

页岩中超临界甲烷等温吸附模型研究

熊 健, 刘向君, 梁利喜

(油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 四川成都 610500)

摘 要:针对甲烷在页岩储层中呈超临界状态吸附的特点,开展了页岩中超临界甲烷等温吸附模型的研究。引入过剩吸附量,对常规吸附模型(Langmuir, Freundlich, Expand-Langmuir, Langmuir-Freundlich, Toth, D-R 和 D-A 等吸附模型)进行了修正,将常规吸附模型扩展为超临界吸附模型,利用相对误差评价各吸附模型修正前后对页岩中超临界甲烷等温吸附的拟合效果。通过分析模型拟合参数的物理意义,探讨了页岩的吸附特征及吸附机理。各吸附模型的拟合参数所反映的吸附机理存在一定的差异,其中多分子层 BET 模型(B-BET 和 T-BET)和 Expand-Langmuir 模型对部分页岩的拟合参数失去其物理意义,不适合用于页岩中超临界甲烷吸附特征研究,而 Langmuir 模型和 D-A 模型拟合的参数能反映页岩的吸附特征。对比页岩中超临界甲烷等温吸附拟合效果,各吸附模型修正后的拟合效果好于修正前,且 Freundlich 修正模型的拟合效果最差,Toth 修正模型和 D-R 修正模型的拟合效果好于 Langmuir 修正模型,但总体上拟合效果不好,Langmuir-Freundlich 修正模型和 D-A 修正模型的拟合效果较好。研究结果表明,D-A 修正模型的拟合参数能更好地反映页岩中超临界甲烷的吸附特征,是描述页岩中超临界甲烷吸附特征比较理想的模型。

关键词:页岩 超临界甲烷 吸附模型 过剩吸附量 相对误差

中图分类号:TE **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2015)03-0096-07

Isothermal Adsorption Model of Supercritical Methane in Shale

Xiong Jian, Liu Xiangjun, Liang Lixi

(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation(Southwest Petroleum University), Chengdu, Sichuan, 610500, China)

Abstract: Methane may physically be absorbed on shale in a supercritical state within shale reservoirs. Based on these characteristics, research has been conducted for isothermal adsorption models of supercritical methane in shale. Excess adsorption is introduced to correct conventional adsorption models, such as Langmuir, Freundlich, Expanded-Langmuir, Langmuir-Freundlich, Toth, B-BET, T-BET, D-R and D-A. Thus, conventional adsorption models are expanded into supercritical adsorption models. In addition, relative error is used to assess fitting results for isothermal adsorption of supercritical methane on shale before and after correction for those adsorption models. By analyzing the physical significance of fitting parameters in these models, it is possible to investigate features and mechanisms of adsorption in shale. There are certain differences in absorption mechanisms reflected by fitting the parameters of the adsorption models. In particular, multi-molecular layers BET models (B-BET and T-BET) and Expand-Langmuir model have no physical significance for some shale samples. Accordingly, these models can no longer be used to determine features of supercritical methane adsorption. Furthermore, fitting parameters generated through Langmuir model and D-A model can accurately reflect supercritical methane adsorption characteristics. Comparison of the fitting results shows that the corrected adsorption model fits better than the original one. The corrected Freundlich model fits badly, while the corrected Toth and D-R models display better performances than the corrected Langmuir model. But the overall fitting performances are not satisfactory. The corrected Langmuir-Freundlich model and D-A model have better performance in terms of fit. Research results show that fitting parameters determined by using the corrected D-A model are suitable for fitting the supercritical isothermal adsorption of methane in shale. Accordingly, the corrected D-A model can be seen as a desirable model for representation of supercritical methane adsorption characteristics in shale.

Key words: shale; supercritical methane; adsorption model; excess adsorption amount; relative error

页岩气的赋存形式不同于常规油气藏,其赋存状态包括游离态、吸附态和溶解态等^[1-2]。J. B. Curtis^[3]研究了美国 5 个盆地(Fort Worth Basin, Illinois Basin, Appalachian Basin, San Juan Basin, Michigan Basin)页岩气藏的储层特征,认为吸附气所占比例为 20%~85%,说明吸附气在页岩气储量中占有重要地位。

收稿日期:2014-09-26; **改回日期:**2015-04-01。

作者简介:熊健(1986—),男,湖北荆州人,2009年毕业于长江大学石油工程专业,2012年获西南石油大学油气田开发工程专业硕士学位,在读博士研究生,主要从事页岩气开发等方面的研究。

联系方式:361184163@qq.com。

基金项目:国家自然科学基金联合基金重点项目“页岩气低成本高效钻完井技术基础研究”(编号:U1262209)和国家自然科学基金面上项目“硬脆性泥页岩地层井周裂缝形态调控岩石力学基础研究”(编号:51274172)资助。

