(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112504904 B
(45)授权公告日 2021.09.03

(21)申请号 202011442648.6
(22)申请日 2020.12.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112504904 A
(43)申请公布日 2021.03.16
(73)专利权人 中国科学院力学研究所
地址 100190 北京市海淀区北四环西路15号
(72)发明人 江文滨 林缅 姬莉莉 曹高辉 周羁 徐志朋
(74)专利代理机构 北京和信华成知识产权代理事务所(普通合伙) 11390
代理人 焦海峰
(51)Int.Cl.
G01N 5/02(2006.01)
G01N 7/04(2006.01)
(56)对比文件
CN 106198297 A,2016.12.07
CN 104713803 A,2015.06.17
CN 111175170 A,2020.05.19
CN 108827822 A,2018.11.16
CN 109490132 A,2019.03.19
CN 111948092 A,2020.11.17
CN 111983182 A,2020.11.24
CN 105021547 A,2015.11.04
DE 102013015342 A1,2015.04.09
US 2016076988 A1,2016.03.17
KR 20070113584 A,2007.11.29
贺晓飞 等.含水页岩吸附甲烷实验研究进展.《中国石油和化工标准与质量》.2017,(第2期),第29-30页.
Tongwei Zhang 等.Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems.《Organic Geochemistry》.2012,第47卷第120-131页.
审查员 周子豪

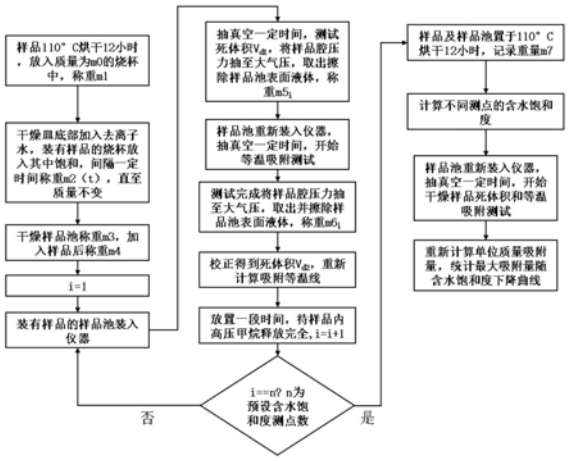
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法

(57)摘要

本发明属于石油及化工科研技术领域,针对当前岩石含水条件气体等温吸附测试方法存在的含水饱和度变化、不确定和高含水饱和度条件难控制的问题,本发明提出了一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法,在现有方法基础上,通过采用一次饱和多次测试和增加测试前抽真空前后的质量变化测量以校正含水饱和度及死体积,计算得到校正后的吸附等温线I_i等一系列环节,实现对测试前抽真空处理导致含水饱和度变化的计算,可连续进行不同含水条件岩石样品等温吸附测试,提升可测试的含水饱和度上限,提高获得所测吸附等温线对应含水饱和度的准确程度,实现更大范围、快速和准确的含水饱和度对岩石气体吸附性能的变化影响的分析。



CN 112504904 B

1.一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法，其特征在于，具体步骤如下：

(1)依次将待测样品干燥、吸水饱和、装入样品池并称重；

(2)进行第i个含水饱和度的吸附等温线测试，依据测试前后的质量变化校正死体积，计算得到校正后的吸附等温线I_i；

(3)判断是否完成所有含水饱和度的吸附等温线测试，未完成的话，则i＝i+1，进入下一个含水饱和度的吸附等温线测试，重复步骤(2)；已完成的话则继续；

(4)将样品及样品池置于烘箱中烘干，记录质量为m7；

(5)对各个含水饱和度点计算含水饱和度值；

(6)样品池重新装入仪器，抽真空一定时间后采用氦气进行死体积测试，抽真空一定时间后，开始进行等温吸附测试，获得不同平衡压力的气体吸附量；

(7)对干燥样品池进行称重，记为m3，采用干燥样品质量(m7-m3)替代不同含水条件下的样品质量重新计算单位质量样品的吸附等温线I_i，统计最大吸附量max(I_i)随含水饱和度Sw_i下降的曲线；

所述步骤(2)具体如下步骤：

(1)将装有样品的样品池装入仪器，抽真空一定时间后采用氦气进行死体积测试，记为V_{d1i}，取出擦除样品池表面的恒温循环用液体后称重，记为m5i；

(2)样品池重新装入仪器，抽真空一定时间后，开始进行等温吸附测试，获得不同平衡压力的气体吸附量；

(3)测试完成后取出并擦除样品池表面液体后称重，记为m6i；

(4)计算得到新的死体积$V_{d2i}=V_{d1i}+(m5i-m6i)/\rho_{H2O}$，$\rho_{H2O}$为水密度，将该死体积替代$V_{d1i}$，重新计算不同平衡压力下的气体吸附量，得到校正后的吸附等温线I_i；

(5)放置一段时间，待样品内高压甲烷完全释放。

2.根据权利要求1所述一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法，其特征在于，所述步骤(1)具体如下步骤：

