

引用格式:薛培,祁攀文,杨添麒,等.基于绝对吸附量的页岩吸附 CH_4 和 CO_2 的热力学特征[J].山东科技大学学报(自然科学版),2019,38(5):21-30.

XUE Pei, QI Panwen, YANG Tianqi, et al. Adsorption thermodynamic property for CH_4 and CO_2 of shales based on absolute adsorption capacity[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 38(5): 21-30.

基于绝对吸附量的页岩吸附 CH_4 和 CO_2 的热力学特征

薛培^{1,2}, 祁攀文^{1,2}, 杨添麒¹, 孙德瑞^{1,2}, 张丽霞^{1,2}, 高栋臣^{1,2}

(1. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西 西安 710075;

2. 陕西省页岩气勘探开发工程技术研究中心 陕西 西安 710075)

摘要:为从热力学角度揭示陆相页岩对 CH_4 和 CO_2 的吸附机理,选取鄂尔多斯盆地延长组页岩进行不同温度下的 CH_4 和 CO_2 等温吸附实验,分析了过剩吸附量与绝对吸附量的差异,进而利用 Clausius-Clapeyron 方程研究了基于不同类型吸附量的吸附热力学特征。研究结果表明:绝对吸附量大于过剩吸附量,二者差值随温度升高而减小,随压力升高而增大,且吸附气为 CO_2 时,二者差值较 CH_4 大;采用过剩吸附量获得的等量吸附热明显偏高,并存在低吸附量阶段的负值现象,应当采用绝对吸附量计算等量吸附热;等量吸附热与吸附量间满足线性正相关,且吸附 CH_4 的等量吸附热大于 CO_2 ,吸附 CH_4 和 CO_2 的绝对初始等量吸附热分别为 52.04 和 27.71 kJ/mol,说明延长组页岩对 CH_4 的吸附作用力较强。

关键词:延长组页岩;等温吸附;过剩吸附量;绝对吸附量;等量吸附热

中图分类号:P618.11

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2019)05-0021-10

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2019.05.003

Adsorption thermodynamic property for CH_4 and CO_2 of shales based on absolute adsorption capacity

XUE Pei^{1,2}, QI Panwen^{1,2}, YANG Tianqi¹, SUN Derui^{1,2}, ZHANG Lixia^{1,2}, GAO Dongchen^{1,2}

(1. Research Institute, Shaanxi Yanchang Petroleum(Group)Co. Ltd, Xi'an, Shaanxi 710075, China;

2. Shaanxi Engineering Technology Center of Shale Gas Exploration and Development, Xi'an, Shaanxi 710075, China)

Abstract: In order to reveal the adsorption mechanism for CH_4 and CO_2 of continental shale from the perspective of thermodynamics, isothermal adsorption experiments under different temperatures were carried out with shales of Yanchang Formation in Ordos Basin. The difference between excess adsorption capacity and absolute adsorption capacity is analyzed. Furthermore, the adsorption thermodynamic characteristics based on the different types of adsorption capacity was investigated by using Clausius-Clapeyron equation. The results show that the absolute adsorption capacity is larger than the excess adsorption capacity. The difference level between them decreases with increase of temperature while increases with increase of pressure. When the adsorbed gas is CO_2 , the difference value is greater as compared to that of CH_4 . The isosteric heat of adsorption obtained by excess adsorption capacity is obviously higher, and there is a negative phenomenon in the low adsorption, capacity stage. The absolute adsorption capacity is necessary to calculate the isosteric heat of adsorption, resulting in linear positive correlation with adsorption capacity. For the same adsorption capacity, the isosteric heat of CH_4 adsorption is greater than the isosteric heat of CO_2 adsorption. The absolute initial isosteric heat of CH_4 and CO_2 is 52.04 and 27.71 kJ/mol respectively, suggesting that the shale of Yanchang Formation has strong adsorption for CH_4 .

收稿时间:2018-11-05

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX05039-001);延长石油科技计划项目(ycsy2017ky-A-20-3)

作者简介:薛培(1987—),男,陕西延安人,高级工程师,博士,主要从事非常规油气的开发研究. E-mail: gwl330@163.com

Key words: shales of Yanchang formation; isothermal adsorption; excess adsorption capacity; absolute adsorption capacity; isosteric heat of adsorption

页岩气是实现经济规模勘探开发、资源丰富的非常规天然气,主要以游离态和吸附态赋存于页岩孔裂隙和黏土矿物颗粒及有机质孔隙的表面,其中吸附气占总气量的 20%~85%^[1],在页岩气储量中占有重要地位。页岩气的吸附过程往往伴随着热力学能的变化,并以吸附热的形式体现出来。吸附热反映了吸附剂对吸附质吸附作用力的强弱,可用来判断吸附作用的类型,分析吸附剂表面的不均匀性。因此,研究页岩吸附过程的热力学特性,能够进一步明确页岩气的吸附机理。