目前,研究页岩吸附性能的方法主要是,在室内开展等温吸附试验^[4-11]的基础上,利用吸附模型拟合具有物理意义的参数,对比研究页岩的吸附规律^[5-9]。国内外学者^[4-11]开展了页岩对甲烷的等温吸附试验,试验温度超过了甲烷的临界温度(-82 ℃),即甲烷在页岩表面的吸附行为为超临界吸附。页岩吸附甲烷等温线多采用常规的 Langmuir、Freundlich、Expand-Langmuir、Langmuir-Freundlich、Toth、BET 等亚临界吸附模型^[5-8,12-13]描述。研究表明,吸附模型中参数越多,试验数据拟合精度越高,其中 3 参数吸附模型拟合效果好于 2 参数吸附模型。然而,国内外部分学者^[14-15]研究发现,页岩等温吸附曲线存在超临界吸附点,也就是说甲烷在页岩表面的吸附能力随压力升高呈先增大后减小的变化趋势,并不遵循 Langmuir 规律。同时,部分学者研究发现,采用常规 Langmuir 吸附模型描述页岩吸附特征时,不能很好地拟合试验数据^[16-17];而采用修正的常规 Langmuir 吸附模型或其他超临界吸附模型能较好地描述页岩吸附特征^[16-20]。在超临界条件下,等温吸附试验测得的气体吸附量为过剩吸附量,而理论吸附模型中的气体吸附量为绝对吸附量,两者之间可通过理论换算。在平衡压力较高时,过剩吸附量与绝对吸附量的差

值较大,是造成常规吸附模型拟合效果较差的原因。因此,在前人研究的基础上^[5-8,12-13],笔者引入过剩吸附量,对吸附试验中的吸附气量进行修正后,代入到常规吸附模型中得到修正吸附模型,将常规吸附模型扩展为超临界吸附模型,并利用修正前后的吸附模型对不同页岩中超临界甲烷吸附等温试验数据进行拟合,解释各个模型参数反映的吸附特征,比较各个吸附模型修正前后的拟合效果,得到描述页岩中超临界甲烷吸附特征比较理想的模型。

1 等温吸附试验数据

所用页岩样品为美国不同盆地的 4 组富含有机质页岩:Utah 盆地 Green River 地层页岩(简称 Green),其热成熟度 0.56%,总有机碳含量 20.7%;Oklahoma 盆地上泥盆统 Woodford 地层页岩(简称 Woodford),其热成熟度 0.58%,总有机碳含量 17.2%;Fort Worth 盆地 Barnett 地层页岩 LeeC-5-1(简称 LeeC)和 Blakely # 1(简称 Blakely),其热成熟度分别为 0.58%和 2.1%,总有机碳含量分别为 7.9%和 6.6%。该页岩样品在 50.4 ℃温度下的等温吸附试验数据见表 1^[5]。笔者将该数据作为该文研究的数据基础。

表 1 页岩等温吸附甲烷的试验数据

Table 1 Test data for CH₄ isothermal adsorption on shale

Green		Woodford		LeeC		Blakely	
压力/ MPa	吸附气量/ (cm ³ · g ⁻¹)	压力/ MPa	吸附气量/ (cm ³ · g ⁻¹)	压力/ MPa	吸附气量/ (cm ³ · g ⁻¹)	压力/ MPa	吸附气量/ (cm ³ · g ⁻¹)
0.74	0.358 4	0.15	0.179 2	0.70	0.380 8	0.20	0.313 6
1.75	0.761 6	0.64	0.515 2	1.61	0.806 4	0.55	0.582 4
3.01	1.187 2	1.43	0.963 2	2.56	1.164 8	1.04	0.851 2
4.52	1.612 8	2.52	1.411 2	3.49	1.433 6	1.56	1.075 2
6.22	2.060 8	3.78	1.836 8	4.43	1.680 0	2.04	1.254 4
8.09	2.396 8	5.23	2.240 0	5.33	1.904 0	2.80	1.456 0
9.86	2.688 0	6.57	2.508 8	6.31	2.060 8	3.96	1.702 4
11.51	2.889 6	8.07	2.755 2	7.24	2.217 6	5.44	1.926 4
12.84	3.024 0	9.52	2.934 4	8.24	2.329 6	6.99	2.083 2
13.73	3.113 6	10.70	3.068 8	9.20	2.419 2	9.21	2.172 8
14.32	3.180 8	11.93	3.180 8	10.12	2.441 6	11.08	2.217 6
		13.16	3.248 0	11.08	2.486 4	12.72	2.240 0
		13.98	3.315 2	12.05	2.553 6	13.83	2.240 0
				13.09	2.553 6		
				13.80	2.576 0		

