

页岩气超临界吸附研究进展

周尚文, 薛华庆, 郭伟, 李晓波, 卢斌

中国石油勘探开发研究院廊坊分院; 中国石油非常规油气重点实验室, 廊坊 065007

摘要 超临界吸附是指在临界温度以上时气体在固体表面上发生的吸附, 在地层温度条件下, 甲烷在页岩中的吸附为超临界吸附。吸附气是页岩气的重要组成部分, 研究页岩气的超临界吸附对于页岩气储量评价和开发方案编制等具有重要意义。本文综述了国内外在页岩气超临界吸附研究方面的进展, 从页岩等温吸附实验方法、超临界吸附特征及模型建立 3 方面进行分析。结果表明: 1) 页岩的甲烷吸附量与煤相比小很多, 为满足页岩吸附量测试的要求, 对于容量法吸附仪, 应配置更高精度的压力传感器; 对于重量法吸附仪, 应配置更高精度的磁悬浮天平; 2) 等温吸附实验测试的吸附量为过剩吸附量, 过剩吸附量在达到一定压力后会下降, 在评价页岩的吸附能力时, 不能将过剩吸附量和绝对吸附量混淆, 这样将严重低估地层条件下页岩的吸附能力; 3) 页岩气的吸附面临着理论与实践相矛盾和脱节的问题, 页岩气超临界吸附的研究应从理论和实验两方面入手, 深化对页岩气超临界吸附特征的认识, 建立具有普遍适用性的页岩气超临界吸附理论。

关键词 页岩气; 超临界; 等温吸附; 过剩吸附量; 绝对吸附量

近年来, 随着非常规油气勘探开发的深入, 人们发现页岩具备储集丰富的油气资源而突破了将其作为盖层和烃源岩的传统认识^[1-3]。美国和加拿大成功实现了页岩气的商业化开采, 使得全球页岩气的研究与勘探开发进入了高潮, 掀起了一场页岩气革命^[4-6]。与北美相比, 中国页岩气勘探开发起步较晚, 但发展较快, 已成为北美以外地区率先实现页岩气工业化突破的国家^[7-11]。中国在南方古生界寒武系-志留系、四川盆地三叠系-侏罗系、鄂尔多斯盆地三叠系等层系均发现了页岩气, 现已落实三级地质储量超过 1 万亿 m^3 , 探明地质储量 5440 亿 m^3 , 累计生产页岩气超过 40 亿 m^3 ^[12-14]。但总体来说, 中国页岩气产业还处于起步阶段, 地质理论和勘探开发技术的进步是推动页岩气产业进步的关键。

页岩气主要以游离态赋存于纳米级孔隙和微裂缝中, 以吸附态赋存于有机质和黏土矿物孔隙的表面^[12]。地质储量是页岩气藏经济性评价中的关键参数, 为游离气量和吸附气量之和^[13-15]。页岩的游离气量主要是由孔隙度、地层温度、压力及含气饱和度控制, 计算较为简单^[14-16]; 吸附气量受气体与基质的相互作用、流体的性质及地层温压等条件的影响^[13-18], 对其进行准确评价较为复杂。此外, 地层条件下的页岩气为超临界气体^[19-22], 超临界气体的吸附机理与临界温度以下的吸

附机理有本质不同^[19-22], 页岩气超临界吸附机理及特征的研究对于吸附气含量和地质储量的评价有重要意义。为此, 本文综述了目前国内外在页岩等温吸附实验方法、超临界吸附特征及模型建立等方面的进展, 并指出了目前研究中的不足之处, 提出了页岩气超临界吸附的未来研究方向。

1 页岩等温吸附实验方法

为准确测量页岩的吸附气含量, 目前基本采用室内等温吸附实验来测试一定温度条件下页岩样品的等温吸附曲线, 建立地层温压条件的吸附气含量计算模型, 即可计算页岩的吸附气含量^[23-28]。超临界气体和亚临界气体的吸附量均可通过这种方法测试。目前, 国内外进行页岩等温吸附实验的方法主要为两种: 容量法^[29-33]和重量法^[33-34]。

1.1 容量法

容量法等温吸附实验的原理是将页岩样品放入样品室中, 用不产生吸附的氦气测定其自由空间体积。然后在设定温度下向样品室中注入一定体积的气体, 部分气体被页岩样品吸附, 最终建立一个动态吸附平衡状态, 测定该状态下气体的压力和体积。根据质量守恒定律, 利用气体的起始体积和最终体积的差值即可计算出在给定压力下被吸附的气体

收稿日期: 2016-11-10; 修回日期: 2017-04-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2013CB2281)

作者简介: 周尚文, 工程师, 研究方向为非常规油气地质实验测试技术, 电子邮箱: zhousw10@petrochina.com.cn

引用格式: 周尚文, 薛华庆, 郭伟, 等. 页岩气超临界吸附研究进展[J]. 科技导报, 2017, 35(15): 63-69; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.15.009

