科学通报 2017 年 第 62 卷 第 35 期: 4189 ~ 4200
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

页岩气超临界吸附机理及模型

周尚文[1,2,3*], 王红岩[2,3], 薛华庆[2,3], 郭伟[2,3], 李晓波[2,3]

1. 北京大学工学院能源与资源工程系, 北京 100871;
2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;
3. 国家能源页岩气研发(实验)中心, 廊坊 065007
* 联系人, E-mail: zhousw10@petrochina.com.cn

2017-02-10 收稿, 2017-06-28 修回, 2017-06-28 接受, 2017-09-07 网络版发表
国家重点基础研究发展计划(2013CB2281)资助

摘要 页岩气吸附机理和模型的研究对于页岩气地质储量计算和开发方案编制等具有重要意义. 结合低温氮气吸附实验和高压甲烷等温吸附实验, 对龙马溪组页岩的微观孔隙结构和超临界吸附特征进行了分析. 结果表明, 孔隙体积和比表面积主要受中孔(2~200 nm)控制; 在压力较大时(>10 MPa), 页岩过剩吸附量随着压力增大而降低. 4种常用吸附模型的对比分析表明: 对于微孔充填方式, D-A模型的拟合效果要优于D-R模型; 对于单层吸附方式, L-F模型的拟合效果要优于Langmuir模型. 结合孔隙体积分析结果, 通过两种假设, 证明了甲烷不是以单一的微孔充填或者单分子层吸附方式在页岩中进行吸附的, 推测其吸附机理为微孔充填和单分子层吸附并存. 并基于该吸附机理, 建立了页岩气超临界吸附新模型——DA-LF模型. 新模型比4种常用模型具有更好的拟合效果, 并可以分别计算出微孔和中孔的吸附量. 计算表明微孔充填吸附量比单层吸附量大, 占总吸附量的76%左右. 这表明页岩气超临界吸附机理可以进一步深化为: 微孔充填为主、单分子层吸附并存.

关键词 页岩气, 超临界, 吸附机理, 吸附模型, 微孔充填, 单分子层吸附

近年来, 随着非常规油气勘探开发的深入, 页岩由于储集丰富的油气资源而突破了将其仅作为烃源岩和盖层的传统认识[1~3]. 页岩中主要发育纳米级的孔隙, 甲烷主要以游离态和吸附态赋存于其中[4,5]. 据Curtis统计, 美国5套页岩气藏中吸附气量可达总含气量的20%~85%[6]. 页岩气吸附机理和模型的研究对于页岩气地质储量计算和开发方案编制等具有重要意义[7~9].

目前, 主要采用经典的Langmuir方程拟合等温吸附实验数据, 然后计算地层压力条件下的页岩吸附气含量[10~13]. 但是, 已有相关学者发现Langmuir方程并不适用于描述页岩高压等温吸附曲线[14~16]. 主要原因在于, 甲烷的临界温度仅为–82.5℃, 地层温度及压力条件下甲烷在页岩中的吸附为超临界吸附[17,18], 超临界等温吸附曲线在高压条件下呈下降趋势[17,18]. 这种现象明显无法采用常用的Langmuir模型、Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型及Dubinin-Radushkevich(D-R)模型来进行解释[19].

鉴于此, 已有相关学者对页岩气的超临界吸附特征进行了研究并提出了相应的页岩气超临界吸附模型. 如基于分子模拟的简化密度函数(SLD)模型[20]、基于D-R方程的SDR改进模型[21]和基于Langmuir吸附方程的改进模型[22]等. 但是这些模型是否适用均是根据其对甲烷等温吸附曲线的拟合效果来判定的, 并没有考虑不同尺寸孔隙中甲烷吸附机理的差别[14~16,20~22]. 为此, 本文结合低温氮气吸附和高温高

引用格式: 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩气超临界吸附机理及模型. 科学通报, 2017, 62: 4189–4200
Zhou S W, Wang H Y, Xue H Q, et al. Supercritical methane adsorption on shale gas: Mechanism and model (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 4189–4200, doi: 10.1360/N972017-00151

© 2017《中国科学》杂志社

压重量法等温吸附实验, 分析了页岩的微观孔隙结构特征及超临界甲烷吸附特征. 在考虑微孔和中孔吸附机理差别的基础上, 建立了物理意义更加明确的页岩气超临界吸附新模型——DA-LF模型, 计算了不同尺度孔隙内甲烷吸附层数并阐明了其吸附机理.

1 样品及方法

1.1 样品

选取了渝东北巫溪地区页岩气井8块五峰组-龙马溪组富有机质页岩(表1). 该地区位于南大巴山冲断褶皱带的前缘褶皱带, 发育下古生界和二叠系-三叠系中等强度褶皱[23], 由一系列走向与主压应力迹线方向垂直的背斜、向斜相间彼此平行排列构成, 构造复杂[23]. 渝东北地区五峰组-龙马溪组富有机质页岩岩性以黑色页岩及硅质页岩为主, 黑色页岩纹层状层理发育, 黄铁矿含量高, 笔石化石丰富, 为深水陆棚相沉积环境[24].

1.2 TOC、矿物成分及孔隙结构分析

利用LECO CS-200硫碳分析仪进行TOC分析, 实验前先用盐酸去除样品含有无机碳成分, 有机碳含量通过高温燃烧称重直接测得. 利用日本理学RINT-TTR3型X射线衍射仪进行XRD实验, 采用Cu靶(单色), 旋转角度3°~45°, 管压45 kV, 管流100 mA. 定量分析采用步进扫描, 扫描速度4°/min, 采样间隔0.02°. 按照标准(SY/T 5163-2010)《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》对矿物成分进行定量分析.

利用麦克ASAP 2420比表面仪进行样品的低温氮气吸附测试以分析其孔隙结构. 实验温度为–196℃, 得到相对压力p/p_0=0.0095~0.995的氮气吸附和脱附曲线. 采用BET方程计算其总比表面积和总孔体积; 对于孔径小于2 nm的孔隙(微孔), 其比表面积和微孔体积采用t-plot方程[25]进行计算. 对于孔径2~200 nm的孔隙(中孔), 其孔径分布、孔隙体积、比表面积均通过Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方程进行计算. 大孔(>200 nm)的比表面积为总比表面积减去微孔和中孔的比表面积, 同理可计算大孔的孔体积.

1.3 高压甲烷吸附

采用荷兰安米德Rubotherm重量法吸附仪进行高温高压等温吸附实验, 其核心部件为高精度的磁悬浮天平, 精度可达10 μg. 其最高测试压力为35 MPa, 最高测试温度为150℃, 温度长时间波动范围可控制在0.2℃以内[26]. 样品经破碎后, 筛取粒度为150~380 μm(40~100目)且质量约为5 g的样品, 置于105℃烘箱中烘干24 h以上待用. 实验前, 在150℃温度下抽真空脱气4 h, 以充分去除水分及杂质[26]. 经空白实验和浮力实验后, 进行甲烷吸附实验, 设定实验温度为40℃.

