



中华人民共和国国家标准

GB/T 35210.1—2023

代替 GB/T 35210.1—2017

页岩甲烷等温吸附/解吸量的测定 第 1 部分：静态容积法

Determination of isothermal adsorption/desorption of methane in shale—
Part 1: Static volumetric method

2023-05-23 发布

2023-09-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

引言 II

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 2

5 仪器设备与材料 2

6 样品制备 3

7 试验步骤 3

8 数据处理 5

9 数值修约和精密度要求 7

10 实验报告 8

附录 A（资料性） 静态容积法页岩等温吸附/解吸量实验报告 9

参考文献 10



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 35210《页岩甲烷等温吸附/解吸量的测定》的第 1 部分。GB/T 35210 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：静态容积法；
- 第 2 部分：重量法。

本文件代替 GB/T 35210.1—2017《页岩甲烷等温吸附测定方法 第 1 部分：容积法》，与 GB/T 35210.1—2017 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了“自由空间体积”“兰氏体积”“兰氏压力”的定义(见 3.1、3.3、3.4, 2017 年版的 3.1、3.2、3.3)；
- b) 增加了“参考缸体积”“过剩吸附量”“绝对吸附量”的定义(见 3.2、3.5、3.6)；
- c) 更改了页岩甲烷等温吸附/解吸量的测定方法提要(见第 4 章, 2017 年版的第 4 章)；
- d) 增加了样品制备所需部分仪器设备的要求(见 5.1.1)；
- e) 增加了实验装置中真空泵的要求(见 5.1.2)；
- f) 更改了干燥基样品制备方法(见 6.3, 2017 年版的 6.3)；
- g) 更改了测定压力点的分布(见 7.3.2, 2017 年版的 7.3.2)；
- h) 增加了在等温吸附测定前对样品缸进行抽真空处理的规定(见 7.5.1)；
- i) 更改了等温吸附测定压力点过剩吸附量计算(见 8.2, 2017 年版的 8.2)；
- j) 增加了气相密度确定方法(见 8.3.1)；
- k) 更改了兰氏体积、兰氏压力的确定方法(见 8.3.2, 2017 年版的 8.3)；
- l) 增加了绝对吸附量的计算(见 8.3.3)；
- m) 更改了精密度的要求(见 9.2, 2017 年版的第 10 章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本文件起草单位：中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司勘探开发研究院、中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院、四川省科源工程技术测试中心、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司页岩气研究院、中国石油化工股份有限公司华东油气分公司、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。

本文件主要起草人：蔡长宏、王丽、田冲、端祥刚、胡志明、俞凌杰、邓泽、龚月、李小越、王东强、李洋冰、徐爽、陈洪斌、陈曼霏、赵丹。

本文件于 2017 年首次发布，本次为第一次修订。

引 言

页岩甲烷等温吸附实验是在评价页岩储层中吸附气含量时使用最广泛的实验方法,是页岩气储量提交的重要依据。页岩甲烷等温吸附/解吸量测定方法按照原理的不同,分为容积法和重量法。GB/T 35210 旨在确立普遍适用于页岩甲烷等温吸附/解吸量测定工作的准则,由两个部分构成。

——第 1 部分:静态容积法。

——第 2 部分:重量法。

GB/T 35210.1—2017 发布实施已有 5 年,这期间该标准的作用受到越来越广泛的重视,等温吸附实验的理论研究和实践认知都发生了变化。随着研究的深入,普遍认为实验测得的吸附量为甲烷在页岩表面的过剩吸附量,远低于真实的吸附量,需要依据甲烷吸附相密度或吸附相体积将过剩吸附量转化为绝对吸附量。GB/T 35210.2—2020 已将过剩吸附量和绝对吸附量等相关术语、定义、理论模型纳入标准。基于此,本次修订在实验方法、样品制备、数据的重复性和复现性方面开展了深入研究,本文件也参考了 GB/T 35210.2—2020 的相关规定,以确保 GB/T 35210 相关内容的全面性、可操作性和一致性。



