



# 含水页岩甲烷吸附特性及热力学特征研究

杨竣淞 李波波 李建华 高政 宋浩晟 段淑蕾

## 引用本文：

杨竣淞, 李波波, 李建华, 等. 含水页岩甲烷吸附特性及热力学特征研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(3): 95–105.  
YANG Junsong, LI Bobo, LI Jianhua. Study on characteristics of methane adsorption and thermodynamic in water-bearing shale[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(3): 95–105.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2023-0135>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 含水率对不同宏观煤岩类型甲烷吸附/解吸特征的影响

Effect of water content on adsorption/desorption of methane of different macroscopic lithotypes  
煤炭科学技术. 2020, 48(8): 97–105 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/e9900ffc-fd08-44bb-b465-29b8eab34aab>

#### 煤、页岩和砂岩孔隙结构差异性及对甲烷吸附的影响研究

Research on differences in pore structures of coal, shale and sandstone and their effects on methane adsorption  
煤炭科学技术. 2022, 50(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/8bec0a83-45a1-49ca-8c01-78a9eb287527>

#### 煤对甲烷及氘代甲烷吸附性能研究

Study on adsorption properties of coal for methane and deuterated methane  
煤炭科学技术. 2022, 50(11): 93–99 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/50dc8452-fd57-47c5-bec1-6bf135f22e38>

#### 页岩气吸附量校正及其吸附性影响因素

Correction calculation of shale gas absolute adsorption capacity and its influencing factors analysis  
煤炭科学技术. 2022, 50(2): 154–162 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/88f0a2c2-e54d-40b8-98d2-01071fc37b47>

#### 温度/压力对甲烷超临界吸附能量参数的影响机制

Effect of temperature and pressure on energy parameters of methane supercritical adsorption  
煤炭科学技术. 2019(9) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/8474409f-84b2-4839-9452-2a6a33646273>

#### 复杂构造区页岩孔隙结构、吸附特征及其影响因素

Pore structure, adsorption capacity and their controlling factors of shale in complex structural area  
煤炭科学技术. 2023, 51(2): 269–282 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-1576>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

## 安全科学与工程



杨竣淞, 李波波, 李建华, 等. 含水页岩甲烷吸附特性及热力学特征研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(3): 95–105.  
YANG Junsong, LI Bobo, LI Jianhua, et al. Study on characteristics of methane adsorption and thermodynamic in water-bearing shale[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(3): 95–105.

移动扫码阅读

## 含水页岩甲烷吸附特性及热力学特征研究

杨竣淞<sup>1</sup>, 李波波<sup>1,2,3</sup>, 李建华<sup>1</sup>, 高政<sup>1</sup>, 宋浩晟<sup>1</sup>, 段淑蕾<sup>1</sup>

(1. 贵州大学矿业学院, 贵州贵阳 550025; 2. 贵州大学喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州贵阳 550025;  
3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州贵阳 550025)

**摘要:** 页岩储层普遍含水, 水分对页岩气体吸附行为和地质储量评估具有显著影响。为探究水分对页岩吸附行为的影响规律, 构建了考虑含水率影响的吸附模型, 结合多组试验数据对新建模型的合理性进行验证, 并进一步剖析了含水页岩的吸附行为。在此基础上, 讨论了不同吸附机制对页岩中甲烷等温吸附的贡献, 并通过热力学参数对比了干湿页岩中吸附热力学特性。结果表明: 在气体压力变化过程中, 甲烷气体吸附量呈典型的“三段式”变化。其中, 水分对甲烷吸附量具有抑制作用, 含水页岩吸附量显著低于干燥页岩, 页岩吸附量随含水率的增大呈降低趋势。此外, 温度同样对甲烷吸附具有抑制作用, 当含水率恒定时, 随温度升高页岩吸附能力呈降低趋势。同时, 不同吸附机制对吸附量的贡献受到水分和压力的共同影响, 压力和含水率越高, 微孔填充吸附量对总吸附量的贡献率越低。热力学参数表明干燥页岩与含水页岩的甲烷吸附均为物理吸附, 同一吸附量下, 干燥页岩等量吸附热始终高于含水页岩。水分通过改变页岩非均一性占据高能吸附位点同时影响分子间作用力, 综合作用下使得等量吸附热降低, 进而导致含水页岩吸附能力降低。研究结果有助于页岩吸附气量的准确计算, 并为页岩气藏开发方案和编制提供理论依据。

