文章编号:1009-9603(2018)06-0056-07

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.2018.06.009

等温吸附量计算方法的推导及应用

陈元千1,汤晨阳1,陈 奇2

(1.中国石油勘探开发研究院,北京100083; 2.仁睦健康管理咨询(上海)有限公司,上海200090)

摘要:等温吸附方程和等温累积吸附方程是描述页岩气和煤层气吸附规律的2个重要理论方程。前者描述的是不 同压力下的等温吸附量,后者描述的是不同压力下的等温累积吸附量。应当指出,构成等温吸附量曲线中不同压 力下的数据点,不是利用实验测定直接得到的,而是利用理论公式计算得到的。尽管在中外,尤其是中国,目前已 有若干计算等温吸附量的方法,但多因在理论推导过程中存在不正确性和不可靠性,而导致计算公式和计算结果 的错误,并引出了所谓过剩吸附量的不正确概念,这样也就谈不上为页岩吸附气和煤层吸附气的资源评价提供可 靠的饱和累积吸附量数据。为此,基于气体状态方程,利用气体的物质守恒原理,经严格的推导,得到计算等温吸 附量的3种方法。同时,提出了判断是否达到饱和吸附状态的判断因子。页岩和煤层吸附实验资料的应用结果表 明,新建的计算方法和判断因子是正确、有效的。

关键词:页岩气煤层气等温吸附量 计算方法 判断因子 饱和吸附量中图分类号:TE31文献标识码:A

Derivation and application of isothermal adsorption rate calculation method

CHEN Yuanqian¹, TANG Chenyang¹, CHEN Qi²

(1.Petrochina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing City, 100083, China;
 2.Renmu Health Management Advising (Shanghai) Ltd., Shanghai City, 200090, China)

Abstract: Isothermal adsorption equation and isothermal cumulative adsorption equation are two important theoretical equation that describe the adsorption rule of shale gas or coal bed methane. The former describes isothermal adsorption rate at different transient pressures, and the latter describes the cumulative isothermal adsorption rate curves at different pressures. It should be pointed out that the different data points on the isothermal adsorption curve are not directly obtained through experimental tests, but are obtained by theoretical calculation formulas. Although some methods for calculating the isotherm adsorption rate have been published at home and abroad, especially in China, incorrectness and uncertainty during the theoretical derivation process lead to errors in calculation formulas and calculation results, and the concept of excess adsorption was not correct, which make it impossible to provide reliable saturated cumulative adsorption data for the evaluation of adsorption gas resources of shale and coal bed. According to the gas state equation, using the principle of material conservation of gas, three methods for calculating isothermal adsorption rate is reached was proposed. The application of shale and coal bed adsorption experimental data shows that the new calculation method and judgment factor are correct and effective.

Key words: shale gas; coal bed methane; isothermal adsorption rate; calculation method; judgment factor; saturated adsorption rate

无论是页岩吸附气或是煤层吸附气,等温吸附 量曲线和等温累积吸附量曲线的确定,都是一项非 常重要的技术工作。但应当指出,构成等温吸附量 曲线的数据点,并不是通过吸附实验仪器直接测定

收稿日期:2018-08-06。

作者简介:陈元千(1933—),男,河南兰考人,教授级高级工程师,1952年考入清华大学石油工程系,1956年毕业于北京石油学院钻采系, 长期从事油气藏工程、油气田开发和油气储量评价工作。联系电话:15910321810,E-mail:tcy-1994@163.com。

