

# 低吸附量煤岩和页岩等温吸附实验的负吸附原因

田文广<sup>1,2</sup> 邓泽<sup>1,2</sup> 王红岩<sup>1,2</sup> 刘洪林<sup>1,2</sup> 李贵中<sup>1,2</sup> 刘学军<sup>3</sup>  
陈振宏<sup>1,2</sup> 陈浩<sup>1,2</sup> 李亚男<sup>1,2</sup>

1. 中国石油勘探开发研究院 2. 中国石油天然气集团有限公司非常规油气重点实验室 3. 中国石油华北油田公司

**摘 要** 低吸附样品等温吸附实验经常出现反“V”形先升后降“负吸附”现象,成为困扰相关实验的测试难题。为此,基于前人的研究成果,引入大样量重量法等温吸附仪,分析了大样量重量法的测试原理和操作流程,对比了体积法、磁悬浮重量法和大样量重量法 3 种方法的优缺点,进而选取大样量重量法等温吸附仪对内蒙古二连盆地吉尔嘎朗图凹陷吉煤 2 井低煤阶煤岩和川南地区某井下志留统龙马溪组页岩样品进行了等温吸附实验,以期在消除系统累计误差影响之后,探究出现“负吸附”现象的根本原因。实验结果表明:①大样量重量法测试中未出现“负吸附”现象,其对低煤阶煤岩和页岩样品的测试结果可靠,拟合度高( $R^2 > 0.99$ );②电子传感器误差(天平、压力和温度等采集器件)、系统累计误差、吸附相密度取值差异等不会导致吸附曲线形态的反转性变化;③样品缸空体积误差是引起“负吸附”的根本原因。结论认为,在等温吸附解释算法中增加体积校正参数,可以提高测试的准确性。

**关键词** 低吸附量 煤岩 页岩 等温吸附实验 负吸附 体积法 重量法 样品缸 空体积误差 吸附相密度

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2018.06.003

## Negative adsorption in the isotherm adsorption experiments of low-adsorption coal and shale

Tian Wenguang<sup>1,2</sup>, Deng Ze<sup>1,2</sup>, Wang Hongyan<sup>1,2</sup>, Liu Honglin<sup>1,2</sup>, Li Guizhong<sup>1,2</sup>, Liu Xuejun<sup>3</sup>,  
Chen Zhenhong<sup>1,2</sup>, Chen Hao<sup>1,2</sup> & Li Yanan<sup>1,2</sup>

(1. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China; 2. CNPC Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas, Beijing 102249, China; 3. PetroChina Huabei Oilfield Company, Renqiu, Hebei 062552, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 38, ISSUE 6, pp.19-26, 6/25/2018. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

**Abstract:** Negative adsorption of an inverse V type which rises first and then drops is often observed in the adsorption test of low adsorption samples. In view of this, a gravimetric isotherm rig with a large sample quantity was introduced. Its testing principles and operation processes were analyzed based on the previous research results. Then, the volumetric method, magnetic-levitation gravimetric method and large-sample-quantity gravimetric method were compared in terms of their advantages and disadvantages. Accordingly, this gravimetric isotherm rig with a large sample quantity was adopted to perform isotherm adsorption experiments on the low-rank coal samples taken from Well Jimei 2 in the Jiergalantu sag, Erlian Basin, Inner Mongolia, and shale samples from the Lower Silurian Longmaxi Fm in the southern Sichuan Basin, so as to explore the essential reason for the "negative adsorption" after the effect of a systematical cumulative error is eliminated. And the following research results were obtained. First, when the large-sample-quantity gravimetric method is adopted, the phenomenon of "negative adsorption" doesn't occur and the test results of low-rank coal and shale samples are reliable with a high fitting degree ( $R^2 > 0.99$ ). Second, an electronic sensor error (e.g. electronic balance and P&T sensors), a system accumulative error and an adsorbed phase density error are not the factors leading to the reversal of negative adsorption curves. Third, the void volume error of a sample cell is the essential reason for the negative adsorption. In conclusion, the test accuracy can be improved by introducing the volume correction factor into the isotherm adsorption interpretation algorithm.

**Keywords:** Low-adsorption; Coal; Shale; Isotherm adsorption experiment; Negative adsorption; Volumetric method; Gravimetric method; Sample cell; Void volume error; Adsorbed phase density

**基金项目:** 国家科技重大专项“中低煤阶煤层气成藏机制及资源有效性研究”(编号:2016ZX05041-001)、中国石油天然气股份有限公司重大科技专项“煤层气资源潜力与战略接替区研究”(编号:2017E-1401)。

**作者简介:** 田文广, 1979年生, 高级工程师, 博士; 主要从事煤层气、致密砂岩气勘探等方面的研究工作。地址:(065007)河北省廊坊市广阳区万庄44号信箱。ORCID: 0000-0002-9895-5483。E-mail: tianwg69@petrochina.com.cn