**关键词:** 含水页岩; 吸附模型; 甲烷吸附量; 多重吸附机制; 热力学

**中图分类号:** TE312    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-2336(2024)03-0095-11

## Study on characteristics of methane adsorption and thermodynamic in water-bearing shale

YANG Junsong<sup>1</sup>, LI Bobo<sup>1,2,3</sup>, LI Jianhua<sup>1</sup>, GAO Zheng<sup>1</sup>, SONG Haosheng<sup>1</sup>, DUAN Shulei<sup>1</sup>

(1. College of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. The National Joint Engineering Laboratory for the Utilization of Dominant Mineral Resources in Karst Area, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Shale reservoirs generally contain water that has a significant impact on shale gas adsorption behavior and geological reserve evaluation. In order to explore the influence of water content on gas adsorption behavior in shale, an adsorption model considering the influence of water content was established, the rationality of the new model was verified by combining several sets of experimental data, and gas adsorption behavior in water-bearing shale was further analyzed. On this basis, the contribution of different adsorption mechanisms to the isothermal adsorption of methane in shale was discussed, and the thermodynamic characteristics of adsorption in dry and wet shale were compared by thermodynamic parameters. The results show that, the methane adsorption amount shown a typical “three-stage” change in the process of gas pressure change. Among them, water has an inhibitory effect on methane adsorption capacity, gas adsorption capacity in water-bearing shale was significantly lower than that in dry shale, and gas adsorption capacity decreased with the increasing water content. In addition, temperature also inhibited methane adsorption, and gas adsorption capacity in shale decreased with the increas-

收稿日期: 2023-02-10    责任编辑: 宫在萍    DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2023-0135

基金项目: 贵州省省级科技计划资助项目(黔科合基础-ZK[2021]重点052); 国家自然科学基金资助项目(52274183, 52064007)

作者简介: 杨竣淞(1998—), 男, 重庆人, 硕士研究生。E-mail: 1263387901@qq.com

通讯作者: 李波波(1985—), 男, 贵州修文人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: bbl@gzu.edu.cn

ing temperature when the water content was constant. At the same time, the contribution of different adsorption mechanisms to adsorption capacity was affected by the combination of water and pressure. The higher the pressure and water content, the lower the contribution of microporous filled adsorption to the total adsorption capacity. Thermodynamic parameters indicated that methane adsorption in both dry and water-bearing shale was physical adsorption, and the isosteric adsorption heat in dry shale was always higher than that in water-bearing shale under the same adsorption capacity. Water occupied high-energy adsorption sites and affected intermolecular forces by altering shale heterogeneity, which combined to reduce isosteric adsorption heat and hence gas adsorption capacity in water-bearing shale. The research results contributed to the accurate calculation of gas adsorption capacity in shale, and provided a theoretical basis for the development programme and compilation of shale gas reservoirs.

**Key words:** water-bearing shale; adsorption model; methane adsorption capacity; multiple adsorption mechanism; thermodynamics

## 0 引言

中国页岩气资源丰富,我国页岩气探明地质储量突破万亿立方米,在能源结构中的地位及重要性日益凸显,是实现能源转型碳中和的重要过渡能源之一<sup>[1]</sup>。吸附作为页岩气体最为重要的赋存方式之一,吸附气含量最高可达85%<sup>[2]</sup>。其中,页岩储层普遍具有一定含水饱和度,如山西组页岩、龙马溪组页岩的含水饱和度可达30%~60%<sup>[3]</sup>。水分在页岩中普遍存在,对气体的吸附、运移产生复杂的影响,使得含水页岩气藏储量的评估及产能预测相对困难。因此,探究水分对于页岩吸附行为影响机制是亟待解决的问题,对储层甜点认识、储量评价和产能预测等具有重要意义。

