

柴东石炭系页岩微观孔隙结构与页岩气等温吸附研究

刘圣鑫¹, 钟建华¹, 马寅生^{2,3}, 尹成明^{2,3}, 刘成林^{2,3},
李宗星², 刘 选¹, 李 勇¹, 刘晓光¹

(1. 中国石油大学地球科学与技术学院, 山东青岛 266580; 2. 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081;
3. 中国地质科学院页岩油气评价重点实验室, 北京 100081)

摘要:基于柴达木盆地东部石炭系泥页岩的孔隙结构分析,结合甲烷和二氧化碳在泥页岩中的高压等温吸附实验,对超临界条件下页岩气等温吸附特征进行研究,探讨页岩气的吸附机制。结果表明:柴达木盆地东部石炭系泥页岩具有多尺度孔隙结构,微孔比较发育,微孔比表面对 BET 比表面积有较大的贡献;甲烷 Langmuir 吸附量随微孔比表面积或微孔体积的增加而增加,两者呈正相关性,同时受到微孔大小分布的影响;在超临界条件下,简单的 Langmuir 方程可近似拟合甲烷吸附的实验数据,而修改的微孔充填(Dubinin Radushkevich, D-R+K)超临界吸附模型对甲烷和二氧化碳吸附数据的拟合效果最好;吸附气可能主要以微孔充填的方式存在,而微孔为吸附气的主要储集空间。

关键词:孔隙结构;超临界吸附;Langmuir 方程;Dubinin Radushkevich 方程

中图分类号:TE 135 **文献标志码:**A

引用格式: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 Shengxin, ZHONG Jianhua, MA Yinsheng, 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.

Study of microscopic pore structure and adsorption isothermal of carboniferous shale, Eastern Qaidam Basin

LIU Shengxin¹, ZHONG Jianhua¹, MA Yinsheng^{2,3}, YIN Chengming^{2,3},
LIU Chenglin^{2,3}, LI Zongxing², LIU Xuan¹, LI Yong¹, LIU Xiaoguang¹

(1. School of Geosciences in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
2. Institute of Geomechanic, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China;
3. Key Laboratory of Shale Oil & Gas, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: By analyzing pore structure of the carboniferous shale, Qaidam Basin, the isothermal adsorption features of shale gas under supercritical conditions were studied using shale gas high-pressure isothermal absorption experiments, and then the adsorption mechanisms of shale gas were discussed. The results show that mud shale is characterized by multi-scale pore structures, pore development, and larger contribution from micropore specific surface area; increasing methane adsorption quantity with the increase of pore specific surface area, or micropore volume has a positive correlation in between; under supercritical conditions, simple Langmuir equation can fit the experimental data of methane adsorption in general, but modified pore filling model (Dubinin Radushkevich, D-R+K) fit the data of supercritical adsorption of methane and carbon dioxide absorption best; adsorbed gas may exist in the form of pore filling, and micropore is the main reservoir for the adsorbed gas.

Keywords: pore structure; supercritical adsorption; Langmuir equation; Dubinin Radushkevich (D-R) equation

泥页岩的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^[1]。国内外学者已从不同的侧面对页岩气的吸附性问题进行了探讨,并逐步由定性分析研究向定量评价发展。对影响页岩气吸附的因素及其吸附机制,前人已有比较成熟的认识,即页岩气吸附为物理吸附,吸附气含量主要受到有机碳含量(TOC)、成熟度、微观孔隙结构、含水量等因素的影响^[2-4],但对影响页岩气吸附的因素以及吸附机制的研究程度仍然不够高,特别是页岩气的超临界性吸附^[5-6]更是很少有人论及。泥页岩是具有纳米级孔隙的多孔介质,且在地层条件下气体的温度在临界温度以上,气体为超临界流体,因此页岩气吸附为气体在纳米级多孔介质中的超临界吸附。笔者在前人研究的基础上,从研究泥页岩的孔隙结构入手,研究泥页岩的微观孔隙结构与页岩气等温吸附之间的关系;应用超临界吸附理论模型对实验数据进行拟合,并探讨页岩气的吸附机制。

1 实验测试

1.1 样品选取

最近的研究表明柴达木盆地石炭系烃源岩有过生烃过程,并可能形成石炭系油气藏,认为柴达木盆地石炭系油气资源潜力很大,是油气资源战略突破的新领域^[7-8]。选取的实验样品为柴达木盆地东部石炭系海相泥页岩,包括井下和野外泥页岩。样品共13块,地层为石炭系克鲁克组,石灰沟地区钻孔井下(编号ZK)样品11块,都兰(DL)野外样品2块;对其中4块井下样品做了甲烷和二氧化碳的等温吸附实验。

1.2 高压压汞和低温氮气吸附实验

由于表面张力的原因,汞对多数固体是非湿润性,汞与固体表面的接触角大于90°,需外加压力才能进入固体孔中。将汞在给定的压力下侵入多孔材料的开口结构中,均衡地增加压力时能使汞侵入材料的孔中,被侵入的细孔大小和所加的压力成反比。压汞仪探测的最小孔径值取决于最大工作压力,本实验的探测最大工作压力为200 MPa,孔径为6.0~340 000 nm。通过低温氮气吸附^[9-11]研究泥页岩的比表面积与孔径分布,在中国石油大学(北京)新材料开放实验室中进行。依据氮气在泥页岩表面的吸附特性,在一定压力下,被测样品表面在超低温下对

气体分子可逆物理吸附作用,通过测定出一定压力下的平衡吸附量,利用理论模型求出被测样品的比表面积和孔径分布等与物理吸附有关的物理量。

1.3 页岩等温吸附实验

等温吸附实验为重力法。通过计量吸附过程中样品重量的变化,得到对应压力的吸附量,消除了容积法测试中的逐点累计误差。实验设备用页岩气/煤层气等温高压吸附仪(型号SHCR-SC)。对4个样品做了甲烷等温吸附实验,对ZK-192样品做二氧化碳等温吸附实验。甲烷的实验温度40℃,二氧化碳的实验温度为45℃,实验最大工作压力为20 MPa。将泥页岩样品破碎,筛分至0.180~0.250 mm,质量不少于3 g,样品为干样。

