moisture transport characteristics of shales is critical, which is not only helpful to understand the physical and chemical properties in shales, but also to evaluate the adsorption, diffusion and flow ability of shale gas. In this study, the experimental device of moisture transport in shales was designed and the shale samples from Woodford in USA and Longmaxi Formation in Southern China were used. The moisture transport in shales was carried out at different temperatures and humidities, and the transport characteristics and the effects in shales were investigated. The results indicate that moisture adsorption isotherms of shales belong to type II curve, including the monolayer, multilayer adsorption and capillary condensation, and the GAB model can be used to describe the moisture adsorption process of shale rocks. With the increasing of relative pressure, the moisture adsorption of shales increases. The content of organic carbon and temperature strengthen the moisture adsorption in shales while calcite will inhibit the process. The moisture

2018-07-11 收稿, 2018-12-10 录用, 2018-12-13 网络版发表.

1) 国家自然科学基金 (11802312, U1762216) 和美国国家能源技术实验室 (ESD14085) 资助项目.

2) 沈伟军, 副研究员, 主要研究方向: 油气藏渗流力学和非常规油气藏开发等方面研究. E-mail: wjshen763@imech.ac.cn

引用格式: 沈伟军, 李熙喆, 鲁晓兵, 万玉金, 郭伟, 左罗. 基于等温吸附的页岩水分传输特征研究. 力学学报, 2019, 51(3): 932-939

Shen Weijun, Li Xizhe, Lu Xiaobing, Wan Yujin, Guo Wei, Zuo Luo. Study on moisture transport characteristics of shale based on isothermal adsorption. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2019, 51(3): 932-939

diffusion coefficient in shales initially increases, then decreases and finally increases with relative pressure, and the value ranges between $8.73 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and $5.95 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. The isothermal heat of moisture adsorption in Woodford shale is higher than that of Longmaxi Formation, which is related to shale maturity. These results provide some reference basis for understanding the physical and chemical properties in shales and evaluating the adsorption and flow capacity of shale gas.

Key words shale gas reservoir, hydraulic fracturing, isothermal adsorption, moisture transport, diffusion coefficient, adsorption heat

引 言

随着世界经济对油气资源需求的日益增加,非常规页岩气资源的开发利用受到广泛关注,逐渐成为常规油气资源的战略性补充^[1-3]. 页岩气是一种以吸附、游离或溶解状态赋存于富有机质泥页岩及其夹层中的非常规天然气^[4-5]. 与常规气藏相比,页岩气藏孔隙度小、渗透率极低,必须采用水平井完井和水力压裂技术才能商业化开采^[6-7]. 近年来,由于水平井完井和压裂技术的进步,美国的页岩气勘探开发取得了突破性进展,2015 年页岩气产量达到 5268 亿立方米,约占美国天然气总产量的 50%^[8]. 页岩气的大规模开发影响了世界天然气市场和能源格局,世界主要资源国加快了页岩气的勘探开发^[9]. 随着国民经济的快速发展,我国对天然气的需求日益增加,2014 年我国天然气对外依存度升至 32.7%,能源供给安全问题日益突出,亟需加快页岩气资源的勘探开发力度.

在页岩气藏开发过程中,大量水基压裂液携带支撑剂被注入页岩地层,大部分压裂液滞留在页岩地层中,影响着页岩气藏的有效开发^[10-11]. 页岩的矿物组成复杂,包含各类黏土矿物,如蒙脱石、高岭石和伊利石等^[12-13]. 黏土矿物表面存在电荷,水分子与黏土颗粒可以通过氢键、静电力与分子间作用力紧密结合,在其表面形成一定厚度的水膜^[14]. Boyer 等^[15]通过低渗透岩石分析(tight rock analysis, TRA)技术测量页岩黏土矿物的吸附水分可达到总体积的 2.63%~7.19%,黏土水分含量不容忽视. Chenevert^[16]研究认为页岩产生破坏的一个重要原因是页岩与水接触发生了水化作用,水和离子迁移到页岩中改变了页岩的物理和化学状态,从而引起井筒失稳问题. Wu 等^[17]对页岩纳米孔隙气水两相流动进行的实验测试表明,在孔隙含水饱和度为 20%的情况下,气相流动能力比干燥情况降低约 10%. Chalmers 等^[18]和 Chang 等^[19]研究发现吸附水的存

在对页岩吸附能力影响很大,水分占据无机质亲水矿物表面,导致页岩吸附能力降低. 李靖等^[20]选用常见黏土矿物蒙脱石研究水分在黏土矿物上的吸附行为,指出黏土矿物中水蒸气吸附机制存在单层-多层-凝聚的转变,水分赋存特征随孔隙尺度而变化. 齐荣荣等^[21]通过开展干燥和平衡水页岩等温吸附实验,结果表明压力梯度越大,水蒸气压力对吸附的影响越大. 由此可见,页岩的水分吸附不仅影响着页岩的物理化学性质和力学性能,而且也影响着页岩气的吸附扩散和流动能力,因此有必要开展页岩的水分传输特征研究.