页岩组成成分复杂,总体分为有机质与无机质。有机质和甲烷之间较强的亲和力,并且发现总有机碳含量与甲烷的最大吸附量呈正相关<sup>[4]</sup>。页岩储层普遍含水,甲烷与水在有机质与无机质孔隙的相互作用截然不同,无机质成分中最具有代表性的为黏土矿物,其表面存在电荷,水分子与可以通过氢键、静电力与分子间作用力而紧密结合,其表面通常存在一层紧密排列的水膜<sup>[5]</sup>。页岩气主要以吸附态形式赋存于有机质颗粒、黏土矿物颗粒以及孔隙表面。水的存在会影响页岩的吸附解吸特征,同时会影响页岩气的扩散和渗流特征<sup>[6]</sup>。水分会占据甲烷吸附位点,导致页岩甲烷吸附能力减弱。MERKEL等<sup>[7]</sup>研究结果发现Scotland Valley盆地页岩在含水条件下吸附能力下降20%~80%,甲烷过剩吸附量降低值与含水量增加呈线性关系,并存在含水量阈值使得甲烷吸附量不再随水分含量的变化而发生改变。FAN等<sup>[8]</sup>的研究中也发现此种现象,甲烷的吸附量随着含水率的增大呈三段的变化趋势,即线性下降阶段、平坦阶段和凸起下降阶段。CROSDALE等<sup>[9]</sup>认为水分会显著降低甲烷吸附量,并且甲烷吸附量与水分含量之间呈非线性关系。CHEN等<sup>[10]</sup>通过采用指数函数关系式进一步修正了水分与甲烷吸附量

之间的非线性关系。

目前页岩吸附研究通常借助室内等温吸附试验获取等温吸附线刻画页岩吸附甲烷特征,等温吸附试验是获得页岩吸附量演化规律的重要途径。同时,等温吸附模型则是预测和分析页岩吸附量变化的重要方法。基于单分子层吸附假设的Langmuir吸附模型被广泛运用,通过重量法测定甲烷吸附量的国标中也采用该模型进行拟合<sup>[11]</sup>。LI等<sup>[12]</sup>基于L-F模型构建了不同压力条件下考虑含水率的影响的吸附模型,准确表征了含水页岩的吸附规律。而页岩富含微孔和中孔,甲烷分子以微孔填充形式赋存于较小孔隙,此时可以通过D-R模型描述页岩气吸附特征<sup>[13]</sup>。在微孔填充理论基础上,LI等<sup>[14]</sup>提出了一种考虑水分影响的吸附模型来描述含水页岩中甲烷的吸附行为。此外,页岩孔隙具有多尺度特征,不同尺度的孔隙中气体吸附机理存在差异。单一吸附机制难以体现不同孔隙中的吸附机制差异,一些学者考虑了不同孔隙中的吸附机制差异并建立等温吸附模型。YANG等<sup>[15]</sup>针对吸附差异性建立了LF-DR等温吸附模型;合理解释气体吸附特征。此外,页岩气体在高压条件下为超临界状态,饱和蒸汽压不具有实际意义,SAKUROVS等<sup>[16]</sup>通过吸附相与气相的密度比代替压力比,将DR模型的适用范围推广到超临界状态。SONG等<sup>[17]</sup>在此基础上提出了L-SDR模型描述超临界条件下甲烷吸附过程;而周尚文等<sup>[18]</sup>通过模型优选建立了DA-LF页岩气体超临界等温吸附模型,并结合低温氮气吸附试验得出了超临界条件下页岩气以微孔充填与单分子层吸附并存。卢双舫等<sup>[19]</sup>基于GGMC分子模拟技术,DONG等<sup>[20]</sup>基于相互作用势模拟得出了相似结论。因此,等温吸附模型应考虑不同孔隙结构的吸附差异,亟需一个优化模型来准确描述甲烷在页岩上的超临界吸附过程。