(1)将样品进行烘干去除样品中的水分，放入质量为m0的烧杯中，进行称重，记为m1；

(2)将装有样品的烧杯放置于加入去离子水的干燥皿中，间隔一定时间t对烧杯进行称重，记为m2(t)，直至烧杯质量基本不变，样品吸水饱和；

(3)对干燥样品池进行称重，记为m3；向样品池中添加吸水饱和后的样品，再次称重，记为m4。

3.根据权利要求1所述一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法，其特征在于，所述步骤(5)中对各个含水饱和度点计算含水饱和度值的计算公式为：

$$Sw_i=(m6i-m7)/((m7-m3)/\rho_{bulk}\times\Phi)$$

其中，m6i为第i个含水饱和度的吸附等温线测试完成后取出样品池擦除表面液体的样品池质量；ρ_{bulk}为样品的块体密度，Φ为颗粒样品的孔隙度，质量单位为g，密度单位为g/cm^3。

一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法

技术领域

[0001] 本发明属于石油及化工科研技术领域，涉及岩石对气体吸附量的测试技术，尤其涉及一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法。

背景技术

[0002] 页岩气指的是生成后滞留于烃源岩中的天然气，主要成分为甲烷。含气页岩一般纳米孔隙发育，具有较高的比表面，吸附于孔隙壁面上的气体(一般称为吸附气)对页岩总含气量的贡献不可忽视。研究表明，页岩气中吸附气的占比可达20％到80％。已开展的吸附实验也表明，页岩对甲烷的吸附量随温压发生改变。等温吸附测试技术是评价吸附剂(例如页岩)对吸附质(例如甲烷)吸附能力的常用技术，该技术测定吸附剂在一定温度和不同压力条件下对吸附质的吸附量获得吸附等温线，结合吸附模型及吸附动力学理论计算相关特征参数(例如吸附热、吸附势)。

[0003] 当前，等温吸附实验作为页岩含气性评价的一项重要技术，已经被纳入国家标准中。该标准规定了测试采用的是经过烘干干燥后的页岩样品。实际上，对页岩井下取心进行含水率测试发现均含有一定量的原生水，含水率可达0.02克水每克页岩以上。当前，针对含水情况下页岩的甲烷吸附等温测试尚无被广泛采用或纳入标准的方法。

[0004] 其主要难点在于页岩含水条件的恢复/控制。含水饱和度的定义为孔隙中水所占的体积与孔隙体积之比。不同地区不同层系的页岩的含水饱和度可能存在较大差异，加上页岩在取心及后期保存过程中无法有效保持地层条件下的原始含水饱和度，因此有必要认识不同含水饱和度对页岩甲烷吸附特征影响的一般规律。这也是计算与预测实际地层条件下页岩含气量的基础。开展这项研究工作的先决条件是能够控制页岩样品具有一定的含水饱和度以开展等温吸附测试。

[0005] 含水饱和度恢复的基本原理是将干燥页岩置于水蒸气环境中，通过自发吸附的方式，使水分子通过扩散进入页岩的孔隙中。页岩吸水量的控制方法主要有两大类，一类是通过控制页岩所处的水蒸气环境的湿度实现；一类是通过页岩吸水时间来控制。

[0006] 前者根据一定饱和盐溶液在一定温度下的相对湿度关系选择不同的饱和盐溶液作为页岩吸水来源(如图1所示，沈伟军等，2017)。后者将页岩放入一恒温的、盛有蒸馏水的容器中，通过不同时间的称重，建立饱和时间与含水饱和度的关系作为含水饱和度计算的依据(如图2所示，胡志明等，2018)。

[0007] 通过控制页岩所处的水蒸气环境的湿度实现不同含水饱和度的原理简述如下：

[0008] 水的饱和蒸汽压可采用安托尼(Antoine)方程计算：

[0009] $\log_{10} P = 7.07406 - \frac{1657.46}{T + 227.02}, 10^{\circ}C \le T \le 168^{\circ}C$，单位为kPa

[0010] 例如，10℃时饱和蒸气压为1.2054kPa

[0011] 根据理想气体状态方程

[0012] $$PV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

[0013] 可得10℃标况下1m^{3}空间中的饱和水蒸气量为：

[0014] $$m_{水蒸气} = \frac{PVM}{RT} = \frac{1205.4Pa \times 1m^3 \times 18g/mol}{8.31441J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times (273.15+10)K} = 9.22g$$

[0015] 相对湿度为40％时，1m^{3}空间中水蒸气量为9.22g×40％＝3.69g/m^3

[0016] 据此，可根据一定温度、大气压下的盐溶液的湿度计算得到单位体积中的水蒸气含量。将页岩放置于盛有饱和盐溶液的容器中，达到平衡时，容器内的湿度维持该饱和盐溶液在给定温压下对应的湿度。由于页岩孔隙表面对水分子具有一定的吸附能力，且该吸附能力随着空气中的水蒸气的含量的增加而增加，因此，采用不同湿度的盐溶液得到的页岩吸水平衡时的质量增量——即吸水量——各不相同，且与湿度正相关。因此，可以通过采用不同包含盐溶液来达到控制页岩含水饱和度的目的。具体含水饱和度的计算过程如下：通过称重确定吸水前后的质量差——即水的质量，除以密度得到水的体积，进一步结合干燥页岩样品测试得到的孔隙度和孔隙体积，计算得到含水饱和度。