为了认识水在页岩储层中的存在形式和作用,国内外学者开展了不少室内实验来认识水进入页岩中的变化过程. Josh 等^[22]采用核磁共振技术研究了不同的页岩样品,观察到含伊利石页岩趋于强水湿而含高岭石页岩趋于油湿. 高树生等^[23]分别研究了页岩对蒸馏水、地层水和压裂液的吸水能力,结果发现压裂液中页岩的膨胀率比地层水和蒸馏水低. Makhanov 等^[24]研究观察认为,页岩能够吸收更多的水,主要归结为黏土对水分子的吸收. Yang 等^[25]研究不同地区页岩吸水实验,发现页岩渗吸体积远大于初始测量孔隙体积,主要是由于黏土半透膜对水分子的吸收造成的. 宋付权等^[26]通过页岩薄片吸水实验,指出页岩中吸水过程分为 3 个阶段:水在页岩表面的快速吸附,水在裂缝中的较快速度的渗吸,水沿着微裂缝的缓慢渗吸. 申颖浩等^[27]开展页岩渗吸实验研究,结果认为压裂液通过渗吸作用进入基质产生复杂物理化学作用,渗吸液向基质内部的扩散、水岩反应产生微裂隙是部分页岩储层“水锁解除”的主要机理. 然而,目前许多研究工作都集中在页岩的吸水性方面,对于页岩的水分吸附传输机理的认识还不够全面. 因此,本文基于设计的页岩水分吸附装置,选取了美国伍德福德页岩和中国南方龙马溪页岩为研究对象,开展了页岩的水分吸附实

验,研究了不同湿度和温度条件下页岩的水分传输特征和影响因素,研究结果为认识页岩的物理化学性质和力学性能以及评价页岩气的吸附流动能力提供参考依据。

1 基础理论

1.1 页岩的等温吸附

黏土矿物水化是岩石基质与孔隙流体相互作用的一个重要过程. 吸附等温线是描述黏土矿物水化过程的一个有效方法^[18]. 基于表面多孔结构和多层吸附现象, Tien^[28] 详细介绍了 4 种吸附等温线用于描述黏土矿物的吸附机理, 如图 1 所示. I 型等温曲线, 出现在小孔径范围内的单分子层吸附过程; II 型和 III 型等温曲线, 常发生在宽孔径范围内的多层吸附过程; IV 型等温曲线, 主要是发生在两表面层的吸附过程。

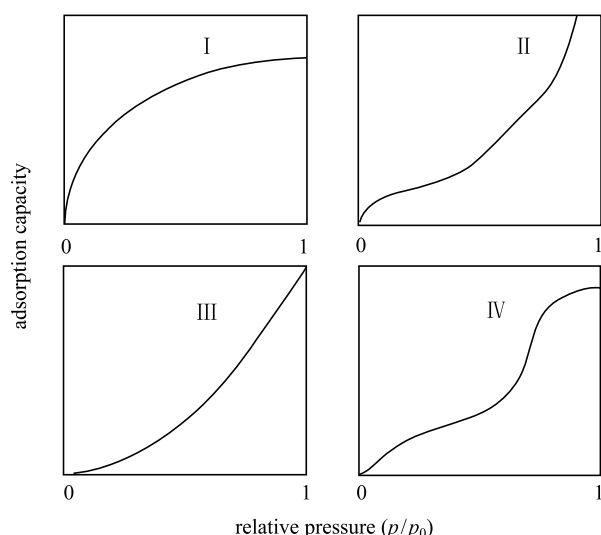


图 1 等温吸附曲线的类型

Fig. 1 Types of isothermal adsorption curves

基于热力学关系, Chenevert^[29] 认为页岩与水分之间的传输吸附主要是两种介质间的化学不平衡造成的, 页岩的水分吸附平衡可用于计算吸附孔隙压力. 一些研究表明, 页岩的单轴抗压强度随页岩水分的增加而减小, 呈非线性关系; 而随着水分的增加, 页岩的抗压强度和切线模量均呈线性下降^[18]. Tandanand^[30] 和 Shen 等^[31] 研究认为页岩的水分吸附曲线呈现 II 型或 III 型等温吸附曲线特征, 主要是一个单层、多层吸附的过程。

1.2 水分吸附的数学模型

目前, 描述等温吸附的数学模型很多. 基于

Tien^[28] 的研究, BET 吸附数学模型可以用来描述 II 型或 III 型等温吸附变化过程, 但仅适用相对压力在 0.05~0.3 之间. BET 模型假设固体表面是均匀的, 发生了多层吸附, 其表达式如下

$$w = \frac{q_m a_w c}{(1 - a_w)[1 + (c - 1)a_w]} \quad (1)$$

式中, w 为材料吸附的水分含量; q_m 为单分子层的吸附水分含量 (也就是材料表面单层覆盖的吸附量); a_w 为水分的活度, $a_w = p/p_0$; c 为能量常数, 它与第一层和其他层的吸附热差有关。