体积^[33]。其基本原理如图1所示,吸附量的计算可表示为

$$n_{\text{ads},i} = \frac{1}{RT} \left[\frac{P_{1,i} V_r}{Z_{1,i}} - \frac{P_{2,i} (V_r + V_f - V_a)}{Z_{2,i}} \right] \quad (1)$$

式中, $n_{\text{ads},i}$ 为每个压力点下样品吸附量, mol; R 为通用气体常数, J/(mol·K); T 为标准状况下温度, K; $P_{1,i}$ 为吸附前参考室中注入的甲烷压力, MPa; $P_{2,i}$ 为吸附平衡后系统中的甲烷压力, MPa; V_r 为参考室体积, cm³; V_f 为自由空间体积, cm³; V_a 为吸附相体积, cm³; $Z_{1,i}$ 为吸附前参考室中甲烷标准状况下的压缩因子; $Z_{2,i}$ 为吸附平衡后系统中甲烷标准状况下的压缩因子, i 为等温吸附曲线测试的第 i 个点。

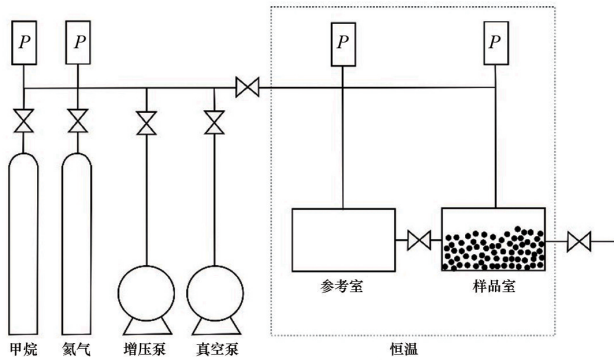


图1 容量法等温吸附仪原理

Fig. 1 Schematic diagram of the isothermal adsorption instrument based on volumetric method

1.2 重量法

与容量法等温吸附仪的设计原理不同,重量法等温吸附仪是通过直接称量的方法来测试样品的吸附量^[34],其基本原理如图2所示。恒定温度时,甲烷在不同压力下被吸附,在页岩表面形成固有吸附相。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,表示为

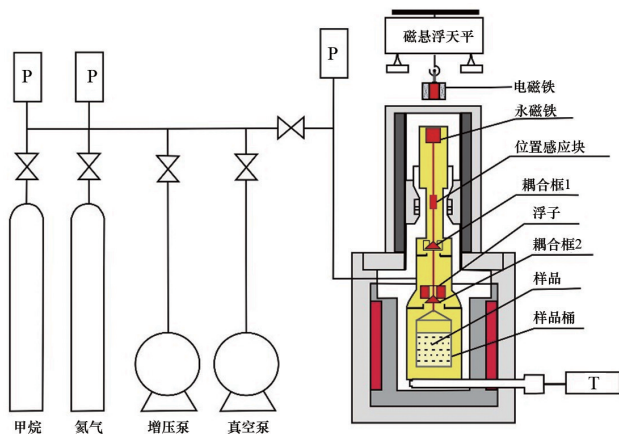


图2 重量法等温吸附仪原理

Fig. 2 Schematic diagram of the isothermal adsorption instrument based on gravimetric method

$$\Delta m = \frac{F_b}{g} = m_{sc} + m_s + m_a - (V_{sc} + V_s + V_a) \rho_g \quad (2)$$

式中, 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/s²; m_{sc} 为样品桶质量, g; m_s 为样品质量, g; m_a 为吸附甲烷质量, g; V_{sc} 为样品桶体积, cm³; V_s 为样品体积, cm³; V_a 为吸附相体积, cm³; ρ_g 为不同压力点下实验气体的密度, g/cm³。

1.3 两种方法对比

与重量法相比,由于容量法的原理及设备均较简单,目前大部分的等温吸附实验均采用容量法吸附仪进行测试。由于页岩气的解吸/吸附实验目前尚无国家标准和行业标准,实验时所参照的标准为《GB/T 19560—2008 煤的高压等温吸附试验方法》^[35],该实验标准也是基于容量法制定的。

Belmabkhout 等^[36]利用容量法和重量法分别进行了氮气在活性炭上的等温吸附实验,对比指出重量法的实验结果更加可信,但是其最高实验压力仅为 4 MPa,不能满足页岩气吸附实验的需要(图3)。Ross 等^[37]指出容量法等温吸附实验中,利用氦气测试的自由空间体积会偏大,导致最终的吸附气含量测试结果偏小,低估页岩气的吸附气含量。解晨等^[38]指出自由空间体积标定的误差对高压下吸附量的计算影响很明显。Rani 等^[39]进行了氮气和氩气的自由空间体积对比实验,指出氦气比氩气更适合进行自由空间体积的测试。张庆玲^[40]对页岩容量法等温吸附实验中的异常现象进行了分析,指出页岩的倒吸附现象是页岩岩性及容量法吸附仪检出限高、精度低的综合反映。并认为常规的容量法吸附仪满足不了页岩的吸附测试要求,页岩的吸附测试需要测试灵敏度和测试精度更高的吸附仪器。俞凌杰等^[34]利用重量法等温吸附仪开展了高温高压下页岩等温吸附实验,获取了重复性非常好的等温吸附实验数据。