[0017] 通过页岩吸水时间来控制含水饱和度的原理可以理解为采用的是相对湿度为100％的环境，根据页岩吸水量存在随时间逐步增加的这一特点，将吸水量采用上述步骤(除以水密度得到水体积后再除以孔隙体积)转换为含水饱和度后，得到含水饱和度和时间的关系，根据目标饱和度控制吸水时间。

[0018] 两种方法比较而言，前者可达到的含水饱和度间隔取决于所采用的盐溶液，吸水饱和更为充分，采用每种盐溶液进行充分饱和所需的时间也更长；后者理论上来说可以得到更为连续的含水饱和度分布，所需时间更短，但是可能存在含水饱和不充分的问题。

[0019] 页岩样品饱和一定量水后便可以开始进行等温吸附测试。等温吸附测试法分为容积法和重量法两大类。容积法应用较广，设备较多，本发明针对的是采用容积法进行等温吸附测试的情况。如图3所示，容积法测试的基本原理简要介绍如下：设备包含两个腔体，一个已知体积的基准腔和一个样品腔。测试包含两个阶段，首先是测试死体积，采用的为氦气；第二阶段测试的各个平衡压力的吸附量，采用的为吸附质气体(例如甲烷)。两个阶段的步骤一样，以初始状态两个腔体连通，内部为真空为例，首先关上中间测试阀，向基准腔内充入一定气体，平衡后压力为P1，接着打开中间测试阀，平衡后压力为P2。当采用的是氦气时，由于氦气为惰性气体无吸附，根据中间测试阀门开启前后两个时刻的质量守恒，可以确定样品腔内的死体积V_{sample}。当采用的为甲烷时，由于存在吸附，此时根据状态方程计算的阀门打开前后的气体量不守恒，减少的部分即为被样品所吸附的气体量。

[0020] 从上述原理可以看出，采用容积法进行等温吸附测试，需要分别采用氦气测死体积和甲烷测吸附量。在死体积测试之前和等温吸附测试之前，都需要对样品腔进行抽真空以尽可能地排出样品孔隙内部的杂质气体，避免干扰吸附测试。抽真空时，样品腔内压力可能接近真空，低于水分子在该温度下的饱和蒸气压，含水样品孔隙内的水分容易蒸发，导致含水量的减少。现有方法关于含水饱和度的控制，侧重的是测试前的含水饱和度，认为测试过程中含水饱和度不变，对于测试过程中含水量的损失和含水饱和度的变化没有提及。

[0021] 测试前不进行抽真空，可降低含水饱和度的损失，但存在杂质气体干扰测试结果的风险；进行抽真空处理，则可能导致含水饱和度的变化，导致实际测的吸附等温线与之前

确定的含水饱和度不对应。因此，现有方法存在较大的不确定性且难以评估。

[0022] 此外，对于高含水饱和度情况，由于含水量较高，样品在放置或实验过程中容易丧失水分，也导致无法维持在预设的含水饱和度，这也是现有方法难以进行高含水饱和度实验的原因之一。

发明内容

[0023] 针对当前岩石含水条件气体等温吸附测试方法存在的含水饱和度变化、不确定和高含水饱和度条件难控制的问题，本发明提出了一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法，在现有方法基础上，通过增加一系列环节，实现对测试前抽真空处理导致含水饱和度变化的计算，可连续进行不同含水条件岩石样品等温吸附测试，提升可测试的含水饱和度上限，提高获得所测吸附等温线对应含水饱和度的准确程度，实现更大范围、快速和准确的含水饱和度对岩石气体吸附性能的变化影响的分析。

[0024] 本发明采取的技术方案为：

[0025] 一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法，具体步骤如下：

[0026] (1)依次将待测样品干燥、吸水饱和、装入样品池并称重；目的是使样品充分吸水达到饱和，为含水条件等温吸附测试做准备，同时测量吸水前后质量供后续校正用；

[0027] (2)进行第i个含水饱和度的吸附等温线测试，依据测试前后的质量变化校正死体积，计算得到校正后的吸附等温线I_i；通常仅在气体吸附测试前进行死体积测试，后续气体吸附测试采用该死体积进行吸附量计算，未考虑气体吸附测试前抽真空环节导致的水分丧失；实测表明气体吸附测试完成后的样品质量较死体积测试完成时样品质量进一步减少，所减少质量即为气体吸附测试前抽真空所抽走的水分质量；实测表明采用该质量除以密度所得的体积与测试前后的死体积增加量一致；因此可根据该质量差进行死体积校正，采用校正后的死体积重新计算不同压力下的气体吸附量，即可得到校正后的样品气体吸附等温线；

[0028] (3)判断是否完成所有含水饱和度的吸附等温线测试，未完成的话，则i＝i+1，进入下一个含水饱和度的吸附等温线测试，重复步骤(2)；已完成的话则继续；测试死体积和气体吸附前的抽真空环节均会在一定程度上抽走样品中所含的水分，使得样品的含水饱和度逐步降低；对该样品进行多次等温吸附测试，测试时的样品含水饱和度从高到低变化，因而可获得不同含水饱和度条件下样品的吸附等温线；

[0029] (4)将样品及样品池置于烘箱中烘干，记录质量为m7；除去样品中所含水分，计算干燥样品质量用；

[0030] (5)对各个含水饱和度点计算含水饱和度值；将每个含水饱和度点等温吸附测试后的质量减去干燥样品及样品池质量即可确定含水量，除以密度得到水分所占的体积，除以孔隙体积确定含水饱和度；