恒定温度时, 甲烷在不同压力下被吸附, 在页岩表面形成固有吸附相. 天平称量的读数是样品桶重量、样品重量、吸附甲烷重量、样品桶浮力、样品浮力及吸附相所受浮力共同作用的结果, 表示如下:

$$\begin{aligned}\Delta m &= F_{\mathrm{b}}/g \\ &= m_{\mathrm{sc}} + m_{\mathrm{s}} + m_{\mathrm{abs}} - \left(V_{\mathrm{sc}} + V_{\mathrm{s}} + V_{\mathrm{a}}\right)\times\rho_{\mathrm{g}}, \end{aligned} \quad (1)$$

表 1 样品基础资料

Table 1 Basic data of shale samples for the study

样品编号	TOC(%)	矿物组成(%)								
		石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿	伊利石	绿泥石	伊/蒙间层
X2-1	4.1	36.0	2.1	7.8	10.7	6.7	5.1	10.7	8.9	12.0
X2-2	5.3	38.8	2.6	6.3	5.7	12.3	17.6	4.3	2.7	9.7
X2-3	5.8	52.7	1.8	8.3	4.5	0.0	10.5	8.7	0.0	13.5
X2-4	2.8	31.4	3.3	8.6	16.3	5.5	4.5	13.4	9.1	7.9
X3-1	3.1	34.0	0.0	10.4	2.8	8.3	5.0	25.7	6.3	7.5
X3-2	4.3	39.3	0.0	6.2	1.1	17.5	4.3	18.0	1.6	12.0
X3-3	3.7	41.0	1.2	8.9	3.5	11.5	4.9	15.7	1.7	11.6
X3-4	3.5	38.9	0.0	8.2	7.7	11.7	5.0	14.8	3.7	10.0

其中, Δm为磁悬浮天平读数, g; F_b为天平的拉力, N; g为重力加速度, m/s^2; m_{sc}为样品桶质量, g; m_s为样品质量, g; m_{abs}为吸附甲烷质量, g; V_{sc}为样品桶体积, cm^3; V_s为样品体积, cm^3; V_a为吸附相体积, cm^3; ρ_g为不同压力点下甲烷气体的密度, g/cm^3.

由式(1)可得甲烷吸附量的计算如下所示:

$$m_{abs} = \Delta m - m_{sc} - m_s + (V_{sc} + V_s + V_a) \times \rho_g. \quad (2)$$

式(2)中吸附相体积V_a并不能在实验过程中得到, 所以吸附量m_{abs}也无法在实验过程中得到. 如果定义吸附量m_{ex}与m_{abs}的关系为

$$\begin{aligned} m_{ex} &= m_{abs} - V_a \times \rho_g = V_a \times (\rho_a - \rho_g) \\ &= m_{abs} \times (1 - \rho_g / \rho_a), \end{aligned} \quad (3)$$

那么, 式(2)即可简化为

$$m_{ex} = \Delta m - m_{sc} - m_s + (V_{sc} + V_s) \times \rho_g. \quad (4)$$

如上式所示, 式(4)中右侧所有的量均可以在实验过程中测出, 所以吸附量m_{ex}可以通过实验得出, 该吸附量为过剩吸附量. 当考虑吸附相体积的存在时, 等温吸附实验并不能直接测得甲烷的实际吸附量(绝对吸附量), 实验测得的吸附量为过剩吸附量[27].

2 实验测试结果

2.1 矿物分析结果

如表1所示, 所选样品的TOC分布为2.8%~5.8%, 平均为4.1%, 有机碳含量较高. TOC是影响页岩吸附能力的一个重要因素, 一般TOC越高, 页岩的吸附气含量越高[13,14]. 这主要是因为页岩纳米孔隙主要发育在有机质中, 对甲烷有较强的吸附能力[14].

X射线衍射分析结果表明, 样品中主要的矿物组成为石英、钾长石、斜长石、方解石、白云石、黄铁矿及黏土矿物, 部分样品不含钾长石. 石英含量较高, 平均为39.0%, 对于后期的压裂改造比较有利. 黏土矿物含量平均为28.7%, 主要包括伊利石、绿泥石和伊/蒙间层. 页岩黏土矿物中也会发育一定量的纳米级孔隙并对甲烷有一定的吸附能力.

2.2 比表面积和孔体积

以样品X2-3为例, 其等温吸附/脱附曲线如图1(a)所示, 吸附曲线在低压阶段上升缓慢, 吸附曲线呈向上微凸形状, 等温线拐点处是单分子层吸附向多分子层吸附的过渡点; 在高相对压力下吸附量急剧增加, 当接近饱和蒸气压时也未出现吸附饱和现象, 氮气在页岩表面发生毛细孔凝聚[10]. 同时, 在相对压力较高的部分(p/p_0>0.4), 样品的吸附等温线和脱附等温线不重合, 脱附等温线位于吸附等温线的上方, 形成滞后回线. 吸附等温线的形状可以定性地评价页岩的孔径分布情况, 页岩样品的Ⅳ型等温线和H3型滞后回线说明页岩主体孔隙为中孔, 并有平板状的狭缝孔隙存在[10].

BET方程在0.05<p/p_0<0.35的拟合结果如图1(b)所示, 拟合效果较好, 通过拟合直线的斜率和截距计算BET比表面积如表2所示. 吸附量与吸附层厚度的关系如图1(c)所示, 当吸附层厚度在0.35~0.5 nm时, 吸附量与吸附层厚度呈直线关系, 依据该直线的斜率和截距可以计算出微孔的比表面和体积. 依据BJH方程计算的孔径分布如图1(d)所示, 可以看出其主要分布区间为2~10 nm. 由表2可知, 微孔和中孔占总孔体积的比例平均为9.68%和90.08%, 说明孔体积主要受中孔控制. 微孔和中孔占总比表面积的比例平均为30.29%和66.89%, 微孔与中孔的比表面积之和占据了总比表面积的90%以上, 由于吸附能力主要受比表面积的影响, 可以认为吸附气主要赋存于微孔和中孔中, 大孔对甲烷的吸附能力可以忽略.

2.3 等温吸附实验结果

页岩样品重量法等温吸附实验测试结果如图2所示. 从图中可以看出, 当压力大于10 MPa后, 全部样品的过剩吸附量均随压力增大而降低. 这种现象与之前其他学者所描述的页岩和煤中甲烷吸附量随着压力增大不断增加最后达到最大值的现象有所不同[10~13]. 主要有两个方面的原因[26,27]:

(1) 忽略了甲烷吸附相所占据的体积. 对于煤层气, 由于煤的吸附量大, 吸附相体积带来的误差可以忽略不计; 但对于页岩气, 由于页岩的吸附量小, 忽略吸附相体积会对自由空间体积测试造成较大的误差, 对最终吸附气含量的测试结果影响较大.

(2) 目前在进行页岩的等温吸附曲线测试时, 实验设置的压力一般较小(<14 MPa)[10~13], 在较低压力下页岩等温吸附曲线必然是上升的. 本文中的实验也表明, 对页岩进行等温吸附实验时, 需尽量增大实验压力, 以更准确地认识其等温吸附曲线.