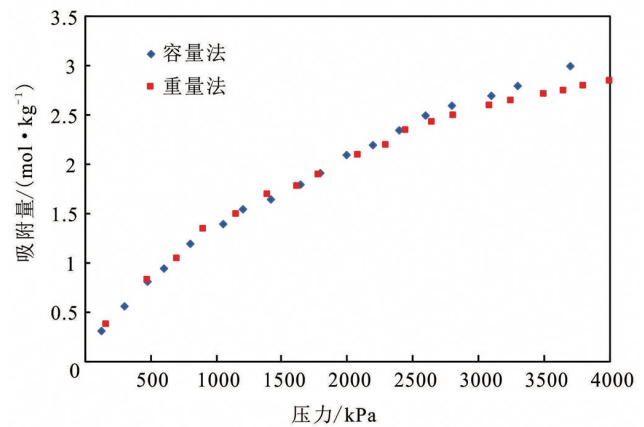


图3 容量法与重量法等温吸附仪实验结果对比

Fig. 3 Comparative of isotherms by volumetric and gravimetric method

综上所述,由于硬件构造较为简单,容量法等温吸附仪在煤的吸附气量测试中应用较为普遍。由于页岩气主要由游离气和吸附气组成,其吸附气含量的准确测试是页岩气资

源量评价中的关键部分,并且随之沿用了煤层气的吸附测试仪器和标准。但是由于页岩的吸附能力仅为煤的 1/10 左右^[34],部分学者发现采用容量法测试仪得到的页岩吸附气含量数据有较大误差,需要采用更高精度和灵敏度的压力传感器以减小容量法吸附仪的测试误差。而重量法吸附仪的硬件构造相对复杂,并且主要依赖于天平的精度。随着磁悬浮天平的引入,其测量精度可以达到 10 μg ,使得其可以直接对吸附的甲烷质量进行称量。但是关于这两种方法,哪种更适合页岩这种低吸附量吸附剂的等温吸附测试,目前还没定论,需进行进一步的研究。为满足页岩吸附量测试的要求,对于容量法吸附仪,应配置更高精度的压力传感器,以更准确地测量吸附过程中容器内压力的变化;对于重量法吸附仪,应配置更高精度的磁悬浮天平,以准确地测量吸附过程中样品重量的变化。

2 页岩气超临界吸附特征

2.1 超临界吸附曲线特征

超临界吸附是指临界温度以上时气体在固体表面上发生的吸附。临界温度以下的气体可以凝聚,故在开放表面发生多分子层吸附。临界温度以上的气体,即使高压也不能被液化,因此甲烷分子在微孔中的吸附行为不能按毛细管凝聚处理^[41-42]。

周亚平等^[20]、周理等^[21-22]指出,超临界吸附与临界温度以下的吸附相比,有其本身的一些特征:1) 吸附机理发生了变化,原来认为吸附相为液态的假设对于超临界吸附不一定成立;2) 等温吸附线的形状发生了变化,实验测得的吸附量与临界温度以下不同,吸附量不会随着压力的升高而单调增加,而是存在一个极大值。在极大值以后,进一步升高压力,吸附量不但不升高反而会下降;3) 气体的超临界吸附在常压和低压下很难对其进行观测,超临界吸附在低压下的吸附量很小,只有在较高的压力下才能观测到明显的吸附。

对页岩来说,页岩气中甲烷含量一般在 80% 以上,甲烷的临界温度为 -82.6°C ,地层温度必然超过甲烷的临界温度,所以地层条件下的页岩气为超临界流体,甲烷在页岩中的吸附为超临界吸附^[43]。因此甲烷在页岩中的等温吸附曲线也会表现出上述的第 2 点特征,即高压下吸附量会下降,这种现象已在部分学者的实验中得到了证实。Tian 等^[31]采用容量法进行页岩等温吸附实验发现,甲烷的吸附量在 10 MPa 左右达到最大值,然后会有缓慢的下降。俞凌杰等^[34]采用重量法进行富有机质页岩等温吸附实验发现,高压下过剩吸附量将出现下降,并存在高温反转现象。王玉普等^[44]进行 95.6°C 下页岩和活性炭的高压等温吸附实验也发现,随着压力的增大过剩吸附量会先增大后减小(图 4)。

综上所述,页岩气的超临界等温吸附曲线并不会随压力的增加不断上升直至稳定在一个极大值,而是会在某一压力下达到最大值,然后开始下降。所以,若只是在低压条件下

开展等温吸附实验,则难以观察到吸附量随压力增加而降低的现象。但是关于高压条件下页岩的等温吸附曲线会下降这一现象,目前还没有在业内达成共识,需要进一步推动并改变这方面的认识。