**通信作者:** 邓泽, 1982年生, 工程师, 硕士; 主要从事非常规天然气地质和实验技术方面的研究工作。地址:(065007)河北省廊坊市广阳区万庄44号信箱。E-mail: dengze@petrochina.com.cn

吸附性是煤岩、页岩储层的重要特征，吸附态天然气占煤层气 / 页岩气总量的 20% ~ 85%。煤岩和泥页岩储层的吸附特征、吸附气含量及其变化规律是进行煤层气 / 页岩气地质评价、经济评价和工程评价的重要依据<sup>[1-4]</sup>。目前，主要应用 Langmuir 等温吸附模型来描述泥页岩和煤岩储层的吸附特征。国内外研究学者对煤岩、页岩进行了大量的等温吸附实验测试和相关研究<sup>[5-16]</sup>，部分学者发现当样品吸附能力较低，例如页岩或低阶煤岩样品，等温吸附曲线往往会出现先升高再降低的现象，即“负吸附”现象。

关于等温吸附的负吸附现象，张庆玲等<sup>[11-12]</sup>认为不校正吸附相体积的等温吸附实验数据更符合实际情况。林腊梅等<sup>[13]</sup>认为基于凝聚机理的 Langmuir 等温吸附模型不适用于高压段，样品量少、水分影响是出现异常吸附的主要原因。聂海宽等<sup>[14]</sup>认为，自由空间体积增大导致低吸附量样品出现负吸附现象。何斌等<sup>[15]</sup>通过误差分析认为，容积法直接测量的不确定度在计算吸附量时会发生累积传播，压力不确定度对传统容积法的测量结果影响最大，其次是温度。刘圣鑫等<sup>[16]</sup>将吸附相密度作为可优化参数，取得了较好的拟合效果。

可以看出，前人对引起负吸附的原因尚有争论，观点可归纳为 3 类：① Langmuir 等温吸附模型不适用于高压段；② 容积法的系统累计误差；③ 自由空间体积、温度、压力、吸附相密度等误差。笔者综合前人研究成果，选取低煤阶煤岩和页岩样品各一块，应用最新的大样量重量法等温吸附仪进行对比测试，试图在消除系统累计误差影响之后，寻找“负吸附”现象的根源。

# 1 实验仪器与方法

## 1.1 实验样品

本次实验分别选取低吸附性能的低煤阶煤岩和页岩样品各一块，其中煤岩样品取自内蒙古二连盆地吉尔噶朗图凹陷吉煤 2 井，样品编号为 JM2，取样深度介于 423.68 ~ 431.76 m，镜质组最大反射率 ( $R_{o,max}$ ) 为 0.34%，属于褐煤。页岩样品取自四川盆地川南地区某井下志留统龙马溪组岩心，样品编号为 LMX，取样深度介于 2 100 ~ 2 145 m， $R_{o,max}$  为 2.26%，处于过成熟范围，有机碳含量 (TOC) 为 0.56%。实验样品信息详见表 1。

表 1 实验样品信息

样品编号	JM2	LMX
深度 /m	423.68 ~ 431.76	2 100 ~ 2 145
水分	17.96%	/
灰分	27.66%	/
挥发分	25.78%	/
TOC	/	0.56%
$R_{o,max}$	0.34%	2.26%
镜质组	80.70%	35.18%
壳质组	10.30%	51.21%
惰质组	6.90%	1.41%
矿物	0.10%	/
腐泥组	/	12.20%

## 1.2 实验仪器

研究中采用的仪器是中国石油集团非常规重点实验室首次引进的大样量重量法等温吸附仪 Gravitric Isotherm Rig 3(图 1)，其结构包括气源、增压泵、

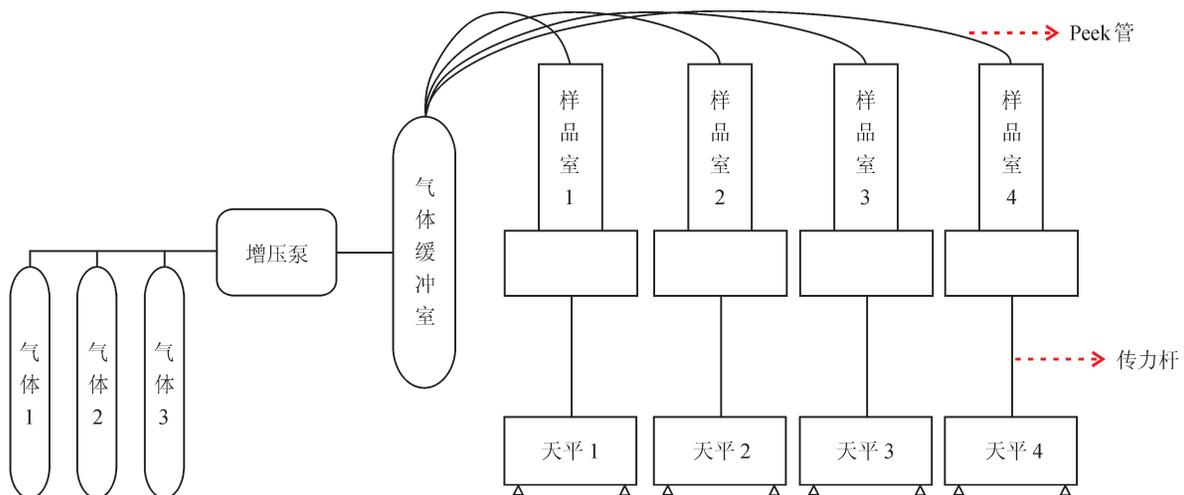


图 1 大样量重量法等温吸附仪结构示意图

气体缓冲室、样品室、天平以及对过程控制和数据采集处理单元。该仪器最大实验压力 35 MPa, 精度 0.1%; 最高温度 100 °C, 控制精度为 ±0.5 °C, 读数精度 0.1 °C; 样品重量 100 g 左右, 重量可读性为 0.001 g。