2 吸附模型

目前,研究超临界条件下物理吸附常采用亚临界吸附模型(即常规模型),主要包括单分子层吸附模型、多分子层吸附模型和吸附势理论模型等。引入过剩吸附量,对吸附试验中的吸附气量进行修正后代入常规吸附模型,得到修正吸附模型,将常规吸附模型扩展为超临界吸附模型,用来研究页岩中超临界甲烷的吸附特征。

在等温吸附试验过程中,测试得到的气体吸附量为 Gibbs 吸附量,也称为过剩吸附量;与之对应的是绝对吸附量,也称为理论吸附量。当试验温度低于气体的临界温度时,试验测试得到的过剩吸附量和绝对吸附量相等;而当试验温度高于气体的临界温度时,试验测试得到的过剩吸附量和绝对吸附量不相等,且两者间的差值随着试验压力升高而逐渐增大^[21]。杨兆彪等人^[22]的研究结果表明,根据超临界条件下的等温吸附试验数据计算得到的过剩吸附量不能反映绝对吸附量,应将过剩吸附量转换为绝对吸附量。根据 Gibbs 定义,过剩吸附量和绝对吸附量间的关系为^[21]:

$$V_{ad} = V / (1 - \rho_g / \rho_{ad}) \quad (1)$$

式中: V_{ad} 为页岩吸附甲烷的绝对吸附量, cm^3/g ; V

为平衡压力下甲烷的过剩吸附量, cm^3/g ; ρ_{ad} 为吸附相的密度, g/cm^3 ; ρ_g 为试验温度 T 、压力 p 下气相的密度, g/cm^3 ,其采用真实气体状态方程求得,笔者采用 SRK 方程计算真实气体的密度。

当气体处于亚临界条件时,常规模型中的绝对吸附量 V_{ad} 与过剩吸附量 V 相等;而当气体处于超临界条件时,常规模型中的绝对吸附量 V_{ad} 与过剩吸附量 V 不相等,两者之间的关系见式(1)。由于甲烷在页岩表面的吸附处于超临界状态,采用常规吸附模型对其进行拟合分析时,需要对吸附试验中的过剩吸附量进行修正,得到绝对吸附量后代入常规吸附模型,从而得到修正吸附模型。

目前,常用的吸附理论及模型主要可分为 3 类:1) Langmuir 单分子层吸附模型及其扩展模型或经验公式,主要有 Langmuir 模型(L 模型)、Freundlich 模型(F 模型)、Expand-Langmuir 模型(E-L 模型)、Toth 模型(T 模型)和 Langmuir-Freundlich 模型(L-F 模型);2) BET 多分子层吸附模型,主要有 2 参数 BET 模型(B-BET 模型)和 3 参数 BET 模型(T-BET 模型);3) 基于吸附势理论,主要有 Dubinin-Radushkevich 体积填充模型(D-R 模型)和 Dubinin-Astakhov 最优化体积填充模型(D-A 模型)。各常规吸附模型及其修正模型表达式见表 2。

表 2 各常规吸附模型及其修正模型

Table 2 Conventional adsorption models and their corrected models

模型	常规模型的表达式	修正模型的表达式
L 模型	$V = V_{ad} = pV_L / (p_L + p)$	$V / (1 - \rho_g / \rho_{ad}) = pV_L / (p_L + p)$
F 模型	$V = V_{ad} = K_b p^m$	$V / (1 - \rho_g / \rho_{ad}) = K_b p^m$
E-L 模型	$V = V_{ad} = K_b pV_L / (1 + K_b p + m \sqrt{K_b p})$	$V / (1 - \rho_g / \rho_{ad}) = K_b pV_L / (1 + K_b p + m \sqrt{K_b p})$
T 模型	$V = V_{ad} = K_b pV_L / (1 + (K_b p)^m)^{1/m}$	$V / (1 - \rho_g / \rho_{ad}) = K_b pV_L / [1 + (K_b p)^m]^{1/m}$
L-F 模型	$V_{ad} = V = K_b p^m V_L / [1 + (K_b p)^m]$	$V / (1 - \rho_g / \rho_{ad}) = K_b p^m V_L / [1 + (K_b p)^m]$
B-BET 模型	$V = V_{ad} = \frac{V_m Cp}{(p^0 - p)[1 + (C - 1)(p/p^0)]}$	$\frac{V}{1 - \rho_g / \rho_{ad}} = \frac{V_m Cp}{(p^0 - p)[1 + (C - 1)(p/p^0)]}$
T-BET 模型	$V = V_{ad} = \frac{V_m Cp[1 - (n + 1)(p/p^0)^n + n(p/p^0)^{n+1}]}{(p^0 - p)[1 + (C - 1)(p/p^0) - C(p/p^0)^{n+1}]}$	$\frac{V}{1 - \rho_g / \rho_{ad}} = \frac{V_m Cp[1 - (n + 1)(p/p^0)^n + n(p/p^0)^{n+1}]}{(p^0 - p)[1 + (C - 1)(p/p^0) - C(p/p^0)^{n+1}]}$
D-R 模型	$V = V_{ad} = V_0 \exp[-D \ln^2(p/p^0)]$	$V / (1 - \rho_g / \rho_{ad}) = V_0 \exp[-D \ln^2(p/p^0)]$
D-A 模型	$V = V_{ad} = V_0 \exp[-D \ln^m(p/p^0)]$	$V / (1 - \rho_g / \rho_{ad}) = V_0 \exp[-D \ln^m(p/p^0)]$

