

doi:10.3799/dqkx.2017.543

基于 Ono-Kondo 格子模型的页岩气超临界吸附机理探讨

周尚文^{1,2,3}, 王红岩^{1,2,3}, 薛华庆^{1,2,3}, 郭伟^{1,2,3}, 李晓波^{1,2,3}

1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

2. 国家能源页岩气研发(实验)中心, 河北廊坊 065007

3. 中国石油非常规油气重点实验室, 河北廊坊 065007

摘要: 页岩气吸附机理的研究对于页岩气成藏和储量评价具有重要意义。甲烷在地层温度和压力条件下处于超临界状态, 页岩气的吸附实际上为超临界吸附, 但其机理目前尚不明确。在建立 Ono-Kondo 格子模型的基础上, 结合低温氮气吸附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曲线进行了分析。结果表明, 页岩中发育的孔隙尺度较小, 比表面积较大, 吸附气主要赋存于微孔和中孔中; 页岩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, 而是超临界甲烷过剩吸附量的本质特征。Ono-Kondo 格子模型对页岩高压等温吸附曲线的拟合效果很好, 相关系数均在 0.99 以上, 说明该模型可以表征页岩纳米孔隙中超临界甲烷的吸附特征。基于拟合得到的吸附相密度可将过剩吸附量转换为绝对吸附量, 并直接计算地层温度和压力下甲烷的吸附分子层数, 计算层数均小于 1, 表明甲烷分子并没有铺满整个孔隙壁面。因此受流体性质、吸附剂吸附能力和孔隙结构 3 个方面的影响, 页岩气的吸附机理为单层吸附, 不可能为双层甚至多层吸附。

关键词: 页岩气; Ono-Kondo 模型; 超临界; 吸附机理; 过剩吸附量; 单层吸附。

中图分类号: P624.7

文章编号: 1000—2383(2017)08—1421—10

收稿日期: 2017—01—22

Discussion on the Supercritical Adsorption Mechanism of Shale Gas Based on Ono-Kondo Lattice Model

Zhou Shangwen^{1,2,3}, Wang Hongyan^{1,2,3}, Xue Huaqing^{1,2,3}, Guo Wei^{1,2,3}, Li Xiaobo^{1,2,3}

1. Petro China Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China

2. National Energy Shale Gas R&D (Experiment) Center, Langfang 065007, China

3. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas, CNPC, Langfang 065007, China

Abstract: Studies on the adsorption mechanism of shale gas are of great significance to shale gas accumulation and reserves evaluation. Methane is in supercritical state at conditions under formation temperature and pressure, so the adsorption of shale gas is supercritical adsorption, however, its mechanism is still controversial. Based on Ono-Kondo lattice model, micropore structure and supercritical adsorption curves of Longmaxi shales were analyzed, combining with low temperature N₂ adsorption and high pressure CH₄ adsorption experiments. The results show that its pore size is small but specific surface area is large, and adsorbed gas may mainly exist in the micro-mesopores. The excess adsorption capacity will reach a maximum value when the pressure reaches about 10 MPa, and then the excess adsorption capacity decreases with the increase of pressure. The decreasing phenomenon is not abnormal, but the essential characteristics of excess adsorption capacity of supercritical methane. The fitting effect of the high pressure isothermal adsorption curves by Ono-Kondo lattice model is very good with its correlation coefficient above 0.99, indicating that the model can characterize the process of supercritical methane adsorption. Based on the fitted absorbed phase density of methane, the excess adsorption was converted into absolute adsorption. Then the number of adsorbed molecular layers under formation temperature and pressure was calculated and they are all less than 1, showing that the methane molecules are not entirely covered on the whole pore wall. Considering the influence of supercritical fluid properties,

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No.2013CB2281)。

作者简介: 周尚文(1987—), 男, 工程师, 主要从事页岩气实验方法和技术研究。ORCID: 0000-0003-0426-9683。

E-mail: zhousw10@petrochina.com.cn

引用格式: 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等, 2017. 基于 Ono-Kondo 格子模型的页岩气超临界吸附机理探讨. 地球科学, 42(8): 1421—1430.

adsorption capacity and pore structure of shale, the adsorption mechanism of shale gas should be monolayer adsorption instead of two-layer or multilayer adsorption.

Key words: shale gas; Ono-Kondo model; supercritical; adsorption mechanism; excess adsorption; monolayer adsorption.

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打破了将其仅作为烃源岩和盖层的传统认识(Hill *et al.*, 2007; Ross and Bustin, 2008; Loucks *et al.*, 2009).页岩中主要发育纳米级的孔隙,页岩气主要以游离态和吸附态赋存于其中(吴松涛等,2015; 张林晔等,2015; Zhou *et al.*, 2016).页岩吸附能力的评价是计算地质储量和确定开发方案的基础(李玉喜等,2011; Ambrose *et al.*, 2012).目前,对于页岩吸附能力的研究主要是在室内开展的等温吸附实验,人们对其影响因素已有比较成熟的认识(Ji *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2016a).前人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)和环境(温度、压力等)两方面因素的影响(Zhang *et al.*, 2012; Ji *et al.*, 2015; Charoensuppanimit *et al.*, 2015; Tian *et al.*, 2016).

页岩气的主要成分是甲烷,甲烷在地层温度和压力条件下为超临界流体,所以页岩气的吸附为超临界吸附(Zhou *et al.*, 2000).目前针对页岩气超临界吸附机理所开展的研究还较少(Zhou *et al.*, 2003; Sakurovs *et al.*, 2007; Ambrose *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2011),即页岩气是以何种方式吸附(单层吸附、多层吸附等)的问题,目前还没形成统一的认识.Zhou *et al.*(2003)通过 CO₂ 在活性炭上的吸附实验指出,超过临界温度的 CO₂ 在孔隙中发生的是单层吸附.Sakurovs *et al.*(2007)通过修改经典的 Dubinin-Radushkevich (D-R) 方程,指出超临界 N₂、CH₄ 和 CO₂ 在煤中的吸附为微孔充填.Zhang *et al.*(2011)指出超临界流体的吸附是双层吸附,并利用格子模型进行了曲线拟合.Ambrose *et al.*(2010)通过分子模拟也指出甲烷在页岩中的吸附为双层吸附,并且第一层密度大于第二层密度.