[0031] (6)样品池重新装入仪器，抽真空一定时间后采用氦气进行死体积测试，抽真空一定时间后，开始进行等温吸附测试，获得不同平衡压力的气体吸附量；目的是获得干燥样品的吸附等温线；

[0032] (7)对干燥样品池进行称重，记为m3，采用干燥样品质量(m7-m3)替代不同含水条件下的样品质量重新计算单位质量样品的吸附等温线I_i，统计最大吸附量max(I_i)随含水饱

和度Sw_i下降的曲线;对于所有测试均采用干燥样品质量计算单位质量样品的吸附等温线以保持一致。

[0033] 进一步的,其特征在于,所述步骤(1)具体如下步骤:

[0034] (1)将样品进行烘干去除样品中的水分,放入质量为m0的烧杯中,进行称重,记为m1;除去样品中所含的初始水分,保证吸水饱和从干燥样品开始,便于计算样品的吸水能力;

[0035] (2)将装有样品的烧杯放置于加入去离子水的干燥皿中,间隔一定时间t对烧杯进行称重,记为m2(t),直至烧杯质量基本不变,样品吸水饱和;使样品吸水充分达到饱和,为进行不同含水饱和度点的等温吸附测试做准备;

[0036] (3)对干燥样品池进行称重,记为m3;向样品池中添加吸水饱和后的样品,再次称重,记为m4;取出一定量样品以充满样品池;将样品池和样品一起称重,避免每次都需要将样品从样品池中倒出可能导致的样品粘附在样品池壁面或在空气中飘散导致的质量损失,影响含水饱和度的计算精度;

[0037] 进一步的,所述步骤(2)具体如下步骤:

[0038] (1)将装有样品的样品池装入仪器,抽真空一定时间后采用氦气进行死体积测试,记为V_{d1i},取出擦除样品池表面的恒温循环用液体后称重,记为m5i;常规方法仅测试死体积,本发明在测试体积的同时进行样品池的称重,是测试后含水饱和度校正的基础数据;

[0039] (2)样品池重新装入仪器,抽真空一定时间后,开始进行等温吸附测试,获得不同平衡压力的气体吸附量;抽真空环节将降低样品的含水饱和度,测试时难以确定;该气体吸附量基于死体积V_{d1i}计算,为初步结果;

[0040] (3)测试完成后取出并擦除样品池表面液体后称重,记为m6i;测定测试后的带样品的样品池重量,发现该质量较气体吸附测试前偏小,减小质量即为样品含水减少质量;

[0041] (4)计算得到新的死体积$V_{d2i}=V_{d1i}+(m5i-m6i)/\rho_{H2O}$,$\rho_{H2O}$为水密度,将该死体积替代$V_{d1i}$,重新计算不同平衡压力下的气体吸附量,得到校正后的吸附等温线I_i;基于质量差和密度可计算水分所占据体积,等于死体积的相应增加量;基于校正后的死体积可重新计算校正后的气体吸附等温线;

[0042] (5)放置一段时间,待样品内高压甲烷完全释放;刚刚测试完高压气体吸附的样品中残存的高压气体需要一段时间才能充分释放,释放不充分会影响下一次死体积测试和气体测试,导致结果存在偏差。

[0043] 进一步的,所述步骤(5)中对各个含水饱和度点计算含水饱和度值的计算公式为:

[0044] $Sw_i=(m6i-m7)/((m7-m3)/\rho_{bulk}\times\Phi)$

[0045] 其中,m6i为第i个含水饱和度的吸附等温线测试完成后取出样品池擦除表面液体的样品池质量;ρ_{bulk}为样品的块体密度,Φ为颗粒样品的孔隙度,质量单位为g,密度单位为g/cm^3;由于氦气测死体积和气体吸附测试前的抽真空处理会降低样品中的含水量,进而导致含水饱和度的改变,采用测试前的质量进行含水饱和度计算将导致高估,因此需要用吸附等温线测试完成后取出样品池擦除表面液体的样品池质量减去干燥样品池和样品的重量后重新计算含水饱和度值。

[0046] 本发明的有益效果为:

[0047] (1)比较现有的采用饱和盐溶液控制环境湿度或事先建立含水饱和度与吸附平衡

时间的含水饱和度控制方法，本发明提出的通过死体积测试和测试前后的质量变化校正含水饱和度及死体积的方法，考虑了氦气死体积测试和气体吸附测试前抽真空环节对含水饱和度的改变，确保了吸附等温线与含水饱和度的一一对应；

[0048] (2)每次等温吸附测试中的死体积测试与气体吸附测试之前均需进行抽真空处理，抽除杂质气体的同时，也带走一部分水分，将降低样品的含水量；因此以吸水饱和样品作为起始，通过多次等温吸附测试，可依次测得的为从高含水饱和度到低含水饱和度的一系列不同含水饱和度的吸附等温线，可实现一次含水饱和完成不同含水饱和度等温吸附连续测试，避免每次测试前均需进行干燥、重新饱和等繁琐且重复的操作，节省了环节和时间；