得到的,而是利用吸附实验取得的有关资料,由理 论计算方法求得的。等温吸附实验仪器,按其实验 的特点可以分为测压法(又称体积法)和称重法(又 称为重量法)2类。这2种测试法的仪器,主要由美 国、英国、德国、荷兰和澳大利亚等国制造商生产。 仪器的价格昂贵,少则几十万,多则上百万美元。 由于中国煤层气和页岩气在勘探与开发的快速发 展,中国三大国有石油公司和高等院校的国家重点 实验室和研究中心等相关专家对等温吸附实验高 度关注,以高昂的价格购进了数十台仪器。然而, 为了保守商业机密,外商并不告知等温吸附量的计 算方法。从事等温吸附实验的中国专家,出于事业 心和责任心,积极努力地开展了对等温吸附量计算 方法的研究。从文献[1-11]报道的内容看出,无论 是测压法或是称重法,所提供的等温吸附量计算方 法均是未经过严格的理论推导,而直接写出来的。 因此,这些计算方法都存在着相当大的不确定性、 不可靠性和不正确性。《煤的高压等温吸附试验方 法》[12]也没有涉及到吸附气量的具体计算方法。为 此,笔者利用物质守恒原理,基于气体状态方程 (EOS),经过理论推导得到用于测压法吸附仪的等 温吸附量的计算方法,并提出了判断达到饱和吸附 状态的方法。

1 等温吸附实验装置和实验步骤

等温吸附实验装置主要由标定注入甲烷气体 体积量的基准室、放置测试样品的样品室和恒温槽 组成(图1)。在基准室和样品室上装有精密的压力 计,并在样品室和恒温槽上装有精密的温度计。整 个实验过程保持恒温,基准室与样品室之间由很细 的金属管相连,并装有可供开关的阀门。



等温吸附实验步骤主要包括:①先用氦气标定 装有实验样品的样品室的空隙体积,接着利用真空 泵将基准室和样品室内的氦气和空气抽空后,关闭 两室之间的连接阀门。②打开甲烷气瓶与基准室 之间的阀门,往基准室注入甲烷,当压力稳定达到 预先设计的某一压力 $p_{\rm R}$ 后,将基准室与样品室之间 的阀门打开,使基准室内的甲烷流入装有样品的样 品室,形成样品对甲烷的吸附。当基准室与样品室 的压力达到平衡稳定压力 $p_{\rm s}$ 时,即完成了在 $p_{\rm R}$ 下 的吸附实验。因此,以第1个吸附实验过程为例,将 实验测试过程分为4个阶段:①压力快速上升阶段, 向基准室注入甲烷,基准室压力快速上升。② $p_{\rm R}$ 稳 压阶段,基准室内压力达到某一稳定压力 $p_{\rm R}$ 。③压 力下降阶段,基准室与样品室之间的阀门打开,因 样品吸附引起压力下降。④压力平衡为 $p_{\rm s}$ 阶段,因 样品吸附,基准室与样品室的压力达到平衡,为 $p_{\rm s}$ (图2)。



2 等温吸附量计算方法的推导

由 SI 制实用单位表示的气体状态方程为
$$pV=ZnRT$$
 (1

当基准室的压力稳定为 p_R时,根据气体状态方程,基准室内甲烷的摩尔量(或称为甲烷的物质的量)计算式为

$$n_{\rm R} = \frac{p_{\rm R} V_{\rm R}}{Z_{\rm R} R T} \tag{2}$$

当基准室与样品室之间的压力稳定为 p_s时,两 室自由空间内甲烷的摩尔量为

$$n_{\rm s} = \frac{p_{\rm s} (V_{\rm R} + V_{\rm sv})}{Z_{\rm s} RT} \tag{3}$$

由于样品室内样品的吸附作用,引起由基准室 原先标定的甲烷摩尔量减少,由式(2)减式(3)得到 甲烷减少的摩尔量,其表达式为

$$\Delta n = n_{\rm R} - n_{\rm S} = \frac{p_{\rm R} V_{\rm R}}{Z_{\rm R} R T} - \frac{p_{\rm S} (V_{\rm R} + V_{\rm SV})}{Z_{\rm S} R T}$$
(4)