此外,建立吸附模型是表征吸附机理的基础.目前常用的吸附模型有 Langmuir 模型、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型、D-R 模型、Dubinin-Astakhov(D-A)模型等(Clarkson and Haghshenas, 2013; Yu *et al.*, 2016).由于这些模型均是基于亚临界条件下的绝对吸附量建立的,为了将这些模型应用到超临界吸附中,前人已进行了相关的扩展和优化(Sakurovs *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2016; Tian

et al., 2016).但是,这些模型均是在先假设其吸附机理的基础上建立的,如 Langmuir 模型假设的是单分子层吸附机理;BET 模型假设的是多分子层吸附机理;D-R 和 D-A 模型假设的是微孔填充的吸附机理等(Wang *et al.*, 2016b).在吸附机理不明确的前提下,这种先假定其吸附机理建立相关模型,然后采用模型去拟合吸附曲线,最后反过来证明其吸附机理的过程是值得商榷的.

为此,本文结合低温氮气吸附和高温高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.在不对吸附机理作任何假设的情况下,利用 Ono-Kondo 格子模型对等温吸附曲线进行拟合,直接计算了甲烷吸附层数,阐明了页岩气的超临界吸附机理.

1 Ono-Kondo 格子模型

Ono-Kondo 格子模型是由 Ono and Kondo (1960)基于格子理论建立的,后来由 Donohue and Aranovich(1998, 1999)发展并应用到多孔材料的吸附研究中.格子模型既可以表征单层吸附也可以表征多层吸附,其将每一个吸附层如同网格一样均匀地分成若干个吸附位,每个吸附位只能吸附一个甲烷分子.Ono-Kondo 格子模型如图 1 所示,将吸附

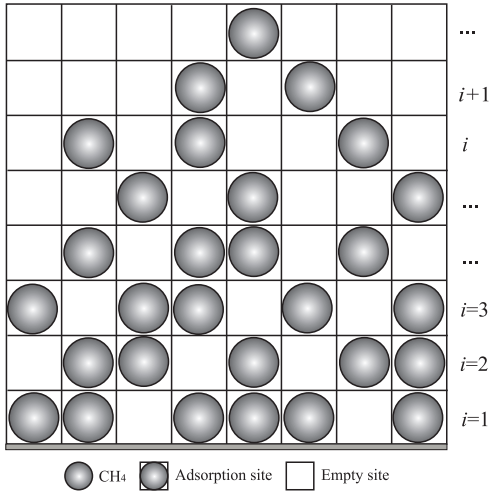


图 1 甲烷在狭缝孔隙中吸附的格子模型
Fig.1 The sketch of lattice model for methane adsorption in slit pores

空间近似为两个足够大平板构成的狭缝孔,气体分子在孔宽方向上发生 n 层吸附.假设第 i 层的吸附分子与吸附层之外的一个分子发生交换,由热力学守恒即有:

$$\Delta H - T\Delta S = 0, \quad (1)$$

其中, ΔH 为交换过程中发生的焓变, J ; ΔS 分别为交换过程中发生的熵变, J/K ; T 为绝对温度, K .

式(1)中,焓变 ΔH 可以表示为:

$$\Delta H = E_b - E_i, \quad (2)$$

其中, E_b 为体相分子的构型能, J ; E_i 为吸附相分子的构型能, J .

当 $i \geq 2$ 时,两者可以分别表示为:

$$E_b = z_0 \epsilon x_b, \quad (3)$$

$$E_i = z_2 \epsilon x_{i+1} + z_1 \epsilon x_i + z_2 \epsilon x_{i-1}, \quad (4)$$

$$z_0 = z_1 + 2z_2, \quad (5)$$

其中, z_1 为吸附层内分子配位数; z_2 为吸附层间分子配位数; z_0 为格子气体系统的配位数; x_i 为第 i 层吸附分子的摩尔分数; x_b 为体相分子的摩尔分数; ϵ 为吸附质分子间的作用势能, J .

而式(1)中,熵变 ΔS 可以表示为:

$$\Delta S = k \ln W_1 - k \ln W_2, \quad (6)$$

其中, k 为玻尔兹曼常数, J/K ; W_1 为分子吸附在第 i 层特定吸附位,而远处为空的热力学几率; W_2 为分子呈游离态,而吸附层特定位置为空的热力学几率.假设系统的总概率为 W_0 ,则有:

$$W_1/W_0 = x_i(1 - x_b), \quad (7)$$

$$W_2/W_0 = x_b(1 - x_i), \quad (8)$$

那么,将式(7)和式(8)代入式(6),即有:

$$\Delta S = k \ln \{x_i(1 - x_b) / [x_b(1 - x_i)]\}, \quad (9)$$

联立式(2)、(3)、(4)、(9),代入式(1)得到:

$$\begin{aligned} & \ln \{x_i(1 - x_b) / [x_b(1 - x_i)]\} + \\ & z_2 \epsilon (x_{i-1} + x_{i+1}) / kT + z_1 \epsilon x_i / kT - \\ & z_0 \epsilon x_b / kT = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

代入式(5),上式即可转化为:

$$\begin{aligned} & \ln \{x_i(1 - x_b) / [x_b(1 - x_i)]\} + \\ & z_2 \epsilon (x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_b) / kT + \\ & z_1 \epsilon (x_i - x_b) / kT = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

其边界条件如下:

①当 $i=1$ 时, $E_i = \epsilon_s + z_1 \epsilon x_1 + z_2 \epsilon x_2$,平衡方程即为:

$$\begin{aligned} & \ln \{x_1(1 - x_b) / [x_b(1 - x_1)]\} + \epsilon_s / kT + \\ & (z_1 x_1 + z_2 x_2 - z_0 x_b) \epsilon / kT = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

其中, ϵ_s 为吸附质分子与吸附剂表面间的作用势能, J .

