



页岩容量法和重量法等温吸附实验对比研究

周尚文^{1,2}, 李奇³, 薛华庆^{1,2}, 郭伟^{1,2}, 李晓波^{1,2}, 卢斌^{1,2}

(¹中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北 廊坊 065007; ²中国石油天然气集团公司非常规油气重点实验室, 河北 廊坊 065007; ³中国科学院力学研究所流固耦合系统力学重点实验室, 北京 100190)

摘要: 页岩吸附气含量是准确评价页岩含气量和资源潜力的关键参数, 目前通常采用等温吸附实验来确定。等温吸附实验方法主要分为容量法和重量法, 容量法是目前常用的等温吸附实验方法, 重量法的应用还较少。本文通过分析两种方法的实验原理, 认为容量法和重量法等温吸附实验测得的吸附量均为过剩吸附量, 绝对吸附量并不能通过实验直接测得, 并建立了过剩吸附量与绝对吸附量的转换关系。为了对比分析两种实验方法的准确性和稳定性, 分别进行了相同样品的容量法和重量法等温吸附实验。测试结果表明, 低压时甲烷在页岩中的吸附曲线呈I型的吸附曲线特征, 但是当压力进一步增大后, 等温吸附曲线会出现下降。页岩中超临界甲烷的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, 而是超临界流体过剩吸附量的本质特征。对比分析认为, 在传感器精度和天平精度经过校准的情况下, 重量法等温吸附实验对实验参数和环境的敏感程度要低于容量法。特别是对于吸附量较低的泥页岩, 容量法测试中引起的误差大于重量法。在现有技术水平条件下, 认为重量法更适用于页岩的等温吸附实验研究。

关键词: 页岩气; 容量法; 重量法; 等温吸附; 过剩吸附量

中图分类号: TE133

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2017)05-1690-08

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017.05.018

Comparative study on the volumetric and gravimetric method for isothermal adsorption experiment of shale

ZHOU Shangwen^{1,2}, LI Qi³, XUE Huaqing^{1,2}, GUO Wei^{1,2}, LI Xiaobo^{1,2}, LU Bin^{1,2}

(¹PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development-Langfang, Langfang 065007, Hebei, China;

²Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas, CNPC, Langfang 065007, Hebei, China; ³Key Laboratory for Mechanics in Fluid Solid Coupling Systems, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Shale gas content is one key parameter to accurately evaluate the gas content and the resource potentiality of shale gas reservoir, and it is usually determined by isothermal adsorption experiments which mainly include volumetric method and gravimetric method. The volumetric method is commonly used in isothermal adsorption experiments, but the application of the gravimetric method is rarely. The adsorption capacities tested by volumetric and gravimetric method are excess adsorption, and the absolute adsorption can't be directly tested by experiments. And then the conversion relationship of the excess adsorption and absolute adsorption is established. In order to compare the accuracy and stability of the two methods, the two isothermal adsorption experiments of same sample are performed respectively. The test results show that the adsorption curve is a type I adsorption curve at low pressure, but when the pressure is further increased, the isothermal adsorption curve will

收稿日期: 2016-09-13; 修改稿日期: 2016-10-09。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2013CB2281)。

第一作者: 周尚文(1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事页岩气实验方法和技术研究。E-mail: zhousw10@petrochina.com.cn。

decrease. There is an inevitable downward trend of the isothermal adsorption curve at high pressure, which is not an abnormal phenomenon, but is the essential characteristic of excess adsorption capacity of supercritical methane. Comparative analysis show that the isothermal adsorption experiment based on the gravimetric method is less sensitive to experimental environment and parameters than the volumetric method. Especially for shale of lower adsorption capacity, the error caused by the volumetric method is greater than the gravimetric method. Under the existing technical level, the gravimetric method is more suitable for the isothermal adsorption experiment of shale.

Key words: shale gas; volumetric method; gravimetric method; isothermal adsorption; excess adsorption

页岩气主要以游离态和吸附态赋存于页岩储层中,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作为烃源岩和盖层的传统认识^[1-3]。目前我国已落实页岩气三级地质储量超过 $10000 \times 10^8 \text{m}^3$, 探明地质储量 $5441.29 \times 10^8 \text{m}^3$ ^[4]。其中,吸附气含量是计算页岩气资源量的关键性参数,对页岩含气性评价、地质储量、可采储量预测具有重要的意义^[5-6]。

通过页岩的等温吸附实验,前人对页岩的吸附气含量及其影响因素已有了比较成熟的认识,认为吸附气含量主要受到页岩本身物理化学性质(有机质类型及成熟度、有机碳含量、黏土矿物含量等)、环境(温度、压力)及样品含水率等方面因素的影响^[7-9]。但是这些实验基本都采用的是容量法(体积法)^[7-10],采用重量法进行的页岩等温吸附实验还较少^[11-12]。