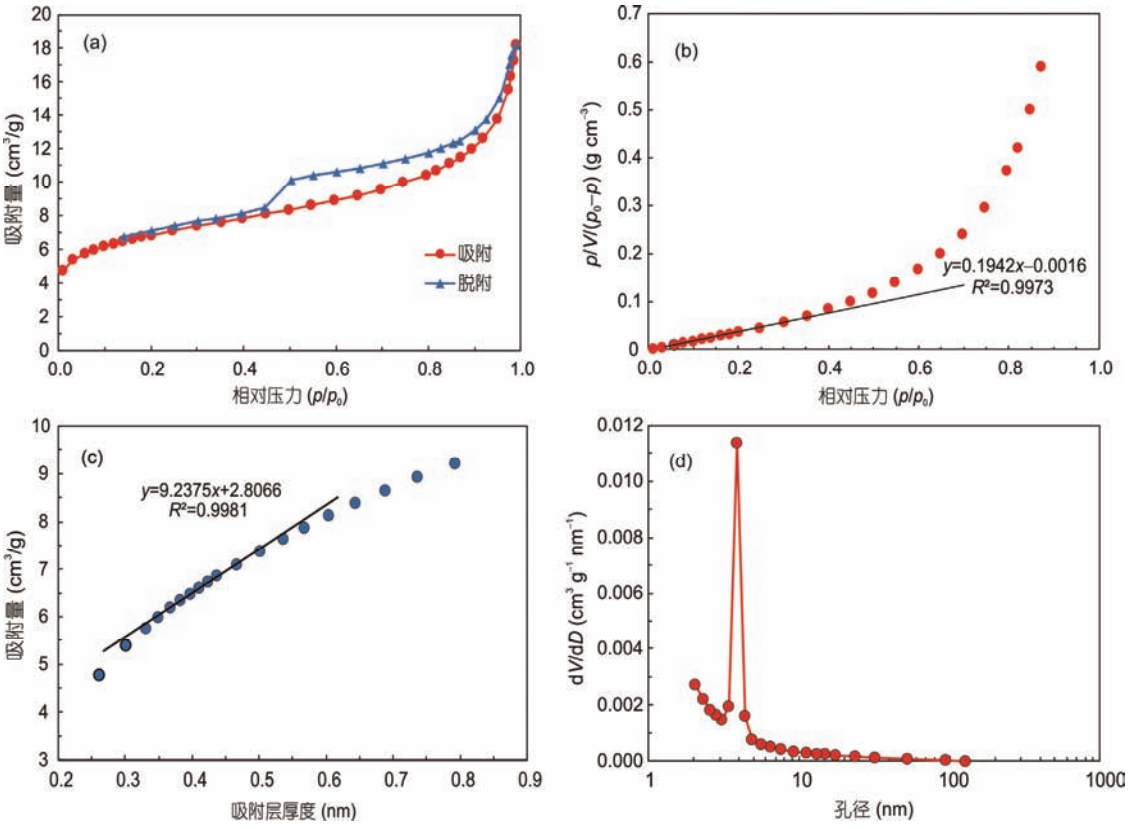


图 1 (网络版彩色)低温氮气吸附实验结果分析. (a) 吸附/脱附曲线; (b) BET方程的拟合; (c) t-plot方程的拟合; (d) BJH孔径分布

Figure 1 (Color online) Analysis of experimental results of nitrogen adsorption at low temperature. (a) Adsorption/desorption curves; (b) fitting of BET equation; (c) fitting of t-plot equation; (d) pore size distribution by BJH equation

表 2 样品比表面和孔体积分析结果[a)]

Table 2 Analysis results of specific surface area and pore volume of shale samples

样品编号	TOC(%)	S_{BET}($m^2\ g^{-1}$)	S_{micro}($m^2\ g^{-1}$)	S_{BJH}($m^2\ g^{-1}$)	V_{total}($cm^3\ g^{-1}$)	V_{micro}($cm^3\ g^{-1}$)	V_{BJH}($cm^3\ g^{-1}$)
X2-1	4.1	23.43	7.81	13.85	0.03340	0.00407	0.02889
X2-2	5.3	19.65	7.02	11.00	0.02837	0.00370	0.02424
X2-3	5.8	22.60	8.31	12.40	0.02813	0.00437	0.02325
X2-4	2.8	16.06	4.45	10.57	0.02694	0.00232	0.02443
X3-1	3.1	9.83	2.22	7.64	0.02305	0.00115	0.02184
X3-2	4.3	11.81	3.22	8.91	0.02314	0.00168	0.02172
X3-3	3.7	12.17	3.64	8.81	0.02284	0.00191	0.02125
X3-4	3.5	11.90	3.45	8.78	0.02418	0.00180	0.02266

a) S_{BET}为BET方程计算的样品总比表面积, S_{micro}为t-plot方法计算的微孔(<2 nm)比表面积, S_{BJH}为BJH方程计算的中孔(2~200 nm)比表面积, V_{total}为BET方程计算的样品总孔体积, V_{micro}为t-plot方法计算的微孔体积, V_{BJH}为BJH方程计算的中孔体积

实际上, 由于甲烷的临界温度为–82.5℃, 实验温度下甲烷在页岩中发生的吸附为超临界吸附. 对于超临界吸附, 其过剩吸附量和绝对吸附量在高压下相差较大[17,18]. 实验测得的过剩吸附量受吸附相密度和游离相密度的共同影响, 导致其高压下出现下降现象.

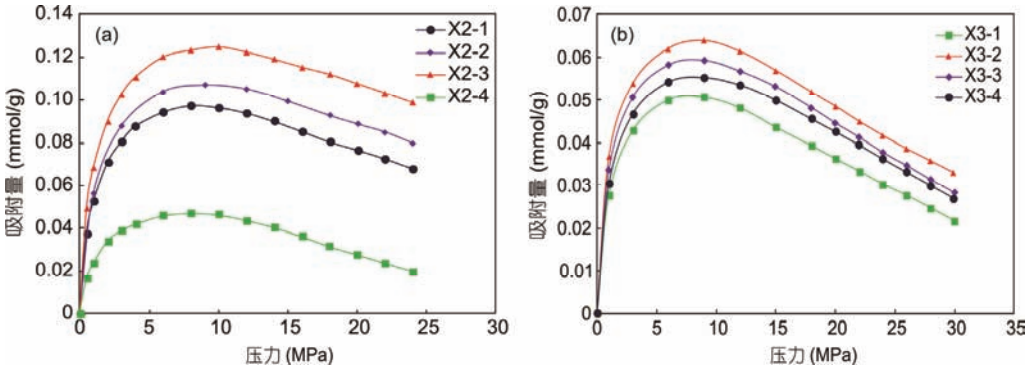


图 2 (网络版彩色)高压等温吸附曲线实验测试结果. (a) X2 井样品; (b) X3 井样品

Figure 2 (Color online) Experimental results of high pressure isothermal adsorption curves. (a) Samples from Well X2; (b) samples from Well X3