注: V_L 为 Langmuir 体积, cm^3/g ; p_L 为 Langmuir 压力,MPa; V_m 为 BET 方程单层最大吸附量, cm^3/g ; p^0 为饱和蒸汽压,MPa; C 为与吸附热有关的常数; V_0 为吸附剂微孔体积, cm^3/g ; K_b 为经验常数,与吸附剂和吸附质的种类、性质有关; m 为与吸附剂非均匀性或非均质性相关的参数, m 越小,吸附剂表面越不均匀; n 为与温度和页岩孔隙分布有关的模型参数; D 为与净吸附热有关的常数。

甲烷在页岩表面的吸附处于超临界状态,此时甲烷不能液化,因此超临界状态下的饱和蒸汽压就失去了相应的物理意义,且吸附相密度还能否按液体密度计算存在疑问^[21]。目前国内外学者提出采用虚拟饱和蒸汽压的概念代替饱和蒸汽压,并提出了多种计算方法^[23-25],虚拟饱和蒸汽压的计算公式

采用 Amankwah 等人提出的改进 Dubinin 公式(见式(2))^[24];同时,提出多种吸附相密度计算方法^[26-28],吸附相密度计算采用 Ozawa 等人^[27]提出的经验公式(见式(3)):

$$p^0 = p_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k \quad (2)$$

$$\rho_{ad} = \frac{8Mp_c}{RT_c} \quad (3)$$

式中: p_c 为甲烷的临界压力, $p_c = 4.59 \text{ MPa}$; T_c 为甲烷的临界温度, $T_c = 190.55 \text{ K}$; ρ_b 为甲烷的沸点密度, g/cm^3 ; T_b 为大气压力下甲烷的沸点温度, $T_b = 111.7 \text{ K}$; k 为与吸附剂有关的系数。

对于页岩中超临界甲烷等温吸附数据, 分别采用常规模型和修正模型进行拟合, 并在此基础上对常规模型和修正模型的拟合结果进行分析, 优选拟合效果较好的吸附模型。同时, 为了比较各模型对吸附数据的拟合效果, 引入相对误差(见式(4))对拟合效果进行评价:

$$E = \left| \frac{V_{\text{exp},i} - V_{\text{cal},i}}{V_{\text{exp},i}} \right| \times 100\% \quad (4)$$

表 3 各吸附模型修正前后的拟合参数

Table 3 Fitting parameters before and after correction of the adsorption models

模型	参数	LeeC		Blakely		Green		Woodford	
		常规模型	修正模型	常规模型	修正模型	常规模型	修正模型	常规模型	修正模型
L	V_L	3.668	5.830	2.651	3.685	5.659	11.938	4.678	7.507
	p_L	5.181	9.615	2.169	3.745	11.111	26.316	5.682	10.526
F	K_b	0.784	0.710	0.934	0.911	0.611	0.535	0.872	0.815
	m	0.484	0.617	0.367	0.467	0.631	0.784	0.531	0.649
E-L	V_L			2.772	6.954		33.771	5.315	30.163
	K_b			0.483	0.336		0.017	0.176	0.042
	m			0.143	2.384		1.346	0.286	3.171
L-F	V_L	2.585	5.036	2.518	7.850	5.014	21.237	5.581	19.650
	K_b	0.545	0.235	0.816	0.234	0.199	0.046	0.297	0.078
	m	1.398	1.064	0.887	0.679	1.048	0.910	0.908	0.785
T	V_L	2.854	5.077	2.734	7.242	4.953	35.402	5.132	32.707
	K_b	0.177	0.110	0.485	0.336	0.096	0.016	0.176	0.043
	m	1.864	1.195	0.922	0.456	1.181	0.571	0.875	0.399
B-BET	V_m	3.667	5.826	2.651	2.649	5.656	5.637	4.493	4.100
	C	47 128.9	5 322.1	223 956.0	27.912	6 161.8	6.295	118.339	10.579
	k	20.557	17.607	21.860	11.379	18.152	5.210	9.317	4.589
T-BET	V_m		1.596			1.413	52.809	1.226	50.186
	n		2.938			3.121	0.521	3.308	0.003
	C		3.599			3.769	0.641	5.966	267.742
	k		1.310			1.433	4.852	0.666	7.344
D-R	V_o	2.693	4.885	2.361	4.936	4.922	81.867	4.464	29.373
	D	0.185	0.119	0.100	0.055	0.113	0.043	0.094	0.041
	k	2.865	5.331	3.129	7.780	5.848	17.797	5.380	14.874
D-A	V_o	2.581	3.534	2.272	3.199	3.271	8.676	3.247	5.176
	D	0.337	0.451	0.201	0.293	0.500	0.534	0.419	0.515
	k	2.069	2.394	2.084	2.751	2.381	4.526	1.992	2.830
	m	1.628	1.393	1.639	1.373	1.332	1.240	1.327	1.193