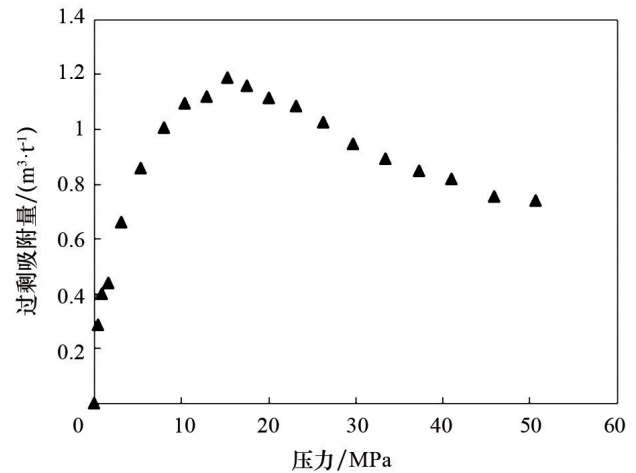


图4 95.6°C下页岩高压等温吸附曲线

Fig. 4 Excess adsorption isotherm on gas shale at 95.6°C

2.2 过剩吸附量与绝对吸附量

过剩吸附量为吸附相中超出气相密度部分的吸附量,绝对吸附量为实际的气体吸附量。从容量法和重量法的吸附量计算式(式(1)和式(2))可以看出,在考虑甲烷吸附相所占的孔隙体积时,由于吸附相体积不能从实验中测得,所以由实验测得的吸附量为过剩吸附量,等温吸附实验并不能直接测得甲烷的实际吸附量(绝对吸附量)。绝对吸附量与过剩吸附量的转换关系为^[38]

$$n_{\text{ab}} = n_{\text{ex}} \left/ \left(1 - \frac{\rho_{\text{g}}}{\rho_{\text{a}}} \right) \right. \quad (3)$$

式中, n_{ab} 为绝对吸附量,单位为 mmol/g; n_{ex} 为过剩吸附量,单位为 mmol/g; ρ_{g} 为实验气体的密度,单位为 g/cm^3 ; ρ_{a} 为吸附相的密度,单位为 g/cm^3 。

在低压下,气体密度 ρ_{g} 远小于吸附相密度 ρ_{a} , $\rho_{\text{g}}/\rho_{\text{a}}$ 的值远小于 1,所以过剩吸附量与绝对吸附量的差别不大,两者基本相等;在高压下,气体密度 ρ_{g} 增长很快而不断趋近于 ρ_{a} ,使得 $\rho_{\text{g}}/\rho_{\text{a}}$ 不断增大而趋近于 1, $1 - \rho_{\text{g}}/\rho_{\text{a}}$ 不断减小而趋近于 0。因此,绝对吸附量会随着压力的升高趋于饱和吸附,稳定在一个极大值。而过剩吸附量必然会在某一压力下达到一个极大值,然后随着压力的增长而下降^[38]。

部分学者^[45-48]进行页岩的等温吸附实验发现,与煤的吸附量随压力逐渐增加并吸附饱和的认识不同,多数情况下页岩高压时的吸附量会出现下降,并认为该现象为异常现象^[45-48]。事实上,在实验仪器误差得到控制的基础上,实验测得的吸附量(过剩吸附量)必然存在一个极大值^[20-22],这并非异常现象^[45-48],而是过剩吸附量的本质特征^[20-22]。杨兆彪等^[49]

在进行煤层气含气性评价时发现,由吸附实验数据计算出的视吸附量不能反映煤层的真实吸附量,并给出了煤层中甲烷视吸附量和真实吸附量的转换关系式。并认为,依据视吸附量预测深部含气量会低估深部煤层的含气性,超临界条件下深部煤层游离气含量的数值可能要远远大于以往的认识。刘圣鑫等^[50]、侯晓伟等^[51]进行甲烷在页岩中的高压等温吸附实验也发现,绝对吸附量与过剩吸附量的差值随压力的增大而增大,采用绝对吸附量表征页岩储层的吸附性更为准确^[50-51]。

分析认为,由于煤的吸附量很大,甲烷的吸附相体积对最终的吸附量计算的影响很小,所以在煤的吸附气含量评价时,可以忽略过剩吸附量和绝对吸附量的差异。但是,页岩的吸附量比煤的吸附量会小一个数量级,吸附相体积对最终实验结果带来的影响较大,所以在评价页岩吸附能力时,若对过剩吸附量和绝对吸附量不加以区分,并用前者代替后者,则会严重低估地层条件下页岩的吸附能力。