②由于吸附的对称性,必有: $x_1 = x_n$,而整个孔隙吸附系统的过剩吸附量 n_{ex} 为:

$$n_{ex} = a_m \sum_i (x_i - x_b), \quad (13)$$

其中, a_m 为吸附量单位转换系数.

由于 $|\epsilon| \ll |\epsilon_s|$,并结合边界条件对二阶非线性有限差分方程(11)求解后,代入式(13)可得 (Bénard and Chachine, 1997):

$$\begin{aligned} n_{ex} = & \\ & 2a_m [x_b / (x_b + (1 - x_b) \exp(\epsilon_s / kT)) - x_b], \end{aligned} \quad (14)$$

并且在上述各式中:

$$x_i = \frac{\rho_i}{\rho_{mc}}, x_b = \frac{\rho_g}{\rho_{mc}}, \quad (15)$$

其中, ρ_i 为第 i 吸附层吸附质分子密度, g/cm^3 ; ρ_g 为本体气相密度, g/cm^3 ; ρ_{mc} 为吸附质分子最大密度, g/cm^3 .

由式(14)得到 Ono-Kondo 过剩吸附量模型为 (Bi *et al.*, 2016):

$$\begin{aligned} n_{ex} = & \\ & 2a_m \rho_g \left[1 - \exp\left(\frac{\epsilon_s}{k \cdot T}\right) \right] / \\ & \left[\frac{\rho_g \rho_{mc}}{\rho_{mc} - \rho_g} + \rho_{mc} \exp\left(\frac{\epsilon_s}{k \cdot T}\right) \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

2 实验材料与方法

2.1 样品

本文选取了渝东北巫溪地区页岩气井 4 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(乐光禹,1998),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(乐光禹,1998).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 (Liang *et al.*, 2016).

2.2 低温氮气吸附

利用麦克 ASAP 2420 比表面仪进行样品的低温氮气吸附测试,得到相对压力 $p/p_0 = 0.0095 \sim 0.9950$ 的氮气吸附和脱附曲线.采用 BET 方程计算其比表面积,其公式如下:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0}, \quad (17)$$

表 1 样品比表面和孔体积分析结果

Table 1 Analysis results of specific surface area and pore volume of shale samples

样品编号	TOC(%)	S_{total} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
X3-1	3.1	9.83	2.22	7.64	0.023 05	0.001 15	0.021 84
X3-2	4.3	11.81	3.22	8.91	0.023 14	0.001 68	0.021 72
X3-3	3.7	12.17	3.64	8.81	0.022 84	0.001 91	0.021 25
X3-4	3.5	11.90	3.45	8.78	0.024 18	0.001 80	0.022 66

注: S_{total} 为 BET 方程计算的样品总比表面积, m^2/g ; S_{micro} 为 t-plot 方法计算的微孔比表面积, m^2/g ; S_{meso} 为 BJH 方程计算的中孔比表面积, m^2/g ; V_{total} 为 BET 方程计算的样品总孔体积, cm^3/g ; V_{micro} 为 t-plot 方法计算的微孔体积, cm^3/g ; V_{meso} 为 BJH 方程计算的中孔体积, cm^3/g .

其中, p 为实验压力,MPa; p_0 为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氮气的饱和蒸汽压,0.1 MPa; V 为实验吸附量, cm^3/g ; V_m 为单分子层的饱和吸附量, cm^3/g ; C 为常数,与温度和吸附质有关.

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 法进行计算(Mikhail *et al.*, 1968). t 为液氮吸附层厚度,由下式表示:

$$t = [13.99 / (0.034 - \lg(p/p_0))]^{0.5} / 10. \quad (18)$$

对于孔径在 2~200 nm 的孔隙(中孔),其孔径分布、孔隙体积、比表面积均可以通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方程进行计算:

$$r_p = r_k + t, \quad (19)$$

$$r_k = -\frac{2\sigma V_L}{RT \ln(p/p_0)} = -\frac{0.953}{\ln(p/p_0)}, \quad (20)$$

其中, r_p 为孔隙半径,nm; r_k 为开尔文半径,nm; t 为吸附层厚度,nm; σ 为液氮的表面张力,8.9 mN/m; V_L 为液氮摩尔体积,34.64 cm^3/mol ; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为实验温度,K.

2.3 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 $^{\circ}\text{C}$,温度长时间波动范围可控制在 0.2 $^{\circ}\text{C}$ 以内(周尚文等,2016).实验过程中,设定温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,最高实验压力为 30 MPa.磁悬浮天平称量的读数是样品桶质量、样品质量、吸附甲烷质量、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:

$$\Delta m = F_b/g = m_{\text{sc}} + m_s + m_{\text{abs}} - (V_{\text{sc}} + V_s + V_a) \times \rho_g, \quad (21)$$

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(21)可得甲烷吸附量的计算如下所示:

$$m_{\text{abs}} = \Delta m - m_{\text{sc}} - m_s + (V_{\text{sc}} + V_s + V_a) \times \rho_g, \quad (22)$$

式(22)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:

$$m_{\text{ex}} = m_{\text{abs}} - V_a \times \rho_g = V_a \times (\rho_a - \rho_g), \quad (23)$$

那么,式(22)即可简化为:

$$m_{\text{ex}} = \Delta m - m_{\text{sc}} - m_s + (V_{\text{sc}} + V_s) \times \rho_g. \quad (24)$$

公式(24)中右侧所有变量均可以在实验过程中测出(周尚文等,2016),所以吸附量 m_{ex} 可以通过实验得出.该吸附量 m_{ex} 为吸附相中超出气相密度的过剩量,亦对应于式(16)中的 Ono-Kondo 格子模型过剩吸附量.