3.1 模型参数

从表 3 可以看出:L 模型、L-F 模型和 T 模型拟合的 Langmuir 体积 V_L 与页岩样品的总有机碳含量存在一定相关性, 随着页岩样品总有机碳含量增大而增大, 说明页岩样品的总有机碳含量对页岩吸附性能有重要的影响; D-R 模型和 D-A 模型拟合的

式中: E 为相对误差; $V_{\text{exp},i}$ 为试验中第 i 个压力点的吸附量, cm^3/g ; $V_{\text{cal},i}$ 为第 i 个压力点的计算吸附量, cm^3/g 。

根据相对误差可评价各模型的拟合效果, 相对误差越小, 模型拟合效果越好; 相对误差越大, 模型拟合效果越差。

3 模型拟合结果

利用修正前后的吸附模型对页岩甲烷等温吸附数据进行拟合, 各个模型拟合参数见表 3, 其中拟合结果中的部分模型参数值不符合其物理意义, 如 $V_L < 0$ 和 $k < 0$, 说明了这些模型存在局限性, 不适合对页岩样品等温吸附数据进行拟合。

微孔体积 V_o 与页岩样品的总有机碳含量存在一定的相关性, 随着页岩样品总有机碳含量增大而增大, Ross 等人^[28-29]也证实有机质中含有大量的微孔, 对页岩的微孔体积有重要的贡献, 同时页岩样品的微孔体积 V_o 小于其 V_L , 且 V_o 与 V_L 的比值较高, 也说明了微孔对页岩吸附气量有重要的影响; D-R 修正模型对页岩样品 Green 拟合的微孔体积 V_o 高达

81.867 cm³/g,对页岩样品 Woodford 拟合的微孔体积 V_0 。高于 29.373 cm³/g,高出页岩实际微孔体积及其 V_L ,明显不合理。

同时,从表 3 可看出,L 模型拟合的 Langmuir 压力 p_L 与页岩样品的总有机碳含量存在一定相关性,随着页岩样品总有机碳含量增大而增大,说明了页岩样品的总有机碳含量越高,有机质微孔越多,有机质孔增多能造成页岩孔隙连通性变好,有利于孔隙压力降低,使甲烷解吸速率增大。F 模型拟合 m (页岩结构或能量分布非均匀性系数)随着页岩样品总有机碳含量增大而增大,L-F 模型和 T 模型拟合 m 与页岩样品总有机碳含量没有明显相关性,而 D-A 模型拟合 m 随着页岩样品总有机碳含量增大而减小,说明了各吸附模型拟合 m 变化趋势存在较大的差异。页岩中有机质的表面分布能量高于黏土矿物和非黏土矿物的表面分布能量^[10],页岩样品中总有机碳含量高,甲烷气体在有机质和黏土矿物与非黏土矿物表面吸附竞争少,将主要吸附在有机质颗粒表面,反映了页岩表面能量分布非均匀性弱;而页岩样品中总有机碳含量低,甲烷气体在有机质和黏土矿物与非黏土矿物表面吸附竞争多,反映了页岩表面能量分布非均匀性强,从这点考虑,D-A 模型拟合的 m 变化趋势更符合实际。