3 讨论

3.1 常用模型对比分析

为了准确描述甲烷在页岩中的吸附行为, 目前常用的吸附模型有: 基于微孔充填的Dubinin-Radushkevich(D-R)模型[14,15,28,29]、DR方程的改进模型—Dubinin-Astakhov(D-A)模型[19,21,30]、基于单层吸附的Langmuir模型[10~13,19]、Langmuir方程的改进模型—Langmuir-Freundlich(L-F)模型[19,31]等. 为了将这些经典模型应用到超临界领域, 相关学者也提出了相应的改进方程, 主要的方法就是将绝对吸附量转换成过剩吸附量. 具体表示如下:

模型1: 基于D-R方程的超临界吸附模型[14]

$$n = n_0 \exp\left\{-D\left[\ln\left(\frac{\rho_a}{\rho_g}\right)\right]^2\right\}\left(1-\frac{\rho_g}{\rho_a}\right), \tag{5}$$

模型2: 基于D-A方程的超临界吸附模型[21]

$$n = n_0 \exp\left\{-D\left[\ln\left(\frac{\rho_a}{\rho_g}\right)\right]^k\right\}\left(1-\frac{\rho_g}{\rho_a}\right), \tag{6}$$

模型3: 基于Langmuir方程的超临界吸附模型[27]

$$n = \frac{n_L P}{P_L + P}\left(1-\frac{\rho_g}{\rho_a}\right), \tag{7}$$

模型4: 基于L-F方程的超临界吸附模型[31]

$$n = \frac{n_L (bP)^m}{1+(bP)^m}\left(1-\frac{\rho_g}{\rho_a}\right), \tag{8}$$

式中, n为过剩吸附量, mmol/g; n_0为微孔最大吸附量, mmol/g; D为吸附特征参数; ρ_a为甲烷吸附相密度, g/cm^3; ρ_g为甲烷气相密度, g/cm^3; k, m为与吸附体积相关的系数; P为吸附实验压力, MPa; P_L为Langmuir压力, MPa; n_L为单层最大吸附量, mmol/g.

将上述4种模型进行吸附曲线的拟合对比分析, 发现所有模型均具有很好的拟合效果(R^2>0.99)(图3), 很难通过相关系数来区分哪种模型的适用性更好. 本文使用最小二乘法拟合中的残差平方和*RSS*来比较这几种模型的误差, 其表达式如下:

$$RSS = \sum\left(n_i - n_{ex}\right)^2, \tag{9}$$

其中, n_i为模型拟合数据点, n_{ex}为实验测试过剩吸附量数据点.

从各模型的拟合参数及*RSS*值(表3)可以看出, 对于微孔充填方式, D-A模型的拟合效果要优于D-R模型; 对于单层吸附方式, L-F模型的拟合效果要优于Langmuir模型. 这主要是因为D-A模型和L-F模型均是经过优化后的模型, 其拟合参数更多, 拟合的程度会更高. 此外, D-A模型和L-F模型的拟合效果较相近, 表明这两种模型的适用性均很好, 超临界甲烷在纳米孔隙中的吸附机理可能为微孔充填和单层吸附并存.

3.2 吸附机理假设与分析

关于超临界甲烷在纳米孔隙中的吸附机理是否单一的仅为微孔充填或者单分子层吸附其中的一种, 可以进一步通过下述方法进行证明:

(1) 假设吸附方式仅为微孔充填, 那么通过D-A模型拟合可以得到其微孔充填的吸附量n_0(表3), 进而可以转换为吸附相的体积$V_{a\text{-}micro}$, 转换公式如下:

$$V_{a\text{-}micro} = \frac{M_{CH_4} \times n_0}{1000\rho_a}, \tag{10}$$

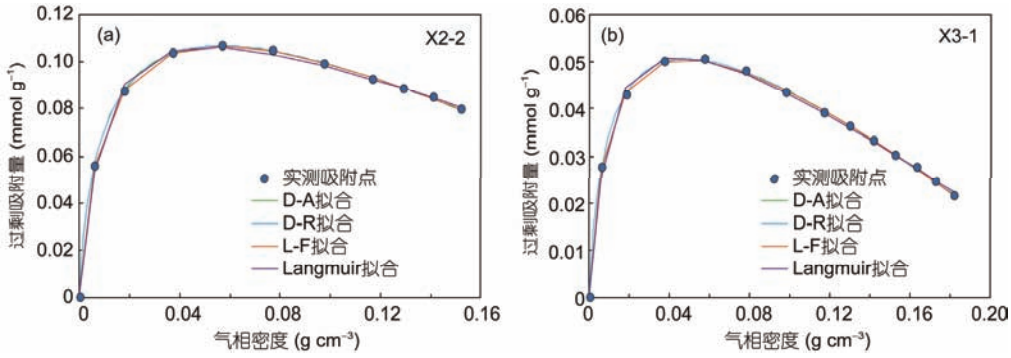


图 3 (网络版彩色)4 种模型对过剩吸附量的拟合效果. (a) 样品X2-2; (b) 样品X3-1

Figure 3 (Color online) Fitting effect of the models to the excess adsorption of X2-2and X3-1 samples. (a) Sample X2-2; (b) sample X3-1

表 3 4 种模型拟合参数分析结果

Table 3 Analysis results of fitting parameters of the four models

模型	参数	X2-1	X2-2	X2-3	X2-4	X3-1	X3-2	X3-3	X3-4
D-A	n_0	0.1463	0.1537	0.1775	0.0885	0.0759	0.0961	0.0922	0.0808
	D	0.0781	0.0547	0.0553	0.2141	0.0716	0.0824	0.0934	0.061
	k	1.8609	2.0801	1.9865	1.425	1.9725	1.8025	1.7566	2.0202
	ρ_a	0.3159	0.3261	0.3985	0.1888	0.256	0.2847	0.2671	0.2925
	RSS	1.65×10^{-6}	1.61×10^{-6}	1.67×10^{-6}	1.73×10^{-6}	6.71×10^{-7}	8.86×10^{-7}	1.83×10^{-7}	3.32×10^{-7}
D-R	n_0	0.1411	0.1562	0.1769	0.0729	0.0756	0.0927	0.0881	0.0811
	D	0.0611	0.0624	0.0539	0.0841	0.0687	0.0608	0.6454	0.063
	ρ_a	0.3289	0.3208	0.4005	0.2127	0.2566	0.291	0.2741	0.2915
	RSS	2.82×10^{-6}	1.82×10^{-6}	1.68×10^{-6}	1.14×10^{-5}	6.86×10^{-7}	1.84×10^{-6}	1.56×10^{-6}	3.35×10^{-6}
L-F	n_L	0.201	0.189	0.2344	0.1668	0.0939	0.1295	0.1252	0.1022
	b	0.217	0.3231	0.2623	0.6003	0.3277	0.2403	0.221	0.3159
	m	0.6585	0.7454	0.6459	0.6177	0.7517	0.6303	0.6385	0.7173
	ρ_a	0.3002	0.3115	0.3723	0.1841	0.2498	0.2753	0.2596	0.2801
	RSS	1.59×10^{-6}	2.47×10^{-6}	1.60×10^{-6}	2.03×10^{-6}	8.87×10^{-7}	1.41×10^{-6}	1.11×10^{-7}	3.75×10^{-7}
Langmuir	n_L	0.1312	0.1508	0.1558	0.078	0.0779	0.0928	0.0894	0.0797
	P_L	1.4775	1.7597	1.2726	2.3023	1.8976	1.6425	1.7687	1.6722
	ρ_a	0.3987	0.3571	0.5756	0.2169	0.2616	0.3018	0.2817	0.3143
	RSS	6.19×10^{-5}	1.96×10^{-5}	8.51×10^{-5}	2.66×10^{-5}	6.90×10^{-6}	1.96×10^{-5}	1.62×10^{-5}	5.80×10^{-6}