页岩甲烷等温吸附/解吸量的测定

第 1 部分：静态容积法

重要提示：本文件不涉及与其应用有关的所有安全问题。在使用本文件前，使用者有责任制定相应的安全和保护措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了静态容积法测定页岩甲烷等温吸附/解吸量的方法。

本文件适用于干燥基页岩样品的甲烷等温吸附量、平衡水基页岩样品的甲烷等温吸附量、页岩样品在地层条件下的甲烷等温吸附量的测定，以及在页岩气生产过程中，页岩中吸附气因为地层压力降低而转化为游离气的甲烷等温吸附量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 17747.2—2011 天然气压缩因子的计算 第 2 部分：用摩尔组成进行计算

GB/T 19560—2008 煤的高压等温吸附试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

自由空间体积 volume of free space

V_f

样品缸装入页岩样品并密封后，样品缸内的空间、连接管线和阀门之间的体积与样品颗粒及填充的钢球所占据的体积之差。

3.2

参考缸体积 volume of reference space

V_r

参考缸内的空间、连接管线和阀门之间的体积总和。

3.3

兰氏体积 Langmuir volume

V_L

压力无限大时的绝对吸附量。

[来源：GB/T 35210.2—2020, 3.3]。

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。

[来源:GB/T 35210.2—2020,3.4]。

3.5

过剩吸附量 excess adsorption

V_a^{ex}

由实验直接得到的吸附的量。

[来源:GB/T 35210.2—2020,3.1]。

3.6

绝对吸附量 absolute adsorption

V_{abs}

考虑吸附相密度(或体积)校正后吸附的量,即真实吸附的量。

[来源:GB/T 35210.2—2020,3.2]。

4 方法提要

页岩甲烷等温吸附/解吸量的测定方法提要为:

- a) 将具有一定粒度的干燥状态或平衡水状态的页岩样品置于样品缸中,并在设定的实验温度下检测样品缸和参考缸的气密性,保证其气密性完好;
- b) 向参考缸中注入一定量氦气,待参考缸中氦气压力平稳后,连接参考缸与样品缸,使氦气进入样品缸,待样品缸和参考缸中的氦气压力平稳后,依据质量守恒定律和气体状态方程,计算样品缸中未被页岩占据的自由空间体积;
- c) 排出样品缸和参考缸中的氦气,按照设定的压力点,将一定压力的甲烷气体泵入参考缸,待参考缸中甲烷气体压力平稳后,连接参考缸与样品缸,使甲烷在页岩表面达到吸附平衡,并记录平衡时刻样品缸内甲烷气体的压力;
- d) 根据质量守恒定律和气体状态方程,以已知等温吸附实验系统内甲烷气体的总量减去平衡后样品缸和参考缸中处于游离相的甲烷量,即为过剩吸附量(V_a^{ex}),然后根据 Langmuir 理论模型¹⁾,计算表征页岩对甲烷气体吸附特征的参数,并绘制等温吸附曲线。

5 仪器设备与材料

5.1 仪器设备

5.1.1 样品制备所需仪器设备为:

- 粉碎机:出料粒度不大于 20 目;
- 标准筛:可筛分粒度包含 180 μm ~380 μm (40 目~80 目);
- 天平:分度值 0.000 1 g;
- 恒温烘箱:精度 ± 1 $^{\circ}\text{C}$;
- 干燥器。

5.1.2 实验装置如图 1 所示,并按以下要求配置:

- 样品缸;
- 参考缸;
- 恒温控制系统:精度 ± 1 $^{\circ}\text{C}$;

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

- 温度监测系统:精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 压力监测系统:精度 $\pm 0.001\text{ MPa}$;
- 气体增压系统;
- 真空泵:真空度 1 kPa 以下。