3 实验测试结果

3.1 比表面积和孔体积

以样品 X3-3 为例,其等温吸附/脱附曲线如图 2a 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,吸附机理为单分子层吸附或微孔充填;等温线拐点处是单分子层吸附向多分子层吸附的过渡点;当相对压力大于 0.8 时吸附量急剧增加,当接近饱和和蒸气压时也未出现吸附饱和现象,氮气在页岩孔隙表面发生毛细管凝聚(Tian *et al.*, 2016).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用来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,并主要以平板状的狭缝孔隙存在,这也是 Ono-Kondo 格子模型中假定孔隙为狭缝状的实验基础.

采用 BET 方程计算样品的总比表面积,BET 方程在 $0.05 < p/p_0 < 0.35$ 的拟合结果如图 2b 所示,拟合效果较好,通过拟合直线的斜率和截距计算

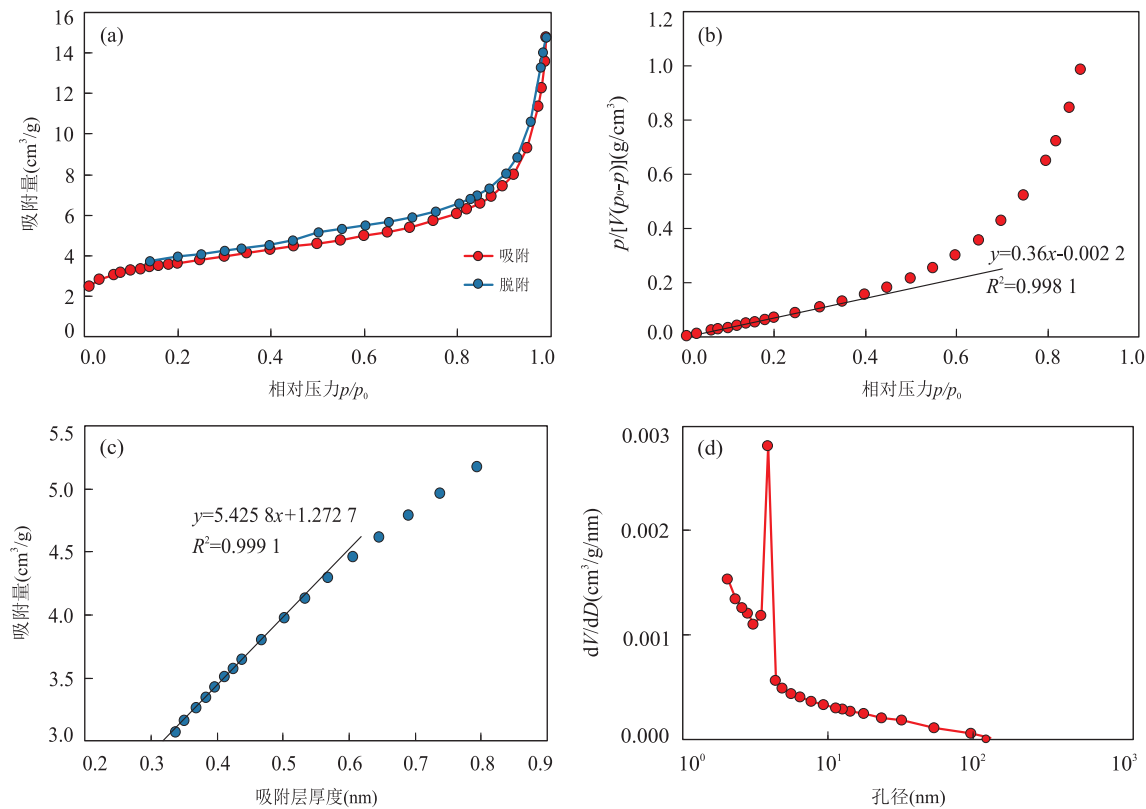


图 2 低温氮气吸附实验结果分析

Fig.2 Analysis of experimental results of nitrogen adsorption at low temperature

的 BET 比表面积如表 1 所示.采用 t-plot 方法计算样品的微孔比表面和微孔体积,吸附量与吸附层厚度的关系如图 2c 所示,当吸附层厚度在 0.35~0.50 nm 时,吸附量与吸附层厚度呈线性关系,依据该直线的斜率和截距可以计算出微孔的比表面积和体积(表 1).

依据 BJH 方程计算的孔径分布如图 2d 所示,可以看出其主要分布区间为 2~10 nm.由于 BJH 方程的限制,其不能对微孔(<2 nm)的孔径分布进行分析,但是这并不代表页岩中不发育微孔.从 t-plot 法的分析结果可以看出(表 1),样品中发育有一定量的微孔,虽然其孔体积仅为总孔体积的 10% 左右,但是其比表面积较大,达到总比表面积的 30% 左右.所以,微孔也可以为甲烷提供一定的吸附位.

3.2 等温吸附曲线

页岩样品重量法等温吸附实验测试结果如图 3 所示,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(Zhang *et al.*, 2012; Ji *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2016a).主要有两个方面的原因

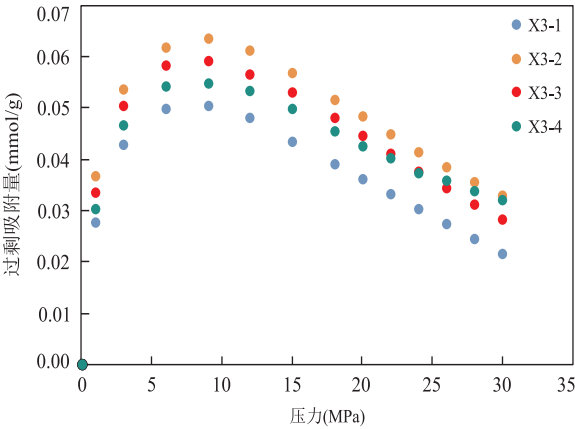


图 3 高压等温吸附曲线实验测试结果

Fig. 3 Experimental results of high pressure isothermal adsorption curve

(周尚文等,2016).

(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,吸附相体积所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(容量法)和浮力测试(重量法)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)(Zhang *et al.*, 2012; Ji *et al.*, 2015),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,以便更准确地认识其等温吸附曲线的规律.