2 等温吸附模型

2.1 Langmuir 吸附模型

Langmuir 吸附也称为“单分子层吸附”,绝对吸附量^[12]可以表示为

$$n_a = \frac{n_L p}{p_L + p}, \quad (1)$$

式中, n_a 为在压力 p 下吸附量,mmol/g; n_L 为Langmuir 吸附量,mmol/g; p 为气体压力,MPa; p_L 为Langmuir 压力,MPa。Langmuir 方程所描述的吸附体系是一个理想化的体系,它建立在假设吸附相为液体状态基础之上。

2.2 超临界吸附模型

在临界温度以上,液体是不可能存在的状态,饱和蒸气压也就没有定义的概念。Sakurovs 等^[13-14]对D-R 方程进行修改,用吸附相密度替代饱和蒸汽压力,气体密度代替气体的压力,从而将微孔充填理论拓展到超临界区域,过剩吸附量成为气体密度的函数,同时增加了一项用来表示气体在有机质内部的吸附 $k_H \rho_g$ 。其表达式为

$$n_{ex} = n_o \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \exp \left\{ -D \ln \left[\frac{\rho_a}{\rho_g} \right]^2 \right\}, \quad (2)$$

$$n_{ex} = n_o \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \exp \left\{ -D \ln \left[\frac{\rho_a}{\rho_g} \right]^2 \right\} + k_H \rho_g. \quad (3)$$

式中, k_H 为亨利常数,m³/t; n_{ex} 为过剩吸附量,mmol/g。为了描述方便将上述方程分别简称为D-R 方程和D-R+K 方程。

同样 Sakurovs 等将该修改方法应用到 Langmuir 方程,得到如下方程:

$$n_{ex}=n_L\left(1-\frac{\rho_g}{\rho_a}\right)\frac{\rho_g}{\rho_L+\rho_g}, \tag{4}$$

$$n_{ex}=n_L\left(1-\frac{\rho_g}{\rho_a}\right)\frac{\rho_g}{\rho_L+\rho_g}+k_{th}\rho_g. \tag{5}$$

式中, ρ_L 为 Langmuir 气体密度, kg/m^3 。为了描述方便将上述方程分别简称为 L 方程和 L+K 方程。

3 气体的密度

本文中根据 Peng–Robinson equation of state(P–R)状态方程计算气体的密度^[15]:

$$\frac{p}{\rho_g RT}=\frac{1}{1-\rho_g b}-\frac{a(T)\rho_g}{RT[1+(1-\sqrt{2})\rho_g b][1+(1+\sqrt{2})\rho_g b]}. \tag{6}$$

其中

$$a(T)=\frac{0.457535\alpha(T)R^2T_c^2}{p_c},$$

$$b=\frac{0.077796RT_c}{p_c},$$

$$\alpha(T)=\exp\left[(A+BT_r)(1-T_r^{C+D\omega+E\omega^2})\right].$$

式中, p_c 和 T_c 分别为临界压力和临界温度; $T_r=T/T_c$ 为温度比; A 、 B 、 C 、 D 、 E 为常数, 分别为 2.0、0.8145、0.134、0.508、-0.0467; ω 为分子偏心因子, 气体的物理参数如表 1。实验温度高于气体的临界温度, 实验中气体为超临界流体。甲烷和二氧化碳密度的计算结果如图 1, 温度分别为 40℃、45℃。

表 1 气体的物性参数
Table 1 Physical parameters of gas

气体种类	临界温度 T_c/K	临界压力 p_c/MPa	分子偏心因子 ω
CH ₄	190.67	4.64	0.0115
CO ₂	304.17	7.3787	0.225

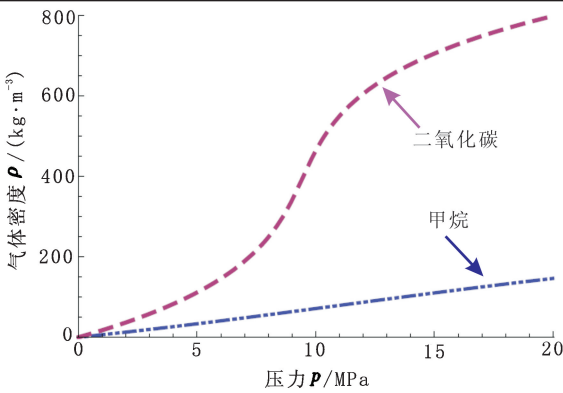


图 1 二氧化碳和甲烷气体密度随压力的变化趋势
Fig.1 Variation trend of carbon dioxide and methane gas density with pressure

4 结果分析与讨论

4.1 孔隙结构分析

4.1.1 孔径分布

dV/dD (其中, dV 和 dD 分别为对孔隙体积和孔隙直径的微分; dV/dD 为孔隙体积对直径的导数)能有效分析微孔和介孔的分布特征, 但会掩盖大孔的特点, 而 $dV/d\text{Log}D$ ($\text{Log}D$ 为孔隙直径的以 10 为底的对数)正好与之相反, 因此图 2 对氮气吸附和压汞分别采用不同的方法分析孔隙结构。图 2(a)显示了氮气吸附法孔径分布特征, 可以看出, 泥页岩孔径分布复杂, 样品不同, 曲线的峰值也不相同。峰值孔径主要集中在 2~3 nm, 表明这个范围内孔出现的概率最大, 且样品的微孔比较发育。样品平均孔隙直径在 2~14.7 nm, 平均值为 9.85 nm, 泥页岩平均孔隙直径在中孔范围内。图 2(b)给出了压汞法孔径分布特征。孔隙分布整体呈现双峰的特点, 大峰和小峰分别代表不同粒径级别孔径的分布区间: 大峰孔喉半径为 10~100 μm , 主要为泥页岩中的大孔, 小峰孔隙孔喉半径为 10~100 nm, 主要为泥页岩中的中孔和大孔, 而且 100 μm 也大量存在。柴东克鲁克组泥页岩孔隙结构复杂, 孔径从纳米级到微米级孔隙均有分布, 具有多尺度孔隙结构。