综上所述,页岩不同尺度孔隙中存在多重吸附机制,尽管有大量研究基于干燥页岩进行等温吸附试验与理论研究,然而页岩储层普遍含水,考虑水分存在的页岩吸附能力特性研究对吸附气量计算、储

层含气量评价具有重要作用。因此,笔者构建了一种考虑不同尺度孔隙中的吸附机制差异的含水页岩吸附模型,并通过多组公开发表的试验数据验证其合理性。同时,探讨了含水页岩吸附相密度计算的优化方案以更加准确的描述含水页岩吸附行为,进一步讨论了不同吸附机制对甲烷等温吸附的贡献。此外,通过试验所得绝对吸附量进一步计算页岩的热力学参数,并对比了干湿环境中的吸附热力学特征。研究成果可为储层甜点认识、页岩气地质储量评价和优化开发方案设计提供理论基础。

## 1 考虑水分影响的页岩气吸附模型

等温吸附试验主要采用容量法,由于忽略了吸附相体积而低估了实际的吸附能力。等温吸附试验不能直接测得甲烷实际吸附量,试验中所测得的气体吸附量称为过剩吸附量。页岩气产量预测需要将过剩吸附量与绝对吸附量进行转化,可通过 Gibbs 方程表示<sup>[21]</sup>为

$$n_{\text{ex}} = n_{\text{abs}} \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{\text{ad}}} \right) \quad (1)$$

式中:  $n_{\text{ex}}$  和  $n_{\text{abs}}$  分别为过剩吸附量和绝对吸附量, mmol/g;  $\rho_{\text{ad}}$  为甲烷的吸附相密度, g/cm<sup>3</sup>;  $\rho_g$  为甲烷气相密度, g/cm<sup>3</sup>。

页岩储层普遍含水,随着储层沉降、孔隙经历压实与排水过程及进行水力压裂开采,页岩含水量存在差异。页岩储层中的水分对于页岩气体吸附能力影响极为显著,CHEN 等<sup>[10]</sup>发现,可通过指数函数关系式描述水分与甲烷吸附量之间的变化关系:

$$n_{\text{wet}} = n_{\text{dry}} \exp(-\lambda m) \quad (2)$$

式中:  $n_{\text{wet}}$  和  $n_{\text{dry}}$  分别为含水和干燥状态气体吸附量, mmol/g;  $\lambda$  为吸附量折减指数;  $m$  为含水率, %。

页岩中存在着大量不同尺度的孔隙,分为微孔、中孔及大孔。这使得超临界条件下页岩气吸附具有特殊性,在不同尺度孔隙中页岩气赋存方式存在差异。页岩富含微孔,Polanyi 吸附势理论认为其具有极高的吸附能,并基于此提出了微孔填充理论<sup>[13]</sup>。甲烷在页岩微孔中的吸附不是简单的单层吸附,而是微孔填充。微孔填充吸附可采用 DR 模型描述其吸附过程:

$$n_{\text{abs}} = n_1 \exp \left[ -D \left( \ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \right] \quad (3)$$

式中:  $n_{\text{abs}}$  为绝对吸附量, mmol/g;  $n_1$  为微孔填充的最大吸附量, mmol/g;  $D$  为孔隙结构参数;  $p_s$  为饱和蒸

汽压;  $p$  为试验气体压力。

饱和蒸汽压是描述微孔填充吸附过程的一个重要参数。低于超临界温度吸附条件下,将吸附相密度接近沸点时的平衡压力视为饱和蒸汽压。然而,对于超临界状态而言,饱和蒸汽压不具有实际意义。采用吸附相与气相的密度比替代压力比,可将 DR 方程适用范围推广到超临界状态<sup>[15]</sup>,则超临界条件下 DR 等温模型为

$$n_{\text{abs}} = n_2 \exp \left[ -D \left( \ln \frac{\rho_{\text{ad}}}{\rho_g} \right)^2 \right] \quad (4)$$