基于多层吸附理论, Guggenheim^[32] 提出了 GAB 吸附模型用于描述单层、多层吸附过程. 该模型是对 Langmuir 和 BET 吸附理论的完善, 假设第二层吸附分子的状态与其上层相似, 但与液态状态下不同. 这个等温模型有第三个常数 k , 它与多层分子性质有关, 为 GAB 等温吸附常数, GAB 模型的表达式为

$$w = \frac{q_m k a_w c}{(1 - k a_w)[1 + (c - 1)k a_w]} \quad (2)$$

当 $k = 1$ 时, GAB 模型就变成 BET 模型. Tien^[28] 的研究认为 GAB 模型可以看作是 Langmuir 单层吸附, 符合 Raoult 定律多层吸附的结果, 其适用的相对压力在 0.1~0.9 之间。

1.3 水分扩散系数

水分扩散系数表示水分的扩散能力, 不仅决定着页岩内部水分的迁移过程, 而且也影响着页岩的物理化学和力学性能. 因此, 准确估算水分扩散系数对于认识页岩性能和压裂设计至关重要. 目前, 描述扩散系数的模型很多, 如线性驱动力传质模型、单孔模型和双孔模型等^[33]. Crank^[34] 研究认为水分在岩石 (煤岩、页岩等) 中的扩散系数可以采用单孔模型表示, 其形式为

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (3)$$

式中, M_t 为在 t 时间的吸附量, M_∞ 为在无限长时间的吸附量, t 为时间, r 为扩散路径长度, D 为扩散系数, D/r^2 为有效扩散系数。

当时间 t 小于 600 s 或 M_t/M_∞ 小于 0.5 时, 方程 (3) 可近似表示为

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6 \sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}} \quad (4)$$

通过拟合 M_t/M_∞ 和 $t^{1/2}$ 关系, 由直线斜率 $6(D/\pi r^2)^{1/2}$ 可计算扩散系数 D 。

1.4 等温吸附热

吸附热是指吸附过程产生的热效应, 在吸附过程中, 气体分子移向固体表面, 其分子运动速度大大降低, 因此会释放出热量^[35]. 等温吸附热不仅可以用来判断吸附作用的类型, 而且还能用于分析吸附剂表面的不均匀性. 吸附质在不同温度下吸附热可以采用 Clausius-Clapeyron 方程^[35]表示, 其形式为

$$\frac{\partial \ln(p)}{\partial T} = -\frac{Q_{st}}{RT^2} \quad (5)$$

式中, p 为一定条件下部分绝对压力, Q_{st} 为等量吸附热, R 为通用气体常数, T 为绝对温度.

对于水分的吸附, 方程 (5) 可以改写成

$$\frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial T} = -\frac{Q_{st}}{RT^2} \quad (6)$$

式中, p_0 为一定温度下水蒸气的饱和压力.

在吸附量一定时, 方程 (6) 对 T 进行积分, 方程 (6) 可以进一步改写成

$$\ln(p/p_0) = \frac{q_{nst}}{R} \cdot \frac{1}{T} + f \quad (7)$$

式中, f 为常数项. 根据方程 (7), 通过拟合 $\ln(p/p_0)$ 和 $1/T$ 关系, 由直线斜率 q_{nst}/R 可计算吸附热 q_{nst} .

2 实验样品和方法

2.1 实验样品

实验页岩样品分别取自美国伍德福德页岩 (S1, S2, S3) 和中国南方龙马溪页岩 (S4, S5, S6) 的不同深度页岩气井. 首先, 页岩样品在室内被粉碎, 通过粒径范围为 200~800 μm 的筛网进行分离, 使用粒径小于 200 μm 的页岩样品进行有机碳含量、矿物成分等实验测试. 各页岩样品的有机碳量 (OC)、比表面和矿物组成分别采用有机碳分析仪、Autosorb-1 型比表面仪和 X 射线衍射进行分析测试, 其分析测试结果如表 1 所示.

表1 页岩样品的矿物组成

Table 1 Mineral composition of shale samples

Shale sample	OC/%	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mineral composition
S1	2.68	3.03	quartz, illite, calcite
S2	5.54	0.91	quartz, illite
S3	7.11	0.21	quartz, illite
S4	1.60	16.16	quartz, plagioclase, calcite, pyrite
S5	4.50	23.72	quartz, plagioclase, pyrite, calcite
S6	6.30	29.38	quartz, plagioclase, pyrite

2.2 实验方法

选取 200 μm < 粒径 < 800 μm 的页岩样品 S1, S2, S3, S4, S5, S6 分别置于 6 个实验瓶中, 使用天平称出其质量; 然后, 将各个页岩样品放置在烘箱 (120 $^{\circ}\text{C}$, 24 h) 中进行烘干; 接着, 将各个页岩样品取出, 放置于底部装有干燥剂的干燥器中, 待各个页岩样品冷却且至室温 (大约 0.5 h), 然后称其质量, 称完后放回干燥器中. 其次, 准备一个恒温装置, 检查设备是否完好, 调节实验温度 (30 $^{\circ}\text{C}$), 待其稳定, 温度偏差不超过 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 为实验做准备. 随后, 准备好实验过程中需要使用的各种饱和盐溶液, 不同湿度条件下的饱和盐溶液如表 2 所示^[31,36]. 相对湿度, 亦称相对压力, 指空气中水汽压与相同温度下饱和水汽压的百分比^[13].