4.1.2 微孔的比表面积和体积

实验测试表明, 样品 BET 比表面积在 1.52~9.57 m^2/g , 平均值为 5.47 m^2/g ; 微孔比表面积为 0.67~5.65 m^2/g , 平均值为 2.6 m^2/g 。微孔比表面积的百分比为 24.0%~69.3%, 平均值为 52.6%, 可见微孔相对于大孔和介孔对页岩的比表面积贡献最大。孔隙体积为 0.005~0.035 cm^3/g , 平均值为 0.0131 cm^3/g , 其中微孔体积为 0.000322~0.0023 cm^3/g , 平均值为 0.001146 cm^3/g , 微孔体积百分比为 2.9%~18.7%, 平均为 9.1%, 说明在页岩中微孔体积贡献很小; 结合图 2 可以看出, 野外样品的平均直径大, 微孔体积百分比较小, 主要是因为取自都兰的野外样品风化比较严重, 且含有大量的碳酸盐, 形成了大量的溶蚀孔隙; 另一方面是样品成熟度比较高, 镜质体反射率(R_0)大于 2.0, 使有机质中的微孔减少。图 3(a)、(b)中红色圆圈表示泥页岩的微孔比表面积和微孔体积之间的关系, 图 3(a)黑色方块表示 BET 比表面积和 BET 体积之间的关系。由图 3 可以看出, 微孔比表面积和微孔体积呈很好的线性关系, 相关性达到 0.99。且拟合线具有较高的斜率, 微孔比表面积的平均百分比约为微孔体积所

占百分比的 6 倍,表明随着微孔体积的增加,微孔比表面积会急剧增加,微孔越发育其比表面积就越大。图 3(a)中 BET 比表面积和 BET 体积呈正相关性,相关系数不高,表明它们的关系复杂。有些样品微

孔体积相同而表面积不同,是因为在 0 ~ 2 nm 的孔径范围内,孔径的分布情况会影响微孔比表面积,孔径越小比表面积越大。进一步研究表明,直径小于 2 nm 的微孔比表面积对 BET 比表面积的贡献最大。

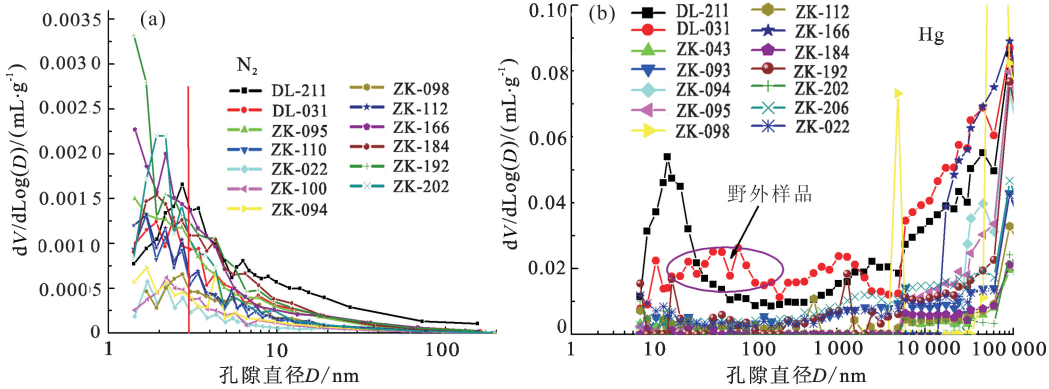


图 2 泥页岩的孔径分布
Fig. 2 Pore distribution of shale

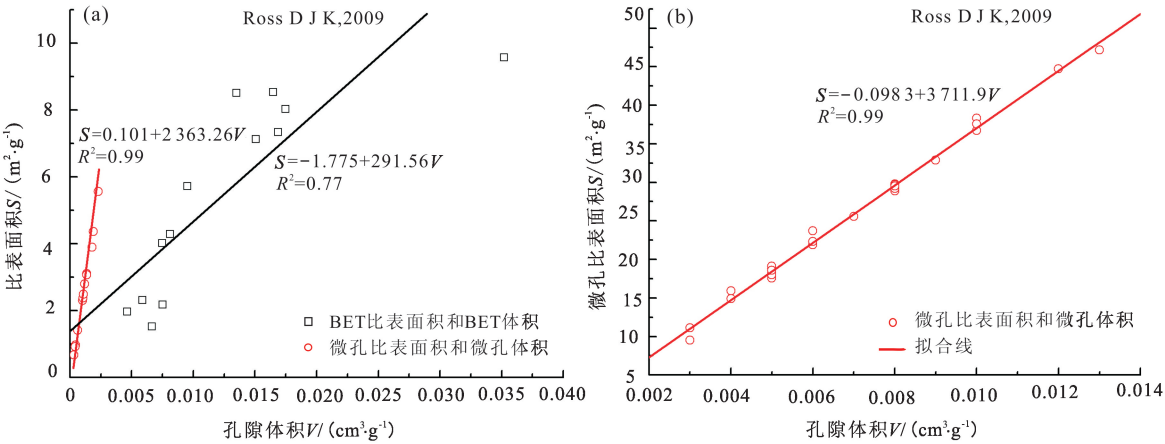


图 3 微孔比表面积与体积的百分比之间的关系

Fig. 3 Relationship between percentage of micropore specific surface area and micropore volume

4. 2 泥页岩等温吸附

4. 2. 1 Langmuir 等温吸附

图 4 给出了甲烷气体的实验数据及其拟合曲线,其散点为实验数据,曲线为 Langmuir 方程(1)拟合曲线。Langmuir 吸附量为 0.041 ~ 0.139 mmol/g,平均值为 0.096 mmol/g。由图 4 可以看出,甲烷吸附量随着压力的增加而增加,泥页岩对甲烷的吸附可以近似用 Langmuir 方程(1)进行拟合,具有 I 型吸附等温线的特点。需要说明的是,实验中得到甲烷吸附量为过剩吸附量,过剩吸附量随着压力的增加会出现极值,但在本实验和前人的甲烷在页岩和煤等温吸附实验中都没有出现极大值,周理等^[5]在研究活性炭对甲烷的吸附中认为只有在实验压力足够高,比表面积足够大时,才可能出现极大值。