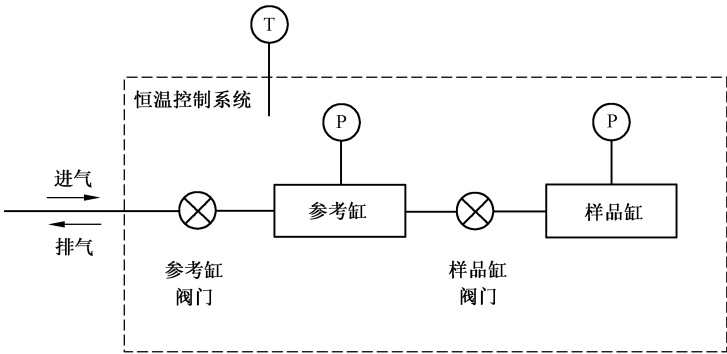


图 1 实验装置示意图

5.2 材料

- 材料包括:
- 甲烷:纯度(体积分数)大于 99.99% ;
 - 氦气:纯度(体积分数)大于 99.99% ;
 - 硫酸钾过饱和溶液;
 - 蒸馏水。

6 样品制备

6.1 碎样

按照 GB/T 474 规定,使用粉碎机进行样品破碎,用标准筛筛取粒度为 $180\text{ }\mu\text{m}\sim 380\text{ }\mu\text{m}$ (40 目 $\sim$ 80 目)的样品颗粒。

6.2 取样量

取样量不少于样品缸容积的 $2/3$,且质量不应少于 10 g 。

6.3 干燥基样品制备

使用恒温烘箱,温度 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘干至恒重,取出放入干燥器内冷却至室温,然后称重并记录其质量为 m_d 。

6.4 平衡水基样品制备

平衡水基样品制备按照 GB/T 19560—2008 中 6.3 规定执行。

7 试验步骤

7.1 装样

将称量后的页岩样品装入样品缸中,样品缸中剩余的空间用钢球充填,并密封好样品缸。

7.2 气密性检查

按以下步骤进行气密性检查。

- a) 调节系统温度,使实验过程中参考缸和样品缸的温度稳定在测定温度,测定温度通常设定为地层温度。
- b) 向参考缸和样品缸内充入氦气,压力设置为实验最高测定压力的 1.2 倍,关闭参考缸阀门和样品缸阀门。
- c) 采集参考缸和样品缸中的压力数据,若压力在 6 h 内压力变化率不超过 1%,则视为气密性检查合格。
- d) 若气密性合格,放空实验装置内的氦气。
- e) 如果气密性不合格,放空装置内氦气,排除漏气原因后,重复步骤 b) 和步骤 c),直至装置气密性合格。

7.3 实验条件设置

7.3.1 最高测定压力

最高测定压力宜设置为地层压力。

7.3.2 测定压力点分布

最高测定压力为 $P_{\max}$,宜按下列要求进行测定:

- a) 当 $P_{\max} \leq 20$ MPa 时,测定压力点不少于 8 个,压力间隔不大于 3 MPa;
- b) 当 $20 \text{ MPa} < P_{\max} \leq 30$ MPa 时,测定压力点不少于 10 个,压力间隔不大于 5 MPa;
- c) 当 $30 \text{ MPa} < P_{\max} \leq 40$ MPa 时,测定压力点不少于 12 个,压力间隔不大于 5 MPa;
- d) 当 $P_{\max} > 40$ MPa 时,测定压力点不少于 14 个,压力间隔不大于 5 MPa。

7.3.3 平衡条件

根据页岩样品质量、实验温度等实际情况确定平衡条件,平衡时间不少于 2 h。

7.4 自由空间体积测定



7.4.1 第一次平衡:关闭样品缸阀门,打开参考缸阀门,向参考缸中充入氦气,调节其压力为最高测定压力的 1/2 后,关闭参考缸阀门。待参考缸内压力平衡后,记录参考缸和样品缸中压力和温度数据。

7.4.2 第二次平衡:打开样品缸阀门,使参考缸内氦气进入样品缸,压力平衡后,记录参考缸和样品缸压力和温度数据。

7.4.3 每一次自由空间体积测定结束后,放空参考缸和样品缸中的气体,自由空间体积应测定 3 次,每组数据之间的允许误差为 $\pm 0.1 \text{ cm}^3$,自由空间体积取 3 次结果的平均值。