目前针对海相页岩和煤岩的热力学研究成果较多,少有针对陆相页岩的热力学研究。川南龙马溪组页岩^[2]吸附过程的等量吸附热大于解吸过程,等量吸附热与吸附量满足线性正相关关系;四川盆地牛蹄塘组页岩^[3]、柴达木盆地石炭系页岩^[4]等量吸附热随吸附量增加而降低;煤岩的吸附热力学分析表明,随着煤级的提高等量吸附热增加,煤岩等量吸附热与吸附量满足线性关系^[5];Nodzinski 等^[6]根据煤岩吸附 CH₄、CO₂ 的等温吸附实验,发现煤岩对 CO₂ 吸附热大于对 CH₄ 的吸附热;Kim 等^[7]研究了亚临界状态至超临界条件下煤岩对 CH₄ 和 CO₂ 的吸附特征,从热力学角度揭示了煤体表面竞争吸附的本质。可见不同吸附剂-吸附质体系的热力学特征存在明显差异。现有研究成果均采用等温吸附实验直接测得的吸附量即过剩吸附量作为热力学分析的基础数据,而过剩吸附量不能表征吸附剂的实际吸附量(绝对吸附量),基于过剩吸附量计算获得的等量吸附热不能真实反映吸附过程的热力学特征。本研究选取鄂尔多斯盆地甘泉地区延长组页岩,开展 30、45 及 60 °C 页岩吸附 CH₄ 和 CO₂ 的等温吸附实验,对页岩吸附不同气体的过剩吸附量与绝对吸附量间的差异进行研究,对比分析基于过剩吸附量和绝对吸附量的延长组页岩吸附 CH₄ 和 CO₂ 的等量吸附热特征。研究成果对完善吸附热力学的分析方法,进一步明确陆相页岩 CH₄ 和 CO₂ 的竞争吸附机理具有重要意义。

1 地质概况

鄂尔多斯盆地地处华北克拉通西部,为大型多旋回叠合盆地。盆地区域构造简单,断裂不发育,总体为西倾的斜坡构造,经历了由古生代海相沉积到中生代内陆湖盆沉积的发展过程。

晚三叠世是盆地湖泊发育的鼎盛时期,暖湿气候及湖泊沉积环境为页岩气的形成提供了良好的基础条件。晚三叠世长 7 时期,沉积中心位于盆地中南部地区,主要发育半深湖—深湖沉积微相,沉积形成 7 段暗色页岩(张家滩页岩),厚度约 400~500 m,其中单层厚度达 30 m,甘泉地区长 7 段页岩厚度 45~60 m。

2 实验

2.1 实验样品

实验样品来自鄂尔多斯盆地甘泉地区下寺湾镇 CY1 井的页岩,取样深度为 1 024 m,取样层位为上三叠统延长组,具体取样位置见图 1 所示。所用样品为灰黑色页岩,比表面积为 3.54 m²/g,TOC 为 4.31%,有机质类型以 II₁ 型为主,R_{an} 为 0.91%,石英含量 14.4%,长石含量 10.5%,黏土矿物含量

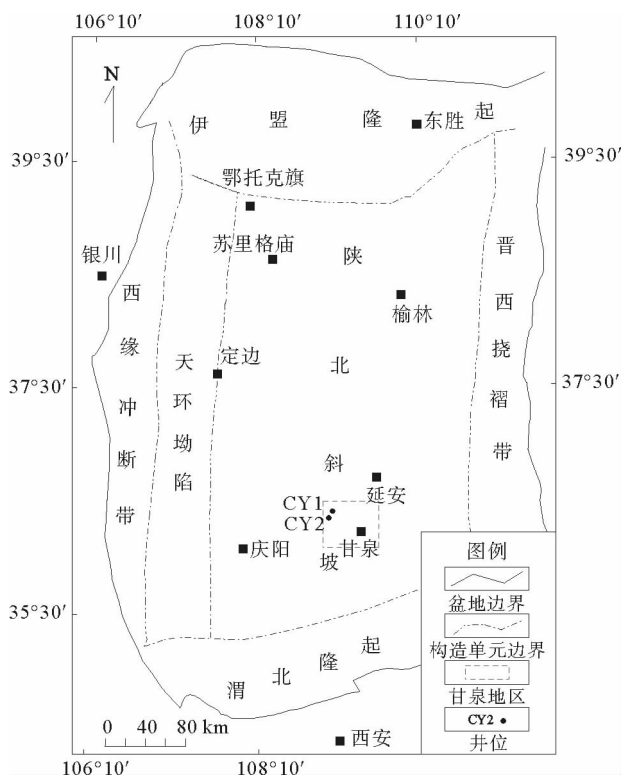


图 1 采样位置示意图

Fig. 1 Location map of sampling sites

53.7%,含少量黄铁矿和碳酸盐等。

由于延长组页岩有机质演化程度较低,热演化过程中形成的大量液态烃占据了页岩中的微孔隙,且甲烷易溶于液态烃,因此为消除液态烃对样品吸附性能的影响,需对页岩样进行有机质溶剂抽提。实验样品来自同一块岩心样,经室内抽提、真空干燥、破碎、筛选,制成粒度约 0.2 mm 的碎样,并根据实验需求分为 3 份,密封备用。

2.2 实验方法

本次实验所用仪器为 FY-KT 1000 型等温吸附仪,实验方法参照 GB/T 19560—2008《煤的高压等温吸附试验方法》的相关规定。根据取样地层温度、压力条件,设定实验温度分别为 30、45、60 °C 三个温度点,实验初始压力为 0.5 MPa,压力上限为 16 MPa,不同温度下的压力段内共测定 10~11 个压力点,测试由初始压力逐渐增加到压力上限,每个平衡压力点下的平衡时间不小于 12 h。实验气体分别为纯度 99.99% 的 CH₄ 和 CO₂。

3 实验结果与分析

本次实验样品来自同一块岩心样,且样品制备方法及样品规格相同,但实验温压条件及吸附质类型不同,实验结果存在差异。根据压力、CH₄ 和 CO₂ 吸附量等测试数据绘制等温吸附曲线如图 2 所示。