容量法是一种间接测量吸附气含量的方法,测试精度依赖于气体状态方程的选取、自由空间体积的标定及压力和温度传感器的精度^[13],测试误差较难控制。而重量法是一种直接测量吸附气含量的方法,其测试精度只依赖于磁悬浮天平的精度,测试误差较易控制^[14]。但是关于这两种方法的对比实验研究,目前还进行的较少。BELMABKHOUT等^[14]利用容量法和重量法分别进行了 N_2 在活性炭上的等温吸附实验,对比指出重量法的实验结果更加可信,但是其实验压力仅为 4MPa ,显然达不到页岩高压等温吸附实验的要求。为此,本文在分别阐明容量法和重量法等温吸附实验原理的基础上,进行了同一样品的容量法和重量法高压等温吸附对比实验,并对比分析了两种方法的优缺点,对页岩及其他吸附能力较差吸附剂等温吸附实验方法选择具有指导意义。

1 实验原理

1.1 容量法等温吸附实验原理

容量法甲烷等温吸附实验的原理是将页岩样

品放入样品室中,先采用不产生吸附的氦气测定其自由空间体积,然后在设定温度和压力下向样品室中注入一定体积的甲烷,部分甲烷会被吸附在页岩孔隙表面,最终建立一个动态吸附平衡状态,测定该状态下甲烷的压力和体积,根据甲烷的起始体积和最终体积的差值即可计算出在给定压力下被吸附的气体体积,其吸附仪原理图见图1。

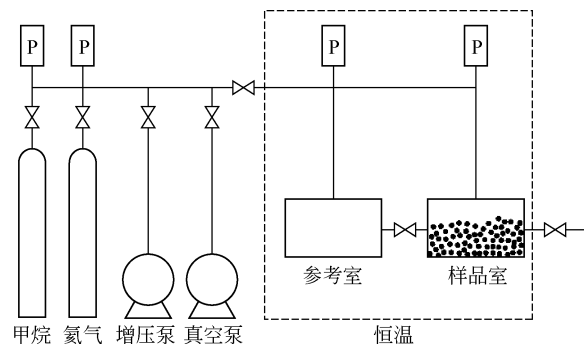


图1 容量法等温吸附仪原理图

1.1.1 自由空间体积计算

容量法等温吸附实验中,最重要的参数之一为样品的自由空间体积。自由空间体积是指样品室装入页岩样品后页岩颗粒之间的空隙、页岩颗粒内部空隙、样品室剩余的自由空间、连接管和阀门内部空间体积的总和。其计算方法如下。

参考室中注入的氦气总量为式(1)。

$$n_{\text{total}}^{\text{He}} = \frac{PV_r}{Z_1RT} \quad (1)$$

打开参考室与样品室连接阀门,氦气充入样品室,达到平衡后有如式(2)。

$$n_{\text{total}}^{\text{He}} = \frac{P_2(V_r + V_f)}{Z_2RT} \quad (2)$$

根据式(1)和式(2),得到自由空间体积如式(3)。

$$V_f = \frac{Z_2PV_r}{Z_1P_2} - V_r \quad (3)$$

1.1.2 甲烷吸附量

自由空间体积测试完成后,即可进行甲烷等温

吸附实验。注入参考室甲烷总量为如式(4)。

$$n_{total}^{CH_4} = \frac{P_{1,i}V_r}{Z_{1,i}RT} \quad (4)$$

打开参考室与样品室连接阀门，甲烷充入样品室，达到平衡后游离态甲烷量如式(5)。

$$n_{free} = \frac{P_{2,i}(V_r + V_f)}{Z_{2,i}RT} \quad (5)$$

每个压力点下，不考虑吸附相体积的情况下，实验测得甲烷吸附量如式(6)。

$$n_{ads,i}^{test} = n_{total}^{CH_4} - n_{free} \quad (6)$$

即：

$$n_{ads,i}^{test} = \frac{1}{RT} \left[\frac{P_{1,i}V_r}{Z_{1,i}} - \frac{P_{2,i}(V_r + V_f)}{Z_{2,i}} \right] \quad (7)$$

每个压力点下，考虑吸附相所占据的自由空间体积时，实际的甲烷吸附量(物质的量)如式(8)。

$$n_{ads,i}^{fact} = \frac{1}{RT} \left[\frac{P_{1,i}V_r}{Z_{1,i}} - \frac{P_{2,i}(V_r + V_f - V_a)}{Z_{2,i}} \right] \quad (8)$$

结合式(8)，可得式(9)。

$$n_{ads,i}^{fact} = n_{ads,i}^{test} + \frac{P_{2,i}V_a}{Z_{2,i}RT} = n_{ads,i}^{test} + \frac{\rho_g V_a}{M_g} \quad (9)$$