7.5 等温吸附量测定

7.5.1 当进行干燥基样品的等温吸附测定时,在等温吸附测定前,关闭参考缸阀门,打开样品缸阀门,对样品缸抽真空抽至真空度小于 1 kPa。当进行平衡水基样品的等温吸附测定时,不需要在等温吸附测定前对样品缸抽真空。

7.5.2 第一次平衡:关闭样品缸阀门,打开参考缸阀门,向参考缸中充入甲烷气体,调节参考缸压力至初始设定压力。压力平衡后,记录参考缸和样品缸内压力和温度数据。

7.5.3 第二次平衡:打开样品缸阀门,当样品缸和参考缸压力达到平衡后,记录样品缸和参考缸内压力

和温度数据。

7.5.4 自低而高逐个压力点进行测定,重复 7.5.2 和 7.5.3 步骤,直至最后一个压力点测定结束。

7.6 等温解吸量测定

7.6.1 等温解吸量测定是等温吸附量测定的逆过程,在等温吸附测定完成后进行。

7.6.2 第一次平衡:关闭样品缸阀门,打开参考缸阀门,参考缸放出一定气体后,关闭参考缸阀门。压力平衡后,记录参考缸和样品缸内压力和温度数据。

7.6.3 第二次平衡:缓慢打开样品缸阀门,将样品缸内气体放至参考缸,当样品缸压力达到解吸压力点的设定压力时,关闭样品缸阀门。压力平衡后,记录样品缸和参考缸内压力和温度数据。

7.6.4 自高而低逐个压力点进行测定,重复 7.6.2 和 7.6.3 步骤,直至最后一个压力点测定结束。

8 数据处理

8.1 自由空间体积计算

根据质量守恒原理,等温吸附量测定第一次平衡和第二次平衡过程中,样品缸和参考缸内气体的总物质的量是一定的,见公式(1):

$$n_1 + n_2 = n_3 + n_4 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

n_1 ——第一次平衡时参考缸中气体的物质的量,单位为摩尔(mol);

n_2 ——第一次平衡时样品缸中气体的物质的量,单位为摩尔(mol);

n_3 ——第二次平衡时参考缸中气体的物质的量,单位为摩尔(mol);

n_4 ——第二次平衡时样品缸中气体的物质的量,单位为摩尔(mol)。

根据气体状态方程,气体物质的量可由气体体积、气体的压缩因子、气体压力和温度数据计算得出,见公式(2):

$$n = \frac{pV}{ZRT} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

n ——气体的物质的量,单位为摩尔(mol);

p ——气体压力,单位为兆帕(MPa);

V ——气体体积,单位为立方厘米(cm^3);

Z ——气体的压缩因子,无量纲;

R ——摩尔气体常数,取 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——热力学温度,单位为开氏温度(K)。

公式(2)中气体的压缩因子按照 GB/T 17747.2—2011 中 4.2 的规定计算。

由公式(1)和公式(2),代入两次平衡时样品缸和参考缸中气体压力、气体的压缩因子、系统温度和参考缸体积,计算出自由空间体积,见公式(3):

$$V_f = \frac{p_3/(Z_3 T_2) - p_1/(Z_1 T_1)}{p_2/(Z_2 T_1) - p_4/(Z_4 T_2)} V_r \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V_f ——自由空间体积,单位为立方厘米(cm^3);

V_r ——参考缸体积,单位为立方厘米(cm^3);

p_1 ——第一次平衡时参考缸压力,单位为兆帕(MPa);

p_2 ——第一次平衡时样品缸压力,单位为兆帕(MPa);

p_3 ——第二次平衡时参考缸压力,单位为兆帕(MPa);
 p_4 ——第二次平衡时样品缸压力,单位为兆帕(MPa);
 T_1 ——第一次平衡时系统温度,单位为开氏温度(K);
 T_2 ——第二次平衡时系统温度,单位为开氏温度(K);
 Z_1 ——第一次平衡时参考缸中气体的压缩因子,无量纲;
 Z_2 ——第一次平衡时样品缸中气体的压缩因子,无量纲;
 Z_3 ——第二次平衡时参考缸中气体的压缩因子,无量纲;
 Z_4 ——第二次平衡时样品缸中气体的压缩因子,无量纲。