由图 2 可知,相同温压条件下,延长组页岩对 CO₂ 的吸附性能大于对 CH₄ 的吸附性能。随着温度的升高,页岩的吸附能力下降。

采用 Langmuir 方程对等温吸附曲线进行拟合,Langmuir 方程可表示为

$$V = \frac{V_L P}{P + P_L} \tag{1}$$

其中: V 为等温吸附量, g/cm^3 ; V_L 为 Langmuir 体积,代表最大吸附量, cm^3/g ; P_L 为 Langmuir 压力,代表吸附量达到最大吸附量一半时的压力, Pa ; P 为压力, Pa 。Langmuir 方程拟合结果见表 1。

Langmuir 方程在煤层气、页岩气的等温吸附曲线拟合中应用较为广泛,其假设吸附质分子之间不存在相互作用,吸附剂表面具均质性,适用于描述均匀固体表面的单分子层吸附过程,在低气体压力($\leq 15 \text{ MPa}$)阶段具有较高的拟合精度。由表 1 可以看出,随着温度的升高,Langmuir 体积(V_L)逐渐降低,Langmuir 压力(P_L)与温度关系不明显。

采用线性函数对 Langmuir 体积与温度关系进行拟合,结果如图 3 所示。Langmuir 体积与温度呈线性负相关关系,且页岩吸附 CO₂ 的 Langmuir 体积比 CH₄ 更具温度敏感性。并且泥页岩 Langmuir 体积与孔隙度、有机质丰度、有机质成熟度、黏土矿物质量分数均呈正相关关系,与平均孔径呈负相关关系。

由于 CH₄、CO₂ 的临界温度分别为 -82.6 、 $31 \text{ }^\circ\text{C}$,临界压力分别为 4.64 和 7.4 MPa ,所以当实验温压条件超过气体临界条件后,气体在页岩中的吸附为超临界吸附。超临界状态下的等温吸附曲线存在极大值,但研究区实验结果并未出现极大值。类似情况如刘圣鑫等^[8]在测定柴达木盆地石炭系页岩吸附 CO₂ 时出现极大值,但吸附 CH₄ 未出现极大值,说明极大值的出现与气体类型有关;另外,周理等^[9]认为实验压力及比

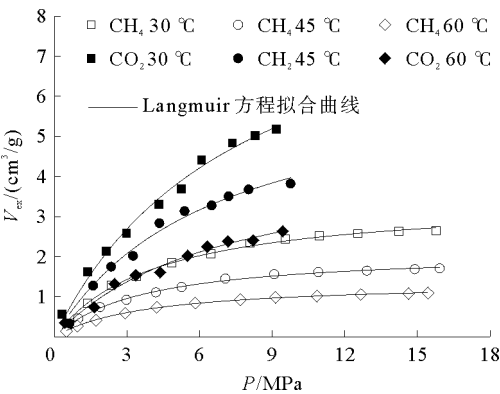


图 2 延长组页岩等温吸附曲线

Fig. 2 The sorption isotherm of shale of Yanchang formation

表 1 等温吸附曲线的 Langmuir 方程拟合参数

Tab. 1 The fitting parameters of Langmuir equation

温度 / $^\circ\text{C}$	CH ₄		CO ₂	
	$V_{\text{Lex}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$P_{\text{Lex}}/\text{MPa}$	$V_{\text{Lex}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$P_{\text{Lex}}/\text{MPa}$
30	3.45	4.23	9.67	7.79
45	2.14	3.71	6.66	6.61
60	1.38	3.81	4.60	7.05

注:下标 ex 表示过剩吸附量,与下文中的绝对吸附量下标 ab 区分

表面积足够大条件下才可能出现极大值。

4 绝对吸附量与过剩吸附量

等温吸附实验获得的吸附量为过剩吸附量,是实际吸附气密度减去气相密度剩余部分对应的吸附量,而绝对吸附量是吸附过程的实际吸附量。目前多采用 Moffat 和 Weale^[10] 提出的公式实现由过剩吸附量向绝对吸附量的转换,该公式为:

$$V_{ab} = \frac{V_{ex}}{1 - \frac{\rho_g}{\rho_a}} \tag{2}$$

其中: V_{ab} 为绝对吸附量, g/cm^3 ; V_{ex} 为过剩吸附量, g/cm^3 ; ρ_g 为吸附平衡条件下的气相密度, g/cm^3 ; ρ_a 为吸附相密度, g/cm^3 。

4.1 气相密度计算方法

由于实验温压条件下 CH_4 和 CO_2 压缩因子的变化幅度较大(图 4),若采用理想气体状态方程计算气相密度会造成较大误差,因此需采用真实气体状态方程计算气相密度,气相密度可表示为:

$$\rho_g = \frac{MP}{ZRT} \tag{3}$$

其中: M 为摩尔质量, g/mol ; Z 为真实气体压缩因子,由 Peng-Robinson 方程计算得到; R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为绝对温度, K 。