表2 不同湿度下的饱和盐溶液

Table 2 Saturated salt solutions in different humidities

Saturated salt solution	Relative humidity/%	
	30 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$
LiCl	11.28	11.10
MgCl ₂	32.44	30.54
NaBr	56.03	50.93
NaNO ₃	73.14	69.04
NaCl	75.09	74.43
KCl	83.62	81.10
K ₂ SO ₄	97.00	95.82

页岩的水分传输吸附实验原理, 主要是根据页岩中水分浓度与外界水分浓度的平衡关系. 将干燥页岩放在一个由饱和盐溶液所控制的恒定湿度环境中, 当页岩中水分湿度小于外界环境湿度, 页岩将会发生水分传输吸附, 页岩中水分含量增大. 在这段时间内页岩的质量变化量, 即页岩的水分吸附量.

页岩的水分传输吸附实验过程如下: 首先, 将装有各个页岩样品的实验瓶敞置于底部装有饱和 LiCl 盐溶液的恒定温度装置中 (如图 2 所示), 间隔一段时间后 (每天称量一次) 取出装有页岩的实验瓶称其质量, 当相邻几次称量结果不再发生变化时, 认为页岩的水分传输吸附达到平衡; 然后, 将装有页岩的实验瓶从恒定温度装置中取出, 放置在烘箱 (120 $^{\circ}\text{C}$, 24 h) 中进行烘干, 烘干后称量, 再将其放置于饱和 MgCl₂ 溶液中进行水分传输吸附实验, 实验步骤与饱和 LiCl 溶液实验一样, 随后依次进行 NaBr, NaNO₃, NaCl, KCl, K₂SO₄ 水分传输吸附实验. 当页岩的 30 $^{\circ}\text{C}$ 水分传输吸附实验完成后, 开展 50 $^{\circ}\text{C}$ 水分传输吸附实验. 首先, 将恒定温度装置调到 50 $^{\circ}\text{C}$,

待其稳定后,将装有页岩的实验瓶放置于装有饱和LiCl盐溶液的恒温装置中进行实验,完成后依次进行 MgCl_2 , NaBr , NaNO_3 , NaCl , KCl , K_2SO_4 盐溶液的水分传输吸附实验,实验步骤与上述实验相同。

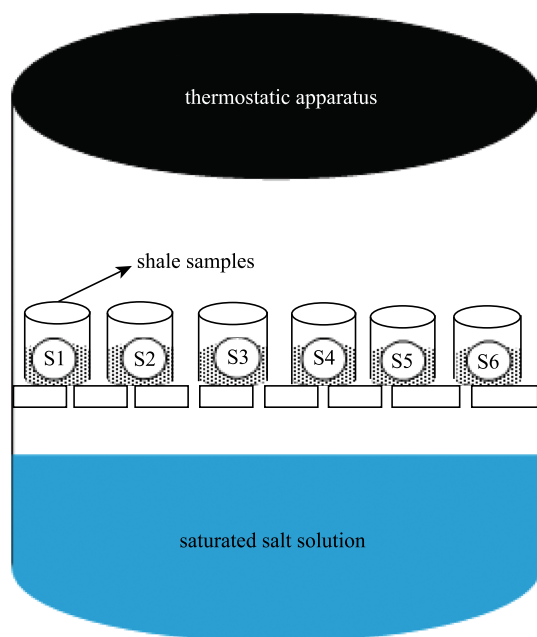


图2 水分吸附实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for moisture adsorption

3 实验结果分析与讨论

3.1 页岩水分等温吸附曲线

不同伍德福德页岩和龙马溪页岩在 30°C 温度不同相对压力(湿度)条件下的水分吸附曲线,如图3所示。由图3可以看出,这些页岩的水分等温吸附

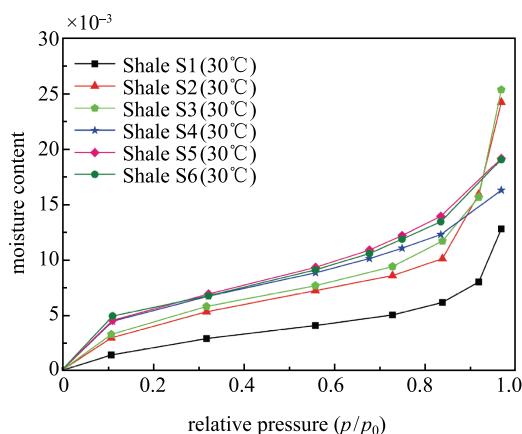


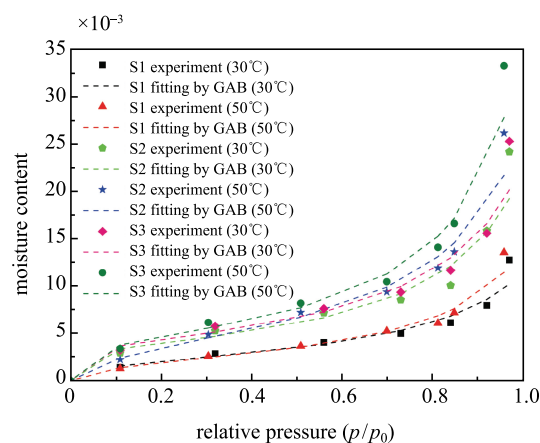
图3 页岩水分等温吸附曲线

Fig. 3 Isothermal adsorption curve of moisture content in shale

曲线具有相似的变化特征。根据 Tien^[28] 的分类,所有页岩的水分吸附为 II 型曲线,这类水分吸附曲线常发生在宽孔径范围内的多孔介质中。在相对压力 $p/p_0 < 0.8$ 时,水分吸附曲线缓慢上升,呈近似线性增长,这过程水分在页岩表面发生了单分子层、多分子层吸附。随着相对压力的继续升高,水分含量急剧增大,吸附量远远大于前段吸附量,这是因为水分子在页岩的孔隙中大量凝聚,发生了毛细凝聚现象,从而引起页岩水分吸附量急剧增大。