### 1.3 重量法测试原理

重量法测试原理是利用天平直接称量吸附气和自由气的总质量, 自由气质量通过温度、压力、样品缸空体积计算获得, 样品缸空体积指样品缸装入样品后剩余空间、颗粒间空隙、颗粒内部孔隙、连接管与阀门之间空间的体积之和。一般选用 He 气进行空体积测定。总质量与自由气质量之差即为吸附气质量, 具体计算见式 (1)。称量过程中样品、样品缸及连接细管的质量为定值, 故不考虑该部分质量变化情况。

$$\rho_{\text{gas}}(p, T)V_{\text{void}} + m_{\text{excess}} = m_t \quad (1)$$

式中  $\rho_{\text{gas}}(p, T)$  表示压力  $p$ 、温度  $T$  条件下自由态气体密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $V_{\text{void}}$  表示样品缸空体积,  $\text{cm}^3$ ,  $m_{\text{excess}}$  表示过剩吸附量或相对吸附量对应的气体质量,  $\text{g}$ ;  $m_t$  表示仪器称量的自由气和吸附气质量之和,  $\text{g}$ 。

需要注意的是, 煤层气和页岩气勘探开发中应用的等温吸附曲线或参数都应该以绝对吸附量数据为基础, 绝对吸附量才能代表真实的吸附能力和状态。绝对吸附量和相对吸附量的转换关系见式 (2)。

$$m_{\text{ads}} = \frac{m_{\text{excess}}}{\left[1 - \frac{\rho_{\text{gas}}(p, T)}{\rho_{\text{ads}}}\right]} \quad (2)$$

式中  $m_{\text{ads}}$  表示绝对吸附量对应的气体质量,  $\text{g}$ ;  $\rho_{\text{ads}}$  表示气体吸附相密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

除大样量重量法, 常用的等温吸附方法还有体积法和磁悬浮重量法。其中, 体积法测试原理是, 根据物质守恒原理, 每一个吸附温压条件下、平衡前和平衡后, 参考缸和样品缸中气体摩尔变化量即吸附的气体摩尔增加量, 详见 NB/T 10019-2015《煤的多组分气体等温吸附实验方法》<sup>[17]</sup>; 而磁悬浮测试的原理则是: 磁悬浮天平直接称量的是样品本身和托盘的重量, 吸附前后经浮力校正的称量重量之差即为吸附气体重量, 详见本文文献 [10]。

上述 3 种方法的共同点是: ①直接测试的吸附量为相对吸附量, 可以通过式 (2) 转化为绝对吸附量; ②计算中均须用到样品缸中空体积值, 体积法中空体积用于直接计算样品缸的气体摩尔变化量, 磁悬浮重量法中空体积值则用于计算样品密度, 从而得到样品体积进行浮力校正, 而大样量重量法中空体积值则用于计算样品缸中自由气重量。

3 种方法的区别在于: ①现有体积法和大样量重量法仪器可以同时测试多个样品 (一般为 4 个), 而磁悬浮重量法仪器可同时测试的样品数量少 (1~2 个); ②体积法和大样量重量法中用到的样品质量较大 (50~100 g), 吸附过程中水分的散失影响小, 平衡水样品测试效果相对较好; ③体积法中总吸附量是每个压力点的吸附量之和, 系统累计误差较大, 而重量法是直接测量对应温压条件下的总吸附量, 可消除系统累计误差; ④磁悬浮称量精度高, 可达 10  $\mu\text{g}$  (即 0.01 mg), 缺点是可测试样品量少 (10 g 左右); ⑤大样量重量法的称量精度为 1 mg, 优点是可测试样品量大 (50~100 g)。

两种重量法对比而言, 高精度和大样量是矛盾的, 称量精度越高, 对应量程越小。对于非常规样品等温吸附测试, 最佳的测试精度与样量组合, 同时满足干/湿样品测试需求是关键考虑因素。如图 2 所示, 根据称量精度和样品量计算吸附量测试精度, 磁悬浮重量法的吸附量测试精度介于 0.000 50~0.001 40  $\text{m}^3/\text{t}$ , 平均为 0.000 95  $\text{m}^3/\text{t}$ ; 大样量重量法的吸附量测试精度介于 0.011 7~0.017 5  $\text{m}^3/\text{t}$ , 平均为 0.014 6  $\text{m}^3/\text{t}$ , 完全满足页岩或煤岩的测试需求。