根据物质守恒原理,实验样品(吸附相)吸附甲 烷的摩尔量,应当等于被吸附相(甲烷)减少的摩尔 量,由此可写出的平衡关系式为

$$m_{\rm c}q_{\rm m} = \Delta n \tag{5}$$

根据阿伏伽德罗定律,1克质量摩尔或简称为 1 mol的任何气体,在273.15 K和1 atm(物理大气 压)下,占有的气体体积均为22.414×10⁻³ m³,那么,1 兆克或简称为1 Mmol的任何气体,在293 K和1 atm (物理大气压)下,占有的气体体积均为24 056 m³, 因此, Δn Mmol占有的气体体积为24 056 Δn m³,故 由式(5)可得单位质量样品的甲烷吸附量为

$$q = \frac{24\,056\Delta n}{m_c} \tag{6}$$

将式(4)代入式(6),可得由SI制实用单位表示 的吸附量计算式为

$$q = 2 900 \left\{ \alpha \left[\frac{p_{R(i)}}{Z_{R(i)}} - \frac{p_{S(i-1)}}{Z_{S(i-1)}} \right] - \beta \left[\frac{p_{S(i)}}{Z_{S(i)}} - \frac{p_{S(i-1)}}{Z_{S(i-1)}} \right] \right\}$$
$$i = 1, 2, 3, \cdots$$
(7)

其中

$$\alpha = \frac{V_{\rm R}}{m_{\rm c}T} \tag{8}$$

$$\beta = \frac{V_{\rm R} + V_{\rm SV}}{m_{\rm c}T} \tag{9}$$

对于第1个测试点, i=1, $q=q_1$, $p_{R(i)}=p_{R(1)}$, $p_{S(i)}=p_{S(1)}$, $Z_{R(i)}=Z_{R(1)}$, $Z_{S(i)}=Z_{S(1)}$, $p_{S(i-1)}=p_{S(0)}=0$ 。

已知气体膨胀系数计算式为

$$E_{g} = \frac{pZ_{sc}T_{sc}}{p_{sc}ZT} \tag{10}$$

因此,当利用气体膨胀系数表示时,由式(7)可 得吸附量计算式为

$$q = \lambda \left[E_{g^{R(i)}} - E_{g^{S(i-1)}} \right] - \omega \left[E_{g^{S(i)}} - E_{g^{S(i-1)}} \right]$$

$$i = 1, 2, 3, \cdots$$
(11)

其中

$$\lambda = \frac{V_{\rm R}}{m_{\rm c}} \tag{12}$$

$$\omega = \frac{V_{\rm R} + V_{\rm SV}}{m_{\rm e}} \tag{13}$$

由于气体的膨胀系数与气体的体积系数成倒 数关系,因此,由式(11)可得吸附量的计算式为

$$q = \lambda \left[\frac{1}{B_{g^{R(i)}}} - \frac{1}{B_{g^{S(i-1)}}} \right] - \omega \left[\frac{1}{B_{g^{S(i)}}} - \frac{1}{B_{g^{S(i-1)}}} \right]$$
(14)

由文献[13]可以写出计算等温累积吸附量的 关系式为

$$v = a \left(1 - e^{-bp} \right) \tag{15}$$

为了确定式(15)中的 a 和 b 值,将式(15)改为 可用于线性迭代试差法求解 a 和 b 值的直线关系 式,其表达式为

$$\ln \frac{a}{a-v} = bp \tag{16}$$

3 达到饱和吸附状态的判断方法

在吸附实验过程中,连续开关基准室与样品室 之间的阀门注入甲烷,总会在某一个注入压力下, 样品的吸附达到饱和吸附状态,下面将提出判断达 到饱和吸附状态的方法。

将式(7)简写为

$$q = 2 900 [A(p) - B(p)]$$
(17)

$$A(p) = \alpha \left[\frac{p_{R(i)}}{Z_{R(i)}} - \frac{p_{S(i-1)}}{Z_{S(i-1)}} \right]$$
(18)

$$B(p) = \beta \left[\frac{p_{S(i)}}{Z_{S(i)}} - \frac{p_{S(i-1)}}{Z_{S(i-1)}} \right]$$
(19)

由式(17)可以看出:当A(p) > B(p)时,q > 0; 当A(p) = B(p)时,q = 0;当A(p) < B(p)时,q < 0。 因此,当利用式(7)计算的吸附量为0时,即达到了 饱和吸附状态;当计算的吸附量为负值时,则超过 了饱和吸附状态。为此,笔者提出判断达到饱和吸 附状态的指标——判断因子。