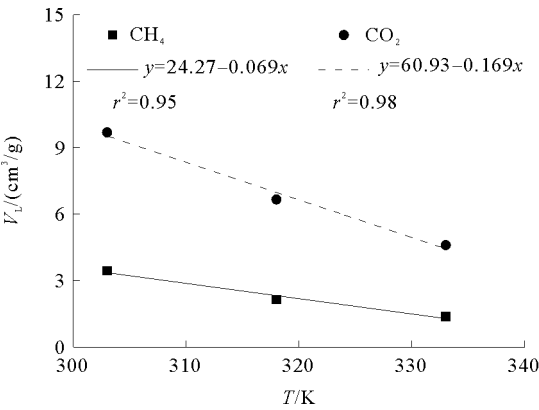


图 3 Langmuir 体积与温度的关系

Fig. 3 The relationship between Langmuir volume and temperature

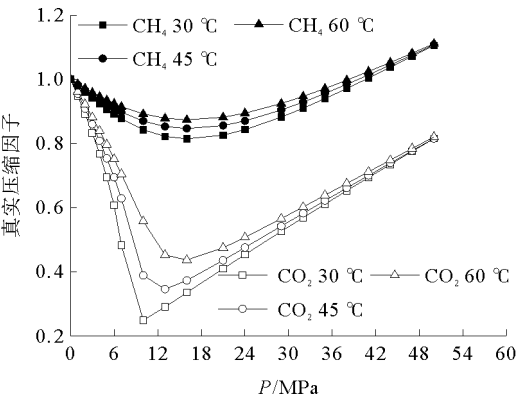


图 4 CH_4 及 CO_2 压缩因子变化曲线

Fig. 4 The compressibility factor of CH_4 and CO_2

实验温压条件下 CH_4 和 CO_2 的相态变化及密度曲线如图 5 所示。由图 5(a)可以看出对于 CH_4 而言,实验条件下存在由气相向超临界状态的相态变化。由图 5(b)可以看出,对于 CO_2 而言,实验温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 低于其临界温度($31\text{ }^\circ\text{C}$),此温度下 CO_2 由气相向液相转变;实验温度 45 、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下, CO_2 由气相向超临界状态转变; CO_2 相变过程中,密度大幅增加。

4.2 吸附相密度计算方法

目前吸附相密度无法直接测定,多采用理论近似法和经验公式法计算^[11]。常用的吸附相密度计算方法如表 2 所示。其中: M 为摩尔质量, g/mol ; R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T_c 为临界温度, K ; P_c 为临界压力, Pa ; ρ_{lp} 为常压沸点液相密度, g/cm^3 ; ρ_c 为临界密度, g/cm^3 ; T_b 为沸点温度, K ; α 为过热液体的热膨胀系数。

超临界条件下吸附相密度明显大于临界密度,低于常压沸点液体密度。选用经验公式法计算吸附相密度,其中:对于 CH₄, α 取 0.001 6;对于 CO₂, α 取 0.001 5。