那么，页岩中实际的甲烷吸附量(质量)如式(10)。

$$m_{ads,i}^{fact} = m_{ads,i}^{test} + \rho_g V_a \quad (10)$$

所以，容量法等温吸附实验测得的吸附量为过剩吸附量^[12]，页岩中实际的甲烷吸附量为绝对吸附量^[12]，两者之间的转换关系如式(11)、式(12)。

$$m_{ads}^{test} = m_{ads}^{fact} - \rho_g V_a = (\rho_a - \rho_g)V_a = m_{ads}^{excess} \quad (11)$$

$$m_{ads}^{absolute} = m_{ads}^{excess} / (1 - \rho_g / \rho_a) \quad (12)$$

1.2 重量法等温吸附实验原理

重量法等温吸附仪的基本原理如图 2 所示。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。因此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，表示如式(13)。

$$\Delta m = F_b / g = m_{sc} + m_s + m_a - (V_{sc} + V_s + V_a) \times \rho_g \quad (13)$$

重量法等温吸附实验包括空白实验、浮力实验及吸附实验 3 个主要步骤。空白实验时不装样品，式(13)可以简化为式(14)。采用天平读数与气体密度做直线拟合(气体密度通过浮子所受浮力测出)，即可得到其截距为样品桶质量 m_{sc} ，斜率为样品桶体积 V_{sc} 。

$$\Delta m = m_{sc} - V_{sc} \times \rho_g \quad (14)$$

浮力实验时，装入样品后充入氦气，氦气不发

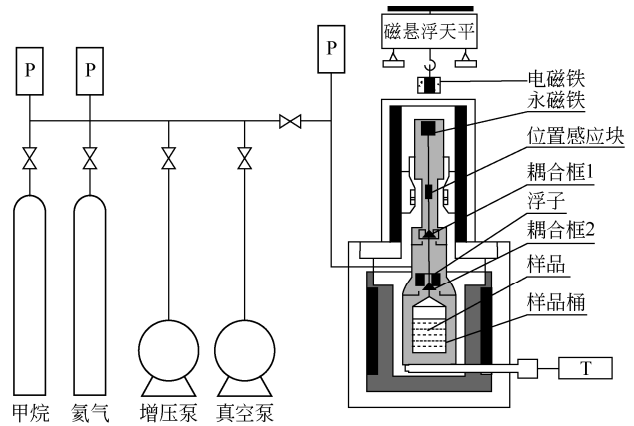


图 2 重量法等温吸附仪原理图

生吸附，式(13)可以简化为式(15)。采用天平读数与气体密度做直线拟合，即可得到其截距为样品桶质量与样品质量之和，斜率为样品桶体积与样品体积之和。结合空白实验与浮力实验即可得到样品质量 m_s 与体积 V_s 。

$$\Delta m = m_{sc} + m_s - (V_{sc} + V_s) \times \rho_g \quad (15)$$

甲烷吸附实验时，由式(13)可得吸附量的计算如式(16)。

$$m_a = \Delta m - m_{sc} - m_s + (V_{sc} + V_s + V_a) \times \rho_g \quad (16)$$

式(16)中吸附相体积 V_a 并不能通过实验得到，所以绝对吸附量 m_a 无法通过实验得出。如果定义过剩吸附量 m_{ex} 与绝对吸附量 m_a 的关系如式(17)。

$$m_{ex} = m_a - V_a \times \rho_g \quad (17)$$

那么，式(17)即可简化为式(18)。

$$m_{ex} = \Delta m - m_{sc} - m_s + (V_{sc} + V_s) \times \rho_g \quad (18)$$

如式(18)所示，式中所有的量均可以在不同压力点下测出，所以过剩吸附量 m_{ex} 可以通过实验得出，等温吸附实验测得的吸附量实际上为过剩吸附量。所以，虽然容量法与重量法等温吸附实验的原理不同，但是由于吸附相体积的影响，两项实验测得的吸附量均为过剩吸附量，并非样品的实际吸附量(绝对吸附量)。绝对吸附量需通过过剩吸附量校正得到，并且这两种方法的校正关系式完全相同。

2 实验材料与方法

选取了两块四川盆地南部五峰-龙马溪组页岩样品。有机碳含量(total organic carbon, TOC)分别为 4.3%和 2.3%，现场实测含气量分别为 3.82m³/t 和 1.83m³/t。等温吸附实验前将样品粉碎至 0.15~0.38mm (40~100 目)，并在 105℃下烘干 24h。将每份粉碎好的样品按仪器质量要求分成两份，保证

实验样品的可对比性。

2.1 容量法等温吸附实验步骤

实验所用容量法等温吸附仪为用 CoreLab 公司的 GAI-100 型高压气体等温吸附仪。该仪器实验最高压力可达 69MPa，压力传感器精度达到 0.05%；实验温度可达 177℃，控温精度为 0.1℃。设定实验温度为 40℃和 60℃。