[0049] (3)本发明提出的方法可一次性进行多个样品同时饱和，通过两组样品交替进行测试，在一个样品完成一点含水饱和度等温吸附测试等待甲烷释放的间歇进行另一个样品的一定含水饱和度等温吸附测试，充分利用样品等待甲烷释放的时间，提高仪器设备的使用率；

[0050] (4)实测表明，抽真空操作将降低样品的含水量，较长的抽真空时间对应于较大的含水饱和度变化；本发明提出的方法可通过抽真空时间控制含水饱和度测点及其间隔；以饱和充分样品为开始，辅以适当的抽真空时间，可实现高含水饱和度的条件；实测表明，初次进行10分钟的抽真空可控制样品含水饱和度不低于70％；由于本发明通过抽真空前后样品与样品池质量变化的测量校正含水饱和度和死体积的方法，可校正含水变化的影响，可避免现有方法可能存在的事先确定高含水饱和度后难以稳定控制的难题，因此本发明提出的方法具有比现有方法更高的含水饱和度上限。

附图说明

[0051] 图1为现有技术中不同温度下不同饱和盐溶液的相对湿度图；

[0052] 图2为现有技术中含水饱和度与饱和时间关系图；

[0053] 图3为现有技术中容积法等温吸附测试原理图；

[0054] 图4本发明中方法的整体流程图；

[0055] 图5本发明实施例中样品吸水过程的时间曲线图；

[0056] 图6本发明实施例中不同含水饱和度的吸附等温线图；

[0057] 图7本发明实施例中最大吸附量与含水饱和度关系图。

[0058] 附表说明

[0059] 表1本发明实施例中测定的质量、体积和最大吸附量数据表。

具体实施方式

[0060] 下面结合附图进一步说明本发明。

[0061] 实施例1

[0062] 如图4所示，一种岩石不同含水条件下气体吸附等温线测试分析方法，具体包括如下步骤：

[0063] 1)选取多于气体吸附仪样品池最大可容纳样品量的样品放入质量为m0的烧杯中，放入烘干箱中进行110℃和12小时的烘干以去除样品中的水分，连带烧杯一起称重，记为

m1；

[0064] 2)将装有样品的烧杯放置于干燥皿中，干燥皿底部加入去离子水，间隔一定时间t对烧杯进行称重，记为m2(t)，直至烧杯质量基本不变，样品吸水饱和(如图5所示)；

[0065] 3)对干燥的气体吸附仪样品池进行称重，记为m3；向样品池中添加足量的吸水饱和后的样品，再次称重，记为m4；

[0066] 4)进行1个含水饱和度的吸附等温线测试，i＝1，i为第i个含水饱和度；

[0067] 5)将装有样品的样品池装入仪器，抽真空10分钟后采用氦气进行死体积测试，记为V_{d1i}，将样品腔压力抽至大气压，取出并擦除样品池表面的恒温循环用液体后称重，记为m5i；

[0068] 6)样品池重新装入仪器，抽真空10分钟后，开始进行等温吸附测试，获得不同平衡压力(0.6MPa、1.9MPa、3.3MPa、4.6MPa、6.5MPa、12.8MPa、18.5MPa、24.8MPa、30.9MPa、37.9MPa、44.4MPa和51.2MPa)的气体吸附量；

[0069] 7)测试完成后将样品腔压力抽至大气压，取出并擦除样品池表面液体后称重，记为m6i；

[0070] 8)计算得到新的死体积$V_{d2i}=V_{d1i}+(m5i-m6i)/\rho_{H2O}$，将该死体积替代$V_{d1i}$，重新计算不同平衡压力下的气体吸附量，得到校正后的吸附等温线I_i；

[0071] 9)放置24小时，待样品内高压甲烷完全释放；

[0072] 10)判断是否完成所有含水饱和度的吸附等温线测试，未完成的话，则i＝i+1，进入下一个含水饱和度的吸附等温线测试，重复第5步；已完成的话则继续；

[0073] 11)将样品及样品池置于烘箱中110℃条件下烘干12小时，记录质量为m7；

[0074] 12)对各个含水饱和度点计算含水饱和度值$Sw_i=(m6i-m7)/((m7-m3)/\rho_{bulk}\times\Phi)$，其中$\rho_{bulk}$为样品的块体密度，Φ为颗粒样品的孔隙度，质量单位为g，密度单位为g/cm^3；

[0075] 13)样品池重新装入仪器，抽真空一定时间后采用氦气进行死体积测试，抽真空一定时间后，开始进行等温吸附测试，获得不同平衡压力的气体吸附量；

[0076] 14)采用干燥样品质量(m7-m3)替代不同含水条件下的样品质量重新计算单位质量样品的吸附等温线I_i，统计最大吸附量max(I_i)随含水饱和度Sw_i下降的曲线。

[0077] 在中国科学院力学研究所开展的龙马溪组页岩不同含水饱和度条件下甲烷等温吸附测试中使用了该方法。表1记录了测试过程中质量、含水饱和度和最大吸附量等数据。图5为所测的页岩吸水过程的质量-时间曲线。图6为采用该方法测得该样品不同含水饱和度的甲烷吸附等温线，最高含水饱和度达75％，最大平衡压力为50MPa。图7为最大吸附量随含水饱和度变化的曲线。