由于达到饱和吸附状态时的吸附量为0,因此, 由式(17)可得

$$A(p) = B(p) \tag{20}$$

将式(18)和式(19)代入式(20)得

$$\alpha \left[\frac{p_{R(i)}}{Z_{R(i)}} - \frac{p_{S(i-1)}}{Z_{S(i-1)}} \right] = \beta \left[\frac{p_{S(i)}}{Z_{S(i)}} - \frac{p_{S(i-1)}}{Z_{S(i-1)}} \right]$$
(21)

判断是否达到了饱和吸附状态,可用理论判断 因子进行评价,其表达式为

$$\eta^{0} = \frac{\alpha}{\beta} \tag{22}$$

将式(8)和式(9)代入式(22),得到饱和吸附状态时的理论判断因子为

$$\eta^{0} = \frac{V_{\rm R}}{V_{\rm R} + V_{\rm SV}} \tag{23}$$

由于 V_R和 V_{sv}都是常数,因此,通过式(23)的计算,可以事先知道达到饱和吸附状态时的理论判断因子。将式(21)代入式(22),得到不同基准室测试压力下的动态判断因子为

$$\eta = \frac{\frac{p_{S(i)}}{Z_{S(i)}} - \frac{p_{S(i-1)}}{Z_{S(i-1)}}}{\frac{p_{R(i)}}{Z_{R(i)}} - \frac{p_{S(i-1)}}{Z_{S(i-1)}}}$$
(24)

当由式(24)计算的动态判断因子与由式(22)

其中

计算的理论判断因子数值相等或接近时,由式(7) 计算的吸附量为0。而与此相应的累积吸附量,则 为饱和累积吸附量。如果由式(24)计算的动态判 断因子大于由式(22)计算的理论判断因子,则由式 (7)计算的吸附量为负值。

当利用式(11)和式(14)计算吸附量时,两式的 理论判断因子相同,可表示为

$$\eta^{0} = \frac{\lambda}{\omega} \tag{25}$$

4 气体偏差系数的计算方法

气体偏差系数是计算气体吸附量时的重要参数。不同压力下的气体偏差系数,可以利用文献 [14]提供的相关经验公式计算,其表达式为

$$Z = a + \frac{1 - a}{e^{b}} + cp_{r}^{d}$$
(26)

其中

$$a = 1.39(T_r - 0.92)^{0.5} - 0.36T_r - 0.101 \qquad (27)$$
$$b = p_r(0.62 - 0.23T_r) +$$

$$\left(\frac{0.066}{T_r - 0.86} - 0.037\right) p_r^2 + \frac{0.32 p_r^6}{e^{20.727(T_r - 1)}}$$
(28)

$$c = 0.132 - 0.32 \lg T_r \tag{29}$$

$$d = e^{0.7153 - 1.1285T_r + 0.4201T_r^2}$$
(30)

应当指出,建立式(26)的条件为: 0<*p*_r<30 和 1.05≤*T*_r≤3.0。其中对比压力和对比温度分别表 示为

$$p_r = \frac{p}{p_c} \tag{31}$$

$$T_{\rm r} = \frac{T}{T_{\rm o}} = \, \text{\refs}\,\,$$
(32)

甲烷的临界压力为 4.604 MPa,临界温度为 109.67 K。

5 应用举例

5.1 页岩气实例

中国四川盆地长宁地区某页岩样品吸附实验 的有关基础资料为: $V_{\rm R}$ =103.56 cm³, $V_{\rm sv}$ =62.49 cm³, $m_{\rm s}$ =105.71 g, T =368.75 K。

由式(8)和式(9)计算的 α 和 β 值,以及由式 (23)计算的 η⁰ 值分别为

$$\alpha = \frac{103.56}{105.71 \times 368.75} = 2.657 \times 10^{-3}$$
(33)

$$\beta = \frac{103.56 + 62.49}{105.71 \times 368.75} = 4.260 \times 10^{-3}$$
(34)

$$\eta^{0} = \frac{2.657 \times 10^{-3}}{4.260 \times 10^{-3}} = 0.624$$
(35)