其实验步骤主要如下。

(1) 样品室密封并检查系统气密性。注入高压氦气检测气密性，气密性检测时氦气压力高于实验设计的最高压力。

(2) 自由空间体积测定。采用氦气通过膨胀法来测定自由空间体积，为减小系统误差需进行多次测量求取平均值。

(3) 吸附实验。将油浴加热到实验温度，等待温度稳定 1h。检查所设定的平衡时间、压力步长及数据记录时间间隔是否合理。最后根据实验采集的温度、压力数据及自由空间体积计算出等温吸附曲线。

2.2 重量法等温吸附实验步骤

实验所用重量法等温吸附仪为荷兰安米德 Rubotherm 高温高压重量法吸附仪，其核心部件为高精度的磁悬浮天平，精度可达 10μg。其最高测试压力为 35MPa，最高测试温度为 150℃。等温吸附实验时，采用循环油浴加热方式，温度长时间波动范围可控制在 0.1℃以内，设定实验温度为 40℃和 60℃。

其实验步骤主要如下。①空白实验。空白实验时不装样品，采用氦气作为介质。在 0~7MPa 压力范围内设定一系列压力点，得到不同压力下天平的读数。②样品预处理。在样品桶中装入适量样品，质量在 3g 左右，在 150℃条件下抽真空脱气 4h，以充分去除水分及杂质。③浮力实验。预处理后通入氦气，在 0~7MPa 压力范围内设定一系列压力点，得到不同压力下天平的读数。④吸附实验。吸附实验采用纯度为 99.99%的甲烷，第一个点设置为真空，并继续抽真空脱气 4h 以上，后续每个小于 10MPa 的压力点平衡时间 2h，每个大于 10MPa 的压力点平衡时间 4h，以保证甲烷吸附过程中压力的稳定。得到一定温度下，不同压力条件下天平的读数。

3 实验结果与讨论

3.1 实验测试结果

样品等温吸附实验测试结果如表 1 和图 3 所示，从图 3 中可以看出，在低压时甲烷在页岩中的

表 1 样品容量法和重量法等温吸附实验测试结果

X2-50				X2-51			
容量法		重量法		容量法		重量法	
压力 /MPa	吸附量 /m ³ ·t ⁻¹	压力 /MPa	吸附量 /m ³ ·t ⁻¹	压力 /MPa	吸附量 /m ³ ·t ⁻¹	压力 /MPa	吸附量 /m ³ ·t ⁻¹
40℃							
0.50	1.03	0.45	1.05	0.60	0.34	0.53	0.37
1.11	1.53	1.01	1.58	1.14	0.5	1.03	0.53
2.14	1.97	1.95	2.04	2.46	0.69	2.01	0.76
3.08	2.2	2.98	2.29	4.01	0.8	3.03	0.87
4.12	2.41	3.93	2.48	6.12	0.88	4.35	0.96
5.96	2.58	5.96	2.69	8.38	0.91	6.05	1.03
8.04	2.67	7.98	2.78	10.14	0.9	8.39	1.05
10.17	2.68	9.97	2.81	11.95	0.86	10.04	1.03
12.52	2.63	11.95	2.77	13.98	0.8	12.15	0.99
14.56	2.57	14.00	2.7	15.76	0.73	13.99	0.92
16.46	2.49	16.00	2.62	17.42	0.64	15.98	0.81
18.34	2.38	18.00	2.51	—	—	17.98	0.69
20.47	2.26	19.90	2.4	—	—	—	—
60℃							
0.50	0.80	0.44	0.88	0.61	0.27	0.51	0.30
1.12	1.21	1.05	1.32	1.15	0.40	1.01	0.43
2.11	1.57	1.94	1.70	2.45	0.55	2.03	0.61
3.04	1.75	2.96	1.91	4.02	0.64	3.01	0.70
4.15	1.91	3.94	2.07	6.11	0.71	4.31	0.78
5.98	2.05	5.98	2.24	8.38	0.73	6.02	0.83
8.04	2.12	7.95	2.32	10.13	0.72	8.37	0.85
10.15	2.13	9.98	2.33	11.92	0.69	10.01	0.84
12.50	2.09	11.96	2.31	13.96	0.64	12.16	0.80
14.51	2.04	14.02	2.26	15.77	0.58	13.98	0.74
16.45	1.98	16.04	2.18	17.41	0.51	15.95	0.66
18.30	1.89	18.02	2.08	—	—	17.96	0.56
20.41	1.79	19.91	1.98	—	—	—	—

吸附曲线呈 I 型的吸附曲线特征^[7]，但是当压力进一步增大后，等温吸附曲线会出现下降。这种现象与之前其他学者所描述的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^[7-10]。主要因为甲烷的临界温度为-82.6℃，甲烷在实验温度下为超临界流体，发生的吸附为超临界吸附^[15-18]。周理等^[16-18]指出，超临界流体的吸附机理与临界温度以下的吸附机理有本质不同。在临界温度以下的气体是蒸气，由于蒸气具有凝聚能力，可以在开放表面发生多分子层吸附、在吸附剂的微孔发生充填、在中孔发生毛细管凝结等，因此能在不同类型吸附剂上观测到多种类型的吸附等温线。但是在临界温度以上的气体，无论在何种吸附剂上吸