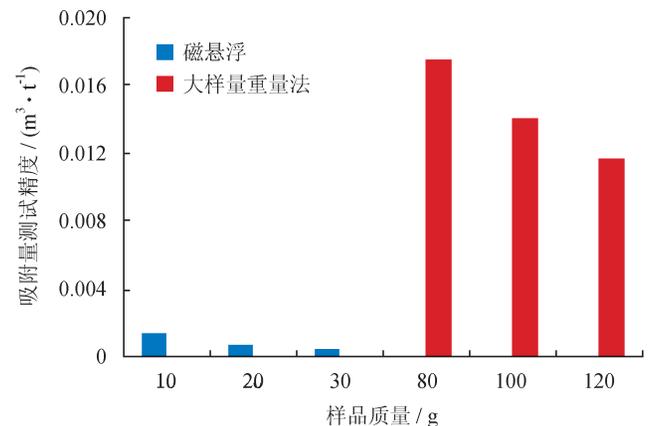


图 2 磁悬浮和大样量重量法测试精度图

## 1.4 实验步骤

### 1.4.1 设备密封性检测

样品安装完毕后, 将仪器调至实验温度, 待温度稳定后, 打开进气口阀门, 向样品缸注入一定压力 He 气进行密封性检测, 之后监测 0.5 h 压力变化情况。若无明显变化则认为仪器密封性良好, 否则重新安装并检查, 直至通过密封性测试。设备的密封性检测一般认为需用实验最高压力进行检测; 该仪器由于采用了密封槽与密封圈相结合的端口密封, 压力越大密封越紧, 因此试漏时无须注入最高实验压力,

只需注入适当压力进行监测即可，一般设置为 3 MPa 即可。

#### 1.4.2 样品缸空体积测定

样品缸空体积测定可通过两种方式实现：①注入 He 气至参考缸，待稳定后连通样品缸与参考缸，通过波义耳定律计算；②放样品前先测得真密度值，用样品缸体积直接减去样品体积即可。本次仪器采用第一种方法测定样品缸空体积。

#### 1.4.3 吸附实验

吸附实验前需对系统抽真空，消除残余气体对吸附实验的影响。然后向样品缸充入实验气体，至压力略高于测试目标压力。之后连续称量样品缸质量，通过样品缸质量的变化判断是否吸附平衡。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 仪器可靠性测试

为验证仪器的可靠性，选用标准活性炭进行

了 3 组测试，实验温度均为 45 °C，测试最高压力 20 MPa 左右。从表 2、表 3 的实验结果来看，3 个样品的 Langmuir 体积介于 136.41 ~ 137.44 m<sup>3</sup>/t，数据拟合度超过 0.99（图 3），说明仪器测试结果可靠。同时与 Sudibandriyo 等<sup>[18]</sup>已发表的测试数据相近，Langmuir 压力相差 0.50 MPa 左右，可能与最大吸附压力有关，Sudibandriyo 等<sup>[18]</sup>测试的最大压力为 13.25 MPa，比本次测试最大压力低 7.36 MPa。

### 2.2 煤岩页岩测试结果与敏感性分析

煤岩和页岩等温吸附测试实验温度均为 40 °C，测试最高压力 15 MPa 左右。结果如图 4、5 所示，吸附曲线平滑，拟合度  $R^2 > 0.99$ ，其中样品 JM2 的 Langmuir 体积为 6.92 m<sup>3</sup>/t，Langmuir 压力为 1.02 MPa；样品 LMX 的 Langmuir 体积为 1.69 m<sup>3</sup>/t，Langmuir 压力为 1.94 MPa。

本次测试中并未出现在高压区的负吸附现象，笔者认为绝对吸附量随着压力的升高会逐渐趋于最大值，压力越大，曲线越平缓，但不会下降。针对

表 2 标准活性炭在 45 °C 条件下吸附能力对比表

压力 /MPa	本次测试数据			Sudibandriyo 等 <sup>[18]</sup> 的测试数据	
	吸附量 / (m <sup>3</sup> · t <sup>-1</sup> )			压力 /MPa	吸附量 / (m <sup>3</sup> · t <sup>-1</sup> )
	1 号缸	2 号缸	3 号缸		
0.39	23.75	23.86	23.73	0.55	42.29
1.71	62.88	62.72	62.68	1.23	63.21
3.44	84.43	84.14	84.18	2.55	84.11
5.90	100.30	100.00	100.09	3.48	92.94
8.48	110.05	109.70	109.67	4.80	101.72
11.39	116.65	116.32	116.19	6.18	108.30
14.43	120.79	120.54	120.23	7.64	113.48
17.38	123.25	122.98	122.49	9.03	117.33
20.61	125.05	124.91	124.12	10.37	120.00
/	/	/	/	11.76	122.28
/	/	/	/	13.25	124.30

表 3 标准活性炭在 45 °C 条件下拟合结果表

样品编号	$p_L$ /MPa	$V_L$ / (m <sup>3</sup> · t <sup>-1</sup> )
1 号缸	2.04	137.44
2 号缸	2.05	137.22
3 号缸	2.01	136.41
Sudibandriyo 等 <sup>[18]</sup>	1.50	136.53

不同学者发表的吸附曲线下降的情况，笔者认为仪器或方法误差所致，并非存在特殊的机理。

吸附曲线异常或下降的原因概括起来，主要有 4 类：①天平、压力和温度等电子传感器误差（仪器）；②系统累计误差（仪器）；③吸附相密度取值差异（方法）；④样品缸空体积误差（方法）。