在实验测试的不同压力下,利用式(26)计算的 Z值和p/Z值列入表1。

表1 页岩样品不同测试压力下计算的Z和p/Z值

Table1Calculated Z and p/Z values of shale samples
at different testing pressures

| 编号 | <i>p</i> _R /MPa | <i>p</i> _s /MPa | $Z_{ m R}$ | $Z_{\rm s}$ | $(p_{\rm R}/Z_{\rm R})/{\rm MPa}$ | $(p_s/Z_s)/MPa$ |
|----|----------------------------|----------------------------|------------|-------------|-----------------------------------|-----------------|
| 1 | 1.330 | 0.677 | 0.990 | 0.994 | 1.344 | 0.680 |
| 2 | 3.956 | 2.739 | 0.972 | 0.980 | 4.069 | 2.794 |
| 3 | 6.621 | 5.160 | 0.957 | 0.965 | 6.921 | 5.347 |
| 4 | 9.270 | 7.730 | 0.943 | 0.951 | 9.828 | 8.131 |
| 5 | 16.275 | 13.030 | 0.924 | 0.929 | 17.615 | 14.019 |
| 6 | 21.123 | 17.982 | 0.928 | 0.923 | 22.774 | 19.471 |
| 7 | 33.272 | 26.883 | 0.996 | 0.950 | 33.412 | 28.287 |
| 8 | 49.508 | 39.426 | 1.169 | 1.054 | 42.356 | 37.393 |

由式(7)和式(24)计算不同测试压力下的吸附 量和动态判断因子。由表2可见, *p*_R 值高于21 MPa 的最后2组测试数据,由式(24)计算的动态判断因 子均大于由式(23)计算的理论判断因子(0.624),因 此,计算的吸附量为负值,说明此时已达到饱和吸 附状态,故实验样品的饱和累积吸附量为2.788 m³/ t。利用表2所列的测试压力与吸附量和累积吸附 量,绘制吸附量曲线(图3)和累积吸附量曲线(图 4)。由式(16)求得的累积吸附方程中的*a*和*b*值分

表 2 页岩样品不同测试压力下 q, v 和 η 的计算值 Table 2 Calculated q, v and η values of shale samples at different testing pressures

| ifferent testing pressures | |
|----------------------------|--|
|----------------------------|--|

| 编号 | $p_{\rm R}$ /MPa | $q/(\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{t}^{-1})$ | $v/(m^3 \cdot t^{-1})$ | η |
|----|------------------|--|------------------------|-------|
| 1 | 1.330 | 1.952 | 1.952 | 0.506 |
| 2 | 3.956 | 0.365 | 2.317 | 0.624 |
| 3 | 6.621 | 0.270 | 2.588 | 0.619 |
| 4 | 9.270 | 0.110 | 2.697 | 0.621 |
| 5 | 16.275 | 0.057 | 2.755 | 0.621 |
| 6 | 21.123 | 0.033 | 2.788 | 0.623 |
| 7 | 33.272 | -0.099 | | 0.632 |
| 8 | 49.508 | -0.093 | | 0.647 |





Fig.4 Cumulative adsorption rate curve of shale samples

别为2.790和0.334,相关系数为0.9536。将a和b值 代入式(15),得到的累积吸附量理论曲线绘于图 4。分析图4可知,通过将计算的吸附量进行累加得 到的累积吸附量与理论累积吸附量相符。

5.2 煤层气实例

中国鄂尔多斯盆地韩城地区某煤层样品吸附 实验的有关基础数据为: $V_{\rm R}$ =85.918 cm³, $V_{\rm sv}$ = 80.992 cm³, $m_{\rm c}$ =26.1 g, T =363.6 K。