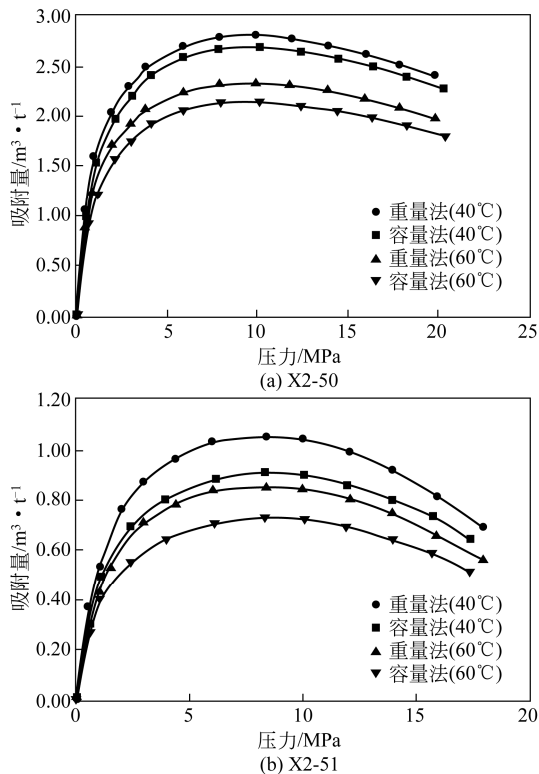


图 3 样品容量法和重量法等温吸附曲线

附，都只有一种类型的吸附等温线。其初始部分表现出 I 类等温线特征，然后在某一压力下会出现最大值，达到最大值以后会出现负增长，这种现象在本文实验中得到了证实。这表明，页岩中超临界甲烷的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，而是超临界流体过剩吸附量的本质特征。

3.2 测试结果对比

从图 3 中可以看出，对于 TOC 较高的样品 (X2-50)，其过剩吸附量的最大值也较大，容量法和重量法的测试结果较相近；而对于吸附量较低的样品 (X2-51)，容量法测试的吸附量比重量法测试的吸附量低很多。如图 4 所示，在 40℃ 条件下，对于吸附量较高的样品 X2-50，其容量法与重量法测试的过剩吸附量的平均相对误差仅为 4.1%，并且在高压下误差也没有明显的变化；但是对于吸附量较低的样品 X2-51，其容量法与重量法测试的过剩吸附量平均相对误差达到 13.8%，并且在高压下两者之间的相对误差持续增加，说明高压对仪器的准确性产生了较大影响。分析认为，对于吸附能力较强的页岩样品，采用容量法和重量法对其吸附气含量都能进行较准确的测试；但是对于吸附能力较差的页岩样品，容量法和重量法的相对测试误差较大。

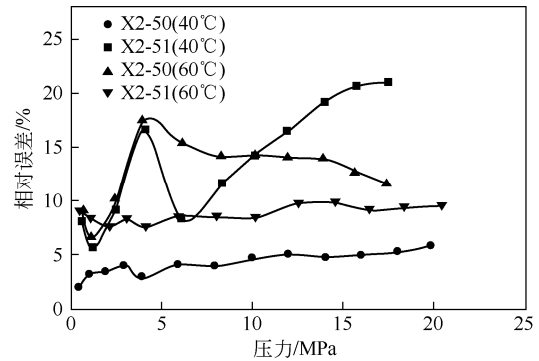


图 4 容量法和重量法测试结果相对误差

此外，随着温度的升高，吸附量下降，页岩的吸附能力降低。这主要是因为页岩的等温吸附为物理吸附并且吸附过程会放热，所以温度升高会导致吸附量下降，容量法和重量法的吸附实验均反映出这一特征，这与前人的研究认识相同^[7-9]。

目前，页岩的等温吸附实验依然沿用的是煤的吸附实验标准 (GB/T 19560—2008《煤的高压等温吸附试验方法》和 SY/T 6132—2013《煤岩中甲烷等温吸附量的测定干燥基容量法》)，并且实验标准采用的方法亦为容量法。对于容量法等温吸附实验，其自由空间体积的测试误差是实验误差的主要来源^[19]。本文进行了页岩样品不同压力条件下自由空间体积的对比实验，实验结果如图 5 所示。从中可以看出，随着压力的增大，利用氦气测得样品的自由空间体积是增大的，主要是因为随着压力的增大氦气分子能进入更微小的孔隙空间，这与文献^[20]中的实验认识相近。并认为检出限低、测试灵敏度和测试精度更高的吸附仪器才能满足页岩的吸附测试要求。马行陟等^[13]对容量法吸附气含量测定的影响因素进行了详细的定量分析，指出对于吸附量较低的页岩，压缩因子的微小偏差就会带来较大的实验误差；1%的自由空间体积误差就会导致吸