[0078] 表1

[0079]

m0（g）	100.99		
m1（g）	216.42	饱和完成m2(g)	218.19
m3（g）	2894.15	m4（g）	3001.25
m51（g）	3000.9	V_{d11}（ml）	43.26
m61（g）	3000.65	V_{d21}（ml）	43.51
m52（g）	3000.25	V_{d12}（ml）	43.91

[0080]

m62（g）	3000.14	V_{d22}（ml）	44.02
m53（g）	2999.86	V_{d13}（ml）	44.30
m63（g）	2999.82	V_{d23}（ml）	44.34
m7（g）	2999.57	ρ_{bulk}（g/cm^3）	2.57
Φ（%）	3.63		
Sw_1（%）	72.4	Sw_2（%）	38.2
Sw_3（%）	16.8		
max(I_1)(ml/g)	1.22	max(I_2)(ml/g)	1.98
max(I_3)(ml/g)	2.62	max（$I_{干燥}$）(ml/g)	3.23

[0081] 以上所述并非是对本发明的限制，应当指出：对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明实质范围的前提下，还可以做出若干变化、改型、添加或替换，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

饱和盐溶液	不同温度下的相对湿度	
	30 ℃	50 ℃
LiCl	11.28%	11.10%
$MgCl_2$	32.44%	30.54%
NaBr	56.03%	50.93%
$NaNO_3$	73.14%	69.04%
KCl	83.62%	81.10%
KNO_3	92.31%	84.78%
K_2SO_4	97.00%	95.82%

图1

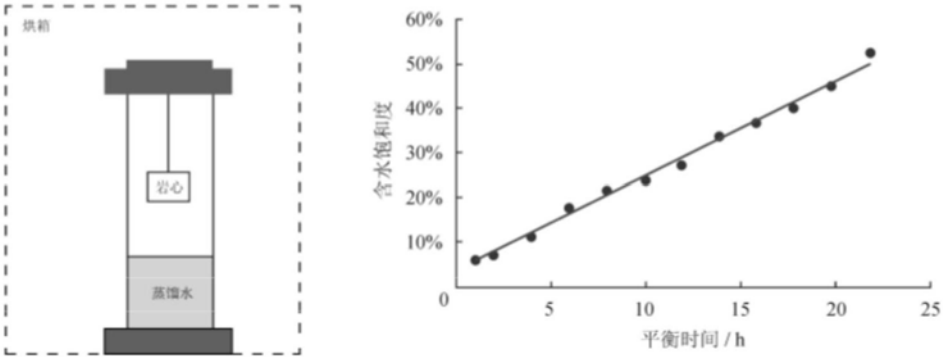


图2

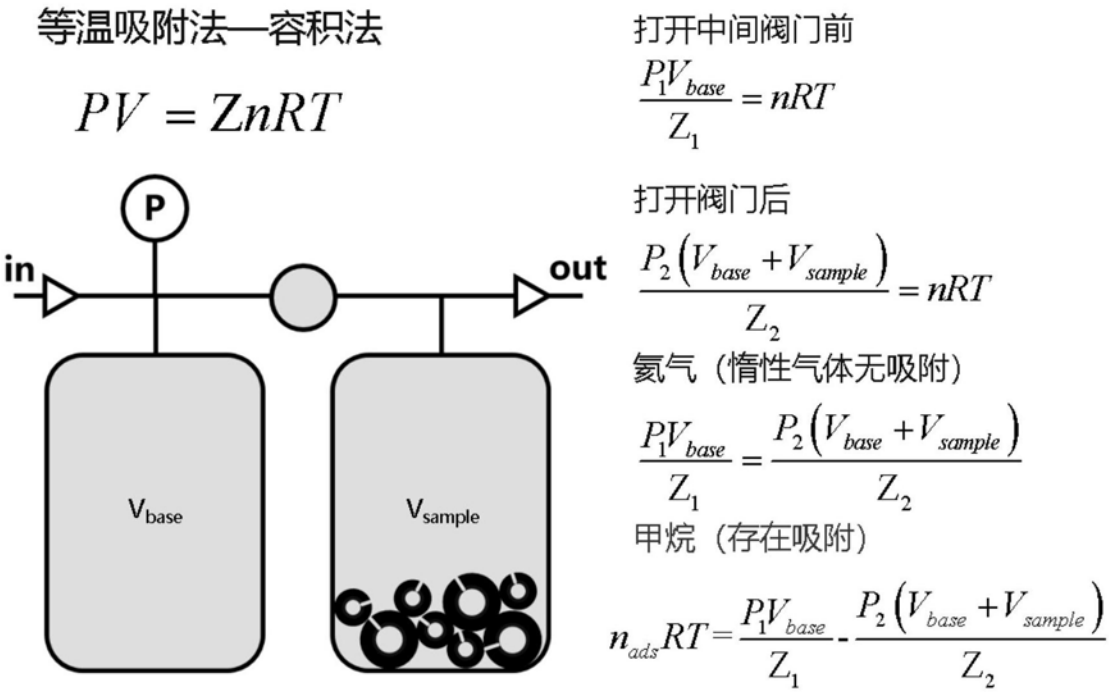

等温吸附法—容积法
$PV = ZnRT$
P
in
out
V_{base}
V_{sample}
打开中间阀门前
$\frac{P_1V_{base}}{Z_1} = nRT$
打开阀门后
$\frac{P_2(V_{base}+V_{sample})}{Z_2} = nRT$
氦气（惰性气体无吸附）
$\frac{P_1V_{base}}{Z_1} = \frac{P_2(V_{base}+V_{sample})}{Z_2}$
甲烷（存在吸附）
$n_{ads}RT = \frac{P_1V_{base}}{Z_1} - \frac{P_2(V_{base}+V_{sample})}{Z_2}$