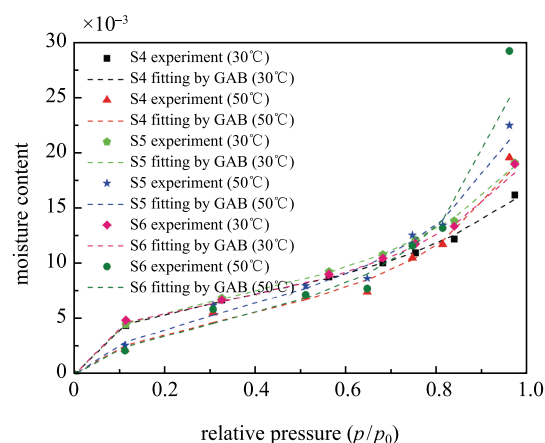
3.2 吸附等温线拟合

根据实验测量 30°C , 50°C 伍德福德页岩和龙马溪页岩的水分吸附结果,采用 GAB 水分吸附模型进行拟合,如图4所示。由图4可以看出,在整个相对压力内,GAB 水分吸附模型拟合效果较好。GAB 吸附模型在 BET 模型的基础上发展而来,已广泛用于描述水分在活性炭、水泥材料和煤岩等多孔介质中



(a) 伍德福德页岩 GAB 模型拟合

(a) GAB model fitting in Woodford shale



(b) 龙马溪页岩 GAB 模型拟合

(b) GAB model fitting in Longmaxi shale

图4 GAB 模型拟合与实验对比

Fig. 4 Comparison of GAB model fitting and experiment

吸附过程^[29]. BET 模型认为第一层水分子吸附为固液间的相互作用, 从第二层开始均为水分子间的相互作用. GAB 模型在此基础上, 引入多层吸附常数 k , 认为被吸附水分子之间的作用有别于体相水分子之间的作用. Guggenheim^[32] 研究表明, GAB 吸附模型适用的相对压力 (0.05~0.95) 远远大于 BET 吸附模型 (0.05~0.35), 能够更准确地拟合水分子在多孔介质中的吸附过程. 因此, GAB 数学模型可用于描述和预测页岩的水分吸附过程.

3.3 不同温度和矿物结构对水分吸附的影响

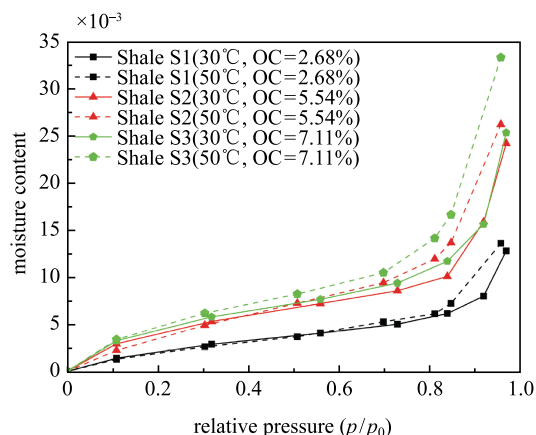
不同伍德福德页岩和龙马溪页岩在 30℃, 50℃ 温度下的水分吸附曲线, 如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 温度对各个页岩的水蒸气吸附影响变化相似. 在相对压力小于 0.8 时, 随着温度的升高, 页岩的水

分吸附量变化比较小. 随着相对压力的继续增大, 温度对页岩的水分吸附量影响很大, 页岩的水分吸附量随着温度的升高而增大.

页岩是由黏土和淤泥沉积而成的, 富含有机质, 矿物组成复杂, 包含石英、长石、方解石等多种矿物. 由图 5 可以看出, 在高的相对压力时, 页岩的有机碳含量越高, 水分吸附量越大. 页岩有机质中含有许多的纳米孔隙, 有机碳含量对于页岩水分吸附起着促进作用, 升高温度有利于页岩的水分吸附. 此外, 页岩的水分吸附还与其矿物组成密切相关. 对于伍德福德页岩, 样品 S1 比其他同地区页岩样品水分吸附量低的原因是此页岩样品中含有方解石. 方解石具有高比表面积和弱亲水性等特征, 所以含有方解石的页岩对水分吸附能力低. 这可以进一步在龙马溪页岩中表现出来, 龙马溪组页岩 S6 不含方解石, 其水分吸附能力比其同地区含有方解石页岩水分吸附能力强. 由此可见, 页岩的水分吸附还与矿物组成密切相关, 矿物组成直接影响着其水分吸附能力.