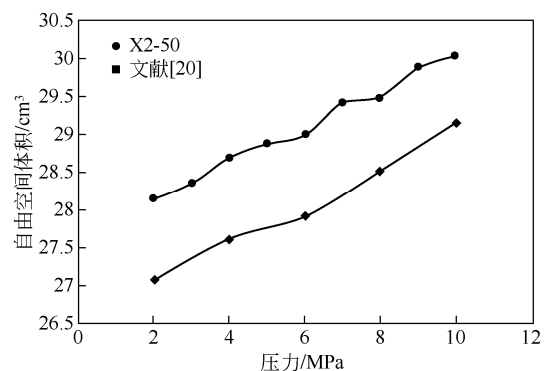


图 5 容量法等温吸附实验中自由空间体积随压力变化曲线

附量比实际降低近 29%，对于吸附量更低的样品，误差就会更高。相对于容量法，重量法等温吸附测试过程中不涉及到气体状态方程的选取、压缩因子的计算以及自由空间体积的测试，只受压力和温度传感器精度以及天平精度的影响。在传感器精度和天平精度经过校准的情况下，重量法等温吸附实验对实验参数和环境的敏感程度要低于容量法，特别是对于吸附量较低的泥页岩，容量法测试中引起的误差大于重量法。

3.3 方法对比

由于硬件构造较为简单，容量法等温吸附仪在煤的吸附气量测试中应用较为普遍。由于页岩气主要是由游离气和吸附气组成，其吸附气含量的准确测试是页岩气资源量评价中的关键部分，并且也随之沿用了煤层气的吸附测试仪器和标准。但是由于页岩的吸附能力仅为煤的十分之一左右，部分学者发现采用容量法测试仪得到的页岩吸附气含量数据有较大误差^[20-23]，需要采用更高精度和灵敏度的压力传感器以减小容量法吸附仪的测试误差。而重量法吸附仪的硬件构造相对复杂，并且主要依赖于天平的精度。随着磁悬浮天平的引入，其测量精度可以达到 10 μ g，使得其可以直接对吸附的甲烷质量进行称量。所以与容量法相比，重量法是一种直接进行气体吸附量测试的方法，其主要优点如下。

(1) 重量法实验中不涉及到气体状态方程选取和压缩因子计算的问题。容量法测试中需要确定气体（甲烷、二氧化碳等）在不同压力条件下的压缩因子，需要利用气体状态方程进行计算。然而，目前有多种气体状态方程，如 Peng-Robinson 方程^[24]（P-R 方程）、Redlich-Kwong 方程^[25]（R-K 方程）、Soave-Redlich-Kwong 方程^[26]（SRK 方程）、Setzmann-Wagner 方程^[27]（Se-W 方程）等，不同状态方程计算的压缩因子差别较大。至于选取哪种气体状态方程计算的压缩因子更适用于吸附量的计算，还需要进行进一步的研究。

(2) 重量法实验中可以直接测试出不同压力条件下吸附气体的密度，不需要通过状态方程来计算。容量法实验数据处理时，熊健等^[28]使用 SRK 方程计算真实气体的密度，然后回归成与压力相关的多项式函数；刘圣鑫等^[29]采用的是 P-R 方程进行气体密度的计算，增加了数据处理的难度和不确定性。但是在重量法实验中，通过浮子在不同压力条件下所受的浮力，可以直接得出相应条件下吸附气体的密度。

(3) 重量法实验中不涉及到自由空间体积的测试。如 3.2 节中所述，自由空间体积的测试误差会对最终的吸附气量测试结果造成很大的影响。如果自由空间体积偏大，吸附量比实际减小；相反，如果自由空间体积偏小，吸附量结果比实际偏大，高压条件下对吸附量的影响更为明显。而重量法中只需通过空白测试和浮力测试得到样品和样品桶的质量及体积，不需要进行样品装入后自由空间体积的测试。

(4) 重量法实验中所需的样品量较少。容量法实验中为了尽量将样品室装满，以减小自由空间体积和实验误差，一般都需采用较多的页岩样品（100g 左右）；而重量法实验中所需的样品质量仅在 3g 左右。当实验样品量较少时，不能满足容量法等温吸附实验的样品要求。

综上所述，相对于煤和活性炭等吸附剂，页岩的气体吸附能力较低，为了准确测试其等温吸附曲线，需要采用灵敏度和精度更高的吸附对其进行测试。对于容量法吸附仪，应配置更高精度的温度和压力传感器以及进行自由空间体积和气体状态方程的优化测试；而对于重量法吸附仪，应配置更高精度的天平及温度传感器。结合上述四点优点，在现有技术水平条件下，作者认为重量法更适用于页岩的等温吸附实验研究。

