

中华人民共和国国家标准

GB/T 35210.2—2020

页岩甲烷等温吸附测定方法 第2部分：重量法

Determination methods of methane isothermal adsorption of shale—
Part 2: Gravimetric method

2020-12-14 发布

2021-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法提要	1
5 仪器设备与材料	2
6 样品制备	2
7 试验步骤	2
8 数据处理	4
9 数值修约	6
10 质量要求	6
11 实验报告	6
附录 A (资料性附录) 空白测试获取样品框体积和质量	7
附录 B (资料性附录) 页岩重量法等温吸附实验报告	8

前 言

GB/T 35210《页岩甲烷等温吸附测定方法》分为 2 个部分：

——第 1 部分：容积法；

——第 2 部分：重量法。

本部分为 GB/T 35210 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本部分起草单位：中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所、中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司、中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院、中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司勘探开发研究院、中国科学院西北生态环境资源研究院、四川省科源工程技术测试中心。

本部分主要起草人：俞凌杰、刘友祥、徐爽、周尚文、吴连波、李孝甫、李靖、范明、柳雪青、包友书、戚明辉、刘洪林。



页岩甲烷等温吸附测定方法

第 2 部分:重量法

1 范围

GB/T 35210 的本部分规定了利用重量法进行页岩甲烷等温吸附测定的方法。
本部分适用于页岩对甲烷气体吸附能力的测定,其他岩石类型可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 474 煤样的制备方法

GB/T 29172 岩心分析方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

过剩吸附量 excess adsorption

实验直接得到的吸附的量。

3.2

绝对吸附量 absolute adsorption

考虑吸附相密度(或体积)校正后吸附的量,即真实吸附的量。

3.3

兰氏体积 Langmuir volume

最大吸附量

V_L

压力无限大时的绝对吸附量。

3.4

兰氏压力 Langmuir pressure

P_L

绝对吸附量为 1/2 兰氏体积时所对应的压力。

4 方法提要

将制备的页岩样品置于密封腔室中,在恒定温度、不同压力测点下进行甲烷吸附,利用磁悬浮天平记录的质量变化来获取吸附的甲烷气体质量,然后根据 Langmuir 理论模型¹⁾求算页岩吸附特征参数,并绘制等温吸附曲线。

1) Langmuir 理论模型方程是常用的吸附等温线方程之一,是由物理化学家朗格缪尔(Langmuir Itying)于 1916 年根据分子运动理论和一些假定提出的。现广泛应用于吸附学方面。

5 仪器设备与材料

5.1 仪器设备

5.1.1 制样装置

制样装置主要包括：

- a) 粉碎机：宜采用小型颚式破碎机。
- b) 标准筛：可筛分粒度包含 0.05 mm~4 mm。

5.1.2 等温吸附仪装置

等温吸附仪应按以下要求配置：

- a) 高压密封腔室：工作压力不低于 60 MPa；
- b) 质量检测系统：磁悬浮天平，精度不低于 0.01 mg；
- c) 恒温控制系统：精度 ± 0.1 °C；
- d) 压力监测系统：精度 ± 0.001 MPa；
- e) 气体增压泵：最大增压不低于 30 MPa；
- f) 真空泵：真空度 1 kPa 以下。

5.2 材料

材料包括：

- a) 甲烷气：纯度(体积分数)大于 99.99%；
- b) 氦气：纯度(体积分数)大于 99.99%；
- c) 氮气：纯度(体积分数)大于 99.99%。

6 样品制备

按照 GB/T 474 使用粉碎机进行样品破碎，用标准筛筛取粒度为 0.180 mm~0.425mm(60 目~40 目) 页岩样品不少于 20 g 备用。

含油样品宜先洗油，按照 GB/T 29172 中规定的方法执行。

7 试验步骤

7.1 气密性检查

气密性检查采用甲烷气。高压密封腔室内注入压力高于等温吸附试验最高压力约 1 MPa 的甲烷气，记录 10 min 内压力变化，若压力下降不超过 0.5 MPa，则视为系统气密性合格。若 10 min 内压力下降超过 0.5 MPa，则气密性不合格，需放空气体，排除漏气原因后重复检查，直至系统气密性合格。

7.2 空白试验

恒温条件下，将样品框吊装于高压腔室内密封，采用氮气作为介质，在 0 MPa~6 MPa 范围内均匀选择不少于 6 个压力点进行测试，获取一组不同压力下天平读数来求算样品框质量和体积。