其中, $V_{\text{a-micro}}$为微孔充填的甲烷吸附相体积, cm^3/g; M_{CH_4}为甲烷的摩尔质量, 16 g/mol; n_0为D-A模型拟合的微孔吸附量, mmol/g; ρ_a为甲烷吸附相密度, g/cm^3.

将微孔充填的甲烷吸附相体积$V_{\text{a-micro}}$与低温氮气吸附实验得到的V_{micro}对比可以看出(图4(a)), $V_{\text{a-micro}}$均大于V_{micro}. 如果仅发生微孔充填的话, $V_{\text{a-micro}}$应小于或等于V_{micro}, 所以假设不成立, 可以认为其吸附方式不应仅为微孔充填.

(2) 假设吸附方式仅为单分子层吸附, 那么通过L-F模型拟合可以得到其吸附量n_L(表3), 进而可以转换为吸附相的体积$V_{\text{a-meso}}$, 转换关系为

$$V_{\text{a-meso}}=\frac{M_{CH_4}\times n_L}{1000\rho_a}, \tag{11}$$

进而通过吸附层数来判定其是否为单分子层吸附, 吸附层数的计算表达式为

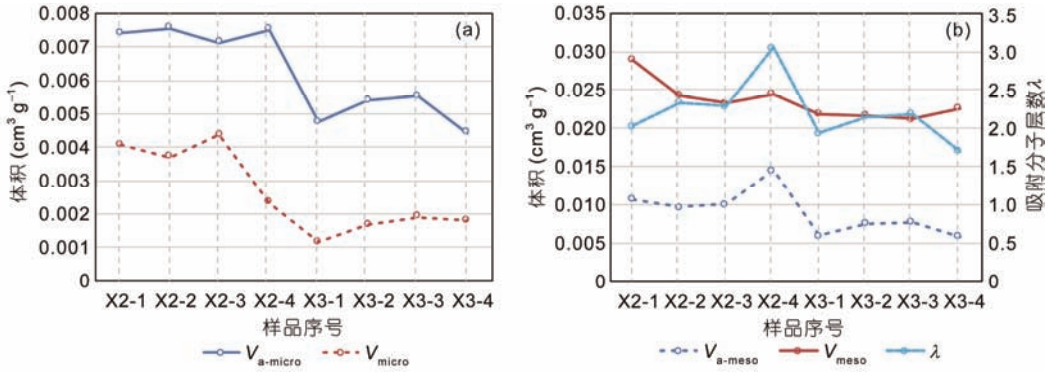


图 4 (网络版彩色)微孔和中孔吸附相体积与低温氮气吸附实验结果对比. (a) 微孔; (b) 中孔

Figure 4 (Color online) Comparison of adsorbed phase volume of micropores and mesopores with nitrogen adsorption at low temperature. (a) Micropores; (b) mesopores

$$\lambda=\frac{V_{\text{a-meso}}}{10000\times S_{\text{BJH}}\times\sigma}, \tag{12}$$

$$\sigma=\left(\frac{16}{\rho_{\text{a}}N_{\text{A}}}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{13}$$

其中, λ为吸附分子层数; $V_{\text{a-meso}}$为单分子层吸附相体积, cm^3/g; S_{BJH}为中孔比表面积, m^2/g; σ为吸附态甲烷平均分子大小, cm; ρ_{a}为甲烷吸附相密度; g/cm^3; N_{A}为阿伏伽德罗常数, 6.022×10^{23}个/mol.

计算分析结果如图4(b)所示, 从中可以看出, 虽然中孔单分子吸附相体积$V_{\text{a-meso}}$小于低温氮气吸附实验得到的V_{meso}, 但是其吸附层数分布为1.45~2.61, 平均达到了1.89. 单分子层吸附的吸附层数应在1左右, 所以该假设亦不成立, 这表明其吸附机理不应仅为单分子层吸附.

综上所述, 推测页岩气超临界吸附机理应为微孔充填和单分子层吸附并存(图5). 甲烷分子在页岩纳米孔隙中的吸附过程应为: 在低压阶段, 甲烷分子优先吸附在高能吸附位上(微孔), 这种吸附是以微孔充填的形式进行的, 吸附量增加较快; 随着压力升高, 高能吸附位逐渐被占据, 甲烷分子开始吸附在能量较低的吸附位上(中孔), 吸附是以单分子层吸附和微孔充填的方式同时进行的[30,31]. 从吸附势角度看, 固体表面曲率决定表面吸附势大小, 微孔曲率远大于中孔和大孔, 因此微孔表面具有较高的吸附势, 可优先吸附甲烷分子. 但是中孔也具有一定的吸附势, 对甲烷分子也有一定的吸附作用.

3.3 新模型提出

上述4种常用模型中, 模型1和2是基于微孔充填

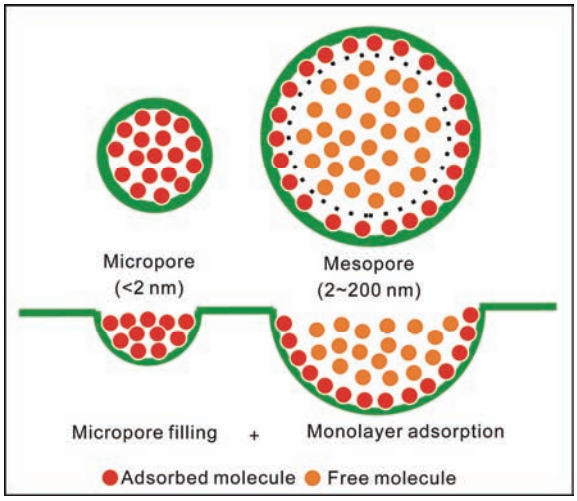


图 5 (网络版彩色)超临界甲烷在页岩纳米孔隙中的吸附机理

Figure 5 (Color online) Adsorption mechanism of supercritical methane in nanopores of shale

理论提出的, 适用的范围是小于2 nm的微孔中发生的吸附行为; 模型3和4是基于单层吸附理论提出的, 适用的范围是大于2 nm的孔隙中发生的吸附行为. 由于页岩中发育有不同尺度的孔隙, 所以单纯地仅使用其中一种模型来描述甲烷在页岩中的吸附特征是不合理的. 结合3.2节中所述的微孔充填和单分子层吸附并存的吸附机理, 建立了基于D-A模型和L-F模型的页岩气超临界吸附新模型——DA-LF模型, 其表达式为

$$n=\left\{n_0\exp\left[-D\left[\ln\left(\frac{\rho_{\text{a}}}{\rho_{\text{g}}}\right)\right]^k\right]+\frac{n_{\text{L}}(bP)^m}{1+(bP)^m}\right\}\left(1-\frac{\rho_{\text{g}}}{\rho_{\text{a}}}\right). \tag{14}$$

采用新建立的DA-LF模型进行等温吸附曲线的

拟合，拟合结果如图6和表4所示. 可以看出该模型依然具有很好的拟合效果，证明了该模型的有效性. 并且与模型1~4对比发现(表3和4)，DA-LF模型的*RSS*值更小一些，表明该模型更能反映超临界甲烷在页岩纳米孔隙中的吸附过程.