实际上,这种高压下实验中等温吸附曲线出现的“异常现象”,是超临界甲烷过剩吸附量的本质特征(周尚文等,2016).由于甲烷的临界温度为−82.6℃,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(Zhou *et al.*, 2000, 2003).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,导致其高压下必然出现下降现象.

4 讨论

4.1 Ono-Kondo 格子模型拟合

基于 Ono-Kondo 格子模型所建立的过剩吸附量模型中,甲烷体相密度 ρ_g 可以通过实验直接测

得,该模型中仅有 3 项未知参数:单位转换常数 a_m 、分子与孔壁作用势能 ϵ_s 和最大吸附相密度 ρ_{mc} .利用该模型,采用 Origin 软件直接对 3.2 节中甲烷高压等温吸附曲线进行非线性拟合,拟合结果如图 4 和表 2 所示.其中, n_{ex} 为实验测得的过剩吸附量, mmol/g; n_{abs} 为利用公式(23)转换后得到的绝对吸附量, mmol/g; $n_{ex-fitting}$ 为 Ono-Kondo 格子模型对 n_{ex} 的拟合曲线.可以看出,该模型对实验数据的拟合效果较好,相关系数均在 0.99 以上,说明该模型可以较好地模拟页岩纳米孔隙中超临界甲烷从低压到高压的整个吸附过程.

目前常用的吸附模型有 Langmuir 模型、BET 模型、D-R 模型、D-A 模型等(Clarkson and Haghsheenas, 2013; Yu *et al.*, 2016).为了将这些模型应用到超临界吸附中,前人已进行了相关的扩展和优化,优化的过程为基于上述吸附模型建立相应的过剩吸附量模型;由于模型的适用性较强,不论采用其中哪个模型,其拟合效果均较好(Sakurovs *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2016; Tian *et al.*, 2016),说明甲烷在页岩的吸附可以是单层吸附、多层吸附也可以

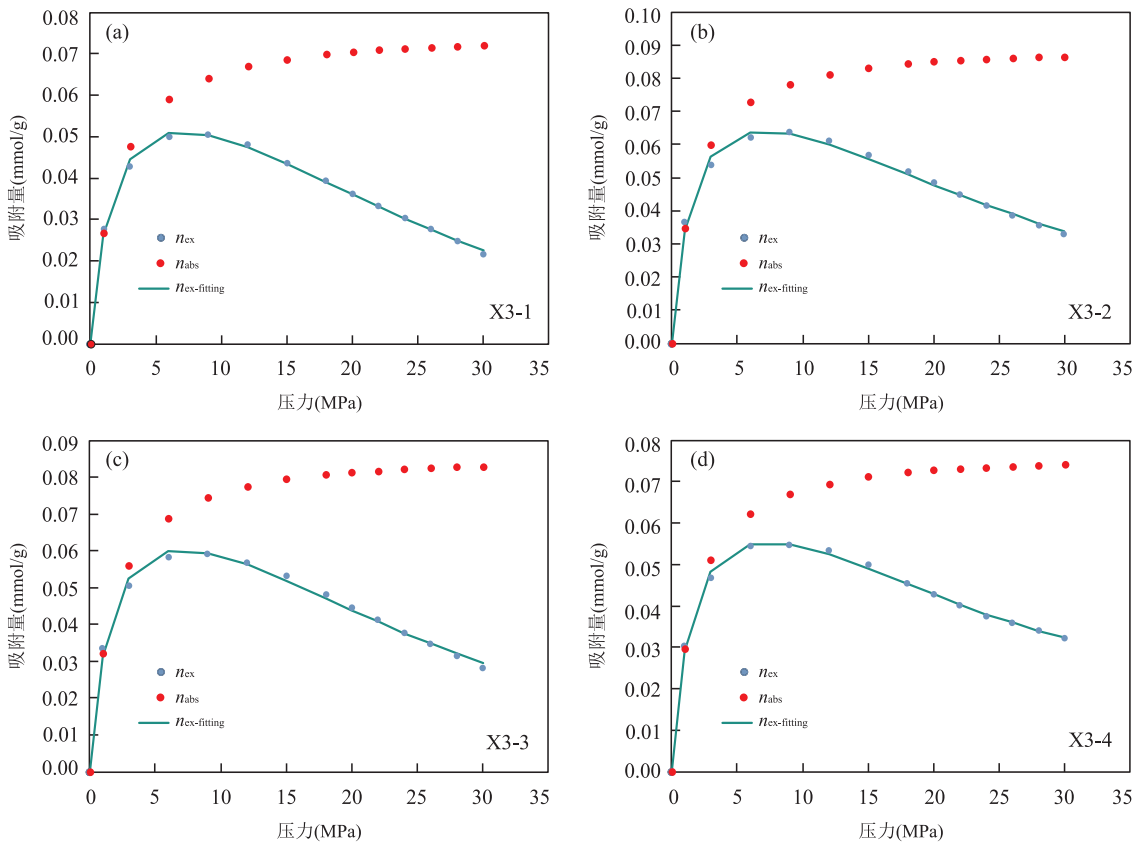


图 4 Ono-Kondo 格子模型曲线拟合结果

Fig.4 High pressure isothermal adsorption curve fitting results by Ono-Kondo lattice model

表 2 Ono-Kondo 格子模型参数拟合结果

Table 2 Results of parameter fitting by Ono-Kondo lattice model

样品编号	α_m (mmol/g)	ε_s/kT	ρ_{mc} (g/cm ³)	n_{abs-f} (mmol/g)	相关系数 R^2
X3-1	0.038 2	-3.234	0.263 7	0.069 52	0.996
X3-2	0.045 5	-3.496	0.305 1	0.084 65	0.993
X3-3	0.043 8	-3.369	0.284 5	0.079 64	0.994
X3-4	0.039 1	-3.536	0.318 7	0.074 16	0.997

注： n_{abs-f} 为地层压力条件下的页岩绝对吸附量。

是微孔填充,但是到目前为止,对于页岩中超临界甲烷的高压等温吸附曲线,学者们只观测到一种类型(先上升后下降)(Zhou *et al.*, 2000, 2003; Sakurovs *et al.*, 2007; Tian *et al.*, 2016),表明甲烷在其中的吸附只有一种吸附机理.也就是说,对于上述这些基于吸附机理的假设而建立的吸附模型,不能因为其能拟合页岩的等温吸附曲线,而认为其对于吸附机理的假设是成立的.而本文中建立的 Ono-Kondo 格子模型,与上述模型相比,有以下几个方面的优点(Bi *et al.*, 2016):(1)没有对吸附机理作任何假设,对于单层吸附和多层吸附均适用;(2)模型简单,仅有 3 个未知参数,物理意义明确;(3)对于亚临界吸附和超临界吸附均适用,可以扩展的温度和压力范围更广.