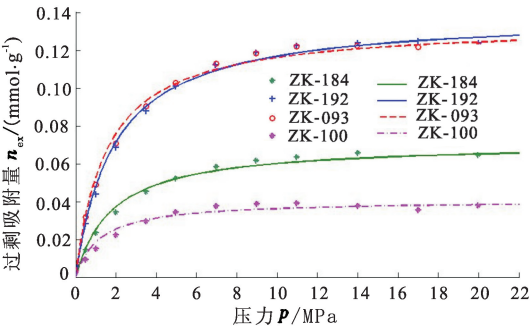


图 4 Langmuir 模型(1)对甲烷在泥页岩吸附实验数据的拟合曲线

Fig. 4 Comparison of measured and fitting adsorption values with Langmuir Equation (1)

4. 2. 2 超临界等温吸附

Langmuir 方程为描述绝对吸附量的单调递增方程,从理论上讲,用其拟合实验测得的过剩吸附量是

不准确的。在超临界条件下,二氧化碳的过剩吸附量随压力的增加会出现极值,之后随压力的增加而减小,可以看出,Langmuir 方程是无法拟合二氧化碳的过剩吸附量数据的。

利用超临界模型对实验数据拟合时,确定吸附相密度是难点,至今尚无任何方法直接测定超临界条件下吸附相的密度。近年来研究人员发现,过剩吸附量随着气体密度的增加,会出现一个最大值,之后吸附量与气体存在线性关系,当压力足够大时($\rho_g = \rho_a$),根据线性关系得到吸附相密度。Sakurovs 等^[14]在煤对二氧化碳的吸附研究中,利用这种方法

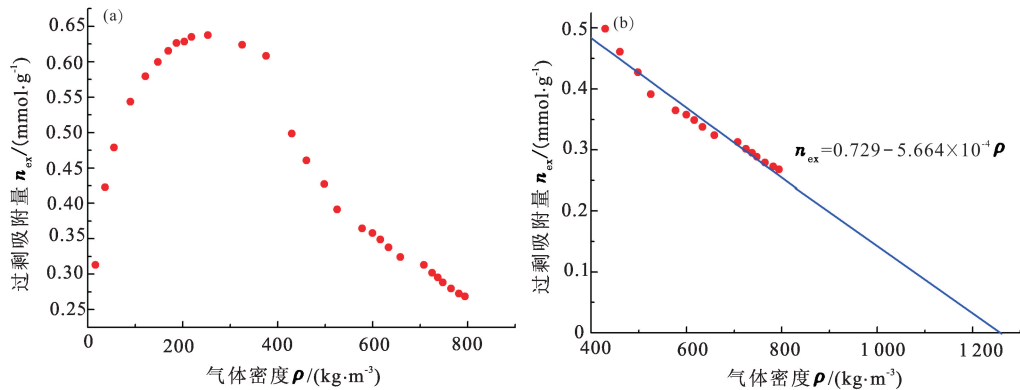


图 5 过剩吸附量随气体密度的变化趋势

Fig. 5 Trend of excess adsorption along with chang of gas density

如将吸附相密度作为可调参数,对拟合曲线进行优化,其拟合效果会更好。由超临界模型可以看出,如果将吸附相密度作为可调参数,那么方程(3)和(5)就有两个参数需要拟合,而方程(2)、(4)有 3 个。图 6 给出了温度为 45 °C 时,方程(2)~(5)对二氧化碳吸附数据的拟合曲线,吸附相密度设为 980 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。通过误差平方和(SSE)、均方根误差等误差分析,得到公式(3)和(5)拟合效果较好,其中 D-R+K 方程(3)拟合效果最好。

结合对二氧化碳的分析方法,将甲烷吸附相密度作为可调参数对其进行优化,当吸附相密度为 380 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,拟合效果最好,图 7 给出了公式(3)和(5)对甲烷等温吸附实验数据的拟合曲线。同样的温度下(313.15 K),周理等^[17]通过线性回归的方法得到的吸附相密度为 416 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。胡涛等^[18]在 323 K 时,回归得到的吸附相密度 378 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。可以看出 380 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 处于临界密度 162.08 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 与常压沸点液体甲烷的密度 420 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,并与前人的研究结果相近。研究显示如果利用公式(2)和(4)进行拟合,吸附相密度应分别设为 610 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 705 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,明显偏离了常压沸点液体甲烷的密度。这

得到二氧化碳的密度为 1500 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,与一般认为的二氧化碳密度 1180 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 相比偏高。Gensterblum 等^[16]认为偏高可能是由于吸附诱导膨胀,或者实验误差造成的。

根据二氧化碳实验数据和式(6),图 5(a) 显示二氧化碳吸附量随气体密度的变化趋势。可以看出,随密度的增加吸附量出现了极大值,之后过剩吸附量与气体密度之间近似呈线性关系(图 5(b))。根据这种线性关系外推($\rho_g = \rho_a$)得到二氧化碳吸附相密度为 1287.08 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,显然也偏高。