3 页岩气超临界吸附模型

熊伟等^[24]、刘洪林等^[25]、郭为等^[26-27]等由于进行页岩等温吸附实验的压力较小(<12 MPa),过剩吸附量与绝对吸附量的差别小,所以依然可以采用Langmuir方程对实验数据进行很好地拟合^[24-28],但是在高压下,两者之间的差别很大,采用Langmuir方程无法拟合实验数据^[44]。并且,在地层超压情况下,目前的页岩气藏压力必然大于12 MPa,所以亟需建立适用于页岩气超临界吸附的模型,以更好地评价地层条件下甲烷的最大吸附量。

Chareonsuppanimit等^[52]进行了高压下氮气、甲烷和二氧化碳在页岩中的吸附实验,并利用简化局部密度(SLD)模型对数据进行了拟合,认为SLD模型可以很好地拟合高压下页岩中的气体吸附实验数据。盛茂等^[43]将基于微孔充填理论的DA吸附模型和基于单分子层吸附假设的Langmuir吸附模型相结合,叠加形成适用于表征页岩气超临界吸附特征的DA-Langmuir等温吸附模型。其物理含义为:在低压阶段,甲烷以微孔充填的形式吸附于干酪根微孔内;在高压阶段,甲烷以单层分子吸附形式赋存于干酪根中孔和黏土矿物大孔表面(图5)。熊健等^[53]将Dubinin-Astakhov(D-A)吸附模型和吸附特征曲线结合,得到改进的D-A吸附模型。并认为改进的D-A吸附模型能够精确预测页岩中甲烷的等温吸附曲线,并能预测储层温度和压力条件下页岩中甲烷的吸附量。刘圣鑫等^[50]进行了甲烷和二氧化碳在页岩中的高压等温吸附实验,对比了修改的Langmuir吸附模型和微孔充填Dubinin-Radushkevich(D-R)吸附模型对实验数据的拟合效果。认为简单的Langmuir方程可近似拟合甲烷等温吸附实验数据,但精度不高,且无法拟合二氧化碳的吸附数据;但是修改后的微孔充填模型能很好地拟合甲烷和二氧化碳的吸附数据,并认为吸附气可能以微孔充填的形式存在。侯晓伟等^[51]针对不同类型孔隙的吸附机理差异性,联立微孔充填式D-A吸附模

型和 中、大孔 Langmuir-Freundlich(L-F)吸附模型,建立了页岩气超临界吸附模型,简称D-A和L-F吸附模型。并认为D-A和L-F吸附模型能够表征页岩气的超临界吸附特征,以及微孔与中、大孔之间吸附机理差异性,克服了Langmuir吸附模型的局限性。Wang等^[54]对Langmuir模型、BET模型、D-R模型、D-A模型应用于页岩的甲烷吸附数据拟合,认为D-A模型是最能体现页岩气吸附机理的模型,BET模型拟合的拟合效果最差。并认为只有当页岩的TOC大于5%时,采用Langmuir模型才能很好地拟合甲烷绝对吸附量数据。

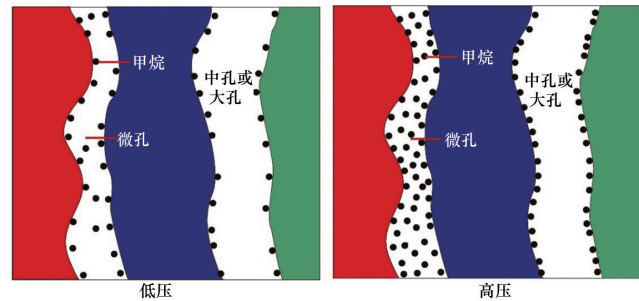


图5 页岩在低压和高压下吸附甲烷的方式
Fig. 5 Forms of the adsorbed methane by the shale under low and high pressure

综上所述,大量学者发现了常用的Langmuir吸附模型不适用于表征页岩的等温吸附曲线^[55-56],并建立了不同的模型来对页岩中甲烷的超临界吸附进行表征。但是这些模型与Langmuir吸附模型相比都更为复杂,适用性较差。目前行业内页岩气储量评价、开发方案编制等方面依然采用更为简洁的Langmuir方程,所以需要建立一种适用性更广的页岩气超临界吸附模型,以满足页岩气行业的需要。

4 结论及展望

页岩气是目前非常规油气勘探开发的热点,已对世界能源格局和地缘政治产生了重大影响,各个国家、地区对页岩气储量的确定具有重要的能源意义及政治意义^[57]。吸附气量作为页岩气地质储量的一部分,由于影响因素众多,计算复杂,一直以来都是研究人员期望解决的热点及难点问题。基于对前人研究工作的综合分析,对页岩气超临界吸附方面的基础研究总结和展望如下。

1) 等温吸附曲线的测试是吸附量评价的基础,精确稳定的实验仪器是获取数据的关键。由于页岩吸附气量小,需要采用更精确的吸附测试仪和更严格的误差控制程序,以保证实验数据的准确性。此外,实验设备的耐压能力需要提高,目前大部分页岩等温吸附实验最高压力点设为12 MPa左右,需要进一步加大实验压力,以明确更高压下甲烷在页岩中的吸附行为。