4 结论

(1) 当考虑吸附相体积的存在时，容量法和重量法等温吸附实验测得的吸附量均为过剩吸附量，绝对吸附量并不能通过实验直接测得，并建立了过剩吸附量与绝对吸附量的转换关系。

(2) 实验测试结果表明，低压时甲烷在页岩中的吸附曲线呈 I 型的吸附曲线特征，但是当压力进一步增大后，等温吸附曲线会出现下降。页岩中超临界甲烷的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，而是超临界流体过剩吸附量的本质特征。

(3) 对于吸附能力较强的页岩样品，采用容量法和重量法对其吸附气含量都能进行较准确的测试；但是对于吸附能力较差的页岩样品，容量法和重量法的相对测试误差较大。

(4) 在传感器精度和天平精度经过校准的情况下，重量法等温吸附实验对实验参数和环境的敏感程度要低于容量法，特别是对于吸附量较低的泥页岩，容量法测试中引起的误差大于重量法。在现

有技术水平条件下,重量法更适用于页岩的等温吸附实验研究。

符号说明

- F_b —— 天平的拉力, N
- g —— 重力加速度, m/s^2
- M_g —— 甲烷的摩尔质量, 16g/mol
- m_a —— 吸附甲烷质量, g
- $m_{ads}^{absolute}$ —— 绝对吸附量, g
- m_{ads}^{excess}, m_{ex} —— 过剩吸附量, g
- m_s —— 样品质量, g
- m_{sc} —— 样品桶质量, g
- Δm —— 磁悬浮天平读数, g
- $n_{ads,i}^{fact}$ —— 第 i 个测试点时, 实际的甲烷吸附量, mol
- $n_{ads,i}^{test}$ —— 第 i 个测试点时, 实验测得的甲烷吸附量, mol
- n_{free} —— 参考室和样品室压力平衡后游离态甲烷总量, mol
- $n_{total}^{CH_4}$ —— 注入甲烷总量, mol
- n_{total}^{He} —— 注入氦气总量, mol
- P_1 —— 注入氦气后参考室压力, MPa
- $P_{1,i}$ —— 第 i 个测试点时, 注入甲烷后参考室压力, MPa
- P_2 —— 注入氦气后参考室和样品室平衡后压力, MPa
- $P_{2,i}$ —— 第 i 个测试点时, 注入甲烷后参考室和样品室平衡后压力, MPa
- R —— 理想气体常数, $8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- T —— 实验温度, K
- V_a —— 吸附相体积, MPa
- V_f —— 自由空间体积, MPa
- V_r —— 参考室体积, MPa
- V_s —— 样品体积, cm^3
- V_{sc} —— 样品桶体积, cm^3
- Z_1 —— 参考室内氦气压缩因子, 量纲为 1
- $Z_{1,i}$ —— 第 i 个测试点时, 参考室内甲烷压缩因子, 量纲为 1
- Z_2 —— 参考室和样品室压力平衡后氦气压缩因子, 量纲为 1
- $Z_{2,i}$ —— 第 i 个测试点时, 参考室和样品室压力平衡后甲烷压缩因子, 量纲为 1
- ρ_g —— 游离态甲烷密度, g/cm^3

参考文献

[1] JARVIE D M, HILL R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale gas systems: the Mississippian Barnett shale of north central Texas as one model for thermogenic shale gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91 (4): 475-499.

[2] 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]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79 (12): 848-861.

[3] 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[J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 73: 174-180.

[4] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等. 中国页岩气特征、挑战及前景 (一) [J]. 石油勘探与开发, 2015, 42 (6): 689-701.

ZOU C N, DONG D Z, WANG Y M, et al. Shale gas in China: characteristics, challenges and prospects (I) [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42 (6): 689-701.

[5] 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[J]. 地质通报, 2011, 30 (2/3): 308-317.

LI Y X, QIAO D W, JIANG W L, et al. Gas content of gas-bearing shale and its geological evaluation summary[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30 (2/3): 308-317.

[6] 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[J]. 地质学报, 2012, 86 (2): 349-361.

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[J]. Acta Geological Sinica, 2012, 86 (2): 349-361.

[7] 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 [J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 120-131.

[8] 刘洪林, 王红岩. 中国南海相页岩吸附特征及其影响因素[J]. 天然气工业, 2012, 32 (9): 5-9.

LIU H L, WANG H Y. Absorptivity and influential factors of marine shales in South China[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32 (9): 5-9.

[9] 郭为, 熊伟, 高树生, 等. 页岩气等温吸附/解吸特征[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2013, 44 (7): 2836-2840.

GUO W, XIONG W, GAO S S, et al. Isothermal adsorption/desorption characteristics of shale gas [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44 (7): 2836-2840.

[10] 霍培丽, 张登峰, 王倩倩, 等. 页岩吸附性能及作用规律[J]. 化工进展, 2016, 35 (1): 74-82.