也进一步说明了公式(3)和(5)更为合理,比较误差平方和可以看出公式(3)拟合效果最好。

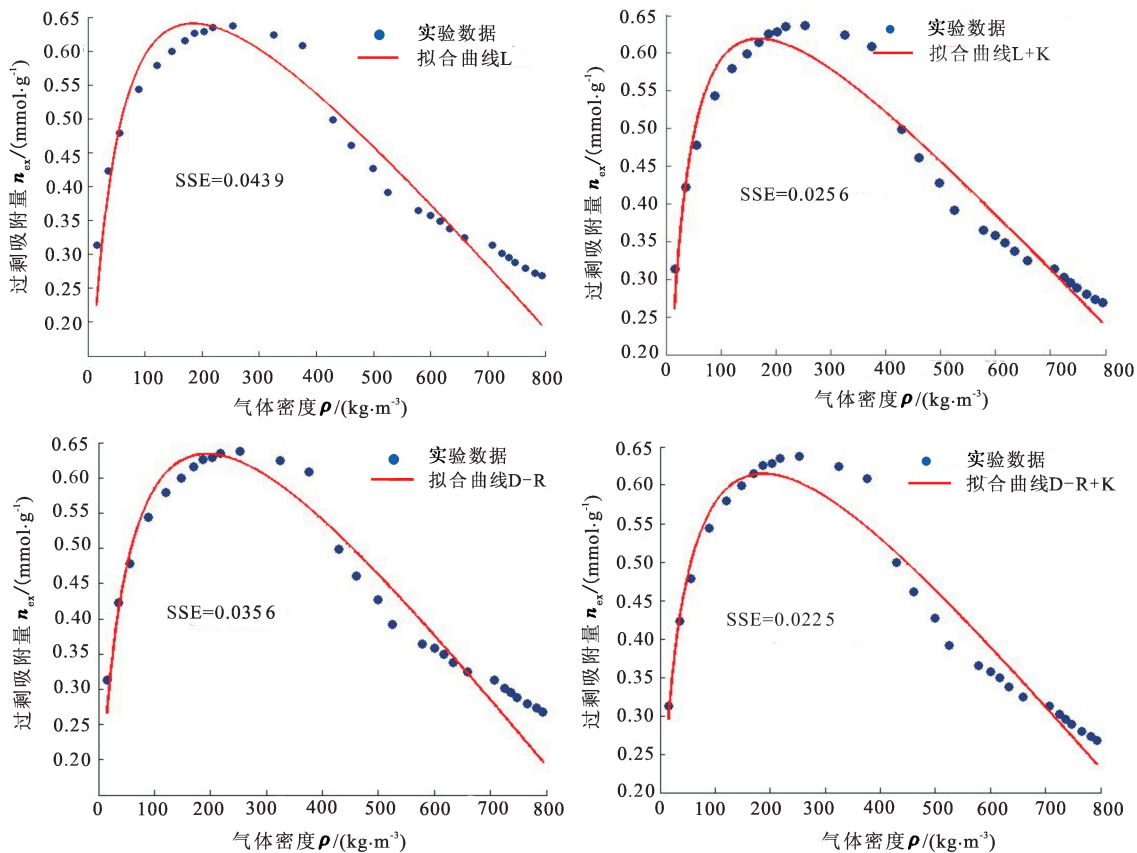
根据方程 D-R+K、L+K 以及气体的状态方程(6),图 8、9 给出了甲烷和二氧化碳的过剩吸附量随压力的变化趋势,其中散点为实验数据,表 2 给出了拟合参数。可以看出,修改的超临界模型可以有效地对实验数据进行拟合,而且要比简单的 Langmuir 方程拟合的效果好,其中 D-R+K 方程拟合效果最好,说明吸附气体可能以微孔充填的形式存在,而非单分子层吸附,这与 Sakurovs 得到的结论是一致的。

4.2.3 页岩气吸附机制

页岩气的吸附为物理吸附。物理吸附具有无选择性,即页岩中无论是有机质还是无机矿物对气体都具有吸附能力。页岩气的吸附受到多种因素的影响^[10,19],如 TOC、有机质成熟度、黏土矿物含量等,由于有机质微孔比较发育,页岩气的吸附量随 TOC 的增加而增加,且有机质具有亲气疏水的特点^[3,4];黏土矿物对甲烷具有一定的吸附能力^[10],是因为形成或结晶过程中发育了大量的孔隙,因此孔隙结构才是影响吸附气含量的直接因素。在超临界条件

下,介孔(孔径为2~50 nm)或大孔(孔径大于50 nm)表面很难发生物理吸附^[17-18],微孔中由于相邻孔壁吸附势场的叠加,使得其内气固分子间相互作

用大大增强,使大量的气体分子聚集在其中。通过本文实验和文献[10]和[20]中的数据,讨论吸附量与微孔比表面积和微孔体积之间的关系。



注: SSE为误差平方和,其越小拟合效果越好

图6 对二氧化碳过剩吸附量的拟合曲线

Fig. 6 Fitting curves of CO₂ excess adsorption data

图10(a)、(c)、(e)给出了吸附量与微孔比表面积和BET比表面积之间的关系,其中BET比表面积为微孔、介孔以及大孔比表面积之和。图10(b)、(d)、(f)给出了吸附量与微孔体积之间关系。由图10(a)、(c)、(e)可以看出,吸附量与微孔比表面积的相关性要比与BET比表面积的相关性好,与大孔和介孔的比表面积的相关性更差。图3显示微孔比表面积与微孔体积线性相关,因此图10(b)、(d)、(f)中微孔体积与吸附量的相关性也很好,相关系数相近。上述研究表明页岩气吸附量应取决于微孔比表面积或者微孔体积,而与大孔和介孔关系不大。图10(c)、(d)中椭圆中的点显示微孔比表面积或微孔体积相近而吸附量差别较大,应该是由于在0~2 nm的孔径范围内,孔径分布不同造成的,孔径越小吸附能力越强。二氧化碳吸附测试温度在室温

中进行,比氮气的低温吸附更有利于扩散,得到微孔比表面积更大、更准确(图10(c)),因此二氧化碳吸附测得微孔比表面积与吸附量相关性应该更好,而图10(a)、(c)、(e)中的相关系数为0.81、0.81、0.78非常相近,可能由于吸附量为实验压力6 MPa测定吸附量而非Langmuir吸附量,或受到实验条件或样品的影响,同时也说明微孔中甲烷的吸附比较复杂,有待深入研究。