7.3 预处理试验

7.3.1 真空度设定

将样品装入样品框后吊装于高压腔室内密封,利用真空泵进行原位真空预处理,真空度小于 1 kPa。

7.3.2 预处理温度设定

吸附试验温度不高于 100 °C 时,预处理温度设定为 105 °C~110 °C。吸附温度高于 100 °C 时,预处理温度比吸附温度高 5 °C~10 °C。

7.3.3 预处理时间设定

预处理时间不少于 8 h。

7.4 浮力试验

7.4.1 浮力试验压力设定

待预处理结束后,采用氦气作为介质进行浮力试验,获取一组不同压力下天平读数来求算样品体积。在 0 MPa~6 MPa 范围内均匀选择不少于 6 个压力点。第一个压力点设为真空,真空度小于 1 kPa。

7.4.2 浮力试验温度设定

浮力试验温度与甲烷吸附试验温度相同。

7.4.3 浮力试验平衡条件

温度波动不超过 0.2 °C 条件下,平衡时间不少于 1 h 或 10 min 内天平记录的质量变化小于 50 μg,则该测点视为达到平衡。

7.5 吸附试验

7.5.1 吸附试验压力点设置

待浮力试验结束后,将甲烷气利用气体增压泵增压到超过等温吸附实验最高压力约 1 MPa,采用增压后的甲烷气作为介质进行吸附试验,获取一组不同压力下天平读数来求算吸附气质量。

第一个压力点设为真空,真空度小于 1 kPa。

压力设置遵循前密后疏原则,推荐按照如下范围进行压力点设置:

- a) 当压力 $P \leq 30$ MPa 时,压力间隔不大于 2 MPa;
- b) 当压力 $P > 30$ MPa 时,压力间隔不大于 5 MPa。

7.5.2 吸附平衡条件

温度波动不超过 0.2 °C 条件下,平衡时间不少于 2 h 或 10 min 内天平记录的质量变化小于 50 μg,则该测点视为达到平衡。

7.6 脱附试验

吸附测点结束后,如需开展脱附实验,脱附压力点宜与吸附压力点保持一致。脱附平衡条件与吸附

平衡条件一致。

7.7 数据采集

实验过程中宜按每 2 min 时间间隔采集温度、压力和天平读数,待实验达到平衡条件后,可选取平衡后不少于 5 个记录数据的平均值作为实验测点平衡时的温度、压力和天平质量读数。

8 数据处理

8.1 确定气体密度

氮气、氦气和甲烷在不同温度、压力条件下气体密度获取方法有:

- a) 推荐采用实测密度。借助已知体积和质量的钛合金标块,根据钛合金块在气相中所受浮力值来计算。
- b) 通过 NIST 数据库查表(www.webbook.nist.gov)。
- c) 基于 Setzmann-Wagner 方程的软件计算甲烷密度。

8.2 计算样品框质量及体积

不同氮气压力 P_i 下平衡时,有关系式(1):

$$m_{b,i} = m_c - \rho_{N,i} \times V_c \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $m_{b,i}$ ——压力 P_i 平衡时天平读数,单位为克(g);
- m_c ——样品框质量,单位为克(g);
- $\rho_{N,i}$ ——压力 P_i 平衡时氮气密度,单位为克每毫升(g/mL);
- V_c ——样品框体积,单位为毫升(mL)。

以氮气密度 $\rho_{N,i}$ 为 X 轴,天平读数 $m_{b,i}$ 为 Y 轴,选择从第 2 个测点开始进行直线拟合,所得直线斜率即为样品框体积 V_c ,截距为样品框质量 m_c 。参见附录 A。

8.3 计算试样体积

不同氦气压力 P_i 下平衡时,有关系式(2):

$$m_{b,i} = m_{c+s} - \rho_{He,i} \times V_{c+s} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $m_{b,i}$ ——压力 P_i 平衡时天平读数,单位为克(g);
- m_{c+s} ——样品框和样品总质量,单位为克(g);
- $\rho_{He,i}$ ——压力 P_i 平衡时氦气密度,单位为克每毫升(g/mL);
- V_{c+s} ——样品框和样品总体积,单位为毫升(mL)。