此外,从表 3 中还可以看出,E-L 模型和 T-BET 模型对部分页岩样品的拟合参数与其物理意义相悖,说明 E-L 模型和 T-BET 模型存在局限性,因此,E-L 模型和 T-BET 模型不适合用于页岩中超临界甲烷吸附特征研究。同时,B-BET 常规模型的拟合参数 C 异常偏高,且 B-BET 修正模型对页岩样品(LeeC 和 Blakely)拟合的单层最大吸附量 V_m 与其 V_L 近乎一致,而对页岩样品(Green 和 Woodford)拟合的单层最大吸附量 V_m 小于其 V_L ,说明需要进一步研究页岩吸附甲烷是单分子层吸附还是多分子层吸附。因此,从模型拟合参数的物理意义角度分析,BET 多分子吸附模型(B-BET 和 T-BET)、E-L 模型以及 D-R 修正模型不适合用于页岩中超临界甲烷等温吸附特征研究,L 模型、F 模型、L-F 模型、T 模型、D-R 常规模型及 D-A 模型拟合的参数都符合其物理意义,且吸附模型拟合参数之间存在较大的差异性,可对比性不强,其中 L 模型和 D-A 模型拟合参数更能反映页岩的吸附特征。

3.2 模型比较

各种模型修正前后的相对误差见图 1 和图 2。

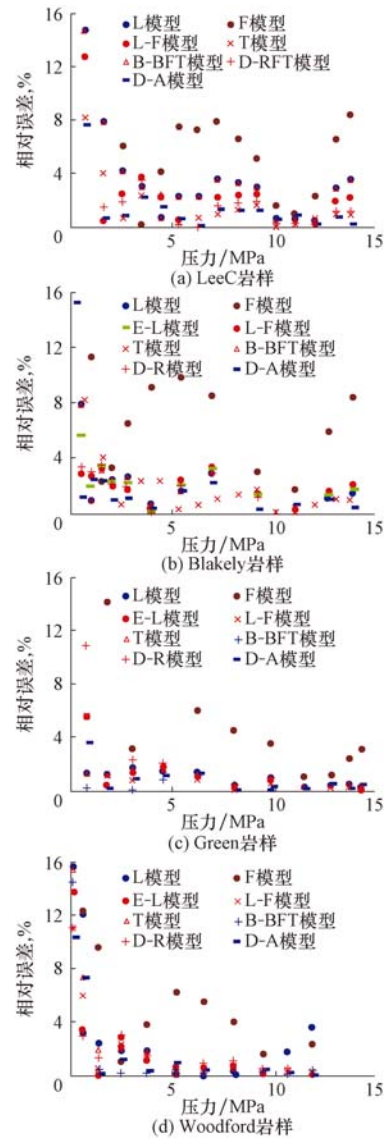


图 1 常规吸附模型拟合的相对误差

Fig. 1 Relative error in fitting of conventional adsorption models

从图 1 和图 2 可以看出,各种模型修正后对页岩样品在各个压力点下的拟合相对误差小于修正前,说明各种模型修正后的拟合效果较好。从图 2 可看出,各种模型修正后的效果由好到差的顺序为 L-F 修正模型、D-A 修正模型、T-BET 修正模型、T 修正模型、E-L 修正模型、D-R 修正模型、B-BET 修正模型、L 修正模型和 F 修正模型,其中 L-F 修正模型和 D-A 修正模型的相对误差相差较小。F 修正模型是半经验公式的等温吸附模型,其对页岩样品拟合效果最差,在低压时的拟合相对误差最大超过 50%,因此,采用 F 修正模型描述页岩中超临界甲烷吸附行为存在较大偏差。假设吸附表面均匀的页岩样品 L 修正模型的拟合效果不好,而考虑页岩