图3

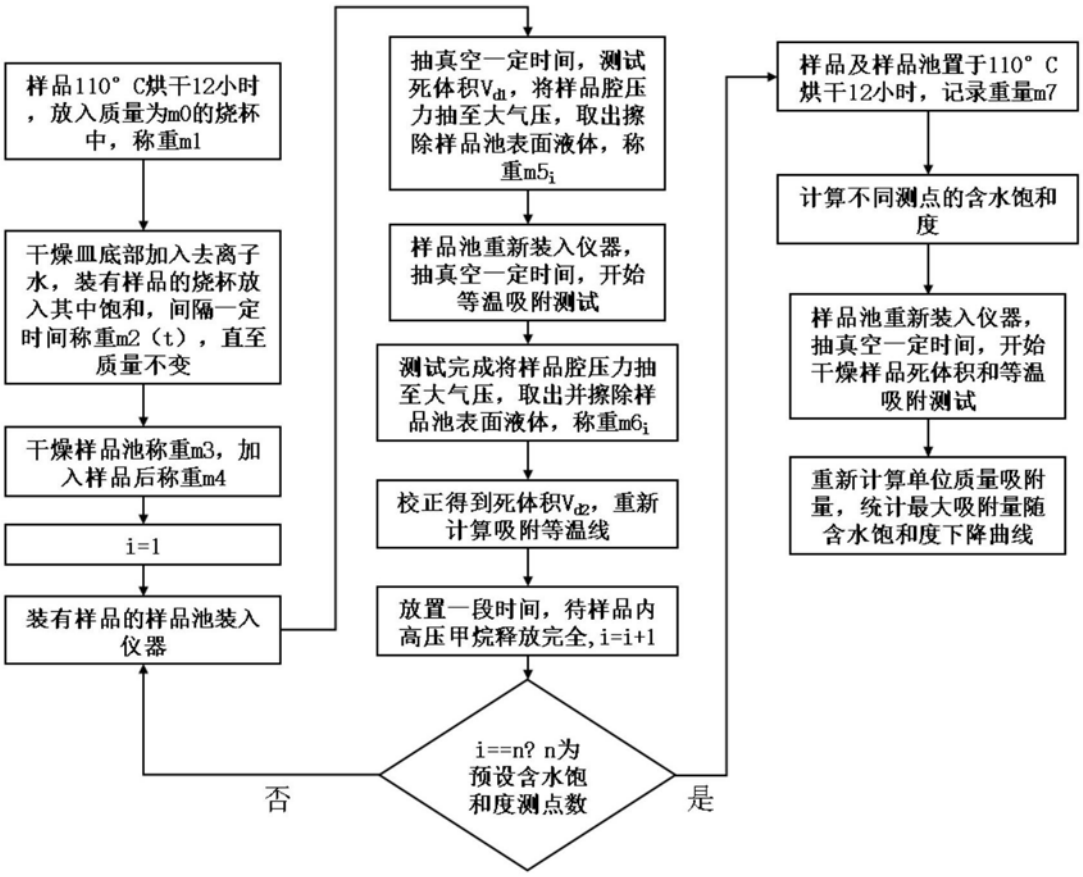

样品110° C烘干12小时，放入质量为m0的烧杯中，称重m1
干燥皿底部加入去离子水，装有样品的烧杯放入其中饱和，间隔一定时间称重m2（t），直至质量不变
干燥样品池称重m3，加入样品后称重m4
i=1
装有样品的样品池装入仪器
抽真空一定时间，测试死体积V_{d1}，将样品腔压力抽至大气压，取出擦除样品池表面液体，称重$m5_i$
样品池重新装入仪器，抽真空一定时间，开始等温吸附测试
测试完成将样品腔压力抽至大气压，取出并擦除样品池表面液体，称重$m6_i$
校正得到死体积V_{d2}，重新计算吸附等温线
放置一段时间，待样品内高压甲烷释放完全，i=i+1
i==n? n为预设含水饱和度测点数
否
是
样品及样品池置于110° C烘干12小时，记录重量m7
计算不同测点的含水饱和度
样品池重新装入仪器，抽真空一定时间，开始干燥样品死体积和等温吸附测试
重新计算单位质量吸附量，统计最大吸附量随含水饱和度下降曲线