以氦气密度 $\rho_{He,i}$ 为 X 轴,天平读数 $m_{b,i}$ 为 Y 轴,选择从第 2 个测点开始进行直线拟合,所得直线斜率即为样品和样品框总体积 V_{c+s} ,则样品体积 V_s 如关系式(3):

$$V_s = V_{c+s} - V_c \quad \dots\dots\dots(3)$$

8.4 计算过剩吸附量

样品质量采用吸附试验真空测点下的质量。

不同甲烷气压力 P_i 下平衡时,有关系式(4):

$$m_{b,i} = m_c + m_s - \rho_{g,i} \times V_{c+s} + (m_{a,i}^{abs} - \rho_{g,i} \times V_{a,i}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$m_{b,i}$ ——压力 P_i 平衡时天平读数,单位为克(g);

m_s ——样品质量,单位为克(g);

$\rho_{g,i}$ ——压力 P_i 平衡时甲烷气密度,单位为克每毫升(g/mL);

$m_{a,i}^{\text{abs}}$ ——绝对吸附质量,单位为克(g)。

式(4)中吸附相体积 $V_{a,i}$ 为未知值,因此实验所得为过剩吸附质量,如关系式(5):

$$m_{b,i} = m_c + m_s - \rho_{g,i} \times V_{c+s} + m_{a,i}^{\text{ex}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$m_{a,i}^{\text{ex}}$ ——过剩吸附质量,单位为克(g)。

根据不同压力下 $m_{b,i}$ 及 $\rho_{g,i}$,通过式(5)计算出对应的过剩吸附质量。

并有关系式(6):

$$m_{a,i}^{\text{ex}} = m_{a,i}^{\text{abs}} - \rho_{g,i} \times V_{a,i} \quad \dots\dots\dots (6)$$

或关系式(7):

$$m_{a,i}^{\text{ex}} = m_{a,i}^{\text{abs}} \times \left(1 - \frac{\rho_{g,i}}{\rho_a}\right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

ρ_a ——吸附相密度,单位为克每毫升(g/mL)。

将过剩吸附质量 $m_{a,i}^{\text{ex}}$ 换算为标准条件下(0 °C, 0.1 MPa)页岩的过剩吸附量 $V_{a,i}^{\text{ex}}$,如关系式(8):

$$V_{a,i}^{\text{ex}} = \frac{m_{a,i}^{\text{ex}}}{m_s \times 16} \times 22.4 \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$V_{a,i}^{\text{ex}}$ ——过剩吸附量,单位为立方厘米每克(cm^3/g)。

8.5 Langmuir 拟合

8.5.1 吸附测点拟合

采用三元 Langmuir 模型对吸附测点进行非线性拟合得到 V_L 、 P_L 及 ρ_a ,如关系式(9):

$$V_{a,i}^{\text{ex}} = \frac{V_L P_i}{P_L + P_i} \times \left(1 - \frac{\rho_{g,i}}{\rho_a}\right) \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

V_L ——兰氏体积,单位为立方厘米每克(cm^3/g);

P_L ——兰氏压力,单位为兆帕(MPa);

$\rho_{g,i}$ ——游离气相密度,单位为克每毫升(g/mL);

ρ_a ——吸附相密度,单位为克每毫升(g/mL)。

8.5.2 脱附测点拟合

对脱附测定进行非线性拟合,拟合关系式如式(10):

$$V_{a,i}^{\text{ex}} = \frac{V_L P_i}{P_L + P_i} \times \left(1 - \frac{\rho_{g,i}}{\rho_a}\right) + C \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

V_L ——兰氏体积,单位为立方厘米每克(cm^3/g),采用式(9)吸附测点拟合获取到的对应值;

C ——零点残余吸附量,表示脱附点为真空测点时的吸附量,单位为立方厘米每克(cm^3/g)。

8.6 等温吸附曲线绘制

根据等温吸附参数和各测点压力分别绘制实测过剩吸附量曲线、拟合过剩吸附量曲线和拟合绝对

吸附量曲线,参见图 B.1。

9 数值修约

兰氏体积和各测点吸附量修约到 2 位小数;兰氏压力和各测点压力修约到 2 位小数;拟合相关系数修约到 4 位小数。

10 质量要求

同一个样品两次重复性测试得到 V_L 、 P_L 的相对误差应不超过 10%。

11 实验报告

实验报告格式参见附录 B。



附录 A
(资料性附录)