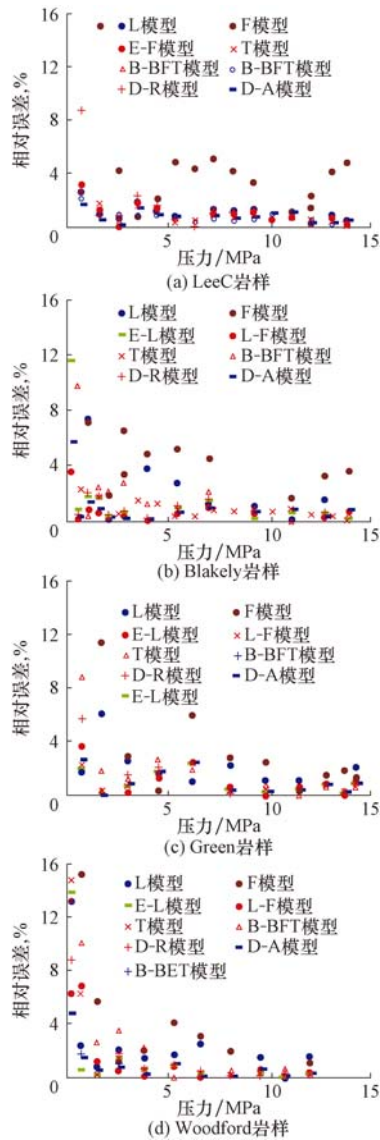


图 2 修正吸附模型拟合的相对误差

Fig. 2 Relative error in fitting of the corrected conventional absorption model

样品表面非均匀性的 L-F 修正模型、T 修正模型和 E-L 修正模型拟合效果好于 L 修正模型,其中 T 修正模型和 E-L 修正模型的总体拟合效果还不是很理想。B-BET 修正模型拟合效果不是很理想,主要原因可能是其假设表面均匀和吸附层数可达到无穷大,而 T-BET 修正模型是对 B-BET 修正模型的改进,其不仅考虑了表面的非均匀性,同时认为吸附分子的层数不是无穷大,而是一个有限值,这与实际情况一致,导致 T-BET 修正模型的拟合效果好于 B-BET 修正模型,且 T-BET 修正模型通过增加拟合参数,提高了拟合精度,但也导致其存在局限性。D-R 修正模型是以热力学吸附势能为基础,考虑了孔径分布对吸附的影响,并认为孔径分布符合 Gauss

分布规律;而 D-A 修正模型是对 D-R 修正模型的扩展,认为孔径分布符合 Weibull 分布规律,D-A 修正模型比 D-R 修正模型更贴近实际情况,因而拟合效果更好。

由图 2 还可看出,L-F 修正模型和 D-A 修正模型拟合结果的相对误差较小,说明 L-F 修正模型和 D-A 修正模型的拟合效果较好,其中 D-A 修正模型拟合的模型参数更能反映出页岩的吸附特征。因此,根据模型拟合参数的物理意义分析结果和模型拟合效果评价可知,D-A 修正模型比较适合用于页岩中超临界甲烷吸附行为研究及其超临界吸附特征。

4 结 论

1) 甲烷在页岩表面的吸附为超临界吸附,引入过剩吸附量,对常规吸附模型进行修正,将其扩展为超临界吸附模型,并对修正前后吸附模型的拟合效果,表明修正模型的拟合效果好于常规模型。

2) 对于页岩中超临界甲烷等温吸附,各吸附模型的拟合参数所反映的吸附机理存在一定差异,其中多分子层 BET 模型和 E-L 模型拟合参数失去其物理意义,不适合用于页岩中吸附特征研究,而 L 修正模型和 D-A 修正模型的拟合参数更能反映页岩吸附特征。

3) 对于页岩中超临界甲烷等温吸附,F 修正模型的拟合效果最差;T 修正模型、E-L 修正模型和 D-R 修正模型的拟合效果好于 L 修正模型,但总体上拟合效果不好;L-F 修正模型和 D-A 修正模型的拟合效果较好。

4) D-A 修正模型是描述页岩中超临界甲烷吸附特征比较理想的模型,该模型的拟合参数能更好地反映页岩中超临界甲烷的吸附特征。

参 考 文 献

References

- [1] U S Energy Information Administration. Technically recoverable shale oil and shale gas resources: an assessment of 137 shale formations in 41 countries outside the United States[EB/OL]. [2014-09-26]. <http://www.eia.gov/analysis/studies/world-shalegas>.
- [2] 张金川,金之钧,袁明生. 页岩气成藏机理和分布[J]. 天然气工业,2004,24(7):15-18.
Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution[J]. Natural Gas Industry,2004,24(7):15-18.
- [3] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin,