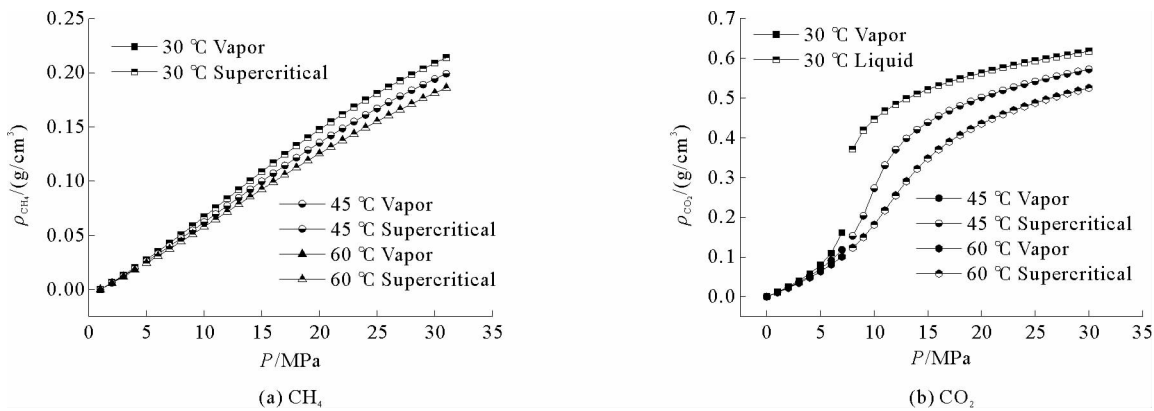


图 5 CH₄ 和 CO₂ 的相态变化及密度曲线

Fig. 5 The phase change and density curve of CH₄ and CO₂

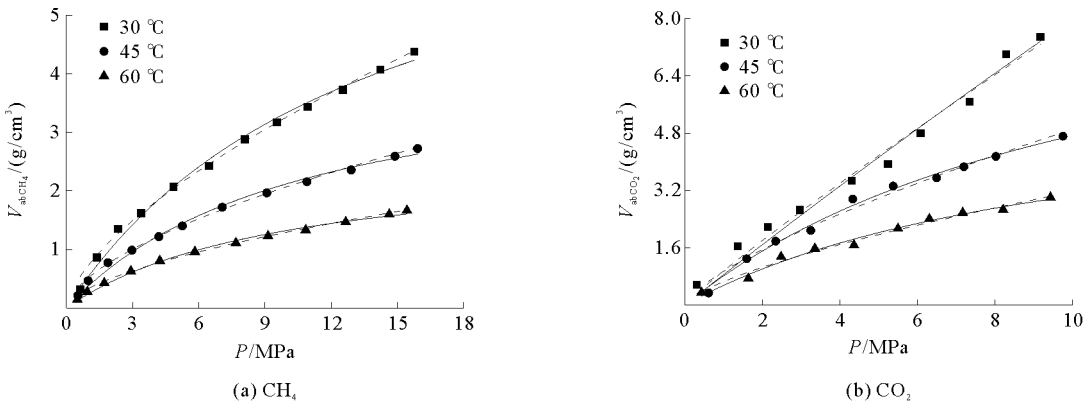
4.3 绝对吸附量计算

基于等温吸附实验结果,利用公式(2)结合气相密度和吸附相密度的计算方法,将过剩吸附量转换为绝对吸附量,绝对吸附量拟合曲线如图 6 所示。通过绝对吸附量与过剩吸附量对比(图 2)分析可知,绝对吸附量大于过剩吸附量,二者差值受温压条件及气体类型等因素影响。在低压力阶段(0~4 MPa)二者差值较小,随着压力的增加,差值逐渐增加;低温条件下,二者差值较高温条件下大;页岩吸附 CO₂ 的绝对吸附量与过剩吸附量差值大于同温压条件下页岩吸附 CH₄。

表 2 吸附相密度计算方法

Tab. 2 The calculation method of adsorbed phase density

计算方法		吸附相密度/(g/cm ³)	
		CH ₄	CO ₂
范德瓦兹常数近似 ^[12]	$\rho_a = MRT_c / 8P_c$	0.372	0.656
常压沸点液体密度近似 ^[13-14]	$\rho_a = \rho_{lp}$	0.424	1.295
临界密度近似 ^[15]	$\rho_a = \rho_c$	0.163	0.468
经验公式法 ^[16]	$\rho_a = \rho_{lp} / \exp[\alpha \times (T - T_b)]$		



注:实线为 Langmuir 方程拟合线,虚线代表 Frenudlich 方程拟合线

图 6 延长组页岩吸附不同气体的绝对吸附量曲线

Fig. 6 The absolute adsorption isotherm of shale of Yanchang formation

采用 Langmuir 方程式(1)和 Freundlich 方程对绝对吸附量曲线进行拟合。Freundlich 方程可表示为:

$$V=kP^{1/n}。$$

(4)

其中 k 、 n 为拟合常数。方程拟合结果及拟合参数如图 6、表 3 所示。以相关系数 r^2 作为标准,拟合结果表明:在临界温度以上 Langmuir 方程对绝对吸附量曲线的拟合效果较 Freundlich 方程更好;对于 30 ℃ 页岩吸附 CO₂ 的过程,该实验温度位于 CO₂ 的临界温度以下,吸附过程中存在着 CO₂ 由气相向液相的转变,Langmuir 方程的拟合参数 Langmuir 体积与 Langmuir 压力明显不具有现实意义,曲线的 Freundlich 方程的拟合度更高。

表 3 绝对吸附量曲线的 Langmuir 方程及 Frenudlich 方程拟合参数

Tab. 3 The fitting parameters of Langmuir and Frenudlich equations

拟合方程		CH ₄				CO ₂	
	温度/℃	$V_{\text{Lab}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$p_{\text{Lab}}/\text{MPa}$	r^2	$V_{\text{Lab}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$p_{\text{Lab}}/\text{MPa}$	r^2
Langmuir 方程	30	7.88	13.61	0.993 3	123.97	145.15	0.979 1
	45	4.39	10.71	0.993 4	10.17	11.50	0.992 0
	60	2.63	9.88	0.994 4	6.19	12.28	0.985 3
	温度/℃	k	n	r^2	k	n	r^2
Freundlich 方程	30	0.73	1.54	0.993 3	0.95	1.09	0.981 2
	45	0.52	1.66	0.990 5	0.94	1.39	0.984 3
	60	0.33	1.69	0.989 8	0.66	1.46	0.984 3

5 等量吸附热特征分析

5.1 等量吸附热计算方法

等量吸附热指温、压、吸附剂表面积恒定时,吸附 1 mol 气体发生的焓变^[2],可间接反映吸附强弱及吸附剂表面的不均匀性。通常通过 Clausius-Clapeyron 方程^[17]计算:

$$\frac{1}{P} \frac{\text{d}P}{\text{d}T} = \frac{q_{\text{st}}}{RT^2},$$

(5)

其中 q_{st} 为等量吸附热, J/mol。将式(5)两端变形并进行积分,可得

$$\ln P = -\frac{q_{\text{st}}}{RT} + C_2,$$

(6)

其中 C_2 为积分常数。式(6)表明, $1/T$ 和 $\ln p$ 呈线性关系,由斜率可得到吸附量 n 对应的等量吸附热 q_{st} 。假设斜率为 A 则等量吸附热为

$$q_{\text{st}} = -RA。$$

(7)

5.2 延长组页岩过剩等量吸附热和绝对等量吸附热特征

为后续叙述方便,将基于过剩吸附量计算获得的等量吸附热简称为过剩等量吸附热,基于绝对吸附量计算获得的等量吸附热简称为绝对等量吸附热;相对于初始等量吸附热,分别简称为过剩初始等量吸附热及绝对初始等量吸附热。

分别采用线性函数式(8)和幂函数式(9)对基于过剩和绝对吸附量的压力对数-吸附量($\ln p - n$)数据进行函数拟合。

$$\ln P = a_1 + b_1 n_{\text{ex}},$$

(8)

$$\ln P = a_2 + b_2 n_{\text{ab}}^c。$$

(9)