其中天平、压力和温度等电子传感器误差属于

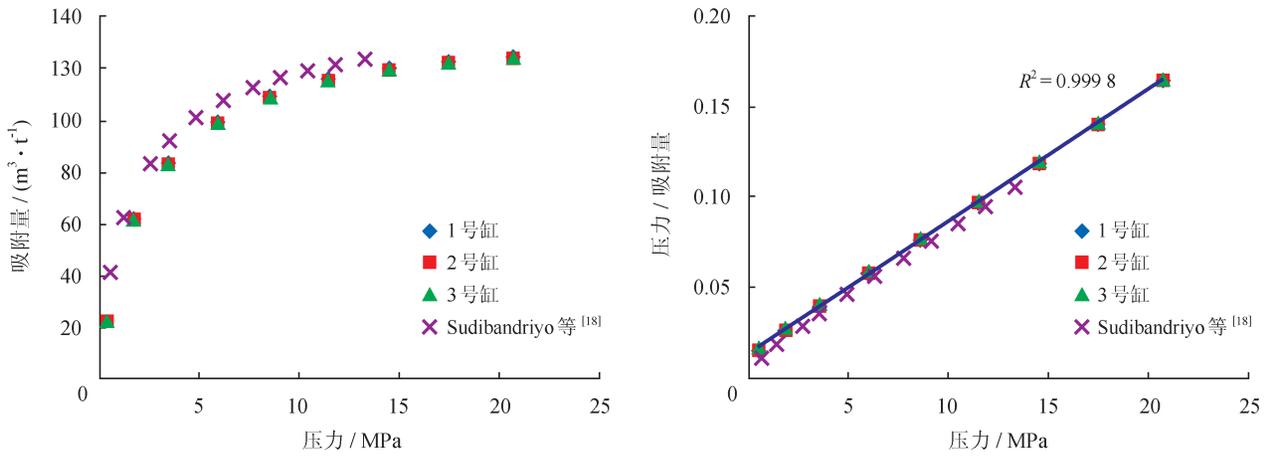


图 3 标准活性炭在 45 °C 条件下等温吸附曲线图

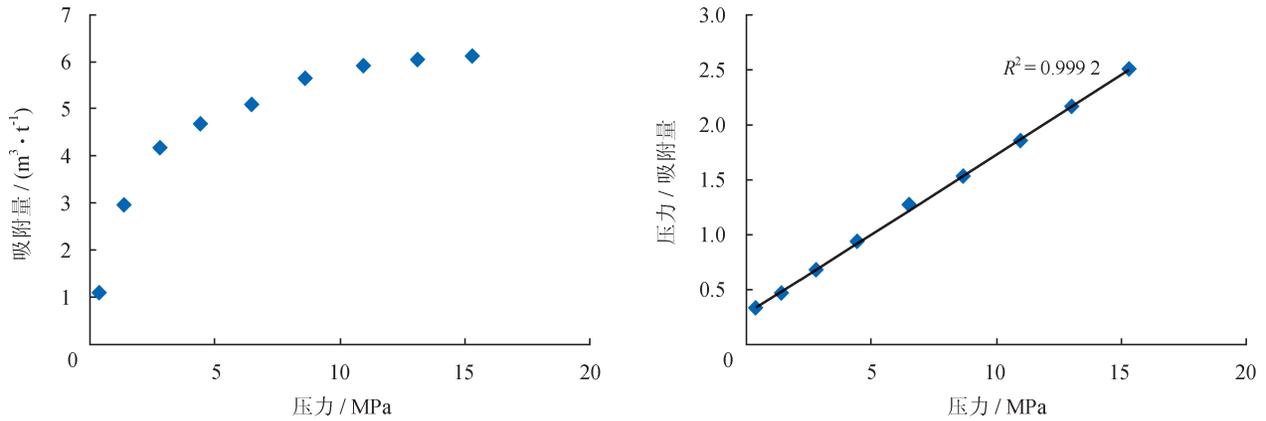


图 4 JM2 样品等温吸附曲线图

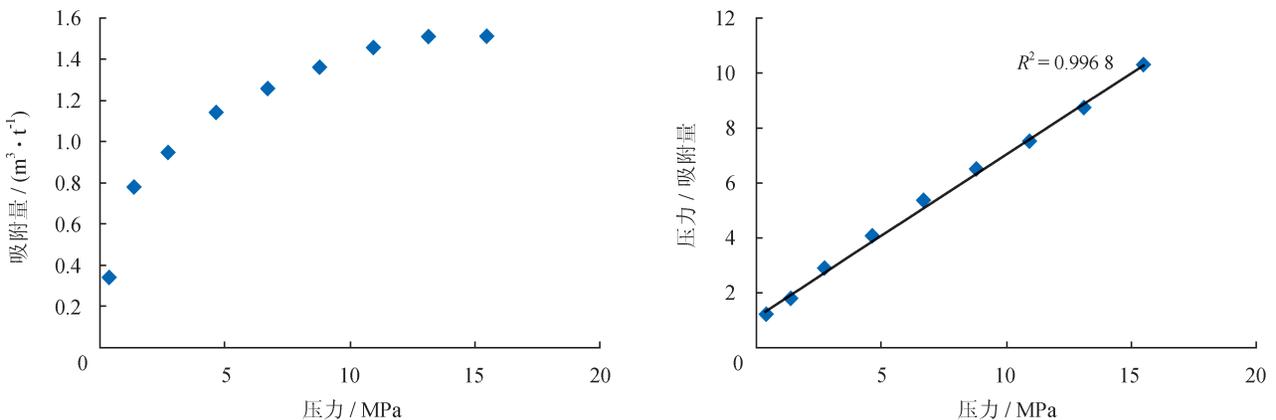


图 5 LMX 样品等温吸附曲线图

随机误差，不会给吸附曲线带来翻转性变化或者说不会导致负吸附。如图 6 所示，天平的误差对测试结果影响较小，且不会引起曲线反转。

系统累计误差是由于在体积法测试中，当前测试点的吸附量是前一个测试点吸附量与增长吸附量之和，而不是每个压力下绝对的总吸附量，因此存

在系统累计误差。但由于目前仪器普遍配置高精度的温度、压力传感器，系统累计误差不足以导致吸附曲线翻转性变化。何斌等<sup>[15]</sup>认为压力不确定度对传统容积法的测量结果影响最大，是否导致吸附曲线翻转性变化还需要进一步证实。本次测试采取的是重量法测试，已消除累计误差影响。

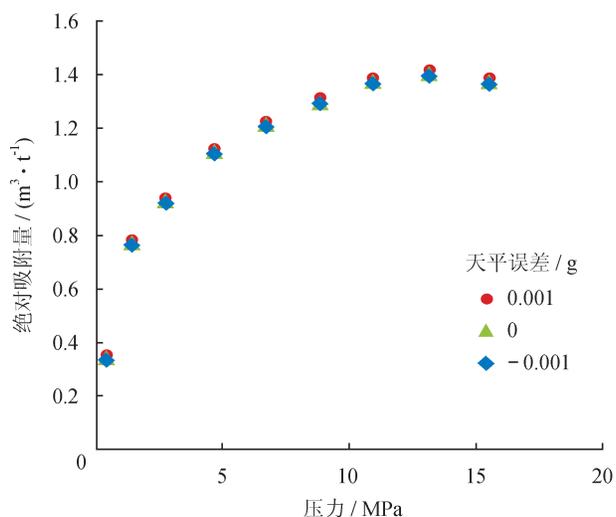


图 6 天平误差对吸附的影响图

甲烷吸附相密度在一定程度上影响测试结果，但影响不大。Ono-Kondo 模型计算甲烷吸附相密度为  $0.354\ 0\ \text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[18]</sup>，范德华体积元法估测甲烷吸附相密度为  $0.374\ 0\ \text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[18]</sup>，ZGR (EOS) 模型认为甲烷吸附相密度为  $0.345\ 0\ \text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[18]</sup>，Mavor 等<sup>[19]</sup>将沸点密度  $0.422\ 3\ \text{g}/\text{cm}^3$  作为甲烷吸附相密度，Haydel 等<sup>[20]</sup>采用近似范德华体积元法的  $0.375\ 0\ \text{g}/\text{cm}^3$  作为甲烷吸附相密度，大样量重量法计算中将液相密度  $0.421\ 0\ \text{g}/\text{cm}^3$  近似为甲烷吸附相密度。选用不同的甲烷吸附相密度进行计算 (图 7)，不同吸附相密度对测试结果影响不大。

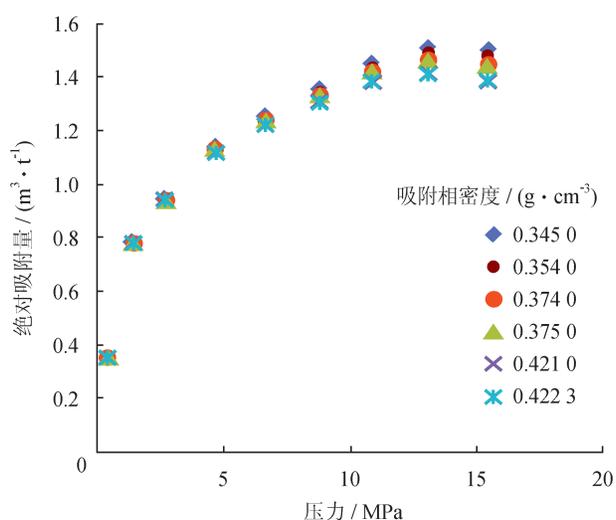


图 7 吸附相密度对吸附的影响图

样品缸空体积误差对测试结果的影响最大，如图 8 所示，分别计算了空体积偏差  $0.4\ \text{cm}^3$  和  $0.6\ \text{cm}^3$  时吸附曲线的变化情况。对于该样品而言，样品缸

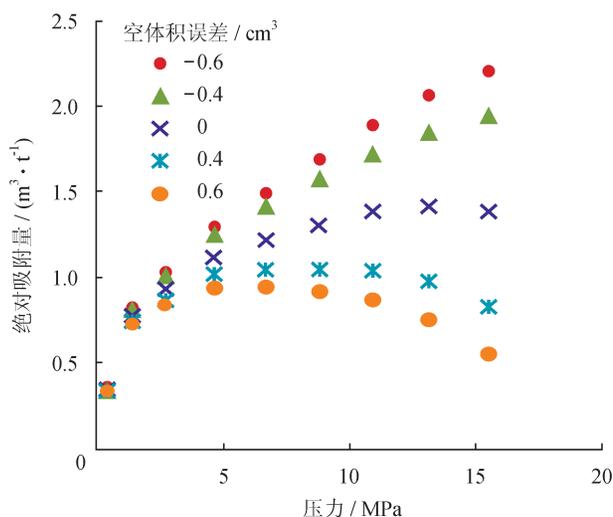


图 8 样品缸空体积误差对吸附的影响图

空体积仅改变  $0.4 \sim 0.6\ \text{cm}^3$  即可影响吸附曲线走向：样品缸空体积偏大时，会出现负吸附；样品缸空体积偏小时，会导致测试结果偏大。

