

文章编号:0253-2697(2000)05-0068-04

N_2 、 CO_2 和天然气在岩心孔隙内表面的吸附量的测定^①

欧成华¹ 易敏¹ 郭平¹ 李仕伦¹ 伍轶鸣²

(1. 西南石油学院 四川南充 637001; 2. 塔里木勘探开发指挥部勘探开发研究院 新疆库尔勒 841000)

摘要: 利用高精度孔隙度测定仪和气相色谱分析仪,采用恒体积法,测定了室温(283~292K)、低压(0.167~0.3MPa)下 N_2 、 CO_2 和天然气在8个不同的岩心孔隙内表面的吸附量,对于天然气,还测定了吸附前后自由气体的摩尔组成,被吸附气体(吸附相)的摩尔组成和天然气各组分的相对吸附量。实验结果表明:用 N_2 测得的吸附气量在原始气中所占的比例为0.4%~4%不等, CO_2 的为1%~5%不等,天然气的为3%~6%不等;吸附前后自由天然气的摩尔组成有显著差异,表明岩心对天然气有明显的吸附;天然气各组分间存在竞争吸附,重质组分的相对吸附量大于轻质组分。

关键词: 气体吸附;实验;人造岩心;多孔介质;低压;测定

中图分类号: TE123 **文献标识码:** A

1 引言

凝析气藏是一类经济价值颇高的特殊气藏,在开发过程中,随着气体的不断采出,地层压力下降,气相中凝析油气会发生相间传质、相态变化而凝析出凝析油,反凝析现象是凝析气藏的本质特征,它将影响到凝析气藏凝析油的采收率。

油气体系相态研究是开发好这类特殊复杂气藏的基础,通常的方法是在高压物性PVT装置的空筒中研究相态^[1],而实际上,凝析油气体系相平衡过程和渗流过程发生在地下多孔介质中,由于流体与储层介质间的相互作用,界面现象^[2~3]极为突出,因而与界面现象密切相关的多孔介质吸附、毛细管压力、润湿性等均对相平衡过程和渗流过程产生影响。经过多年的研究证明,多孔介质吸附对油气体系相态或相平衡是有影响的,不容忽视^[4~5],国内外对此问题的研究甚少。本文发表的多孔介质气体吸附量的测定就是多孔介质相态总体研究的重要组成部分。

在化工领域,对活性炭、硅胶、沸石、分子筛等吸附剂的研究不少^[3,6~9],对煤岩的研究也有一些^[9],但对油气储层孔隙介质^[6]的研究还很少。

目前用于测定多孔介质吸附的办法主要有恒体积法、动态法、重量法、色谱法、量热法^[2~3,6~9]等,这些方法也是从化工或煤炭的角度提出的,所选用的吸附剂如活性炭、硅胶、沸石、分子筛、煤等,它们的比表面积一般都较大(>200000m²/kg),吸附的气体也较多,易于测试,而油气储层砂岩的比表面积通常都非常小(<500m²/kg)^[10]。吸附的气量也比化工吸附剂小得多,大大增加了测试的难度,目前,国内外有关这方面的研究工作甚少,迄今未见有公开发表的文献报道。

本文尝试用高精度的孔隙度测定仪,采用高精度的恒体积法,首先选用人造岩心作为吸附剂,分别以 N_2 、 CO_2 和天然气作为吸附质,并在仪器所限定的温度(室温)、压力(0.68MPa)条件下进行室温低压吸附测试研究,从而为进一步测定高温高压下混合气体(尤其是凝析气)在人造岩心和天然岩心孔隙内表面上的吸附等温线打下基础。

^① 中国石油天然气集团公司“九五”重点科技攻关项目(970506)“天然气开发综合利用新技术”中部分内容。

作者简介: 欧成华,男,1971年5月生。1995年毕业于西南石油学院勘探系石油地质专业,1997年获该院煤田、油气地质与勘探专业硕士学位。现为该院油气田开发专业博士。通讯处:四川省南充市。

2 实验装置及操作方法

实验所用的装置如图 1 所示,其主体是由美国岩心公司生产制造的高精度孔隙度测定仪(CoreLAB),另加一台抽真空装置,对于多组分气体吸附量的测试,则还要在线接一台气相色谱仪(HP6890)。