其中: a_1 、 b_1 、 a_2 、 b_2 、 c 为拟合函数参数; n_{ex} 为过剩吸附量, mol/g; n_{ab} 为绝对吸附量, mol/g。 $\ln p - n$ 数据函

数结果如图 7 所示。拟合结果表明,基于过剩吸附量的 $\ln p-n$ 数据符合线性函数拟合,基于绝对吸附量的 $\ln p-n$ 数据符合幂函数拟合。

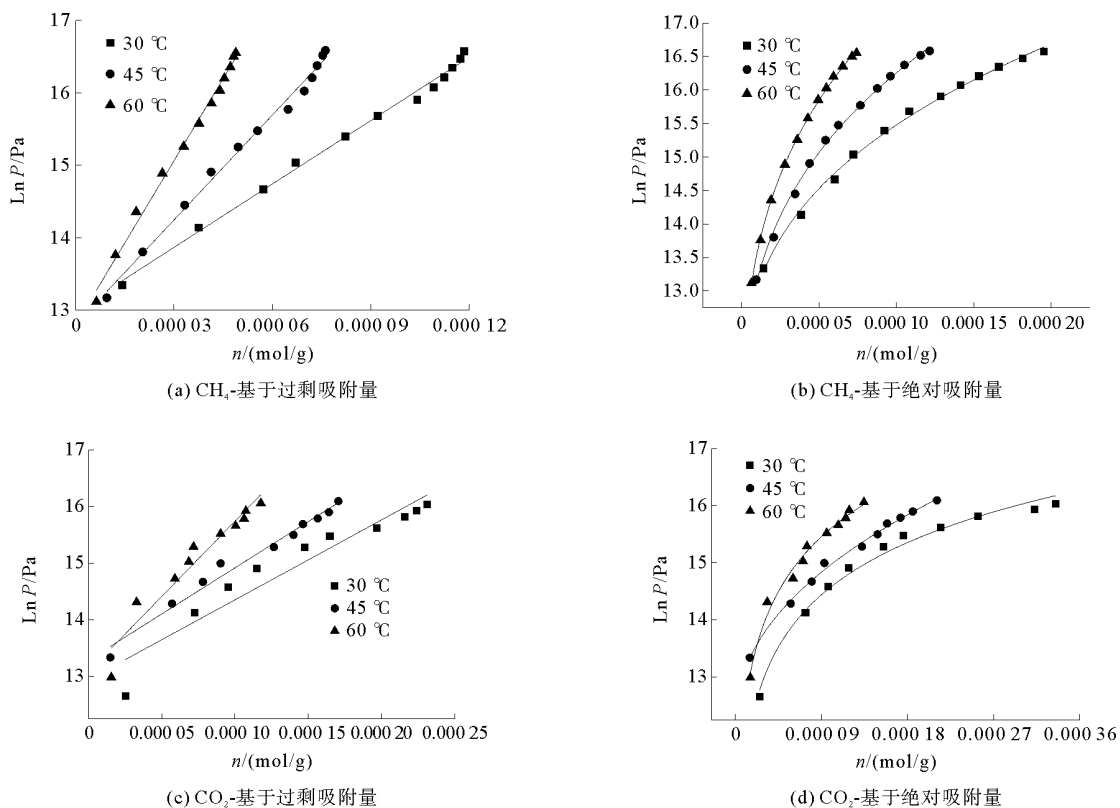


图 7 基于不同类型吸附量的 $\ln p-n$ 拟合曲线

Fig. 7 The fitting curve of $\ln p-n$ under different types of adsorption capacity

利用式(8)、式(9)计算若干吸附量下的 $\ln p$, 对压力对数-温度倒数($\ln p-T^{-1}$)数据进行线性拟合, 拟合函数为

$$\ln p = AT^{-1} + B. \quad (10)$$

其中 A 、 B 为拟合参数。基于不同类型吸附量的 $\ln p-T^{-1}$ 拟合曲线如图 8。拟合结果表明, 针对不同类型吸附量的 $\ln p-T^{-1}$ 数据符合线性变化规律, 同时基于绝对吸附量的 $\ln p-T^{-1}$ 的线性函数拟合相关系数平均在 0.98 以上, 拟合程度高。

依据式(7)结合 $\ln p-T^{-1}$ 拟合函数斜率计算等量吸附热。延长组页岩吸附 CH_4 、 CO_2 的过剩与绝对等量吸附热曲线如图 9 所示。由图 9 可知, 延长组页岩吸附 CH_4 的等量吸附热大于 CO_2 , 过剩等量吸附热大于绝对等量吸附热, 且随吸附量增加, 差值逐渐增大。

采用线性函数对等量吸附热与吸附量进行拟合, 线性拟合方程表示为:

$$q_{\text{st}} = a_3 + b_3 n. \quad (11)$$

其中: a_3 、 b_3 为拟合常数, a_3 表征初始等量吸附热, J/mol; b_3 反映了等量吸附热的变化率, J/mol。等量吸附热与吸附量的线性拟合曲线及参数如图 9、表 4 所示。