HUO P L, ZHANG D F, WANG Q Q, et al. Perspective of adsorption performance of shale[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35 (1): 74-82.

[11] LAFORTUNE S, ADELISE F, RHENAL G D R, et al. Assessing CO₂ adsorption capacities onto shales through gravimetric experiments: a first step in the feasibility study of coupling “fracking” with carbon storage [J]. Energy Procedia, 2014, 63: 5933-5937.

[12] 俞凌杰, 范明, 陈红宇, 等. 富有机质页岩高温高压重量法等温吸附实验[J]. 石油学报, 2015, 36 (5): 557-563.

YU L J, FAN M, CHEN H Y, et al. Isothermal adsorption experiment of organic-rich shale under high temperature and pressure using gravimetric method[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36 (5): 557-563.

[13] 马行陟, 柳少波, 姜林, 等. 页岩吸附气含量测定的影响因素定量分析[J]. 天然气地球科学, 2016, 27 (3): 488-493.

MA X Z, LIU S B, JIANG L, et al. Quantitative analysis on affecting factors of gas adsorption capacity measurement on the shale[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27 (3): 488-493.

[14] BELMABKHOUT Y, FRERE M, WEIRELD G D. High-pressure

- adsorption measurements: a comparative study of the volumetric and gravimetric methods [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2004, 15: 848-858.
- [15] DO D D, DO H D. Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density[J]. *Carbon*, 2003, 41 (9): 1777-1791.
- [16] ZHOU L, BAI S P, ZHOU Y P, et al. Adsorption of nitrogen on silica gel over a large range of temperatures[J]. *Adsorption*, 2002, 8 (1): 79-87.
- [17] 周理, 李明, 周亚平. 超临界甲烷在高表面活性炭上的吸附测量及其理论分析[J]. *中国科学 (B 辑)*, 2000, 30 (1): 49-56.
ZHOU L, LI M, ZHOU Y P. Experiment of adsorption of supercritical methane on activated carbon and theoretical analysis[J]. *Science in China (Series B)*, 2000, 30 (1): 49-56.
- [18] 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[J]. *化学进展*, 1999, 11 (3): 221-226.
ZHOU L, LV C Z, WANG Y L, et al. Physisorption of gases on porous solids at above-critical temperatures[J]. *Progress in Chemistry*, 1999, 11(3): 221-226.
- [19] ROSS D J K, BUSTIN R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs[J]. *Fuel*, 2007, 86: 2696-2706.
- [20] 张庆玲. 页岩容量法等温吸附实验中异常现象分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2015, 43 (5): 31-33.
ZHANG Q L. The analysis of abnormal phenomena in shale isothermal absorption volumetric test[J]. *Coal Geology and Exploration*, 2015, 43 (5): 31-33.
- [21] 张庆玲, 曹利戈. 煤的等温吸附测试中数据处理问题研究[J]. *煤炭学报*, 2003, 28 (2): 131-135.
ZHANG Q L, CAO L G. Study of data processing in coal sorption isotherm testing[J]. *Journal of China Coal Society*, 2003, 28(2): 131-135.
- [22] 聂海宽, 张金川, 马晓彬, 等. 页岩等温吸附气含量负吸附现象初探[J]. *地学前缘*, 2013, 20 (6): 282-288.
NIE H K, ZHANG J C, MA X B, et al. A preliminary study of negative adsorption phenomena of shale adsorption gas content by isothermal adsorption[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20 (6): 282-288.
- [23] 林腊梅, 张金川, 韩双彪, 等. 泥页岩储层等温吸附测试异常探讨[J]. *油气地质与采收率*, 2012, 19 (6): 30-33.
LIN L M, ZHANG J C, Han S B, et al. Study on abnormal curves of isothermal adsorption of shale[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2012, 19 (6): 30-33.
- [24] ROBINSON D B, PENG D, CHUNG S Y. The development of the Peng-Robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1985, 24(1): 25-41.
- [25] REDLICH O, KWONG J. On the thermodynamics of solutions. V: an equation of state fugacities of gaseous solutions[J]. *Chemical Reviews*, 1949, 44 (1): 233-244.
- [26] SOAVE G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state[J]. *Chemical Engineering Science*, 1972, 27 (6): 1197-1203.
- [27] SETZMANN U, WAGNER W. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625K at pressures up to 100MPa[J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1991, 20 (6): 1061-1155.
- [28] 熊健, 刘向君, 梁利喜, 等. 页岩气超临界吸附的 Dubinin-Astakhov 改进模型[J]. *石油学报*, 2015, 36 (7): 849-857.
XIONG J, LIU X J, LIANG L X, et al. Improved Dubinin-Astakhov model for shale gas supercritical adsorption[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36 (7): 849-857.
- [29] 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[J]. *中国石油大学学报 (自然科学版)*, 2015, 39 (1): 33-42.
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[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2015, 39 (1): 33-42.