分子模拟、相互作用势模拟等结果显示,甲烷分子在页岩中、大孔以单分子层吸附形式赋存<sup>[18-20]</sup>。Langmuir 等温吸附模型能够准确描述单分子层吸附行为,其表达式<sup>[12]</sup>为

$$n_{\text{abs}} = n_2 \frac{bp}{1 + bp} \quad (5)$$

式中:  $n_2$  为中、大孔的最大吸附量, mmol/g;  $b$  为 Langmuir 常数, MPa<sup>-1</sup>。

采用气体密度作为独立变量替代压力能够更准确描述甲烷分子在超临界状态下的吸附过程。则修正后的 Langmuir 等温吸附模型可表达<sup>[17]</sup>为

$$n_{\text{abs}} = n_2 \frac{b\rho_g}{1 + b\rho_g} \quad (6)$$

基于上述分析,考虑多孔隙结构吸附机制差异,将改进的 Langmuir 等温吸附模型和 DR 等温吸附模型叠加联合表征页岩中超临界甲烷吸附过程,联立式(1)、式(4)及式(6)可得页岩气超临界吸附模型:

$$n_{\text{excess}} = \left\{ n_1 \exp \left[ -D \left( \ln \frac{\rho_{\text{ad}}}{\rho_g} \right)^2 \right] + n_2 \frac{b\rho_g}{1 + b\rho_g} \right\} \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{\text{ad}}} \right) \quad (7)$$

为了更准确表征实际页岩储层吸附规律,亟需构建考虑水分含量影响的吸附模型。图 1 为气水共存环境下的甲烷吸附示意;含水页岩中的甲烷吸附也为单层吸附与微孔填充并存,基于式(2)和式(7)建立含水页岩储层中考虑含水率影响的甲烷吸附模型为:

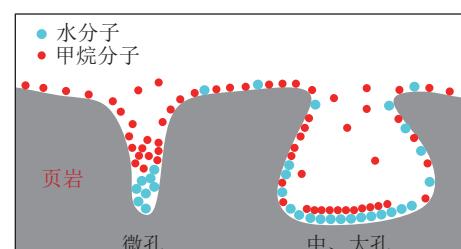


图 1 含水页岩吸附示意  
Fig.1 Schematic of wet bearing shale adsorption

$$n_{\text{wet}} = \left\{ n_1 \exp \left[ -D \left( \ln \frac{\rho_{\text{ad}}}{\rho_g} \right)^2 \right] + n_2 \frac{b \rho_g}{1 + b \rho_g} \right\} \times \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{\text{ad}}} \right) \exp(-\lambda m) \quad (8)$$

## 2 模型验证与分析

### 2.1 考虑含水率影响的页岩气吸附差异性研究

ZOU 等<sup>[22]</sup>对 Perth 盆地进行了等温吸附试验, 对比了干湿页岩的甲烷吸附能力。为验证模型可

靠性, 将新建模型式(8)与 ZOU 等<sup>[22]</sup>试验数据进行匹配得到干燥页岩与含水页岩的吸附量与气体压力的变化关系, 如图 2 所示, 获取的模型参数见表 1。

从图 2 中可以看出, 干燥页岩与含水页岩吸附量均随着气体压力的增加而增大, 当气体压力在 0~4 MPa, 吸附量呈迅速增长趋势, 而当气体压力在 4~8 MPa 时, 吸附量缓慢增长并趋向于峰值。此外, 水分对吸附量具有抑制作用, 在相同压力条件下, 干燥页岩吸附量显著大于含水页岩吸附量。由于