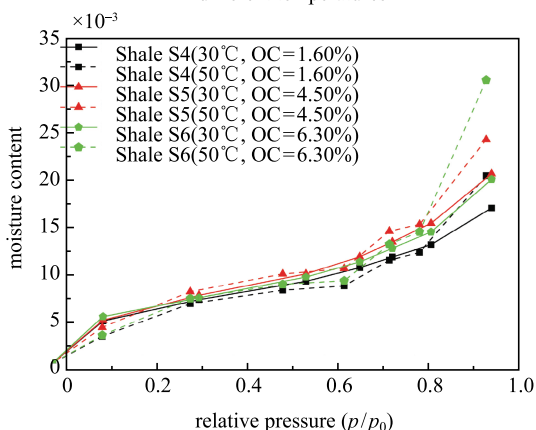
3.4 水分扩散系数

由方程 (7) 可知, 对于 M_t/M_∞ 小于 0.5 时, 水分扩散系数可通过拟合 $t^{1/2}$ 和 M_t/M_∞ 关系由斜率 $6(D/\pi r^2)^{1/2}$ 计算获得. 以伍德福德页岩 S1 和龙马溪页岩 S4 为例, 采用 M_t/M_∞ 小于 0.5 的实验数据通过拟合 $t^{1/2}$ 和 M_t/M_∞ 关系得到不同相对压力和水分扩散系数如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 页岩的水分扩散系数大致在 $8.73 \times 10^{-9} \sim 5.95 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间变化, 伍德福德页岩的水分扩散系数大于龙马溪页岩的水分扩散系数, 这与页岩物性和孔隙结构等有关. 由图 6 可知, 随着相对压力的增大, 页岩的水分扩散系数呈现先增大后减小随后增大的变化趋势.



(a) 不同温度下伍德福德页岩水分吸附

(a) Moisture adsorption of Woodford shale in different temperatures



(b) 不同温度下龙马溪页岩水分吸附

(b) Moisture adsorption of Longmaxi shale in different temperatures

图 5 不同温度下相对压力与水分吸附量关系

Fig. 5 Relationship between relative pressure and moisture adsorption capacity in different temperatures

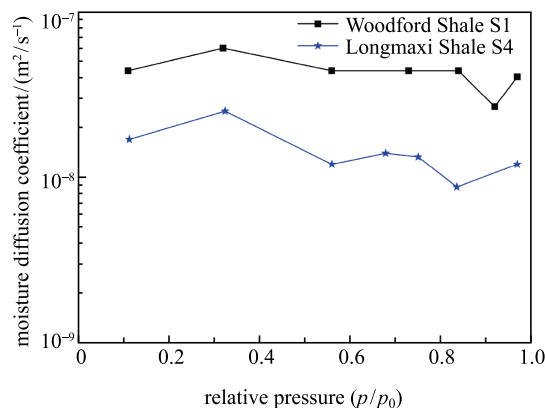


图 6 30℃ 条件下相对压力与水分扩散系数关系

Fig. 6 Relationship between relative pressure and moisture diffusion coefficient at the condition of 30℃

以龙马溪页岩为例,在相对压力 0~0.32 之间水分扩散系数增大,表明水分子吸附在羧基和羟基上;随后水分子扩散系数缓慢减小,这过程水分子发生了二级吸附;当相对压力在 0.8 左右时,水分扩散系数达到最低值,表明了足够多的水分子形成水分子团;最后水分子扩散系数缓慢上升,大多数的微孔已被水分子团填满. Cossarutto 等^[37]研究认为在最后一个过程中,大量的水分子聚集形成水分子团,吸附在微孔当中,有些水分子团在微孔中发生了毛细凝聚现象.

3.5 等温吸附热

由方程 (7) 可知,对于一定的水分吸附量, $\ln(p/p_0)$ 与 $1/T$ 呈线性关系,由直线斜率可计算等量吸附热 q_{nst} . 具体过程如下:对不同温度下 $\ln(p/p_0)$ 和水分吸附量 w 数据进行拟合,得到 $\ln(p/p_0) \sim w$ 关系式. 选取若干固定水分吸附量 w , 由 $\ln(p/p_0) \sim w$ 关系式可得到相应的 $\ln(p/p_0)$ 值,作固定吸附量下的 $\ln(p/p_0)$ 与 $1/T$ 关系图,对其进行线性拟合,由直线斜率可计算等温吸附热. 水分在页岩上吸附的等量吸附热随水分吸附量的变化关系,如图 7 所示. 由图 7 可以看出,伍德福德页岩样品的等量吸附热均大于龙马溪页岩的等量吸附热,这与其页岩的成熟度高有关. Zhang 等^[38]研究认为,随着页岩成熟度增大,其芳香性结构化程度增强,相应的吸附能力增强,从而其吸附放热量大.