2) 目前对页岩等温吸附曲线的测试依然沿用煤层气行业制定的测试标准,由于吸附介质和微观孔隙结构特征的差异,甲烷在页岩和煤中的吸附特征有所不同,所以亟需建立

适用于页岩气等温吸附实验的测试标准,并且容量法和重量法的测试标准需分别建立。

3) 甲烷不论是在实验室条件下还是地层条件下,均处于超临界状态。在高压条件下,超临界甲烷的过剩吸附量和绝对吸附量差别很大,所以应将过剩吸附量和绝对吸附量区分开来,更不能将实验室测得的吸附量直接用于评价页岩的实际吸附能力,不然将严重低估地层条件下页岩的吸附气量。

4) 页岩气的吸附面临着理论与实践相矛盾和脱节的问题,尽管已有部分学者通过实验发现 Langmuir 模型并不能解释高压下页岩等温吸附实验数据,并建立了相应的超临界吸附模型,但目前业内仍然以 Langmuir 模型的应用最普遍。所以,今后页岩气超临界吸附的研究应从理论和实验两方面入手,深化对页岩气超临界吸附特征的认识,最终建立具有普遍适用性的页岩气超临界吸附理论,并指导实践和应用。

参考文献(References)

- [1] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale gas systems: The Mississippian Barnett shale of north central Texas as one model for thermogenic shale gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [2] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12): 848-861.
- [3] Hill R J, Zhang Etuan, Katz B J, et al. Modeling of gas generation from the Barnett shale, Fort Worth Basin, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 501-521.
- [4] Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation[J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(1): 87-125.
- [5] Kinnaman T C. The economic impact of shale gas extraction: A review of existing studies[J]. Ecological Economics, 2011, 70(7): 1243-1249.
- [6] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia, Canada[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51-75.
- [7] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等. 中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(6): 689-701.
Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Yuman, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (I) [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(6): 689-701.
- [8] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 四川盆地南缘下志留统龙马溪组页岩气储层矿物成分特征及意义[J]. 石油学报, 2011, 32(5): 775-782.
Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, et al. Characteristics and significance of mineral compositions of Lower Silurian Longmaxi Formation shale gas reservoir in the southern margin of Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(5): 775-782.
- [9] 纪文明, 宋岩, 姜振学, 等. 四川盆地东南部龙马溪组页岩微-纳米孔隙结构特征及控制因素[J]. 石油学报, 2016, 37(2): 182-195.
Ji Wenming, Song Yan, Jiang Zhenxue, et al. Micro-nano pore structure characteristics and its control factors of shale in Longmaxi Formation, southeastern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(2): 182-195.
- [10] 聂海宽, 张金川, 李玉喜. 四川盆地及其周缘下寒武统页岩气聚集条件[J]. 石油学报, 2011, 32(6): 959-967.
Nie Haikuan, Zhang Jinchuan, Li Yuxi. Accumulation conditions of the Lower Cambrian shale gas in the Sichuan Basin and its periphery [J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(6): 959-967.
- [11] 邹才能, 朱如凯, 吴松涛, 等. 常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望——以中国致密油和致密气为例[J]. 石油学报, 2012, 33(2): 173-187.
Zou Caineng, Zhu Rukai, Wu Songtao, et al. Types, characteristics, genesis and prospects of conventional and unconventional hydrocarbon accumulations: Taking tight oil and tight gas in China as an instance[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(2): 173-187.
- [12] 刘树根, 马文辛, Luba Jansa, 等. 四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征[J]. 岩石学报, 2011, 27(8): 2239-2252.
Liu Shugen, Ma Wenxin, Luba Jansa, et al. Characteristics of the shale gas reservoir rocks in the Lower Silurian Longmaxi Formation, East Sichuan Basin, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(8): 2239-2252.
- [13] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [14] Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, et al. Shale gas-in-place calculations Part I: New pore-scale considerations[J]. SPE Journal, 2012, 17(1): 219-229.
- [15] 李玉喜, 乔德武, 姜文利, 等. 页岩气含气量和页岩气地质评价综述 [J]. 地质通报, 2011, 30(2/3): 308-317.
Li Yuxi, Qiao Dewu, Jiang Wenli, et al. Gas content of gas-bearing shale and its geological evaluation summary[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2/3): 308-317.
- [16] 聂海宽, 张金川. 页岩气聚集条件及含气量计算: 以四川盆地及其周缘下古生界为例[J]. 地质学报, 2012, 86(2): 349-361.
Nie Haikuan, Zhang Jinchuan. Shale gas accumulation condition and gas content calculation: A case study of Sichuan Basin and its periphery in the Lower Paleozoic[J]. Acta Geological Sinica, 2012, 86(2): 349-361.
- [17] Gasparik M, Bertier P, Gensterblum Y, et al. Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 123: 34-51.
- [18] Ji L M, Zhang T W, Milliken K L, et al. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(12): 2533-2545.
- [19] 邢华斌, 苏宝根, 杨亦文, 等. 超临界流体吸附研究进展[J]. 化工进展, 2002, 21(12): 885-889.
Xing Huabin, Su Baogen, Yang Yiwen, et al. Progress in supercritical fluid adsorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002, 21(12): 885-889.
- [20] 周亚平, 杨斌. 气体超临界吸附研究进展[J]. 化学通报, 2000(9): 8-13.
Zhou Yaping, Yang Bin. Progress in supercritical gas adsorption[J]. Chemistry Bulletin, 2000(9): 8-13.
- [21] 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.
- [22] 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(1): 49-56.