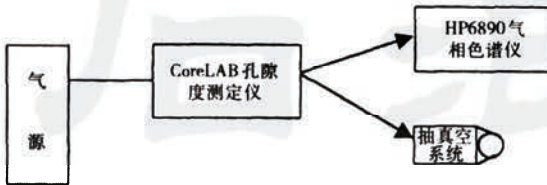


图 1 多孔介质吸附量测试装置示意图

Fig. 1 The schematic drawing of equipment for adsorption measuring

该装置测试时的额定压力(p_k)为 0.68MPa,压力传感器的测试精度可达 4.6×10^{-5} MPa。利用该装置测量的基本原理是 Boyle 气体等温膨胀定律,具体做法参见文献[1]。

在进行吸附量测试前,先要按孔隙度测量的一般方法用 He 校正孔隙度测定仪的标准室体积,并测定装进岩样后体系的死空间^[1];之后,抽空整个系统,然后向系统通入待吸附气体,再按孔隙度测量的方法获得吸附平衡压力,利用此压力和吸附前体系的额定压力即可获得吸附前后体系

中自由气体的摩尔量,两者相减即可得到吸附气体的摩尔量。对于混合气的测量,则还要将吸附前和吸附平衡后的待测自由气通入气相色谱仪进行在线组分分析,以求求得被吸附气体中各组分的摩尔含量和相对吸附量(用吸附相的组分摩尔含量和原始气的组分摩尔含量相比得到)。

3 实验结果及讨论

3.1 N₂ 和 CO₂ 吸附量测试结果及讨论

利用上述实验装置和操作方法,分别测定了 N₂ 和 CO₂ 在 8 个岩心孔隙内表面的吸附量,限于篇幅,这里仅举 3 个岩心的实验结果为例加以说明。这 3 个岩心的基本物性参数列于表 1,实验结果列于表 2。测量所用的气体包括 He、CO₂ 和 N₂,均为工业分析纯度。

表 1 岩样基本物性参数

Table 1 The petrophysical properties of cores

岩样编号	砂				胶砂比 (胶 cm ³ / 砂 kg)	体积 (cm ³)	质量 (kg)	孔隙度 (%)	渗透率 (10 ⁻³ × μm ²)	比表面积	
	品名	粒径 (μm)	粒径比	胶						总的表面积 (m ²)	单位质量的表面积 (m ² /kg)
1	刚	14 : 7 : 63	3 : 3 : 4	磷	140 : 1	81.833	0.2024	30.62	104.31	18.762	92.699
2	玉	7 : 63	1 : 1	酸	145 : 1	78.323	0.2097	25.84	36.96	15.121	72.109
3	砂	7 : 63	1 : 1	胶	145 : 1	78.751	0.2128	25.31	25.56	20.632	96.955

表 2 N₂ 和 CO₂ 的吸附量测试结果

Table 2 The experiment results of N₂ and CO₂ adsorbed on cores

岩样编号	p (MPa)		T (K)		吸附摩尔量						吸附气占原始气的百分比(%)		吸附体积分量(20℃, 0.1MPa)			
	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂		CO ₂		CO ₂		N ₂	CO ₂	N ₂		CO ₂	
					(mol/kg)	(mol/m ²)	(mol/m ³)	(mol/kg)	(mol/m ²)	(mol/m ³)			(m ³ /m ³)	(m ³ /m ²)	(m ³ /m ³)	(m ³ /m ²)
1	0.17349	0.17622	286.0	285.9	1.537E-04	0.0165	1.2249	1.60E-04	0.0172	1.2712	1.10	1.11	0.0294	3.99E-04	0.0304	4.12E-04
2	0.16746	0.16816	284.4	284.3	5.602E-05	0.00777	0.5813	2.23E-04	0.0309	2.3095	0.41	1.60	0.0140	1.78E-04	0.0553	7.39E-04
3	0.16847	0.16933	283.9	284.0	5.911E-04	0.06097	6.1754	7.44E-04	0.0768	7.7746	4.34	5.33	0.1485	1.47E-03	0.1860	1.84E-03