4.2 吸附机理分析

将 Ono-Kondo 格子模型拟合得到的吸附质分子最大密度 ρ_{mc} 作为甲烷吸附相密度 ρ_a ,由公式 (23)可以将过剩吸附量转换为绝对吸附量,以表征页岩的实际吸附能力,转换后的绝对吸附量曲线如图 4 所示,随着压力的增大,绝对吸附量基本呈增加的趋势,当压力大于 20 MPa 以后,绝对吸附量增加变缓甚至减少,说明甲烷在页岩中的吸附基本达到

饱和.由于所取样品的地层压力和温度分别为 30 MPa和 60 ℃左右,且实验温度也为 60 ℃,故本文中以实验测得的 30 MPa 压力下的绝对吸附量 n_{abs-f} 作为其地层条件下的实际吸附量.

目前人们主要通过分子模拟的方法来确定甲烷的吸附层数,进行分子模拟时均将页岩简化为石墨结构(Ambrose *et al.*, 2012; Mosher *et al.*, 2013).但是石墨与页岩表面的实际物理化学性质有所不同,所以通过分子模拟方法并不能准确地反映页岩气超临界吸附机理.但是如果能直接计算出甲烷在页岩中的吸附层数,计算结果将比分子模拟结果更具可信性.Zhou *et al.*(2003)利用新方法直接计算了 CO₂ 在活性炭中吸附的分子层数,计算结果为 1.0左右,从而认为其吸附机理是单层吸附.其计算公式为:

$$\lambda = \frac{V_{a-f}}{10\,000 \times S_{total} \times \sigma}, \tag{25}$$

其中,

$$V_{a-f} = \frac{M_{CH_4} \times n_{abs-30}}{1\,000\rho_a}, \tag{26}$$

$$\sigma = \left(\frac{M_{CH_4}}{\rho_a N_A}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{27}$$

其中, λ 为吸附分子层数; V_{a-f} 为 30 MPa 压力下绝对吸附量对应的甲烷吸附相体积,cm³/g; S_{total} 为孔隙总比表面积,m²/g; σ 为吸附态甲烷平均分子大小,cm; M_{CH_4} 为甲烷的摩尔质量,16 g/mol; n_{abs-30} 为 30 MPa压力下甲烷的绝对吸附量,mmol/g; ρ_a 为甲烷吸附相密度,g/cm³; N_A 为阿伏伽德罗常数,6.022×10²³个/mol.

将该方法应用到页岩气吸附中,对甲烷吸附相体积和吸附分子层数的计算分析结果如图 5 所示.

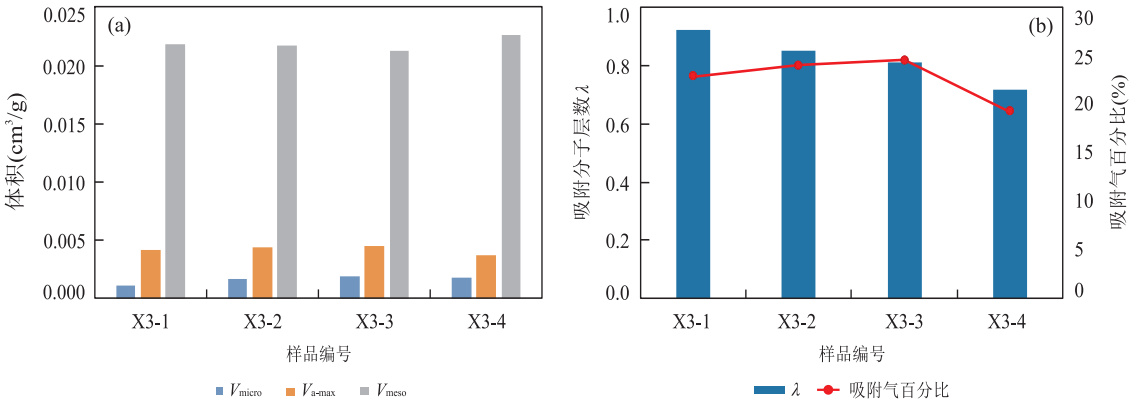


图 5 吸附相体积、吸附分子层数和吸附气比例计算结果

Fig.5 Calculation results of the adsorbed phase volume, the number of adsorbed layers and the proportion of adsorbed gas

从图 5a 可以看出,30 MPa 条件下甲烷的吸附相体积大于微孔体积并小于中孔体积,说明甲烷不仅只是吸附在微孔中,中孔中也有吸附有一定量的甲烷。从图 5b 可以看出,甲烷分子的吸附层数均小于 1 并接近于 1,说明超临界甲烷在页岩的纳米孔隙中发生的是单分子层吸附。只是由于页岩的吸附能力较低但比表面积较大,吸附态的甲烷分子并没有铺满整个孔隙壁面,导致其吸附层数小于 1.0。此外,在假设样品的含气饱和度为 80% 的情况下,计算的吸附气比例平均可以达到 22.65%,如图 5b 所示。这表明即使在分子层数小于 1 的情况下,纳米孔隙内吸附甲烷的总量还是可观的。超临界甲烷的吸附气含量是孔隙结构、流体性质和吸附机理的综合反映,并不能仅依据吸附层数的多少来判断吸附气量的大小。超临界甲烷的吸附机理是流体与吸附剂相互作用的内在本质特征,受流体性质、吸附剂吸附能力和孔隙结构 3 个方面的影响。