- Zhou Li, Li Ming, Zhou Yaping. Experiment of adsorption of supercritical methane on activated carbon and theoretical analysis[J]. Science in China (Series B), 2000, 30(1): 49-56.
- [23] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. Fuel, 1995, 74(4): 599-603.
- [24] 熊伟, 郭为, 刘洪林, 等. 页岩的储层特征以及等温吸附特征[J]. 天然气工业, 2012, 32(1): 113-116.
Xiong Wei, Guo Wei, Liu Honglin, et al. Shale reservoir characteristics and isothermal adsorption properties[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(1): 113-116.
- [25] 刘洪林, 王红岩. 中国南方海相页岩吸附特征及其影响因素[J]. 天然气工业, 2012, 32(9): 5-9.
Liu Honglin, Wang Hongyan. Adsorptivity and influential factors of marine shales in South China[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(9): 5-9.
- [26] 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. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(7): 2836-2840.
- [27] 郭为, 熊伟, 高树生, 等. 温度对页岩等温吸附/解吸特征影响研究[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(4): 481-485.
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, 40(4): 481-485.
- [28] 薛华庆, 王红岩, 刘洪林, 等. 页岩吸附性能及孔隙结构特征——以四川盆地龙马溪组页岩为例[J]. 石油学报, 2013, 34(5): 826-832.
Xue Huaqing, Wang Hongyan, Liu Honglin, et al. Adsorptivity capacity and aperture distribution characteristics of shales taking the Longmaxi formation shale of Sichuan Basin as an example[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(5): 826-832.
- [29] Zhang T W, 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.
- [30] 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.
- [31] Tian H, Li T F, Zhang T W, et al. Characterization of methane adsorption on overmature Lower Silurian-Upper Ordovician shales in Sichuan Basin, southwest China: Experimental results and geological implications[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 156: 36-49.
- [32] Lafortune S, Adelise F, Rhenal G D R, et al. Assessing CO₂ adsorption capacities onto shales through gravimetric experiments: A first step in the feasibility study of coupling "fracking" with carbon storage[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 5933-5937.
- [33] Heller R, Zoback M. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples[J]. Journal of Unconventional Oil and Gas Resources, 2014, 8: 14-24.
- [34] 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.
- [35] 张庆玲, 张遂安. GB/T 19560—2008 煤的高压等温吸附试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Zhang Qingling, Zhang Sui'an. GB/T 19560—2008 Experimental method of high-pressure isothermal adsorption to coal[S]. Beijing: China Standard Press, 2008.
- [36] Belmabkhout Y, Frere M, Weireld G D. High-pressure adsorption measurements: A comparative study of the volumetric and gravimetric methods[J]. Measurement Science and Technology, 2004, 15: 848-858.
- [37] Ross D J K, Bustin R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs[J]. Fuel, 2007, 86: 2696-2706.
- [38] 解晨, 郑青榕, 廖海峰, 等. 标定体积对超临界温度气体吸附等温线的影响[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2012, 36(1): 158-160.
Xie Chen, Zheng Qingrong, Liao Haifeng, et al. Influence of calibration volume on adsorption isotherms at supercritical temperature[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering), 2012, 36(1): 158-160.
- [39] Rani S, Prusty B K, Pal S K. Comparison of void volume for volumetric adsorption studies on shales from India[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 26: 725-729.
- [40] 张庆玲. 页岩容量法等温吸附实验中异常现象分析[J]. 煤田地质与勘探, 2015, 43(5): 31-33.
Zhang Qingling. The analysis of abnormal phenomena in shale isothermal adsorption volumetric test[J]. Coal Geology and Exploration, 2015, 43(5): 31-33.
- [41] 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(9): 1777-1791.
- [42] Zhou L, Bai S P. Adsorption of nitrogen on silica gel over a large range of temperatures[J]. Adsorption, 2002, 8(1): 79-87.
- [43] 盛茂, 李根生, 陈立强, 等. 页岩气超临界吸附机理分析及等温吸附模型的建立[J]. 煤炭学报, 2014, 39(1): 179-183.
Sheng Mao, Li Gensheng, Chen Liqiang, et al. Mechanisms analysis of shale-gas supercritical adsorption and modeling of isorption adsorption[J]. Journal of China coal society, 2014, 39(1): 179-183.
- [44] 王玉普, 左罗, 胡志明, 等. 页岩高温高压吸附实验及吸附模型[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(11): 4129-4135.
Wang Yupu, Zuo Luo, Hu Zhiming, et al. Experiment of supercritical methane adsorption on shale and adsorption modeling[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(11): 4129-4135.
- [45] 张庆玲, 曹利戈. 煤的等温吸附测试中数据处理问题研究[J]. 煤炭学报, 2003, 28(2): 131-135.
Zhang Qingling, Cao Lige. Study of data processing in coal sorption isotherm testing[J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(2): 131-135.
- [46] 方俊华, 朱炎铭, 魏伟, 等. 页岩等温吸附异常初探[J]. 吐哈油气, 2010, 15(4): 317-320.
Fang Junhua, Zhu Yanming, Wei wei, et al. Preliminary study of abnormalities of shale isothermal adsorption experiment[J]. Tuha Oil and Gas, 2010, 15(4): 317-320.
- [47] 聂海宽, 张金川, 马晓彬, 等. 页岩等温吸附气含量负吸附现象初探[J]. 地学前缘, 2013, 20(6): 282-288.
Nie Haikuan, Zhang Jinchuan, MaXiaobin, et al. A preliminary study of negative adsorption phenomena of shale adsorption gas content by isothermal adsorption[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(6): 282-288.
- [48] 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): 30-33.