### 2.3 原因分析

综上所述，吸附曲线异常（主要是曲线下降）的“假象”是以下某种原因或二者叠加的结果。

1) 计算所用样品缸空体积偏大：样品缸空体积测得的值是用 He 气测得，而实际中的气体是  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  或者其混合物，二者没有严格对应。如表 4 所示，由于 He 分子直径小于实验所用气体，He 测得样品缸空体积要大于其他气体测试时的样品缸空体积；即用于等温吸附计算的样品缸空体积偏大，造成自由气体质量计算偏大，根据式 (1)，总质量一定时，吸附气质量结果偏小。

表 4 不同气体分子直径表

气体	分子直径 / nm	临界温度 / K	临界压力 / MPa
He	0.26	5.19	0.23
$\text{CO}_2$	0.33	304.10	7.38
$\text{N}_2$	0.36	126.20	3.39
$\text{CH}_4$	0.38	190.40	4.60

2) 相对吸附量是否转换为绝对吸附量：根据式 (2)，当温度一定时，压力越大，则自由态气体密度越大；压力越高，气态密度与吸附态密度越接近，而绝对吸附量趋于平缓，相对吸附量与之偏差越大。如果误将相对吸附量当作绝对吸附量而未进行转换，吸附曲线表现为“异常”下降。

### 3 结论与建议

1) 大样量重量法测试中未出现“负吸附”现象, 低阶煤岩和页岩测试结果可靠, 拟合度高,  $R^2 > 0.99$ , 对于非常规样品等温吸附测试而言, 最佳的测试精度与样量组合、满足干/湿样品测试需求是关键考虑因素。

2) 影响吸附曲线走向的主要影响因素包括 4 类: ①天平、压力和温度等电子传感器误差(仪器); ②系统累计误差(仪器); ③吸附相密度取值差异(方法); ④样品缸空体积误差(方法)。其中样品缸空体积误差是引起“负吸附”的根本原因。

3) 计算所用样品缸空体积偏大: 实验过程中用 He 气测试空体积, 而 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 等实测气体一般比 He 分子直径要小, 也就是说用于吸附量计算的样品缸空体积偏大, 对于吸附量低的样品, 容易出现曲线异常甚至负吸附现象。

4) 建议等温吸附计算中增加体积校正参数, 提高测试准确性。

#### 参 考 文 献

- [1] 孙平, 刘洪林, 巢海燕, 王一兵. 低煤阶煤层气勘探思路[J]. 天然气工业, 2008, 28(3): 19-22.  
Sun Ping, Liu Honglin, Chao Haiyan & Wang Yibing. Exploration direction of coalbed methane in low-rank coals[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(3): 19-22.
- [2] 朱庆忠, 左银卿, 杨延辉. 如何破解我国煤层气开发的技术难题——以沁水盆地南部煤层气藏为例[J]. 天然气工业, 2015, 35(2): 106-109.  
Zhu Qingzhong, Zuo Yinqing & Yang Yanhui. How to solve the technical problems in CBM development: A case study of a CMB gas reservoir in the southern Qinshui Basin[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(2): 106-109.
- [3] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 李新景, 黄金亮, 王淑芳, 等. 中国页岩气特征、挑战及前景(二)[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(2): 166-178.  
Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Yuman, Li Xinjing, Huang Jinliang, Wang Shufang, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (II)[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(2): 166-178.
- [4] 陈康, 张金川, 唐玄. 湘鄂西下志留统龙马溪组页岩含气性测井评价[J]. 特种油气藏, 2016, 23(1): 16-20.  
Chen Kang, Zhang Jinchuan & Tang Xuan. Gas content logging evaluation of Lower Silurian Longmaxi Shale in Western Hunan-Hubei[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2016, 23(1): 16-20.
- [5] 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.
- [6] 俞凌杰, 范明, 陈红宇, 刘伟新, 张文涛, 徐二社. 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, Liu Weixin, Zhang Wentao & Xu Ershe. Isothermal adsorption experiment of organic-rich shale under high temperature and pressure using gravimetric method[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(5): 557-563.
- [7] 马行陟, 柳少波, 姜林, 田华, 郝加庆. 页岩吸附气含量测定的影响因素定量分析[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(3): 488-493.  
Ma Xingzhi, Liu Shaobo, Jiang Lin, Tian Hua & Hao Jiaqing. Quantitative analysis on affecting factors of gas adsorption capacity measurement on the shale[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(3): 488-493.
- [8] 端祥刚, 胡志明, 高树生, 沈瑞, 刘华勋, 常进, 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, Shen Rui, Liu Huaxun, Chang Jin, 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.
- [9] 熊伟, 郭为, 刘洪林, 高树生, 胡志明, 杨发荣. 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, Gao Shusheng, Hu Zhiming & Yang Farong. Shale reservoir characteristics and isothermal adsorption properties[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(1): 113-116.
- [10] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 郭伟, 卢斌. 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, Guo Wei & Lu Bin. 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.
- [11] 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.
- [12] 张庆玲, 崔永君, 曹利戈. 煤的等温吸附实验中各因素影响分析[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(2): 16-19.  
Zhang Qingling, Cui Yongjun & Cao Lige. Analysis on different factors affecting coal isothermal adsorption test[J]. Coal Geology & Exploration, 2004, 32(2): 16-19.
- [13] 林腊梅, 张金川, 韩双彪, 朱亮亮. 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): 30-32.  
Lin Lamei, Zhang Jinchuan, Han Shuangbiao & Zhu Liangliang. Study on abnormal curves of isothermal adsorption of shale[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2012, 19(6): 30-32.