依据DA-LF模型，可以将甲烷的吸附量分为两部分：微孔充填吸附量和单层吸附量. 利用表4中拟合得到的参数对这两部分的吸附量进行计算，可以得到两者随压力的变化曲线，如图7所示. 可以看出，两者随压力的变化依然呈现出先增加后减小的趋势. 依据式(10)和(11)，可以计算出微孔充填的最大绝对吸附量$V_{\text{a-DA}}$和单层吸附的最大绝对吸附量$V_{\text{a-LF}}$. 如表5所示，微孔充填吸附量比单层吸附量大，占总吸附量的76%左右. 证明了3.2节中所述对页岩气超临界吸附机理的推测是合理的，并且微孔充填方式占主导地位.

此外，可以通过式(12)计算出微孔和中孔中甲烷吸附的层数. 如表5所示，在微孔中甲烷的吸附层数均超过1，平均达到2.2层，表明微孔充填是多层吸附的另一种表现形式；而在大于2 nm的孔隙中，其吸附层数均小于1，平均仅为0.3层，吸附层数小于1的原因在于甲烷分子并没有铺满整个孔隙壁面，其极限为形成单分子层. 但是，总体来看，其吸附层数依然是小于1的，这是由于页岩的吸附量较小但比表面积较大导致的.

4 结论

(1) 页岩气的吸附属于超临界吸附，页岩等温吸附曲线在压力较大时，必然存在下降的趋势，这并非异常现象.

(2) 4种常用吸附模型的对比分析表明：对于微孔充填方式，D-A模型的拟合效果要优于D-R模型；对于单层吸附方式，L-F模型的拟合效果要优于Langmuir模型. 这主要是因为D-A模型和L-F模型均是经过优化后的模型，其拟合参数更多，拟合的程度会更高.

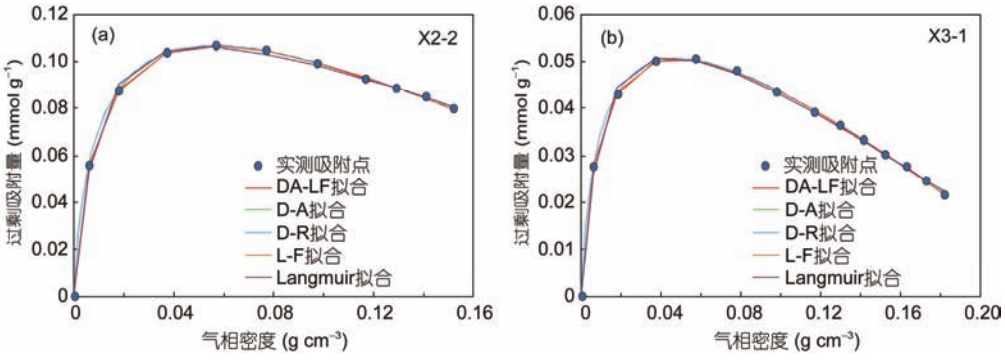


图 6 (网络版彩色)新模型与 4 种常用模型拟合效果对比. (a) 样品X2-2; (b) 样品X3-1

Figure 6 (Color online) Comparison between the new model and the four commonly used models. (a) Sample X2-2; (b) sample X3-1

表 4 DA-LF模型拟合参数分析结果

Table 4 Fitting results of all samples by DA-LF model

参数	X2-1	X2-2	X2-3	X2-4	X3-1	X3-2	X3-3	X3-4
n_0	0.1064	0.1157	0.1286	0.0729	0.0308	0.0712	0.0780	0.0763
D	0.0339	0.0361	0.0149	0.1165	0.0347	0.0681	0.0506	0.0587
k	2.2347	2.636	2.6154	1.7766	3.0462	2.2590	2.0989	2.1013
n_{L}	0.0365	0.0621	0.0395	0.0149	0.1619	0.0428	0.0296	0.0084
b	0.1771	0.00001	2.6154	0.0892	0.0001	0.0001	0.0428	0.0001
m	1.3788	0.0001	1.5642	3.1863	0.2496	0.0004	1.2607	0.0025
ρ_{a}	0.3287	0.3417	0.4123	0.1874	0.2527	0.2904	0.2617	0.2942
RSS	1.25×10^{-6}	9.97×10^{-7}	1.15×10^{-6}	7.92×10^{-7}	4.22×10^{-7}	4.17×10^{-7}	1.01×10^{-7}	3.28×10^{-7}

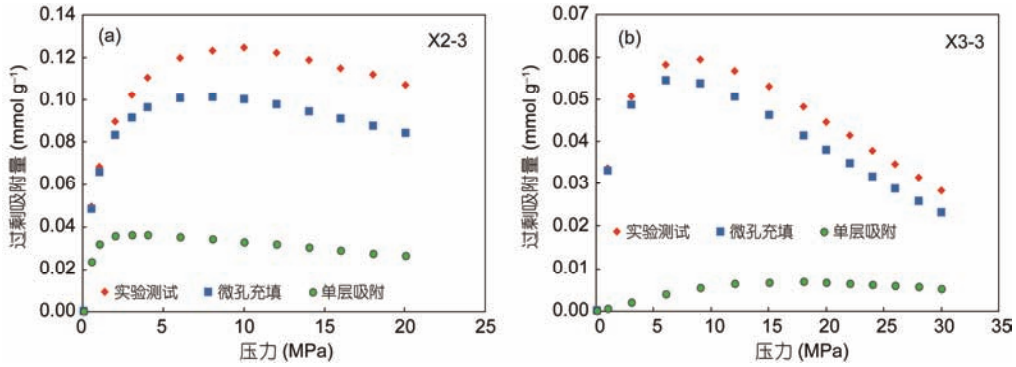


图 7 (网络版彩色)微孔充填和单层吸附量随压力变化图. (a) 样品X2-3; (b) 样品X3-3

Figure 7 (Color online) Cures of micropore filling and monolayer adsorption capacity with pressure. (a) Sample X2-3; (b) sample X3-3

表 5 微孔充填吸附量和单层吸附量计算结果[a)]

Table 5 Calculation results of micropore filling and monolayer adsorption capacity