综上所述,泥页岩微孔非常发育,在超临界条件下,吸附气可能主要以微孔充填的形式存在,吸附量取决于泥页岩的微孔比表面积或微孔体积的大小。泥页岩的微孔可能为吸附气的主要储集空间。微孔虽然吸附能力强,但很难发生解吸,而大孔和介孔比表面积小,吸附能力弱却容易发生解吸,有利于提高页岩气井的产能。

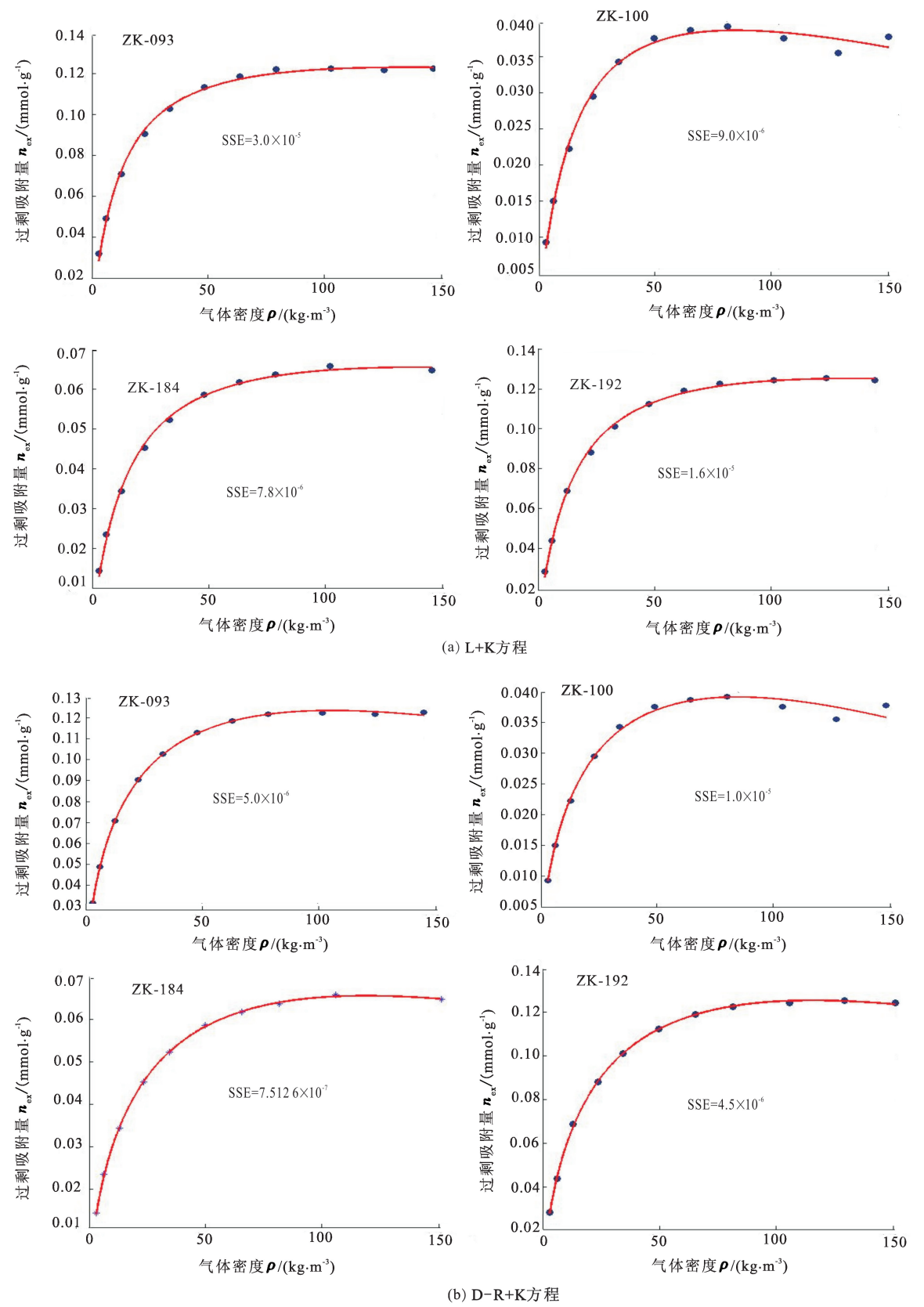


图 7 方程(3)和(5)对甲烷实验数据的拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of experimental data on methane with equation (3) and (5)