[14] 聂海宽, 张金川, 马晓彬, 边瑞康. 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, Ma Xiaobin & Bian Ruikang. A preliminary study of negative adsorption phenomena of shale adsorption gas content by isothermal adsorption[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(6): 282-288.

[15] 何斌, 宁正福, 杨峰, 赵天逸. 页岩等温吸附实验及实验误差分析 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(增刊 1): 177-184.  
He Bin, Ning Zhengfu, Yang Feng & Zhao Tianyi. Shale isothermal adsorption experiment and experimental error analysis[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S1): 177-184.

[16] 刘圣鑫, 钟建华, 马寅生, 尹成明, 刘成林, 李宗星, 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, Yin Chengming, Liu Chenglin, Li Zongxing, et al. Super-critical isothermal adsorption of gas in shale[J]. Coal Geology & Exploration, 2015, 43(3): 45-50.

[17] 国家能源局. 煤的多组分气体等温吸附实验方法 NB/T 10019—2015[S]. 北京: 中国电力出版社, 2015.  
National Energy Administration. Experimental method of multicomponent gas isothermal adsorption on coal NB/T 10019-2015[S]. Beijing: China Electric Power Press, 2015.

[18] Sudibandriyo M, Pan Zhejun, Fitzgerald JE, Robinson RL & Gasem KAM. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa[J]. Langmuir, 2003, 19(13): 5323-5331.

[19] Mavor MJ, Hartman C & Pratt TJ. Uncertainty in sorption isotherm measurements[C]//2004 International Coalbed Methane Symposium, May 2004, Tuscaloosa: University of Alabama.

[20] Haydel JJ & Kobayashi R. Adsorption equilibria in the methane-propane-silica system at high pressures[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1967, 6(4): 546-554.

(收稿日期 2018-04-08 编辑 罗冬梅)



## 天然气汽车破局：技术升级是关键

截至 2017 年底, 我国天然气汽车 (以下简称 NGV) 保有量超过 600 万辆, 位列世界第一, 同时天然气加气站总数已超过 8 000 座。然而, 世界第一的体量并不意味着发展一帆风顺。在当前天然气供应季节性和区域性不足、新能源汽车兴起、环保要求日渐严格的大环境下, NGV 行业面临着一系列挑战: ①气源供应决定 NGV 产业兴衰; ②城市加气站基础设施建设不足; ③目前 NGV 的氮氧化物排放量普遍超标, 清洁性首先就受到挑战, 成为推广 NGV 的主要障碍。另外, 我国 NGV 在技术上也存在着一系列的问题, 比如 CNG 汽车工作压力偏低导致续航里程受限、“油改气”双燃料车导致的汽车综合性能下降等, 难以突破的技术瓶颈造成了 NGV 产业在与新能源汽车产业竞争中的劣势。此外, 国家近年来对新能源汽车制定全面规划, 给予全方位扶持和多种高额补贴, 通过政策引导和行政处罚两手进行推广, 新能源汽车正逐步冲击 NGV 的市场地位。

尽管有多重挑战, 在环境保护的大背景下 NGV 的发展仍是大势所趋。2017 年国家发布《加快推进天然气利用的意见》, 其中提到“天然气汽车重点发展公交出租、长途重卡, 以及环卫、场区、港区、景点等作业和摆渡车辆等。在京津冀等大气污染防治重点地区加快推广重型天然气 (LNG) 汽车代替重型柴油车。”

当前燃料电池难以达到重卡所需的续航里程, LNG 重卡迎来了发展机会。技术升级是提升 NGV 市场竞争力和吸引力的关键。对乘用车来说, 高效燃烧系统设计、两用燃料电控系统、执行器精细化发展是可行的研究路径, 通过设计发动机压缩比提高 CNG 发动机热效率; 对商用车来说, 升级减压阀、开发高精度燃料计量及轻量化燃料储存装置等都有助于专用化发展。相比“油改气”的两用燃料乘用车, 开发低排放长里程的单燃料 CNG 乘用车可以大大减少排放量, 将续航里程从不到 250 km 提升到 450 km 左右。目前 CNGV 工作压力在 20 MPa, 低于世界水平, 若能将工作压力调整至 25 MPa 则可以储备更多的 CNG, 提高续航里程 25% 左右。

另外, 天然气掺氢混合燃料汽车也是减少排放、提升能量利用效率的解决方案之一。清华大学汽车安全与节能国家重点实验室马凡华教授提出, 掺入体积比 20% 氢气的 NGV 能够在保证发动机动力性能的情况下减少 51% 的氮氧化物排放量。

(天工 摘编自《中国能源报》)