(1)在流体性质方面,甲烷在地层温压条件下为超临界流体。超临界流体的本质特征为:没有饱和蒸气压,即使加再大的压力其也不可能发生凝聚或液化。而多层吸附只有在吸附质发生凝聚或液化的情况下才能发生,所以超临界流体不可能发生多层吸附,只能发生单层吸附(周理等,1999;孙艳等,2007)。

(2)在吸附能力方面,页岩中主要是粘土矿物和有机质中的孔隙对甲烷起吸附作用,但与煤、活性炭等其他吸附剂相比,其吸附能力明显偏低。

(3)在孔隙结构方面,页岩中主要发育的是纳米级孔隙,孔隙尺度小但比表面积较大。吸附剂能够提供的吸附点位很多,但是受页岩吸附能力的影响,导致吸附分子并不能铺满整个孔隙壁面。

综上所述,页岩气的吸附机理为单层吸附,这也是超临界甲烷在页岩中吸附的极限。

5 结论

(1)低温氮气吸附实验结果表明,页岩中小于 2 nm 的微孔体积较小,占总比表面积 30% 左右;2~200 nm 的中孔所占比例最大;大于 200 nm 的大孔发育较少,吸附气主要赋存于微孔和中孔中。

(2)等温吸附实验结果表明,当压力大于 10 MPa 后,过剩吸附量随压力增大而降低。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,而是过剩吸附量的

本质特征。

(3)Ono-Kondo 格子模型对页岩高压等温吸附曲线的拟合效果很好,相关系数均在 0.99 以上,说明该模型可以表征页岩纳米孔隙中超临界甲烷的吸附过程。与常用吸附模型相比,该模型没有对吸附机理作任何假设,对于亚临界吸附和超临界吸附均适用,可以扩展的温度和压力范围更广。

(4)基于拟合得到的吸附相密度,将过剩吸附量转换为绝对吸附量,并直接计算了地层温度和压力下甲烷的吸附分子层数,计算层数均小于 1,表明甲烷分子并没有铺满整个孔隙壁面。因此受流体性质、吸附剂吸附能力和孔隙结构这 3 个方面的影响,页岩气的吸附机理为单层吸附,不可能为双层甚至多层吸附。

References

- Ambrose, R. J., Hartman, R. C., Campos, M. D., et al., 2010. New Pore-Scale Considerations for Shale Gas in Place Calculations. SPE Unconventional Gas Conference, Pittsburgh. doi:10.2118/131772-ms
- Ambrose, R. J., Hartman, R. C., Diaz-Campos, M., et al., 2012. Shale Gas-in-Place Calculations Part I: New Pore-Scale Considerations. *SPE Journal*, 17 (1): 219–229. doi:10.2118/131772-pa
- Bénard, P., Chahine, R., 1997. Modeling of High-Pressure Adsorption Isotherms above the Critical Temperature on Microporous Adsorbents: Application to Methane. *Langmuir*, 13 (4): 808–813. doi:10.1021/la960843x
- Bi, H., Jiang, Z. X., Li, J. Z., et al., 2016. The Ono-Kondo Model and an Experimental Study on Supercritical Adsorption of Shale Gas: A Case Study on Longmaxi Shale in Southeastern Chongqing, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35: 114–121. doi: 10.1016/j.jngse.2016.08.047
- Charoensuppanimit, P., Mohammad, S. A., Robinson, R. L., et al., 2015. Modeling the Temperature Dependence of Supercritical Gas Adsorption on Activated Carbons, Coals and Shales. *International Journal of Coal Geology*, 138: 113–126. doi:10.1016/j.coal.2014.12.008
- Clarkson, C. R., Haghsheenas, B., 2013. Modeling of Supercritical Fluid Adsorption on Organic-Rich Shales and Coal. SPE Unconventional Resources Conference, Woodlands. doi:10.2118/164532-ms
- Donohue, M. D., Aranovich, G. L., 1998. Classification of Gibbs Adsorption Isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77: 137–152. doi: 10.1016/S0001-8686(98)00044-X