参数	X2-1	X2-2	X2-3	X2-4	X3-1	X3-2	X3-3	X3-4
$V_{a\text{-}DA}$($cm^3\ g^{-1}$)	0.00506	0.00536	0.00466	0.00608	0.00195	0.00388	0.00474	0.00405
$V_{a\text{-}LF}$($cm^3\ g^{-1}$)	0.00151	0.00145	0.00146	0.00109	0.00191	0.00117	0.00105	0.00054
$V_{a\text{-}total}$($cm^3\ g^{-1}$)	0.00658	0.00681	0.00611	0.00718	0.00386	0.00505	0.00579	0.00459
S_{micro}($m^2\ g^{-1}$)	7.81	7.02	8.31	4.45	2.22	3.22	3.64	3.45
S_{BJH}($m^2\ g^{-1}$)	13.85	11.00	12.40	10.57	7.64	8.91	8.81	8.78
S_{BET}($m^2\ g^{-1}$)	23.43	19.65	22.60	16.06	9.83	11.81	12.17	11.90
σ(cm)	4.32×10^{-8}	4.27×10^{-8}	3.94×10^{-8}	5.21×10^{-8}	4.72×10^{-8}	4.51×10^{-8}	4.67×10^{-8}	4.49×10^{-8}
λ_{micro}	1.50	1.79	1.42	2.62	1.86	2.67	2.79	2.62
λ_{mono}	0.25	0.31	0.30	0.20	0.53	0.29	0.25	0.14
λ_{total}	0.65	0.81	0.69	0.86	0.83	0.95	1.02	0.86

a) $V_{a\text{-}DA}$为微孔充填最大绝对吸附量, $V_{a\text{-}LF}$为单层吸附最大绝对吸附量, $V_{a\text{-}total}$为总吸附量的最大值, S_{micro}为t-plot方法计算的微孔比表面积, S_{BJH}为BJH方程计算的中孔比表面积, S_{BET}为BET方程计算的样品总比表面积, σ为吸附态甲烷的平均分子大小, λ_{micro}为微孔中甲烷的吸附层数; λ_{mono}为中孔中甲烷的吸附层数; λ_{total}为整体孔隙中甲烷的吸附层数

(3) 通过两种假设证明了甲烷不是以单一的微孔充填或者单分子层吸附方式进行吸附的, 推测其吸附机理为微孔充填和单分子层吸附并存. 并基于该吸附机理, 建立了基于D-A模型和L-F模型的页岩气超临界吸附新模型——DA-LF模型.

(4) 新模型比常用模型具有更好的拟合效果, 并可以分别计算出微孔和中孔的吸附量. 计算表明微孔充填吸附量比单层吸附量大, 占总吸附量的76%左右. 这表明超临界甲烷在页岩中的吸附机理可以进一步深化为: 微孔充填为主、单分子层吸附并存.

参考文献

1 Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale. J Sediment Res, 2009, 79: 848–861

2 Hill R J, Zhang E, Katz B J, et al. Modeling of gas generation from the Barnett shale, Fort Worth Basin, Texas. AAPG Bull, 2007, 91: 501–521

3 Ross D J K, 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. AAPG Bull, 2008, 92: 87–125

4 Zhou S W, Yan G, Xue H Q, et al. 2D and 3D nanopore characterization of gas shale in Longmaxi formation based on FIB-SEM. Mar Pet Geol, 2016, 73: 174–180

5 Xia Y, Jin Y, Chen M, et al. Gas flow in shale reservoirs (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2259–2271 [夏阳, 金衍, 陈勉, 等. 页岩气渗流数学模型. 科学通报, 2015, 60: 2259–2271]

6 Curtis J B. Fractured shale-gas systems. AAPG Bull, 2002, 86: 1921–1938

7 Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, et al. Shale gas-in-place calculations Part I: New pore-scale considerations. SPE J, 2012, 17: 219–229

8 Li Y X, Qiao D W, Jiang W L, et al. Gas content of gas-bearing shale and its geological evaluation summary (in Chinese). Geol Bull China, 2011, 30: 308–317 [李玉喜, 乔德武, 姜文利, 等. 页岩气含气量和页岩气地质评价综述. 地质通报, 2011, 30: 308–317]

9 Nie H K, Zhang J C. Shale gas accumulation condition and gas content calculation: A case study of Sichuan Basin and its periphery in the Lower Paleozoic (in Chinese). Acta Geol Sin, 2012, 86: 349–361 [聂海宽, 张金川. 页岩气聚集条件及含气量计算: 以四川盆地及其周缘下古生界为例. 地质学报, 2012, 86: 349–361]

10 Xue H Q, Wang H Y, Liu H L, et al. Absorptivity capacity and aperture distribution characteristics of shales taking the Longmaxi formation shale of Sichuan basin as an example (in Chinese). Acta Pet Sin, 2013, 34: 826–832 [薛华庆, 王红岩, 刘洪林, 等. 页岩吸附性能及孔隙结构特征——以四川盆地龙马溪组页岩为例. 石油学报, 2013, 34: 826–832]

11 Liu H L, Wang H Y. Absorptivity and influential factors of marine shales in South China (in Chinese). Nat Gas Ind, 2012, 32: 5–9 [刘洪林, 王红岩. 中国南方海相页岩吸附特征及其影响因素. 天然气工业, 2012, 32: 5–9]

12 Xiong W, Guo W, Liu H L, et al. Shale reservoir characteristics and isothermal adsorption properties (in Chinese). Nat Gas Ind, 2012, 32: 113–116 [熊伟, 郭为, 刘洪林, 等. 页岩的储层特征以及等温吸附特征. 天然气工业, 2012, 32: 113–116]

13 Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S C, et al. Effect of organic matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale gas systems. Org Geochem, 2012, 47: 120–131

14 Tian H, Li T F, Zhang T W, et al. Characterization of methane adsorption on overmature lower Silurian-upper Ordovician shales in Sichuan Basin, southwest China: Experimental results and geological implications. Int J Coal Geol, 2016, 156: 36–49

15 Sakurovs R, Day S, Weir S, et al. Application of a modified Dubinin-Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions. Energy Fuels, 2007, 21: 992–997

16 Clarkson C R, Haghshenas B. Modeling of supercritical fluid adsorption on organic-rich shales and coal. In: Proceedings of SPE Unconventional Resources Conference. The Woodlands: SPE, 2013

17 Zhou L, Zhou Y, Li M, et al. Experimental and modeling study of the adsorption of supercritical methane on a high surface activated carbon. Langmuir, 2000, 16: 5955–5959

18 Zhou L, Lü C Z, Wang Y L, et al. Physisorption of gases on porous solids at above-critical temperatures (in Chinese). Prog Chem, 1999, 11: 221–226 [周理, 吕昌忠, 王怡林, 等. 述评超临界温度气体在多孔固体上的物理吸附. 化学进展, 1999, 11: 221–226]

19 Wang Z, Li Y, Guo P, et al. Analyzing the adaption of different adsorption models for describing the shale gas adsorption law. Chem Eng Tech, 2016, 39: 1921–1932