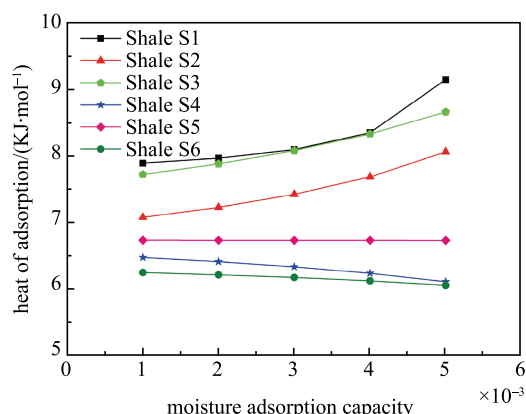


图 7 页岩水分吸附量与吸附热关系

Fig. 7 Relationship between moisture adsorption capacity and heat of adsorption in shale

对于伍德福德页岩,随着水分吸附量的增大,等量吸附热逐渐增大;以页岩 S1 为例,当吸附量为 2.0 mg/h,等量吸附热为 7.98 kJ/mol,当吸附量为 4.0 mg/h,等量吸附热上升为 8.36 kJ/mol. 对于龙马溪页岩,

随着水分吸附量的增大,等量吸附热缓慢降低,等量吸附热随着吸附量的增大而下降也说明页岩表面能量分布的不均匀性. 页岩表面不同的吸附势场,当水分子在这些表面发生吸附时,产生的吸附力不同,需要的能量不同,放出的吸附热就不同.

4 结论

页岩的水分吸附属于 II 型吸附曲线. 在相对压力 $p/p_0 < 0.8$ 时,水分吸附量缓慢上升,呈近似线性增长;在相对压力 $p/p_0 > 0.8$ 时,水分吸附量急剧增大. 随着相对压力的增大,温度对页岩的水分吸附影响很大,水分吸附量随着温度的升高而增大. GAB 模型可用以描述页岩的水分吸附过程.

页岩的水分吸附与有机碳含量、矿物组成密切相关. 随着页岩的有机碳含量增大,水分吸附量增大,有机碳含量对页岩水分吸附起着增强作用,而方解石存在会抑制页岩的水分吸附.

页岩的水分扩散系数约在 $8.73 \times 10^{-9} \sim 5.95 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间变化,随着相对压力的增大,页岩的水分扩散系数呈现先增大后减小随后增大的趋势,这也进一步说明了水分在传输中发生了吸附和毛细凝聚现象. 伍德福德页岩的等量吸附热大于龙马溪页岩的等量吸附热,这与其页岩的物性和成熟度有关.

参考文献

- 郭为, 胡志明, 左罗等. 页岩基质解吸-扩散-渗流耦合实验及数学模型. 力学学报, 2015, 47(6): 916-922 (Guo Wei, Hu Zhiming, Zuo Luo, et al. Gas desorption-diffusion-seepage coupled experiment of shale matrix and mathematic model. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2015, 47(6): 916-922 (in Chinese))
- 李熙喆, 郭振华, 胡勇等. 中国超深层构造型大气田高效开发策略. 石油勘探与开发, 2018, 45(1): 111-118 (Li Xizhe, Guo Zhenhua, Hu Yong, et al. Efficient development strategies for large ultra-deep structural gas fields in China. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(1): 111-118 (in Chinese))
- Guo W, Shen WJ, Zhou SW, et al. Shale favorable area optimization in coal-bearing series: A case study from the Shanxi Formation in Northern Ordos Basin, China. *Energy Exploration & Exploitation*, 2017, 36(5): 1295-1309
- Shen WJ, Zheng LG, Oldenberg CM, et al. Methane adsorption and diffusion in shale rocks-A numerical study using the dusty gas model in Tough2/EOS7C-ECBM. *Transport in Porous Media*, 2018, 123(3): 521-531
- 柳占立, 庄茁, 孟庆国等. 页岩气高效开采的力学问题与挑战. 力学学报, 2017, 49(3): 507-516 (Liu Zhanli, Zhuang Zhuo, Meng Qingguo, et al. Problems and challenges of mechanics in shale gas efficient exploitation. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2017, 49(3): 507-516 (in Chinese))