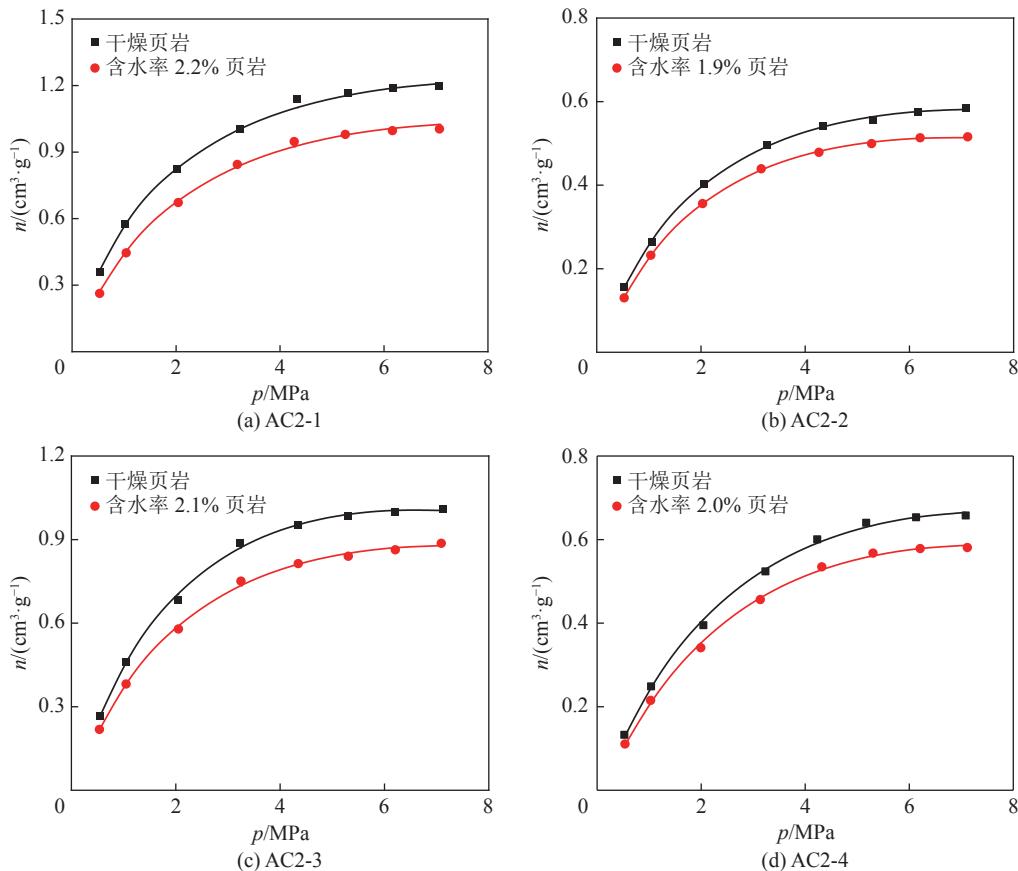


图 2 干燥页岩与含水页岩等温吸附曲线(符号为试验数据, 实线对应拟合模型)

Fig.2 Isothermal adsorption curve of dry shale and wet shale (Symbols are experimental data, solid lines are model fit results)

表 1 含水页岩吸附模型参数  
Table 1 Adsorption model parameters of wet bearing shale

样品	$m/\%$	$n_1/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$b/\text{MPa}$	$n_2/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$P_a/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$D$	$\lambda$	$R^2$
AC2-1	0	1.889	0.120	2.895	0.223	0.095	—	0.998
	2.2	1.693	0.137	1.862	0.188	0.116	0.772	0.999
AC2-2	0	0.946	0.118	1.122	0.199	0.108	—	0.999
	1.9	0.860	0.117	0.982	0.178	0.118	0.982	1.000
AC2-3	0	1.636	0.212	5.912	0.163	0.124	—	0.998
	2.1	1.451	0.139	4.025	0.188	0.118	0.451	0.999
AC2-4	0	1.107	0.110	6.596	0.186	0.135	—	0.998
	2.0	0.980	0.196	4.929	0.172	0.145	0.335	0.999

水分会占据孔隙空间与孔隙表面的吸附位,使得甲烷的储存空间被压缩、侵占,因此含水条件下页岩孔隙内吸附态与自由态甲烷含量均降低<sup>[5]</sup>。在低压条件下,模型计算曲线与试验值匹配程度高,表明新建模型对于页岩吸附能力变化具有较好的适用性。