由式(8)和式(9)计算的 α 和 β 值,以及由式 (23)计算的 η⁰ 值分别为

$$\alpha = \frac{85.918}{26.1 \times 363.6} = 9.054 \times 10^{-3}$$
(36)

$$\beta = \frac{85.918 + 80.992}{26.1 \times 363.6} = 0.0176 \tag{37}$$

$$\eta^{0} = \frac{9.054 \times 10^{-3}}{0.0176} = 0.514$$
(38)

根据实验基准室测试的不同压力,利用式(26) 计算的Z和p/Z值列入表3。

表3 煤层样品不同测试压力下计算的Z和p/Z值 Table3 Calculated Z and p/Z values of coal bed samples at different testing pressures

| | | | | ••• | | |
|----|----------------------------|----------------------------|------------|------------|-----------------------------------|-----------------|
| 编号 | <i>p</i> _R /MPa | <i>p</i> _s /MPa | $Z_{ m R}$ | $Z_{ m s}$ | $(p_{\rm R}/Z_{\rm R})/{\rm MPa}$ | $(p_s/Z_s)/MPa$ |
| 1 | 3.388 | 1.570 | 0.974 | 0.987 | 3.578 | 1.590 |
| 2 | 7.679 | 4.660 | 0.947 | 0.966 | 8.118 | 4.823 |
| 3 | 10.007 | 7.406 | 0.935 | 0.949 | 10.703 | 7.803 |
| 4 | 14.422 | 11.005 | 0.920 | 0.930 | 15.676 | 11.833 |
| 5 | 17.578 | 14.348 | 0.916 | 0.920 | 19.190 | 15.596 |
| 6 | 21.165 | 17.802 | 0.920 | 0.916 | 23.000 | 19.434 |
| 7 | 24.705 | 21.269 | 0.932 | 0.920 | 26.507 | 23.117 |
| 8 | 28.433 | 24.803 | 0.953 | 0.933 | 29.835 | 26.584 |

由式(7)和式(24)计算的不同测试压力下的吸 附量和动态判别因子列入表4。

由表4可以看出,pr值高于21 MPa的最后2组 测试数据,由式(24)计算的动态判断因子都大于由 式(23)计算的理论判断因子(0.514),因此,计算的 吸附量为负值,说明此时已达到饱和吸附状态,故

| 表4 | 煤层样品不同测试压力下 q , v 和 η 计算值 |
|--------|---|
| Table4 | Calculated q, v and η values of coal bed samples |
| | . 1.00 |

| at different testing pressures | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|--|------------------------|-------|--|
| 编号 | p _ℝ /MPa | $q/(\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{t}^{-1})$ | $v/(m^3 \cdot t^{-1})$ | η | |
| 1 | 3.388 | 11.761 | 11.761 | 0.438 | |
| 2 | 7.679 | 6.382 | 18.143 | 0.495 | |
| 3 | 10.007 | 2.273 | 20.416 | 0.506 | |
| 4 | 14.422 | 1.000 | 21.416 | 0.512 | |
| 5 | 17.578 | 1.084 | 22.500 | 0.512 | |
| 6 | 21.165 | 1.509 | 24.009 | 0.518 | |
| 7 | 24.705 | -0.772 | | 0.520 | |
| 8 | 28.433 | -0.583 | | 0.516 | |

实验样品的饱和累积吸附量为24.009 m³/t。利用表 4所列的不同测试压力与吸附量和累积吸附量,绘 制吸附量曲线(图5)和累积吸附量曲线(图6)。由 式(16)求得的等温累积吸附方程中的*a*和*b*值分别 为24.930和0.148,相关系数为0.9716。将*a*和*b*值 代入式(15),得到的累积吸附量理论曲线绘于图 6。分析图6可知,通过将计算的吸附量累加得到的 累积吸附量与理论累积吸附量相符。