注:①mol/kg 为每千克岩样所吸附的气体摩尔数,mol/m² 为每平方米岩样孔隙内表面积所吸附的气体摩尔数,mol/m³ 为每立方米岩样的孔隙空间所吸附的气体摩尔数,m³/m³ 为每立方米岩样的孔隙空间所吸附气体的标方数,m³/m² 为每平方米岩样孔隙内表面积所吸附气体的标方数;②测试时室温的变化小于 0.2K。

从表2可以看到,岩石的比表面积是影响吸附量大小的关键因素,比表面积越大,吸附的气体量就越多;对于同一个岩样, N_2 的吸附量较 CO_2 的要小,两者相差的数值随岩心的不同而有所变化;这3个岩心中, N_2 的吸附气在原始气中占的比重约为0.4%~4%不等, CO_2 的要多一些,占1%~5%不等。

3.2 天然气吸附量测试结果及讨论

利用第一部分所列的实验装置和操作方法,分别测定了1号和2号钢瓶天然气在8个不同的岩心孔隙内表面的吸附量,限于篇幅,这里仅举两个岩样的实验结果加以说明。这2个岩心的基本物性参数列于表3,吸附前后天然气的摩尔组成列于表4,天然气在2个岩心孔隙内表面的总吸附量测试结果列于表5,被吸附气体(吸附相)的摩尔组成和相对吸附量列于表6。

表3 岩样基本物性参数

Table 3 The petrophysical properties of cores

岩样编号	砂			胶	胶砂比 (胶 cm^3 / 砂 kg)	体积 (cm^3)	质量 (kg)	孔隙度 (%)	渗透率 (10^{-3} $\times \mu m^2$)	比表面积	
	品名	粒径 (μm)	粒径比							总的表面积 (m^2)	单位质量的表面积 (m^2/kg)
4	刚	7:63	1:1	磷	145:1	81.792	0.2212	24.67	22.03	30.827	139.4
5	玉砂	7:63	1:1	酸胶	145:1	75.394	0.2048	24.90	23.73	28.191	137.6

表4 吸附前后天然气的摩尔组成

Table 4 The mole composition of the bulk phase of natural gas after adsorption equilibrium and the original imported natural gas

气体组分	1号钢瓶		2号钢瓶		
	原始气样	4号岩心平衡气样	原始气样	4号岩心平衡气样	5号岩心平衡气样
C1	0.87645	0.87438	0.88604	0.90369	0.90364
C2	0.06754	0.05063	0.07002	0.05430	0.05125
C3	0.02631	0.01891	0.02683	0.02054	0.02029
iC4	0.00166	0.00113	0.00170	0.00092	0.00103
nC4	0.00499	0.00339	0.00509	0.00369	0.00411
iC5	0.00118	0.00073	0.00139	0.00076	0.00096
nC5	0.00151	0.00086	0.00162	0.00096	0.00111
C6+	0.00574	0.00079	0.00114	0.00038	0.00028
N_2	0.01462	0.04918	0.00617	0.01476	0.01733

由表4可以看出,吸附前后天然气各组分的摩尔含量有了较明显的变化,其中C1的摩尔含量吸附后比吸附前略多一些, N_2 的摩尔含量吸附后比吸附前大约3倍之多,其余组分的吸附后都不同程度地少于吸附前,充分证明了岩心对天然气有较明显的吸附。

表5 天然气在2个岩心孔隙内表面的总吸附量测试结果

Table 5 The experiment results of Natural gas adsorbed on cores

岩样编号	p (MPa)	T (K)	吸附摩尔量			吸附气占原始气的百分比 (%)	吸附体积量(20℃, 0.1MPa)	
			(mol/kg)	(mol/m ²)	(mol/m ³)		(m ³ /m ³)	(m ³ /m ³)
41	0.29952	288.5	1.381E-03	9.91E-06	14.937	4.71	2.370E-07	0.35708
42	0.29728	289.9	8.261E-04	5.928E-06	9.1048	2.76	1.416E-07	0.2174
52	0.27829	291.8	1.871E-03	1.359E-05	20.709	5.62	3.246E-07	0.4945