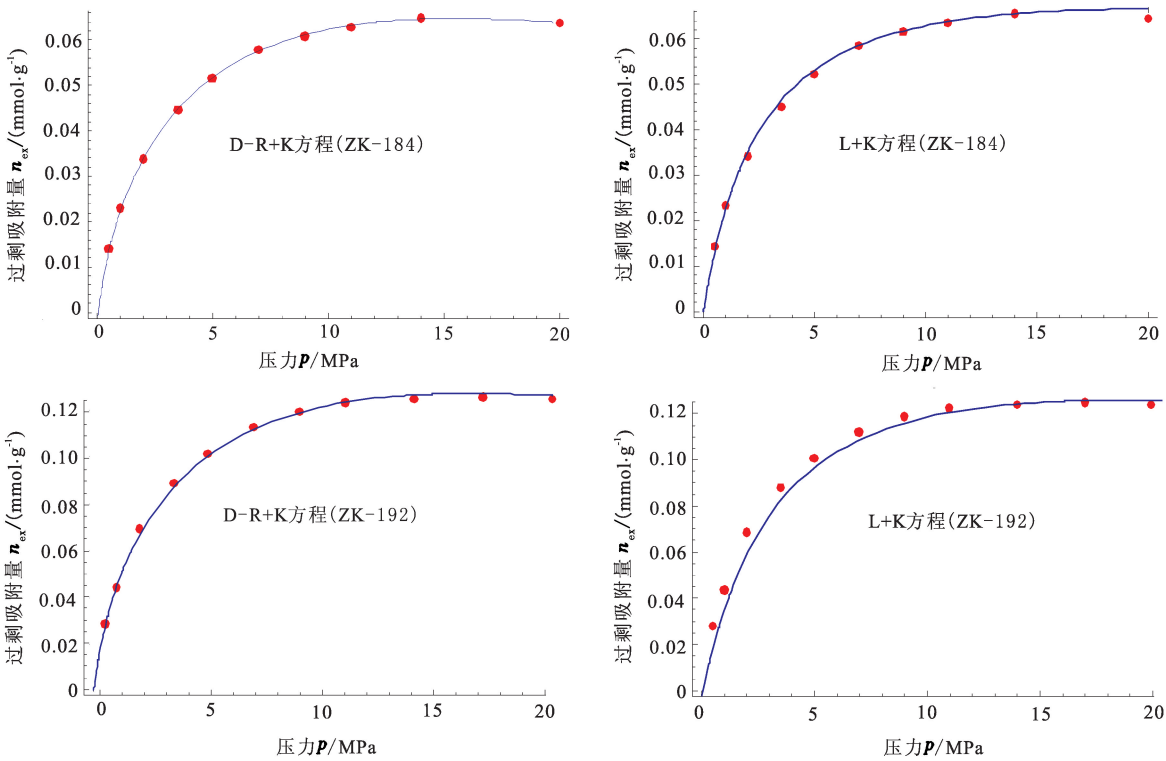


图 8 甲烷过剩吸附量随压力的变化趋势
Fig.8 Excess adsorption of methane vs pressure

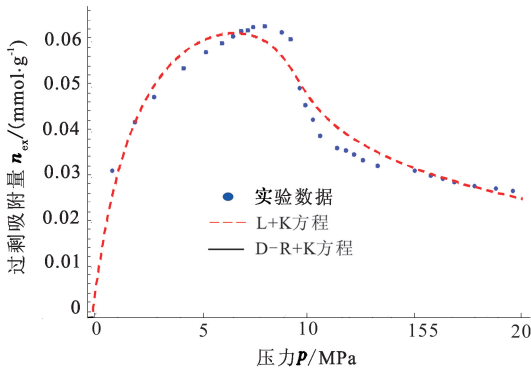


图 9 二氧化碳过剩等温线与吸附模型的比较
Fig.9 Comparison of adsorption modeling and experimental isotherms of carbondioxide

表 2 公式拟合参数

Table 2 Formula fitting parameters for shale dataset

吸附剂		D-R+K 方程					L+K 方程				
		$n_a/$ (mmol · g ⁻¹)	D	$\rho_a/$ (kg · m ⁻³)	$k_H/$ (m ³ · t ⁻¹)	相关 系数	$n_a/$ (mmol · g ⁻¹)	D	$\rho_a/$ (kg · m ⁻³)	$k_H/$ (m ³ · t ⁻¹)	相关 系数
CH ₄	ZK-184	0.084 77	0.077 64	380	0.109 3	0.99	0.077 0	15.95	380	0.153 4	0.980
	ZK-192	0.161 40	0.076 05	380	0.209 9	0.99	0.149 1	15.40	380	0.285 9	0.990
CO ₂	ZK-192	0.885 30	0.063 71	980	0.104 4	0.95	0.891 0	38.13	980	0.118 8	0.943