8.2 等温吸附量测定压力点过剩吸附量计算

根据物质守恒原理,每个测定压力点处的过剩吸附量增量可以用两次平衡中游离态气体物质的量的变化来计算,见公式(4):

$$\Delta n_i = n_{i1} + n_{i2} - n_{i3} - n_{i4} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

Δn_i ——第 i 个压力点的过剩吸附量增量,单位为摩尔(mol);
 n_{i1} ——第 i 个压力点第一次平衡时参考缸中气体的物质的量,单位为摩尔(mol);
 n_{i2} ——第 i 个压力点第一次平衡时样品缸中气体的物质的量,单位为摩尔(mol);
 n_{i3} ——第 i 个压力点第二次平衡时参考缸中气体的物质的量,单位为摩尔(mol);
 n_{i4} ——第 i 个压力点第二次平衡时样品缸中气体的物质的量,单位为摩尔(mol)。

n_{i1} 、 n_{i2} 、 n_{i3} 、 n_{i4} 可分别根据气体状态方程及测得的压力和温度数据计算出。第 i 个压力点过剩吸附气体的物质的量计算见公式(5):

$$n_i = \sum_{j=1}^i \Delta n_j \quad \dots\dots\dots (5)$$

各压力点的吸附气体体积应进行气体状态校正,换算到温度 0 °C、压力 101.325 kPa 下的体积。过剩吸附气体体积(V_i)计算见公式(6):

$$V_i = n_i \times 22.4 \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (6)$$

各测定压力点单位质量样品的过剩吸附量(V_a^{ex})计算见公式(7):

$$V_a^{\text{ex}} = \frac{V_i}{m_d} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

V_a^{ex} ——过剩吸附量,单位为立方厘米每克(cm^3/g);
 V_i ——过剩吸附气体体积,单位为立方厘米(cm^3);
 m_d ——样品质量,单位为克(g)。

8.3 吸附量计算

8.3.1 确定气体密度

甲烷在不同温度、压力条件下气体密度获取方法有:

- 通过 NIST 数据库查表(www.webbook.nist.gov);
- 基于 Setzmann-Wagner 方程²⁾的软件计算。

2) Setzmann-Wagner 方程:由 Setzmann-Wagner 创建,是基于霍姆赫兹自由能函数、可精确计算甲烷热力学特征的状态方程。

8.3.2 兰氏体积、兰氏压力、吸附相密度的计算

依据测得的过剩吸附量及对应的压力,采用 Langmuir 理论模型进行非线性拟合计算得到 V_L , P_L 及 ρ_a 。

Langmuir 方程,见公式(8):

$$V_{a,i}^{\text{ex}} = \frac{V_L P_i}{P_L + P_i} \left(1 - \frac{\rho_{g,i}}{\rho_a} \right) \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$V_{a,i}^{\text{ex}}$ ——第 i 个压力点处测得的过剩吸附量,单位为立方厘米每克(cm^3/g);

V_L ——兰氏体积,单位为立方厘米每克(cm^3/g);

P_i ——第 i 个压力点处的吸附压力,单位为兆帕(MPa);

P_L ——兰氏压力,单位为兆帕(MPa);

$\rho_{g,i}$ ——第 i 个压力点处的游离相甲烷密度,单位为克每立方厘米(g/cm^3);

ρ_a ——吸附相密度,单位为克每立方厘米(g/cm^3)。

8.3.3 平衡压力点绝对吸附量的计算

根据公式(8)求取的兰氏体积、兰氏压力,以及 Langmuir 方程,计算各平衡压力点绝对吸附量 V_{abs} ,见公式(9):

$$\frac{P}{V_{\text{abs}}} = \frac{P}{V_L} + \frac{P_L}{V_L} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

P ——气体压力,单位为兆帕(MPa);

V_{abs} ——单位质量样品的绝对吸附量,单位为立方厘米每克(cm^3/g);