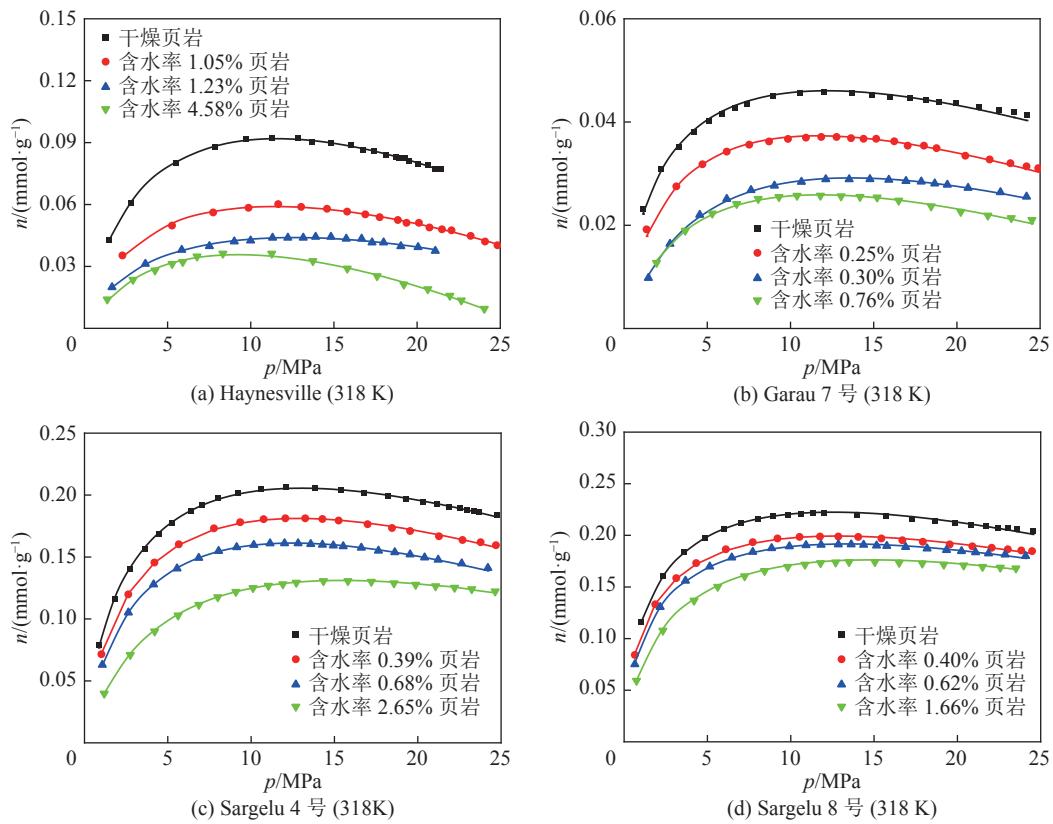


图3 不同含水率条件下页岩等温吸附曲线

Fig.3 Isothermal adsorption curves of shale under different water content conditions

从图3可以看出,吸附量随气体压力呈三段式变化:不同含水率下的等温吸附线初始表现为I类等温吸附线,压力增大到某一值时吸附量达到最大,在此之后随着压力增大出现倒吸附现象。气体压力较低时,甲烷气相密度较小,吸附相密度远高于气相密度,此时甲烷吸附量随气体压力升高逐渐增大;但随压力逐渐增大,气相密度逐渐呈增大趋势,气相密度与吸附相密度比值增大,这使得过剩吸附量与绝对吸附量的差异不断体现,出现倒吸附现象。

当压力恒定时,随着含水率的增大,甲烷吸附量呈减小的趋势。含水量较低时,水分子与甲烷分子在页岩表面存在竞争吸附,由于水分子是极性分子,容易与页岩表面的官能团结合形成氢键,水分子与页岩表面的作用力强于甲烷分子与页岩表面的作用力,因此水分子会优先吸附于页岩表面占据部分甲