- Donohue, M. D., Aranovich, G. L., 1999. A New Classification of Isotherms for Gibbs Adsorption of Gases on Solids. *Fluid Phase Equilibria*, 158—160; 557—563. doi: 10.1016/s0378-3812(99)00074-6
- Hill, R. J., Zhang, E., Katz, B. J., et al., 2007. Modeling of Gas Generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 501—521. doi: 10.1306/12060606063
- Ji, W. M., Song, Y., Jiang, Z. X., et al., 2015. Estimation of Marine Shale Methane Adsorption Capacity Based on Experimental Investigations of Lower Silurian Longmaxi Formation in the Upper Yangtze Platform, South China. *Marine and Petroleum Geology*, 68: 94—106. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2015.08.012
- Li, Y. X., Qiao, D. W., Jiang, W. L., et al., 2011. Gas Content of Gas-Bearing Shale and Its Geological Evaluation Summary. *Geological Bulletin of China*, 30(2/3): 308—317 (in Chinese).
- Liang, F., Bai, W. H., Zou, C. N., et al., 2016. Shale Gas Enrichment Pattern and Exploration Significance of Well Wuxi-2 in Northeast Chongqing, NE Sichuan Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 43(3): 386—394. doi: 10.1016/s1876-3804(16)30045-3
- Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., et al., 2009. Morphology, Genesis, and Distribution of Nanometer-Scale Pores in Siliceous Mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12): 848—861. doi: 10.2110/jsr.2009.092
- Luo, X., Wang, S., Wang, Z., et al., 2015. Adsorption of Methane, Carbon Dioxide and Their Binary Mixtures on Jurassic Shale from the Qaidam Basin in China. *International Journal of Coal Geology*, 150—151: 210—223. doi: 10.1016/j.coal.2015.09.004
- Mikhail, R. S., Brunauer, S., Bodor, E. E., 1968. Investigations of a Complete Pore Structure Analysis- I. Analysis of Micropores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1): 45—53. doi: 10.1016/0021-9797(68)90270-1
- Mosher, K., He, J. J., Liu, Y. Y., et al., 2013. Molecular Simulation of Methane Adsorption in Micro- and Mesoporous Carbons with Applications to Coal and Gas Shale Systems. *International Journal of Coal Geology*, 109—110: 36—44. doi: 10.1016/j.coal.2013.01.001
- Ono, S., Kondo, S., 1960. Molecular Theory of Surface Tension in Liquids. Springer, Berlin.
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2008. Characterizing the Shale Gas Resource Potential of Devonian-Mississippian Strata in the Western Canada Sedimentary Basin: Application of an Integrated Formation Evaluation. *AAPG Bulletin*, 92(1): 87—125. doi: 10.1306/09040707048
- Sakurovs, R., Day, S., Weir, S., et al., 2007. Application of a Modified Dubinin-Radushkevich Equation to Adsorption of Gases by Coals under Supercritical Conditions. *Energy & Fuels*, 21(2): 992—997. doi: 10.1021/ef0600614
- Sun, Y., Zhou, L., Su, W., et al., 2007. Impact of Monolayer Adsorption Mechanism on Hydrogen Storage Materials. *Chinese Science Bulletin*, 52(3): 361—365 (in Chinese).
- Tian, H., Li, T. F., Zhang, T. W., et al., 2016. Characterization of Methane Adsorption on Overmature Lower Silurian—Upper Ordovician Shales in Sichuan Basin, Southwest China: Experimental Results and Geological Implications. *International Journal of Coal Geology*, 156: 36—49. doi: 10.1016/j.coal.2016.01.013
- Wang, Y., Zhu, Y. M., Liu, S. M., et al., 2016a. Methane Adsorption Measurements and Modeling for Organic-Rich Marine Shale Samples. *Fuel*, 172: 301—309. doi: 10.1016/j.fuel.2015.12.074
- Wang, Z. H., Li, Y., Guo, P., et al., 2016b. Analyzing the Adaption of Different Adsorption Models for Describing the Shale Gas Adsorption Law. *Chemical Engineering & Technology*, 39(10): 1921—1932. doi: 10.1002/ceat.201500617
- Wu, S. T., Zou, C. N., Zhu, R. K., et al., 2015. Reservoir Quality Characterization of Upper Triassic Chang7 Shale in Ordos Basin. *Earth Science*, 40(11): 1810—1823 (in Chinese with English abstract).
- Yu, W., Sepehrnoori, K., Patzek, T. W., 2016. Modeling Gas Adsorption in Marcellus Shale with Langmuir and BET Isotherms. *SPE Journal*, 21(2): 589—600. doi: 10.2118/170801-pa
- Yue, G. Y., 1998. Tectonic Characteristics and Tectonic Evolution of Dabashan Orogenic Belt and Its Foreland Basin. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 18 (Suppl.): 8—15 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, D. F., Cui, Y. J., Liu, B., et al., 2011. Supercritical Pure Methane and CO₂ Adsorption on Various Rank Coals of China: Experiments and Modeling. *Energy & Fuels*, 25(4): 1891—1899. doi: 10.1021/ef101149d
- Zhang, L. Y., Li, J. Y., Li, Z., 2015. Development Characteristics and Formation Mechanism of Intra-Organic Reservoir Space in Lacustrine Shales. *Earth Science*, 40(11): 1824—1833 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, T. W., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., et al., 2012. Effect of Organic-Matter Type and Thermal Maturity on Methane Adsorption in Shale-Gas Systems. *Organic Geochemistry*, 47: 120—131. doi: 10.1016/j.orggeochem.2012.03.012

- Zhou, L., Bai, S. P., Su, W., et al., 2003. Comparative Study of the Excess Versus Absolute Adsorption of CO₂ on Superactivated Carbon for the near-Critical Region. *Langmuir*, 19(7): 2683–2690. doi:10.1021/la020682z
- Zhou, L., Lü, C. Z., Wang, Y. L., et al., 1999. Physisorption of Gases on Porous Solids at above-Critical Temperatures. *Progress in Chemistry*, 11(3): 221–226 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, L., Zhou, Y. P., Li, M., et al., 2000. Experimental and Modeling Study of the Adsorption of Supercritical Methane on a High Surface Activated Carbon. *Langmuir*, 16(14): 5955–5959. doi:10.1021/la991159w
- Zhou, S. W., Wang, H. Y., Xue, H. Q., et al., 2016. Difference between Excess and Absolute Adsorption Capacity of Shale and a New Shale Gas Reserve Calculation Method. *Natural Gas Industry*, 36(11): 12–20 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, S. W., Yan, G., Xue, H. Q., et al., 2016. 2D and 3D Nanopore Characterization of Gas Shale in Longmaxi Formation

Based on FIB-SEM. *Marine and Petroleum Geology*, 73: 174–180. doi:10.1016/j.marpetgeo.2016.02.033

附中文参考文献

- 李玉喜, 乔德武, 姜文利, 等, 2011. 页岩气含气量和页岩气地质评价综述. *地质通报*, 30(2/3): 308–317.
- 孙艳, 周理, 苏伟, 等, 2007. 单分子层吸附机理对储氢材料研究的冲击. *科学通报*, 52(3): 361–365.
- 吴松涛, 邹才能, 朱如凯, 等, 2015. 鄂尔多斯盆地上三叠统长7段泥页岩储集性能. *地球科学*, 40(11): 1810–1823.
- 乐光禹, 1998. 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*, 18(增刊): 8–15.
- 张林晔, 李钜源, 李政, 等, 2015. 湖相页岩有机储集空间发育特点与成因机制. *地球科学*, 40(11): 1824–1833.
- 周理, 吕昌忠, 王怡林, 等, 1999. 述评超临界温度气体在多孔固体上的物理吸附. *化学进展*, 11(3): 221–226.
- 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等, 2016. 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*, 36(11): 12–20.