- 2002,86(11):1921-1938.
- [4] Gasparik M, Ghanizadeh A, Bertier P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4995-5004.
- [5] Zhang Tongwei, 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.
- [6] Guo Shaobin. Experimental study on isothermal adsorption of methane gas on three shale samples from Upper Paleozoic strata of the Ordos Basin[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 110: 132-138.
- [7] 郭为, 熊伟, 高树生, 等. 温度对页岩等温吸附/解吸特征影响[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(4): 481-485.
Guo Wei, Xiong Wei, Gao Shusheng, et al. Impact of temperature on the isothermal adsorption/desorption characteristics of shale gas[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(4): 481-485.
- [8] 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 Wei, Xiong Wei, Gao Shusheng, et al. Isothermal adsorption/desorption characteristics of shale gas[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(7): 2836-2840.
- [9] 高和群, 曹海虹, 丁安徐, 等. 海相页岩和陆相页岩等温吸附特性及控制因素[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(6): 1290-1297.
Gao Hequn, Cao Haihong, Ding Anxu, et al. Isotherm adsorption characteristic of marine and continental shale and its controlling factors[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(6): 1290-1297.
- [10] 闫建萍, 张同伟, 李艳芳, 等. 页岩有机质特征对甲烷吸附的影响[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 805-811.
Yan Jianping, Zhang Tongwei, Li Yanfang, et al. Effect of the organic matter characteristics on methane adsorption in shale[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 805-811.
- [11] Yuan Weina, Pan Zhejun, Li Xiao, et al. Experimental study and modelling of methane adsorption and diffusion in shale[J]. Fuel, 2014, 117(Part A): 509-519.
- [12] 赵天逸, 宁正福, 曾彦. 页岩与煤岩等温吸附模型对比分析[J]. 新疆石油地质, 2014, 35(3): 319-323.
Zhao Tianyi, Ning Zhengfu, Zeng Yan. Comparative analysis of isothermal adsorption models for shales and coals[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2014, 35(3): 319-323.
- [13] 杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等. 页岩甲烷吸附等温线拟合模型对比分析[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(11): 86-89.
Yang Feng, Ning Zhengfu, Kong Detao, et al. Comparison analysis on model of methane adsorption isotherms in shales[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(11): 86-89.
- [14] 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): 30-32, 41.
Lin Lamei, Zhang Jinchuan, Han Shuangbiao, et al. Study in abnormal curves of isothermal adsorption of shale[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2012, 19(6): 30-32, 41.
- [15] Ross D J, Bustin R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs[J]. Fuel, 2007, 86(17/18): 2696-2706.
- [16] 张志英, 杨盛波. 页岩气吸附解吸规律研究[J]. 实验力学, 2012, 27(4): 492-497.
Zhang Zhiying, Yang Shengbo. On the adsorption and desorption trend of shale gas[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2012, 27(4): 492-497.
- [17] Clarkson C R, Haghsheenas B. Modeling of supercritical fluid adsorption on organic-rich shales and coal; SPE Unconventional Resources Conference-USA, The Woodlands, Texas, USA, April 10-12, 2013[C].
- [18] Chareonsuppanimit P, Mohammad S A, Robinson R L Jr, et al. High-pressure adsorption of gases on shales; Measurements and modeling [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 95: 34-46.
- [19] 熊健, 梁利喜, 刘向君, 等. 基于吸附势理论的页岩对甲烷吸附特性[J]. 科技导报, 2014, 32(17): 19-22.
Xiong Jian, Liang Lixi, Liu Xiangjun, et al. Adsorption characteristics of shale to CH₄ based on adsorption potential theory [J]. Science & Technology Review, 2014, 32(17): 19-22.
- [20] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 基于吸附势理论的页岩吸附甲烷模型及其应用[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2014, 41(5): 604-611.
Xiong Jian, Liu Xiangjun, Liang Lixi. Adsorption model of shale to CH₄ based on adsorption potential theory and its application [J]. Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition, 2014, 41(5): 604-611.
- [21] 周理, 周亚平, 孙艳, 等. 超临界吸附及气体代油燃料技术研究进展[J]. 自然科学进展, 2004, 14(6): 615-623.
Zhou Li, Zhou Yaping, Sun Yan, et al. Research advances of supercritical adsorption and gas as alternative fuels [J]. Progress in Natural Science, 2004, 14(6): 615-623.
- [22] 杨兆彪, 秦勇, 高弟, 等. 超临界条件下煤层甲烷视吸附量、真实吸附量的差异及其地质意义[J]. 天然气工业, 2011, 31(4): 13-16.
Yang Zhaobiao, Qin Yong, Gao Di, et al. Differences between apparent and true adsorption quantity of coalbed methane under supercritical conditions and their geological significance [J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(4): 13-16.
- [23] Dubinin M M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces [J]. Chem Rev, 1960, 60: 235-241.
- [24] Amankwah K A G, Schwarz J A. A modified approach for estimating pseudo-vapor pressures in the application of the Dubinin-Astakhov equation [J]. Carbon, 1995, 33(9): 1313-1319.
- [25] Reich R, Ziegler W T, Rogers K A. Adsorption of methane, ethane, and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon-dioxide on activated carbon at 212-301 K and pressures to 35 Atmospheres [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1980, 19(3): 336-344.
- [26] 崔永君, 李育辉, 张群, 等. 煤吸附甲烷的特征曲线及其在煤层气储集研究中的作用 [J]. 科学通报, 2005, 50(增刊 1): 76-81.
Cui Yongjun, Li Yuhui, Zhang Qun, et al. The adsorption characteristic curve of Coal methane and its role in coalbed methane reservoir research [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(supplement 1): 76-81.
- [27] Ozawa S, Kusumi S, Ogino Y. Physical adsorption of gases at high pressure, IV: an improvement of the Dubinin-Astakhov adsorption equation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1976, 56(1): 83-91.
- [28] Ross D J, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916-927.
- [29] Yang Feng, Ning Zhengfu, Liu Huiqing. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China [J]. Fuel, 2014, 115: 378-384.