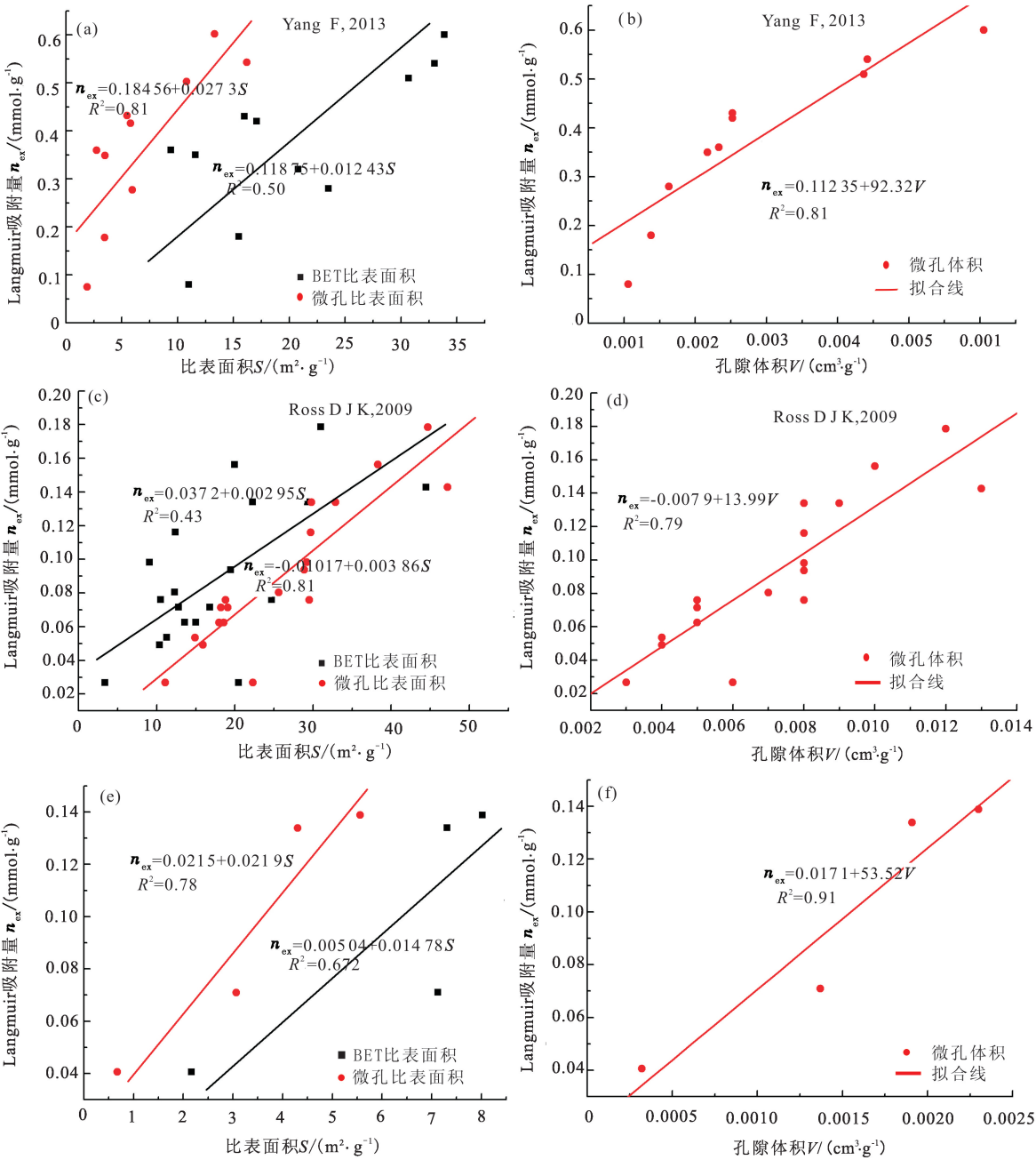


图 10 甲烷的吸附量与比表面积和微孔体积之间的关系

Fig.10 Relationships between micropore surface area、micropore volume and adsorption amount of shales samples

5 结 论

(1)对泥页岩的微观孔隙结构的研究表明,泥页岩的孔隙复杂,孔径大小从微孔到大孔均有分布,具有多尺度性。微孔的孔隙体积较小,但对孔隙的比表面积的贡献最大,微孔比表面积随微孔体积增加而增加,具有很好的线性相关性,微孔的孔径分布对微孔比表面积有直接影响,随着孔隙直径的减小比表面积会急剧增加。

(2)Langmuir 方程为绝对吸附量模型,是单调递增的函数,不能拟合过剩吸附量随压力的变化关系。在超临界条件下,将吸附相密度作为可优化的参数,通过各种超临界模型对实验数据的拟合表明,修改的微孔充填模型(D-R+K)能很好地拟合甲烷、二氧化碳在泥页岩中的吸附数据,且拟合效果最好。

(3)理论和实验数据的分析表明,相对于大孔和介孔,微孔对页岩气的吸附更为重要。微孔比表面积或微孔体积决定了过剩吸附量多少,微孔应为

吸附气的主要储集空间。

参考文献:

- [1] MAVOR M. Barnett shale gas-in-place volume including sorbed and free gas volume[C]. AAPG Southwest Section Meeting, 2003.
- [2] CASTELLOD L, ALCANIZ Mong J, CASA Lillo M A, et al. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials[J]. Fuel, 2002, 81: 1777-1803.
- [3] ROSS D J K, BUSTIN R M. Sediment geochemistry of the Lower Juassic Gordondale Member, northeastern British Columbia [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2006, 54(4): 337-365.
- [4] HICKEY J J, HENK B. Lithofacies summary of the Mississippian Barnett Shale Mitchell T. P. Sims well, Wise Country, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 437-443.
- [5] 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 Li, LÜ Changzhong, WANG Yilin, et al. Physisorption of gases on porous solids at above-critical temperatures[J]. Progress in Chemistry, 1999, 11(3): 221-226.
- [6] 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: 1777-1791.
- [7] 刘成林, 马寅生, 周刚, 等. 柴达木盆地石炭系生烃证据, [J] 石油学报, 2012, 33(6): 925-931.
LIU Chenglin, MA Yinsheng, ZHOU Gang, et al. Evidence for the carboniferous hydrocarbon generation in Qaidam Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(6): 925-931.
- [8] 段宏亮, 钟建华, 温志峰, 等. 柴达木盆地东部石炭系烃源岩评价[J]. 地质通报, 2006, 25(9/10): 1135-1142.
DUAN Hongliang, ZHONG Jianhua, WEN Zhifeng, et al. Evaluation of Carboniferous hydrocarbon source rocks the eastern Qaidam Basin, China[J]. Geological Bulletin of China, 2006, 25(9/10): 1135-1142.
- [9] CHALMERS G R L, BUSTIN R M. The organic matter distribution ceousstrata of Northeastern British Columbia, Canada[J]. Interional Journal of Coal Geology, 2007, 70(1/3): 223-239.
- [10] ROSS D J K, 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: 916-927.
- [11] 田华, 张水昌, 柳少波, 等. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征[J]. 石油学报, 2013, 33(3): 418-427.
TIAN Hua, ZHANG Shuichang, LIU Shaobo, et al. Determination of organic-rich shale pore features by mercury injection and gas adsorption methods[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 33(3): 418-427.
- [12] YANG R T. Gas separation by adsorption processes[M]. Boston Massachusetts: Imperial College Press, 1987.
- [13] HUSTON N D, YANG R T. Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (DR) adsorption isotherm equation[J]. Adsorption, 1997, 3: 189-195.
- [14] SAKUROVS R, DAY S, WEIR S, et al. Application of a modified Dubinin-Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions[J]. Energy & Fuels, 2007, 21: 992-997.
- [15] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15: 59-64.
- [16] GENSTERBLUM Y, van HEMERT P, BILLEMONT P, et al. European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms. II: natural coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 84: 115-124.
- [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: 49-56.
ZHOU Li, LI Ming, ZHOU Yaping. Adsorption measurement and theoretical analysis of supercritical methane on the surface of activated carbon[J]. Science in China (ser B), 2000, 30: 49-56.
- [18] 胡涛, 马正飞, 姚虎卿. 甲烷超临界高压吸附等温线研究[J]. 天然气化工, 2002, 27(2): 36-41.
HU Tao, MA Zhengfei, YAO Huqing. Study on high pressure adsorption isotherms of supercritical methane [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2002, 27(2): 36-41.
- [19] GARETH R L, MARC Bustin. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia, part I: geological controls on methane sorption capacity[J]. Bulletin of Candlan Petroleum Geology, 2008, 56(1): 1-21.
- [20] YANG Feng, ZHANG Funing, LIU Huiqing. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China[J]. Fuel, 2014, 115: 378-384.

(编辑 徐会永)