由表 4 可见, 对于页岩吸附 CH_4 , 过剩初始等量吸附热小于 0, 这与吸附过程为放热过程的事实不符, 说明吸附热力学分析应以绝对吸附量为基础。

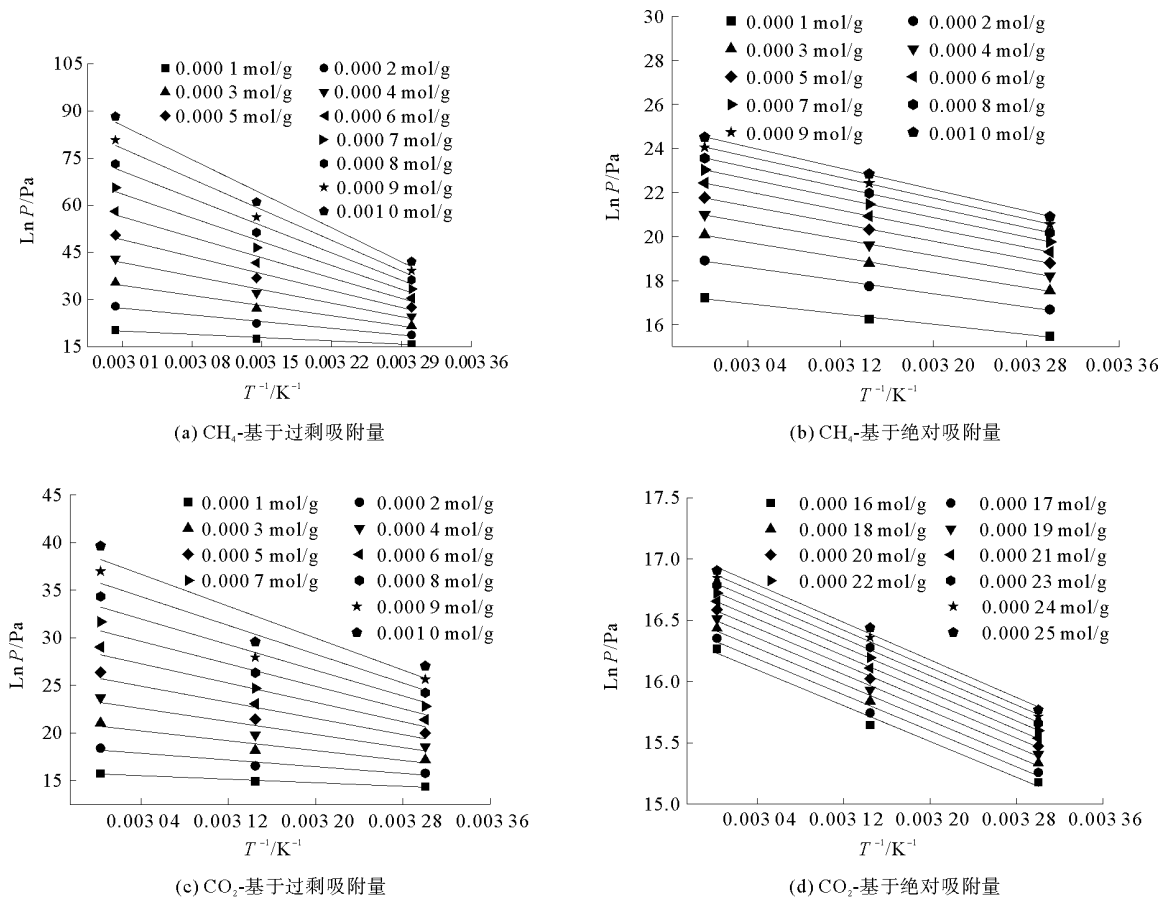


图 8 基于不同类型吸附量的 $\ln p - T^{-1}$ 拟合曲线

Fig. 8 The fitting curve of $\ln p - T^{-1}$ under different types of adsorption capacity

等量吸附热计算表明,页岩吸附 CH₄ 和 CO₂ 的等量吸附热与吸附量满足线性正相关关系,原因是受吸附剂表面的非均质性和吸附质分子间作用力的影响,而吸附剂表面非均质性决定了吸附质分子首先在高活性位点优先吸附,而后逐渐在弱活性位点吸附,造成了吸附热随吸附量的增加而减低;另外,吸附质分子间的作用力随吸附量增加而增强,因而吸附热增加^[18]。

相同吸附体系下,初始等量吸附热反映了吸附剂与吸附质间的作用力,初始等量吸附热越大,则吸附剂表面对气体分子的作用力越大^[6]。由表 4 可知,当 $n=0$ 时,页岩吸附 CH₄ 和 CO₂ 的绝对初始等量吸附热分别为 52.04

和 27.71 kJ/mol,说明延长组页岩对 CH₄ 的吸附作用力较 CO₂ 强,但无法用工程实践论证,原因是本次实验 CH₄ 和 CO₂ 的吸附实验是独立进行的,而实际储层中的置换过程中 CH₄ 解吸与 CO₂ 吸附是同时进行的,存在 CH₄ 与 CO₂ 分子间的相互作用,体现在热力学上便是解析热与吸附热的相互影响。

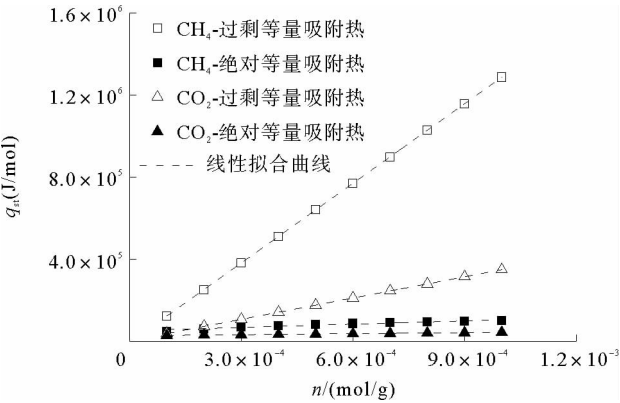


图 9 基于不同类型吸附量的等量吸附热曲线

Fig. 9 The isosteric heat of adsorption under different types of adsorption capacity