注:①岩样编号前面的数字表示岩心号,后面的数字表示钢瓶号。②mol/kg为每千克岩样所吸附的气体摩尔数,mol/m²为每平方米岩样孔隙内表面积所吸附的气体摩尔数,mol/m³为每立方米岩样的孔隙空间所吸附的气体摩尔数,m³/m³为每立方米岩样的孔隙空间所吸附气体的标方数,m³/m²为每平方米岩样孔隙内表面积所吸附气体的标方数。③测试时室温的变化小于0.2K。

从表5可以看到,岩石的比表面积仍然是影响吸附量大小的关键因素,比表面积越大的岩心,吸附的气体体积就越多;而不同的天然气体系对于其在岩心的孔隙内表面的吸附量也有影响;当然,温度和压力的作用也不可忽视,温度降低,或是压力增大,都会使吸附量变大。总的来说,这两个岩心,3次实验所测得的吸附量还是不

表6 被吸附气体的摩尔组成和相对吸附量

Table 6 The mole composition of natural gas adsorbed on cores

气 体 组 分	1号岩心1号钢瓶		1号岩心2号钢瓶		2号岩心2号钢瓶	
	摩尔组成	相对吸附量	摩尔组成	相对吸附量	摩尔组成	相对吸附量
C1	0.28943	0.33023	0	0	0.42401	0.47854
C2	0.37291	5.52116	0.60278	8.60819	0.37572	5.36554
C3	0.16232	6.16882	0.24063	8.96757	0.13295	4.95460
iC4	0.01161	6.97747	0.02855	16.83995	0.01273	7.50817
nC4	0.03483	6.97747	0.05279	10.37809	0.02076	4.08077
iC5	0.00974	8.26389	0.02298	16.59242	0.00829	5.98380
nC5	0.01392	9.27351	0.02435	15.06333	0.00994	6.15115
C6+	0.10524	18.33831	0.02792	24.39618	0.01560	13.63612
N ₂	0	0	0	0	0	0

容忽视的,最大的可达原始气的6%,最小的也有3%。

由表6可以看出,天然气中各组分存在明显的竞争吸附,由于重质组分的吸附能力大于轻质组分,因此,在吸附气体中重质组分的相对吸附量大于轻质组分,在天然气的各种组分中、N₂的吸附能力最

弱,吸附气体中基本上没有N₂。

4 结 论

1. 由于储层砂岩的比表面积较小,因此对其吸附量的测试应首先考虑方法和所用设备的精度,恒体积法和高精度的孔隙度仪相结合进行储层砂岩吸附量的测试研究是可行的,同时,若和气相色谱仪结合使用,还能测量混合天然气的吸附量。

2. N₂的被吸附气体在原始气中占的比重约为0.4%~4%不等,CO₂的要多一些占1%~5%不等;而天然气的可达3%~6%不等。

3. 吸附前后天然气各组分的摩尔含量有了较明显的变化,其中C1和N₂的摩尔含量吸附后比吸附前多,其余组分的吸附后都少于吸附前。

4. 天然气中各组分间存在明显的竞争吸附,在被吸附气体(吸附相)中重质组分的相对吸附量明显大于轻质组分。

参 考 文 献

- [1] 孙良田,等编. 油层物理实验[M]. 北京:石油工业出版社,1992:40~50,57~65.
- [2] Adamson A W. Physical chemistry of surfaces(fifth edition)[M]. New York:John Wiley & Sons Inc, 1990:560~682.
- [3] Osclik J. Adsorption[M]. New York:John Wiley & Sons Inc,1982:26~109.
- [4] 杜建芬. 多孔介质吸附对凝析油气相平衡的影响[J]. 天然气工业,1998,18(1):33~36.
- [5] Guo Ping,Sun Liangtian, Li Shilum, Sum Lei. A theoretical study of the effect of porous media on the dew point pressure of a gas condensate[C]. SPE 35644,1996:617~624.
- [6] 严继民,张启元,高敬宗. 吸附与凝聚[M]. 北京:科学出版社,1984:7~69.
- [7] R T 扬. 吸附法气体分离[M]. 王树森,曾美云,胡竟民译. 北京:化学工业出版社,1991:94~103.
- [8] Ruthven D M. Principles of adsorption and adsorption process[M]. Canada:John Wiley & Sons. Inc,1984:1~28.
- [9] 钱凯,赵庆波,王泽成,等. 煤层甲烷气勘探开发理论与实验测试技术[M]. 北京:石油工业出版社,1997:121~140.
- [10] 何更生,主编. 油层物理[M]. 北京:石油工业出版社,1994:5~9.