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)。

8.3.4 等温解吸测定压力点的绝对吸附量的计算

根据参考缸、样品缸的平衡压力及温度,计算解吸后不同测定压力点的过剩吸附量。

根据公式(2),分别求出解吸过程中各压力点第一次平衡时参考缸中气体的物质的量(n_{i1})、第一次平衡时样品缸中气体的物质的量(n_{i2})、第二次平衡时参考缸中气体的物质的量(n_{i3})和第二次平衡时样品缸中气体的物质的量(n_{i4}),则第 i 个压力点样品解吸出的甲烷气体物质的量为 Δn_i ,见公式(10):

$$\Delta n_i = n_{i3} + n_{i4} - n_{i1} - n_{i2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

解吸过程各压力点的过剩吸附气体积(V_i)可由公式(6)求出,过剩吸附量(V_a^{ex})可由公式(7)求出,绝对吸附量(V_{abs})可由公式(8)、公式(9)求出。

8.4 等温吸附/解吸曲线的绘制

根据各平衡压力点对应的绝对吸附量 V_{abs} 和压力 P 即可绘制页岩等温吸附/解吸曲线,并得到曲线的相关系数。

9 数值修约和精密度要求

9.1 数值修约

9.1.1 兰氏体积 V_L 和样品各测定压力点的吸附量 V_{abs} 、 V_a^{ex} 修约到 2 位小数。

9.1.2 兰氏压力 P_L 和样品各测定压力点的压力值 P 修约到 2 位小数。

9.1.3 相关系数保留 4 位小数,无量纲。

9.2 精密度要求

实验结果的重复性限和再现性限应满足表 1 的要求。样品在实验后应在室温下至少晾晒 28 d 或者在 60 ℃下至少烘 96 h,取出后放入干燥器内冷却至室温后,进行重复性实验。

表 1 重复性限(r)和再现性限(R)

实验结果	重复性限(r)	再现性限(R)
V_L	<10 %	<15 %
P_L	<10 %	<15 %

10 实验报告

实验报告参见附录 A。

附录 A
(资料性)

静态容积法页岩等温吸附/解吸量实验报告

表 A.1～表 A.3 分别给出了实验报告中页岩样品基本信息、测定压力点吸附量数据、兰氏体积与兰氏压力数据。图 A.1 给出了页岩样品等温吸附曲线。

表 A.1 页岩样品基本信息表

样品编号		地名		井号		层位	
井深/m		样品质量/g		测试温度/℃		平衡水含量/%	

表 A.2 测定压力点吸附量数据表

序号	压力 MPa	甲烷密度 g/cm ³	吸附量/(cm ³ /g)		
			实测过剩吸附量	拟合过剩吸附量	拟合绝对吸附量
1					
2					
3					
...					

表 A.3 兰氏体积与兰氏压力数据表

样品基态	$V_L/(cm^3/g)$	P_L/MPa	相关系数
干燥基			
平衡水基			

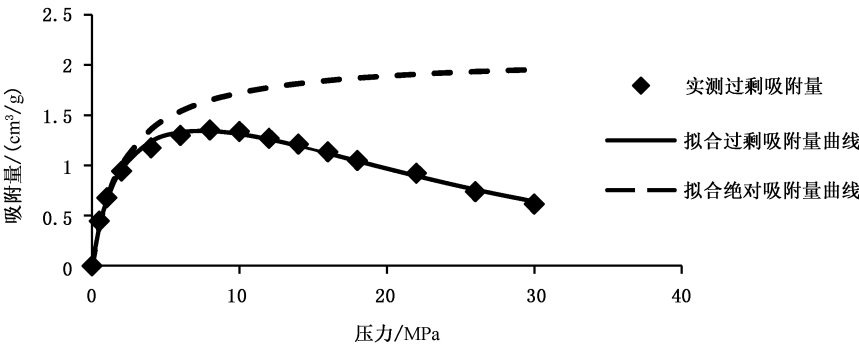


图 A.1 等温吸附曲线

检测人/时间：

校核人/时间：

参 考 文 献

- [1] GB/T 35210.2—2020 页岩甲烷等温吸附测定方法 第2部分：重量法
-