表 4 等量吸附热与等温吸附量的线性拟合参数

Tab. 4 The linear fitting parameters of isosteric heat and adsorption capacity

气体类型	数据类型	a_3	b_3	r^2
CH ₄	基于过剩吸附量	-5 514.42	1.29×10^9	0.999 9
	基于绝对吸附量	52 047.82	5.36×10^7	0.999 9
CO ₂	基于过剩吸附量	4 160.16	3.45×10^8	0.999 9
	基于绝对吸附量	27 713.76	1.66×10^7	0.999 9

6 结论

- 1) 绝对吸附量大于过剩吸附量,二者差值受温压条件及气体类型的影响,随温度升高而减小,随压力升高而增大,且吸附气为 CO₂ 时,二者差值较 CH₄ 大。
- 2) 对吸附过程的热力学分析应当选用绝对吸附量作为基础数据,原因在于过剩等量吸附热存在低吸附量阶段的负值现象,与吸附放热的事实相矛盾,同时相较于绝对等量吸附热明显偏高。
- 3) 延长组页岩吸附 CH₄ 和 CO₂ 的等量吸附热与吸附量间满足良好的线性正相关关系,且吸附 CH₄ 的等量吸附热大于吸附 CO₂ 的等量吸附热,页岩吸附 CH₄ 和 CO₂ 的绝对初始等量吸附热分别为 52.04 和 27.71 kJ/mol,说明延长组页岩对 CH₄ 的吸附作用力强于 CO₂。

参考文献:

[1]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.

[2]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.

[3]杨峰,宁正福,王庆,等.甲烷在页岩上的吸附热力学[J].中南大学学报(自然科学版),2014,45(8):2871-2877.
YANG Feng,NING Zhengfu,WANG Qing,et al.Thermodynamic analysis of methane adsorption on gas shale[J].Journal of Central South University (Science and Technology),2014,45(8):2871-2877.

[4]李晓媛,曹峰,岳高凡,等.柴达木盆地东部石炭系页岩吸附特性实验研究[J].地质前缘,2016,23(5):95-102.
LI Xiaoyuan,CAO Feng,YUE Gaofan,et al.The experimental study of adsorption characteristic of carboniferous shale in Eastern Qaidam[J].Earth Science Frontiers,2016,23(5):95-102.

[5]卢守青,王亮,秦立明.不同变质程度煤的吸附能力与吸附热力学特征分析[J].煤炭科学技术,2014,42(6):130-135.
LU Shouqing,WANG Liang,QIN Liming.Analysis on adsorption capacity and adsorption thermodynamic characteristics of different metamorphic degree coals[J].Coal Science and Technology,2014,42(6):130-135.

[6]NODZENSKI A.Sorption and desorption of gases (CH₄,CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures[J].Fuel,1998,7(11):1243-1246.

[7]KIM H J,YAO S,HE J W,et al.Adsorption characteristics of CO₂ and CH₄ on dry and wet coal from subcritical to supercritical conditions[J].Chemical Engineering Journal,2011,171(1):45-53.

[8]刘圣鑫,钟建华,马寅生,等.页岩中气体的超临界等温吸附研究[J].煤田地质与勘探,2015,43(3):45-50.
LIU Shengxin,ZHONG Jianhua,MA Yinsheng,et al.Super-critical isothermal adsorption of gas in shale[J].Coal Geology and Exploration,2015,43(3):45-50.

- [9]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,2000,30(1):49-56.
ZHOU Li, LI Ming, ZHOU Yaping. Adsorption measurement and theoretical analysis of supercritical methane on high surface area activated carbon[J]. Science China, 2000, 30(1): 49-56.
- [10]MOFFAT D H, WEALE K E. Sorption by coal of methane at high pressure[J]. Fuel, 1955, 43: 449.
- [11]MURATA K, ELMERRAOUI M, KANEKO K. A new determination method of absolute adsorption isotherm of supercritical gases under high pressure with a special relevance to density-functional theory study[J]. The Journal of Chemical Physics, 2001, 114(9): 4196-4205.
- [12]NIKOLAEV K M, DUBININ M M. Concerning adsorptional properties of carbon adsorbents 3: A study of adsorption isotherms of gases and vapors on active carbons over a wide interval of temperatures, including the critical region[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science, 1958, 7(10): 1124-1133.
- [13]FINDENEKG G H, LÖRING R. Fluid adsorption up to the critical point, Experimental study of a wetting fluid/solid interface[J]. Journal of Chemical Physics, 1984, 81(7): 3270-3276.
- [14]MENON P G. Adsorption at high pressure[J]. Chemical Review, 1968, 68(3): 277-294.
- [15]MEHTA S D, DANNER R P. An improved potential theory method for prediction gas-mixture adsorption equilibria[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1985, 24(3): 325-330.
- [16]OZAWA S, KUSUMI S, OGINO Y. 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.
- [17]RAMIREZ-PASTOR A J, BULNES F. Differential heat of adsorption in the presence of an order-disorder phase transition [J]. Physica A, 2000, 283(1/2): 198-203.
- [18]RUTHVEN D M. Principle of adsorption and adsorption process[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984: 62-84.

(责任编辑:高丽华)