METHOD AND MODELS FOR PRODUCTIVITY PREDICTION OF HYDROCARBON RESERVOIRS ACTA 2000,21(5): 58~61.

MAO Zhi-qiang, et al. (*Petroleum University, Beijing 102249, China*)

The productivity prediction of hydrocarbon reservoirs is very important but also unresolved in petroleum industry. A new method for productivity prediction of oil and gas formation is proposed in this paper based on the hydrodynamics of rock formations by using well-log information before well testing. The mathematical models for predicting the productivity of both oil and gas formations are established based upon the abundant core data and petrophysical measurements on rock samples from various oil or condensate reservoirs in Tarim Basin. It is the first time in Tarim Basin that the successful prediction of productivity for hydrocarbon reservoir comes true and the prediction has been well proved by the test results. From very high production to low production or even dry zone, the good agreement between the predicted productivity with the DST data demonstrated the availability and the application prospects of the technique.

Key words: productivity; prediction; method; models; hydrocarbon formation

APPLICATION OF POLYATOMIC-RECOMBINATION ACID TECHNOLOGY ACTA 2000,21(5):62~67.

ZHANG Xue-feng, et al. (*Zhangyuan Petroleum Exploration Bureau, Puyang 457000, China*)

Weicheng Oilfield is a typical rock sandstone oil reservoir. The result of acidizing is comparatively poor in recent years. Based on physical phenomenon of Weicheng Oilfield reservoir, influence factors of acidizing; influence of acid sludge, secondary precipitation of iron ion and influence of acid liquid discharged, were analyzed. Aimed at these problems, polyatomic-recombination acid was brought under research and application. Negative pressure extrusion acid and discharged acid integrated pipe string were used of this technology. This acid liquid having distinguishing feature as: ability to prevent secondary precipitation of iron ion effectively, ability to prevent acid sludge coming into being effectively, fine compatibility with formation water and fine ability to antiswelling. All these were proved in the lab. This technology was used in seven high pressure water wells and injection pressure decreases 12.8 MPa on average, cumulative increase water injected 27652m³. Comparatively fine result of decreasing injection pressure and increasing water injected are obtained.

Key words: polyatomic-recombination acid; acidizing; depressurization; augmented injection

EXPERIMENTS FOR MEASURING ABSOLUTE ADSORPTION OF N₂, CO₂ AND NATURAL GAS ON CORES ACTA 2000,21(5):68~71.

OU Cheng-hua, et al. (*Petroleum Engineering Department of Southwest Petroleum Institute, Nancong 637001, China*)

Study on adsorption in porous media of reservoir is very important for phase equilibrium calculation of condensate gas and the right way of insight at the gas or condensate gas reservoir. In this paper, experiments for measuring absolute adsorption of N₂, CO₂ and natural gas on 8 different artificial cores using an accurate porosimeter and an precise chromatographic instrument under room temperature (283~292°K) and low pressure (0.167~0.3MPa) have been studied. From these experiments, the following results can be obtained; i. The proportion of the N₂ adsorbed and that imported into the equipment is about 0.4%~4.0%, and that of CO₂ is 1%~5% and natural gas is about 3%~6%; ii. The mole composition between the bulk phase of natural gas after adsorption equilibrium and the original natural gas is different, which is the proof of artificial cores has a obvious adsorption ability to the natural gas; iii. The adsorption capacity of heavy composition of natural gas is more than that of light one.

Key words: gas adsorption; experiment; artificial core; porous media; low pressure

PETROLEUM ENGINEERING

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON CEMENTING DISPLACEMENT EFFICIENCY OF SLIMHOLE WELL ACTA 2000,21(5):72~76.

WAN Fa-ming, et al. (*Daqing Drilling Research Institute, Daqing 163400, China*)

By using the mathematical and physical methods, this paper presents the derivation of annular liquid laminar flow equation