空白测试获取样品框体积和质量

以氮气密度 $\rho_{N,i}$ 为 X 轴, 天平读数 $m_{b,i}$ 为 Y 轴, 选择从第 2 个测点开始进行直线拟合, 所得直线斜率即为样品框体积 V_c , 截距为样品框质量 m_c , 相关示例见图 A.1 和表 A.1。

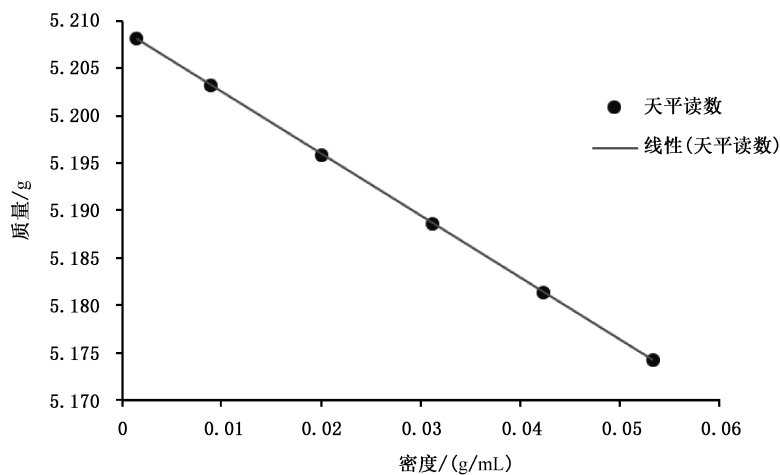


图 A.1 空白测试获取样品框体积和质量示例

表 A.1 空白测试示例

记录编号	压力/MPa	氮气密度/(g/mL)	天平读数/g
1	0	0	5.209 007
2	0.29	0.001 376	5.208 174
3	0.99	0.008 899	5.203 185
4	1.99	0.020 04	5.195 837
5	2.98	0.031 078	5.188 616
6	3.98	0.042 288	5.181 408
7	4.96	0.053 201	5.174 28
空白测试计算结果		样品框体积/mL	0.653 407
		样品框质量/g	5.209 001
		拟合相关系数	0.999 9

附录 B
(资料性附录)

页岩重量法等温吸附实验报告

实验报告中页岩样品信息见表 B.1,各测试点吸附量见表 B.2,等温吸附参数见表 B.3,等温吸附曲线见图 B.1。

表 B.1 页岩样品基本信息表

样品编号		井号或剖面		测试温度/°C	
井深/m		层位			

表 B.2 测试点吸附量数据表

记录编号	压力 MPa	甲烷密度 g/mL	实测过剩吸附量 cm ³ /g	拟合过剩吸附量 cm ³ /g	拟合绝对吸附量 cm ³ /g
1					
2					
3					
4					
.....					

表 B.3 页岩样品等温吸附基本参数表

Langmuir 压力/MPa	Langmuir 体积/(cm ³ /g)	吸附相密度/(g/mL)	拟合相关系数

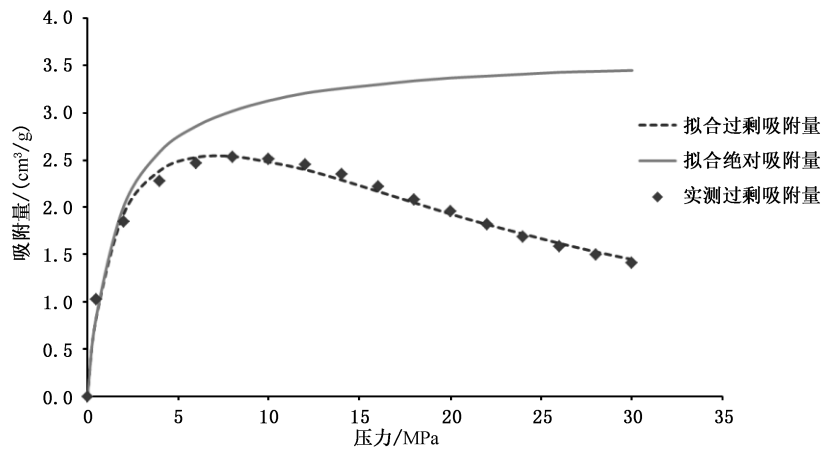


图 B.1 等温吸附曲线