图4

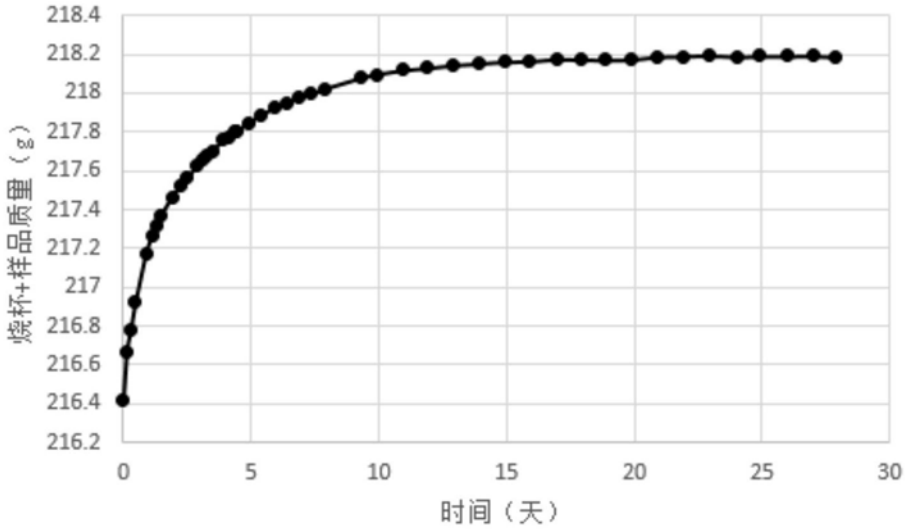

218.4
218.2
218
217.8
217.6
217.4
217.2
217
216.8
216.6
216.4
216.2
烧杯+样品质量（g）
0
5
10
15
20
25
30
时间（天）

图5

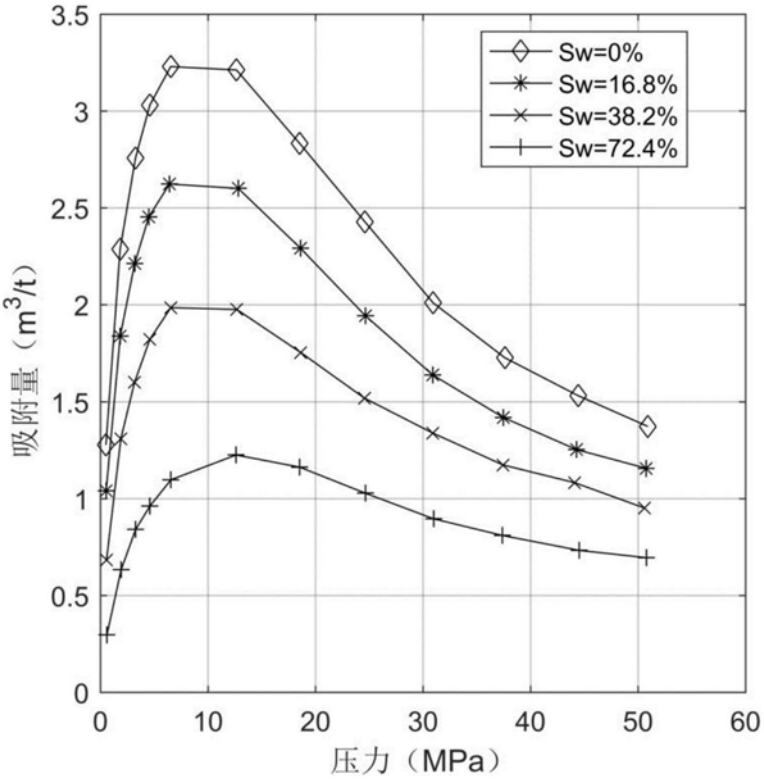

Sw=0%
Sw=16.8%
Sw=38.2%
Sw=72.4%
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
吸附量（m3/t）
0
10
20
30
40
50
60
压力（MPa）

图6

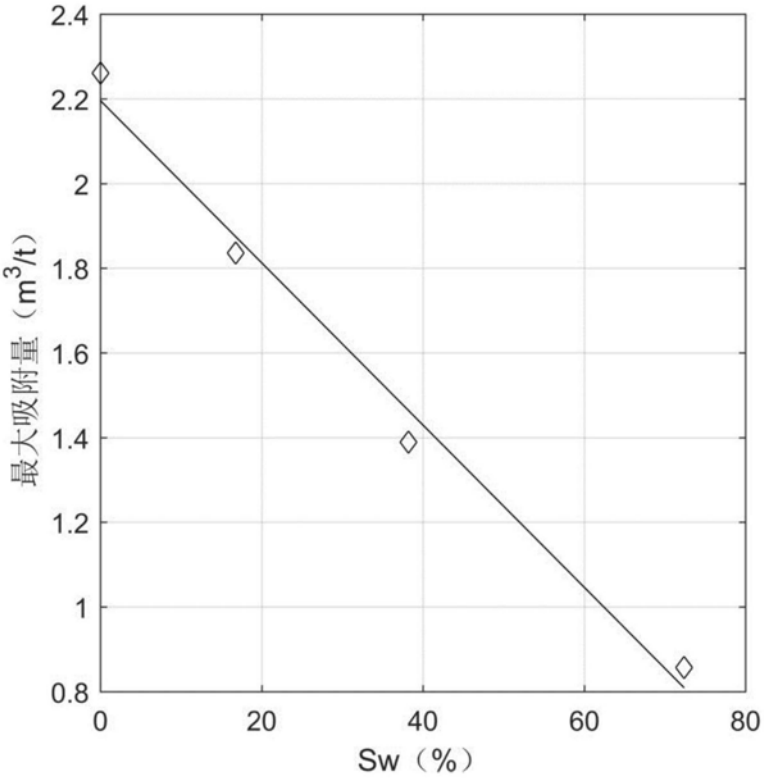


图7