 $p_{\rm R}/{\rm MPa}$

6 结论

基于物质守恒原理,利用气体状态方程,经过 比较严格的推导,得到计算等温吸附量的3种方 法。通过页岩气和煤层气等温吸附实验数据的应 用结果表明,新建的计算方法是正确、有效的,所得 到的吸附量曲线和等温累积吸附量曲线,与文献 [11]的理论曲线完全符合。应当指出,利用不同岩 样的吸附实验资料计算的吸附量是不相同的。这 主要是由于不同岩样自然物理性质的差异所致。 低吸附量所代表的储层,即使利用大型多段水力压 裂,也难以形成高产。高产的页岩气井,往往同天 然的裂缝系统及其连通的自由气储量有关。

将笔者提出的理论判断因子与动态判断因子 进行对比,可以事先比较准确地判断何时达到饱和 吸附状态。当 $\eta < \eta^\circ$ 时,吸附没有达到饱和吸附状 态;当 $\eta = \eta^\circ$ 时,吸附实验的吸附量为0,达到饱和吸 附状态;当 $\eta > \eta^\circ$ 时,吸附实验的吸附量为负值。应 当指出,在由吸附量的累加求累积吸附量时,负值 的吸附量不能参与加减。

由文献[1]提出的吸附量计算方法,不但缺少 公式的推导,而且公式的本身也是不正确的。在研 讨文献[1]提出的计算方法时,可参考本文式(7)的 建立过程及其应用结果。由文献[2]提出的超吸附 量(中国专业人士称其为过剩吸附量)是一个不存 在的伪命题。文献[3-9]在文献[2]的基础上,以人 为定义的方式提出的过剩吸附量与绝对吸附量的 关系式,存在无解的不确定性和不可靠性。

在文献调研过程中发现,《煤的高压等温吸附 试验方法》只给出了原则性的实验和计算程序,没 有涉及到吸附气量的具体计算方法。本文提出的 计算方法,也许可以作为今后国标修订时的参考。

致谢:对本文的研究提供实验技术咨询和实例 测试资料的中国石油勘探开发研究院马行陟博士、 端祥刚博士和沈瑞博士表示诚挚的感谢!

符号解释:

 (或 10^6 cm³); Z_s — p_s 下的气体偏差系数,无因次; Δn ——因吸附作用基准室内甲烷减少的摩尔量, Mmol; m_e ——在样品室内装入的样品质量, $t(或 10^{\circ} g, Mg); q_m$ — 单位质量样品在不同测试压力下吸附甲烷的摩尔量, Mmol/t (或 Mmol/Mg); q ——单位质量样品不同测试压力下吸附甲 烷在地面标准条件下的气体体积,m³/t(或 cm³/g); p_{B(i)} ----基准室第 i 个测试点的压力, MPa; i ——不同测试压力点的 编号; $Z_{R(i)} \longrightarrow p_{R(i)}$ 下的气体偏差系数,无因次; $p_{S(i)} \longrightarrow$ 样 品室第i个测试点的压力, MPa; $Z_{s(i)} \longrightarrow p_{s(i)}$ 下的气体偏差 系数,无因次; E_g ——气体膨胀系数,无因次; Z_{se} ——理想 气体偏差因子,无因次;T。——地面标准温度,K,其值为 293; p_{sc} ——地面标准压力, MPa, 其值为 0.101; E_{gR(i)} — $p_{\text{R}(i)}$ 下的气体膨胀系数,无因次; $E_{\text{s}^{50}}$ —— $p_{\text{s}(i)}$ 下的气体膨胀 系数,无因次; $B_{gRii} \longrightarrow p_{Rii}$ 下的气体体积系数,无因次; B_{#50} — p₅₀ 下的气体体积系数,无因次; v — 等温累积吸 附量,m³/t; a, b——实验常数; η° ——理论判断因子,无因 次;η---动态判断因子,无因次;p₁----甲烷的对比压力, 无因次; T. ——甲烷的对比温度, 无因次; p. ——甲烷的临 界压力, MPa; T。——甲烷的临界温度, K。

参考文献:

- MAVOR M J, OWEN L B, PRAT T J.Measurement and evaluation of coal sorption isotherm data[R].SPE 20728, 1990.
- [2] DONOHUE M D, ARANOVICH G L.Classification of gibbs adsorption isotherms[J].Advances in Colloid and Interface Science, 1998,98(76/77):137-152.
- [3] 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 Lingjie, FAN Ming, CHEN Hongyu, 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.
- [4] 周尚文,王红岩,薛华庆,等.页岩过剩吸附量与绝对吸附量的 差异及储量计算新方法[J].天然气工业,2016,36(11):12-20. ZHOU Shangwen, WANG Hongyan, XUE Huaqing, et al.Difference between excess and absolute adsorption capacity of shale and a new reserve calculation method [J].Natural Gas Industry, 2016,36(11):12-20.
- [5] 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[J].煤炭学报,2016,41(11):2806-2812.
 ZHOU Shangwen, XUE Huaqing, GUO Wei, et al.Supercritical isothermal adsorption characteristics of shale gas based on gravimetric method[J].Journal of China Coal Society, 2016,41(11): 2806-2812.
- [6] 周尚文,王红岩,薛华庆,等.页岩气超临界吸附机理及模型
 [J].科学通报,2017,62(35):4189-4200.
 ZHOU Shangwen, WANG Hongyan, XUE Huaqing, et al.Supercritical methane adsorption on shale gas: Mechanism and model
 [J].Chinese Science Bulletin,2017,62(35):4189-4200.
- [7] 周尚文,李奇,薛华庆,等.页岩容量法和重量法等温吸附实验

对比研究[J].化工进展,2017,36(5):1690-1697.

ZHOU Shangwen, LI Qi, XUE Huaqing, et al.Comparative study on the volumetric and gravimetric method for isothermal adsorption experiment of shale [J].Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(5):1 690–1 697.

- [8] 朱汉卿,贾爱林,位云生,等.蜀南地区富有机质页岩孔隙结构 及超临界甲烷吸附能力[J].石油学报,2018,39(4):391-401. ZHU Hanqing, JIA Ailin, WEI Yunsheng, et al.Pore structure and supercritical methane sorption capacity of organic-rich shales in southern Sichuan Basin [J].Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(4): 391-401.
- [9] 端祥刚,胡志明,高树生,等,页岩高压等温吸附曲线及气井生 产动态特征实验[J].石油勘探与开发,2018,45(1):119-127. DUAN Xianggang, HU Zhiming, GAO Shusheng, et al.Shale high pressure isothermal adsorption curve and the production dynamic experiments of gas well[J].Petroleum Exploration and Development,2018,45(1):119-127.
- [10] 李希建,李维维,黄海帆,等.深部页岩高温高压吸附特性分析
 [J].特种油气藏,2017,24(3):129-134.
 LI Xijian, LI Weiwei, HUANG Haifan, et al. Analysis on adsorption characteristics of deep shale under high temperature and high pressure [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2017, 24(3):

129-134.

- [11] 孙彩蓉,唐书恒,张松航,等页岩等温吸附特征及吸附异常原因[J].大庆石油地质与开发,2017,36(5):155-163.
 SUN Cairong, TANG Shuheng, ZHANG Songhang, et al.Characteristics of the shale isothermal adsorption and causes of the abnormal adsorption[J].Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing,2017,36(5):155-163.
- [12] 张庆玲,张遂安.煤的高压等温吸附试验方法:GB/T 19560—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
 ZHANG Qingling, ZHANG Suian.Experimental method of high-pressure isothermal adsorption to coal; GB/T 19560-2008[S].
 Beijing:Standards Press of China,2008.
- [13] 陈元千,傅礼兵,郝明强.气体吸附方程和解吸方程的推导及应用[J].中国海上油气,2018,30(2):85-89.
 CHEN Yuanqian, FU Libing, HAO Mingqiang.Derivation and application of gas adsorption equation and desorption equation [J].
 China Offshore Oil and Gas,2018,30(2):85-89.
- [14] 陈元千,李璗.现代油藏工程[M].北京:石油工业出版社,2001: 4-7.

CHEN Yuanqian, LI Dang.Modern petroleum reservoir engineering[M].Beijing:Petroleum Industry Press, 2001:4-7.

编辑 常迎梅