- 6 Shen WJ, Xu YM, Li XZ, et al. Numerical simulation of gas and water flow mechanism in hydraulically fractured shale gas reservoirs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 35: 726-735
- 7 Shen WJ, Li XZ, Xu YM, et al. Gas flow behavior of nanoscale pores in shale gas reservoirs. *Energies*, 2017, 10(6): 1-12
- 8 International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2015. IEA/OECD, Paris. www.iea.org, 2015
- 9 王红岩, 刘玉章, 董大忠等. 中国南方海相页岩气高效开发的科学问题. 石油勘探与开发, 2013, 40(5): 574-579 (Wang Hongyan, Liu Yuzhang, Dong Dazhong, et al. Scientific issues on effective development of marine shale gas in southern China. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(5): 574-579 (in Chinese))
- 10 Engelder T, Cathles L, Bryndzia LT. The fate of residual treatment water in gas shale. *Journal of Unconventional Oil & Gas Resources*, 2014, 1: 33-48
- 11 Tokunaga T, Shen WJ, Wan JM, et al. Water saturation relations and their diffusion-limited equilibration in gas shale: Implications for gas flow in unconventional reservoirs. *Water Resources Research*, 2017, 53: 1-14
- 12 张金川, 金之均, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布. 天然气工业, 2004, 24(7): 15-18 (Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution. *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2004, 24(7): 15-18 (in Chinese))
- 13 Shen WJ, Wan JM, Kim Y, et al. Porosity calculation, pore size distribution and mineral analysis within shale rocks: Application of scanning electron microscopy. *Elec. J. Geotech. Eng.*, 2015, 20: 11477-11490
- 14 Li J, Li X, Wu K, et al. Thickness and stability of water film confined inside nanoslits and nanocapillaries of shale and clay. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 179: 253-268
- 15 Boyer C, Kieschnick J, Suarez-Rivera R, et al. Producing gas from its source. *Oilfield Review*, 2006, 18(3): 36-49
- 16 Chenevert ME. Shale control with balanced-activity oil-continuous muds. *JPT Trans AIME*, 1970, 249: 1309-1316
- 17 Wu QH, Bai BJ, Ma YF, et al. Optic imaging of two-phase-flow behavior in 1D nanoscale channels. *SPE Journal*, 2014, 19(5): 793-802
- 18 Chalmers G, Bustin M. The effects and distribution of moisture in gas shale reservoir systems. *AAPG ACE*, 2010
- 19 Chang MJ, Zhou J, Chenevert ME, et al. The impact of shale preservation on the petrophysical properties of organic-rich shales. *SPE* 166419, 2013
- 20 李靖, 李相方, 王香增等. 页岩黏土孔隙含水饱和度分布及其对甲烷吸附的影响. 力学学报, 2016, 48(5): 1217-1228 (Li Jing, Li Xiangfang, Wang Xiangzeng, et al. Effect of water distribution on methane adsorption capacity in shale clay. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2016, 48(5): 1217-1228 (in Chinese))
- 21 齐荣荣, 宁正福, 王庆等. 考虑水蒸气压力的平衡水页岩等温吸附. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(5): 524-536 (Qi Rongrong, Ning Zhengfu, Wang Qing, et al. Sorption measurements of moisture-equilibrated shale with the consideration of water vapor pressure. *Scientia Sinica Technologica*, 2018, 48(5): 524-536 (in Chinese))
- 22 Josh M, Esteban L, Piane CD, et al. Laboratory characterisation of shale properties. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2012, 88-89(2): 107-124
- 23 高树生, 胡志明, 郭为等. 页岩储层吸水特征与返排能力. 天然气工业, 2013, 33(12): 71-76 (Gao Shusheng, Hu Zhiming, Guo Wei, et al. Water absorption characteristics of gas shale and the fracturing fluid flowback capacity. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(12): 71-76 (in Chinese))
- 24 Makhonov K, Habibi A, Dehghanpour H, et al. Liquid uptake of gas shales: A workflow to estimate water loss during shut-in periods after fracturing operations. *Journal of Unconventional Oil & Gas Resources*, 2014, 7: 22-32
- 25 Yang L, Ge H, Shi X, et al. The effect of microstructure and rock mineralogy on water imbibition characteristics in tight reservoirs. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2016, 34: 1461-1471
- 26 宋付权, 张翔, 黄小荷等. 纳米尺度下页岩基质中的页岩气渗流及渗吸特征. 中国科学: 技术科学, 2016, 46(2): 120-126 (Song Fuquan, Zhang Xiang, Huang Xiaohe, et al. The flow characteristics of shale gas through shale rock matrix in nano-scale and water imbibition on shale sheets. *Sci Sin Tech*, 2016, 46(2): 120-126 (in Chinese))
- 27 申颖浩, 葛洪魁, 宿帅等. 页岩气储层的渗吸动力学特性与水锁解除潜力. 中国科学: 物理学力学天文学, 2017, 47: 114609 (Shen Yinghao, Ge Hongkui, Su Shuai, et al. Imbibition characteristic of shale gas formation and water-block removal capability. *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2017, 47: 114609 (in Chinese))
- 28 Tien C. Adsorption Calculations and Modeling. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994
- 29 Chenevert ME. Adsorptive pore pressures of argillaceous rocks// The 11th US Symposium on Rock Mechanics (USRMS), Berkeley, California, 16-19 June, 1969
- 30 Tandanand S. Moisture adsorption rate and strength degradation of Illinois shales// The 26th US Symposium on Rock Mechanics (USRMS), Rapid, SD, 26-28 June, 1985
- 31 Shen WJ, Li XZ, Lu XB, et al. Experimental study and isotherm models of water vapor adsorption in shale rocks. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 52: 484-491
- 32 Guggenheim EA. Application of Statistical Mechanics. Oxford: Clarendon Press, 1966
- 33 Charrière D, Behra P. Water sorption on coals. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 344(2): 460-467
- 34 Crank J. The Mathematics of Diffusion, 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1975
- 35 Myers AL. Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE J*, 2002, 48(1): 145-159
- 36 Greenspan L. Humidity fixed-points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, A, Physics and Chemistry*, 1977, 81(1): 89-96
- 37 Cossarutto L, Zimny T, Kaczmarczyk J, et al. Transport and sorption of water vapour in activated carbons, *Carbon*, 2001, 39(15): 2339-2346
- 38 Zhang T, Ellis GS, Ruppel SC, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. *Organic Geochemistry*, 2012, 47(6): 120-131