- Lin Lamei, Zhang Jinchuan, Han Shuangbiao, et al. Study on abnormal curves of isothermal adsorption of shale[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2012, 19(6): 30-33.
- [49] 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.
- [50] 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 Sciences)*, 2015, 39(1): 33-42.
- [51] 侯晓伟, 王猛, 刘宇, 等. 页岩气超临界状态吸附模型及其地质意义[J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(1): 83-90.
Hou Xiaowei, Wang Meng, Liu Yu, et al. Supercritical adsorption model of shale gas and its geological significance[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2016, 45(1): 83-90.
- [52] Chareonsuppanimit P, Mohammad S A, Robinson R L J, et al. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 95(1): 34-46.
- [53] 熊健, 刘向君, 梁利喜, 等. 页岩气超临界吸附的 Dubinin-Astakhov 改进模型[J]. *石油学报*, 2015, 36(7): 849-857.
Xiong Jian, Liu Xiangjun, Liang Lixi, et al. Improved Dubinin-Astakhov model for shale gas supercritical adsorption[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(7): 849-857.
- [54] Wang Y, Zhu Y M, Liu S M, et al. Methane adsorption measurements and modeling for organic-rich marine shale samples[J]. *Fuel*, 2016, 172: 301-309.
- [55] 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页岩气储量计算新方法[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 shale gas reserve calculation method[J]. *Natural Gas Industry*, 2016, 36(11): 12-20.
- [56] 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.
- [57] 董大忠, 邹才能, 戴金星, 等. 中国页岩气发展战略对策建议[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(3): 397-406.
Dong Dazhong, Zou Caineng, Dai Jinxing, et al. Suggestions on the development strategy of shale gas in China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(3): 397-406.

Progress and prospect in supercritical adsorption of shale gas

ZHOU Shangwen, XUE Huaqing, GUO Wei, LI Xiaobo, LU Bin

Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas, China National Petroleum Corporation; PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development-Langfang, Langfang 065007, China

Abstract The supercritical adsorption is the adsorption of gas on the solid surface when the adsorption temperature is above the critical temperature. Under the condition of the shale gas reservoir, the adsorption of methane in the shale is the supercritical adsorption. The adsorbed gas is an important component of the total shale gas. Therefore, the study of the supercritical adsorption of shale gas is very important for the reserve evaluation and the development plan preparation of the shale gas reservoir. This paper reviews the research development of the supercritical adsorption of shale gas at home and abroad. It is shown that: 1) compared to the coal, the methane adsorption capacity of the shale is very small. In order to meet the requirements of the shale adsorption test, pressure sensors with high accuracy in the volumetric adsorption apparatus are required, as well as an accurate magnetic suspension balance for the gravimetric adsorption apparatus; 2) the adsorption capacity measured by the isothermal adsorption experiment is the excess adsorption capacity, and the excess adsorption capacity will decline after reaching a certain pressure. So we should not confuse the excess adsorption with the absolute adsorption, which might cause the underestimation of the real adsorption capacity of the shale gas reservoir; 3) the shale gas adsorption is faced with the problem of discrepancy between theory and practice. In the future, the research of the shale gas supercritical adsorption should be conducted from two aspects: theory and experiment. We should focus on the understanding of the characteristics of the supercritical shale gas adsorption, to ultimately establish a universal and applicable theory of the shale gas supercritical adsorption and to guide practice and application.

Keywords shale gas; supercritical; isothermal adsorption; excess adsorption; absolute adsorption

(责任编辑 田恬)