20 Chareonsuppanimit P, Mohammad S A, Robinson R L, et al. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling. Int J Coal Geol, 2012, 95: 34–46

21 Xiong J, Liu X J, Liang L X, et al. Improved Dubibin-Astakhov model for shale gas supercritical adsorption (in Chinese). Acta Pet Sin, 2015, 36: 849–857 [熊健, 刘向君, 梁利喜, 等. 页岩气超临界吸附的 Dubibin-Astakhov 改进模型. 石油学报, 2015, 36: 849–857]

22 Pini R, Ottiger S, Burlini L, et al. Sorption of carbon dioxide, methane and nitrogen in dry coals at high pressure and moderate temperature. Int J Greenhouse Gas Control, 2010, 4: 90–101

23 Yue G Y. Tectonic characteristics and tectonic evolution of Dabashan orogenic belt and its foreland basin (in Chinese). J Mineral Petrol, 1998, 18(Suppl): 8–15 [乐光禹. 大巴山造山带及其前陆盆地的构造特征和构造演化. 矿物岩石, 1998, 18(增刊): 8–15]

24 Liang F, Bai W H, Zou C N, et al. Shale gas enrichment pattern and exploration significance of Wuxi-2 well in northeast Chongqing, NE Sichuan Basin. Pet Explor Dev, 2016, 43: 350–358

25 Mikhail R S, Brunauer S, Bodor E E. Investigations of a complete pore structure analysis-I. Analysis of micropores. J Colloid Interface Sci, 1968, 3: 45–53

26 Zhou S W, Wang H Y, Xue H Q, et al. Difference between excess and absolute adsorption capacity of shale and a new shale gas reserve calculation method (in Chinese). Nat Gas Ind, 2016, 36: 12–20 [周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩过剩吸附量与绝对吸附量的差异及页岩气储量计算新方法. 天然气工业, 2016, 36: 12–20]

27 Zhou S W, Xue H Q, Guo W, et al. Supercritical isothermal adsorption characteristics of shale gas based on gravimetric method (in Chinese). J China Coal Soc, 2016, 41: 2806–2812 [周尚文, 薛华庆, 郭伟, 等. 基于重量法的页岩气超临界吸附特征实验研究. 煤炭学报, 2016, 41: 2806–2812]

28 Yin S, Ding W L, Liu J J, et al. Adsorption dynamics analysis of shale reservoir based on micro-pore filling model (in Chinese). Geol J China Univ, 2014, 20: 635–641 [尹帅, 丁文龙, 刘建军, 等. 基于微孔充填模型的页岩储层吸附动力学特征分析. 高校地质学报, 2014, 20: 635–641]

29 Liu S X, Zhong J H, Ma Y S, et al. Study of microscopic pore structure and adsorption isothermal of carboniferous shale, Eastern Qaidam Basin (in Chinese). J China Univ Pet, 2015, 39: 33–42 [刘圣鑫, 钟建华, 马寅生, 等. 柴东石炭系页岩微观孔隙结构与页岩气等温吸附研究. 中国石油大学学报, 2015, 39: 33–42]

30 Sheng M, Li G S, Chen L Q, et al. Mechanisms analysis of shale-gas supercritical adsorption and modeling of isorption adsorption (in Chinese). J China Coal Soc, 2014, 39: 179–183 [盛茂, 李根生, 陈立强, 等. 页岩气超临界吸附机理分析及等温吸附模型的建立. 煤炭学报, 2014, 39: 179–183]

31 Hou X W, Wang M, Liu Y, et al. Supercritical adsorption model of shale gas and its geological significance (in Chinese). J China Univ Min Tech, 2016, 45: 83–90 [侯晓伟, 王猛, 刘宇, 等. 页岩气超临界状态吸附模型及其地质意义. 中国矿业大学学报, 2016, 45: 83–90]

Summary for “页岩气超临界吸附机理及模型”

Supercritical methane adsorption on shale gas: Mechanism and model

ZHOU ShangWen[1,2,3*], WANG HongYan[2,3], XUE HuaQing[2,3], GUO Wei[2,3] & LI XiaoBo[2,3]

[1] *Department of Energy and Resources Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;*
[2] *PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China;*
[3] *National Energy Shale Gas R&D (Experiment) Center, Langfang 065007, China*
* Corresponding author, E-mail: zhousw10@petrochina.com.cn

Shale gas is different from conventional natural gas stored in sandstone and carbonate formations because the shale formation is often both the source and the reservoir of the natural gas itself. The adsorbed gas accounts for 20%–85% of the total amount based on current studies in five major shale formations in the United States. Studying on the mechanism and model of shale gas adsorption is of great importance for reserve evaluation and making development plan. The micropore structure and isothermal adsorption curves of Longmaxi shales were analyzed by low-temperature N_2 adsorption and high-pressure CH_4 adsorption experiments. The results show that its specific surface area and pore volume are mainly controlled by mesopores (2–200 nm). The excess adsorption capacity (n_{ex}) increases to a maximum value at the pressure of approximate 10 MPa, and then begins to decline with pressure. This abnormal phenomenon has also been observed in some previous studies, but most researchers stated that the adsorption isotherm of methane in shale monotonically increased with pressure and reached a constant value at a high pressure (i.e., type I isotherm). The main reason for these two different types of adsorption isotherms is whether the volume of the adsorbed phase is assumed to be negligible. To simulate the enrichment and production of methane in shale gas reservoirs, an accurate model of gas adsorption is needed. The most commonly used adsorption model for shale gas reservoirs is the classic Langmuir equation and its extended Langmuir-Freundlich (L-F) equation, which assumes that methane is a monolayer adsorbate and the surface of the solid adsorbent is homogeneous with constant adsorption heat. Many physical adsorption phenomena can be described by the Langmuir model, including coalbed methane adsorption, but the assumptions are too ideal to match the complicated situation of shale gas reservoir. Several multilayer adsorption theories also have been proposed and applied, such as the Dubinin-Radushkevich (D-R) and the Dubinin-Astakhov (D-A) equations based on micropore filling mechanism. The D-R and D-A adsorption model have been widely used in methane adsorption on shale because of its quite good fitting quality. The comparative analysis of the four commonly used adsorption models shows that the fitting effect of D-A model is better than D-R model for micropore filling mode, and the fitting effect of L-F model is better than Langmuir model for monolayer adsorption mode. Further through the two hypotheses, it is proved that the adsorption mode of methane is neither single micropore filling nor single monolayer adsorption, and the adsorption mechanism is the coexistence of micropore filling and monolayer adsorption. Based on the adsorption mechanism, a new model of supercritical adsorption of shale gas—DA-LF model was proposed. The new model has better fitting effect than the commonly used models, and can calculate the adsorption amount of micropores and mesopores, respectively. The results show that the adsorption capacity of micropore filling is larger than that of monolayer adsorption, which accounts for about 76% of the total adsorption capacity, indicating that the supercritical adsorption mechanism is mainly micropore filling and monolayer adsorption coexists.

shale gas, supercritical, adsorption mechanism, adsorption model, micropore filling, monolayer adsorption

doi: 10.1360/N972017-00151