## 2.2 高压含水页岩吸附特性分析

为了进一步凸显水分对页岩吸附的影响,并验证模型的准确性进一步研究了高压条件下含水页岩的吸附特征,并将新建模型与之匹配,与 MERKEL 等(Haynesville 地区)<sup>[23]</sup>、SHABANI 等(Garau & Sargelu 地区)<sup>[24]</sup>试验数据进行对比,如图3 所示。

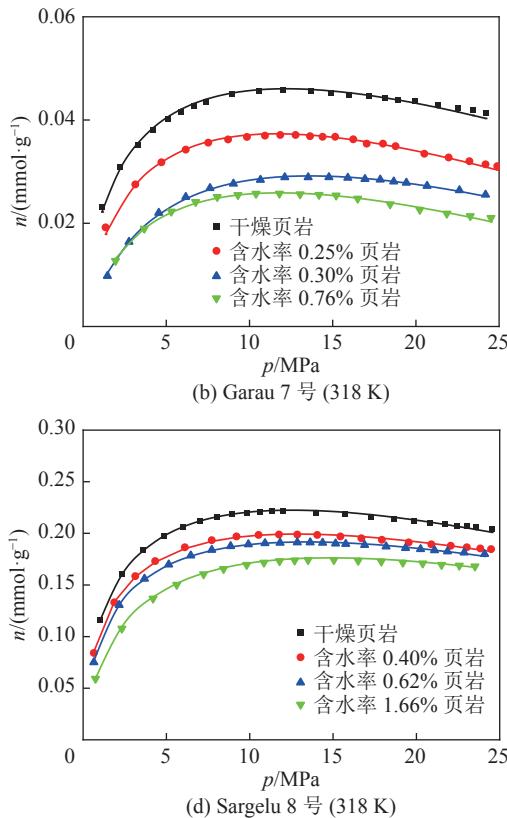


图3 不同含水率条件下页岩等温吸附曲线

烷的吸附位,使得甲烷吸附量降低。随着含水量的升高,吸附态的水分子则以水团簇的形式存在,进而形成连续性的水膜,减少甲烷与页岩表面的作用力,因此水分子会优先吸附于页岩表面占据部分甲烷的吸附位,使得甲烷吸附量降低。随着含水量的升高,吸附态的水分子则以水团簇的形式存在,进而形成连续性的水膜,减少甲烷与页岩表面的接触面积,进一步降低甲烷吸附量<sup>[6]</sup>。此外,水分子在较小孔隙中会发生毛细凝聚现象,使得页岩中部分孔隙被水填充,对甲烷的流动通道造成封堵,进而导致含水页岩吸附量显著降低。此外,模型计算结果与试验值具有较好的一致性,所建模型可以准确描述高压下页岩吸附行为。

## 2.3 温度作用下含水页岩吸附特性研究

在实际储层条件中,温度随储层埋深而增大,温

度作用对甲烷吸附的影响直接关系到深部页岩储层吸附能力。因此,对水分和温度作用下页岩吸附特性进行了研究,将试验数据与式(8)进行匹配得到不同温度条件下的页岩的吸附量变化,如图4所示,试验数据来自ZOU等<sup>[25]</sup>(Perth Basin地区AC2-1、AC2-2)、GASPARIK等<sup>[26]</sup>(由于未标明样品地区,文中以作者名字命名)及SUN等<sup>[27]</sup>(Yangquan地区)。

从图4可以看出,温度对甲烷吸附能力具有抑制作用,在含水率恒定时随温度升高,甲烷吸附量呈

降低趋势。同时,含水率和温度升高过程中,甲烷吸附量均为减小趋势。究其原因,水分主要通过占据甲烷的吸附位点进而降低气体吸附量;而甲烷在页岩内的吸附行为被认为是放热过程,主要受到孔隙壁面与甲烷分子的范德华力控制。当温度升高时,吸附相甲烷分子获得足够多的能量克服范德华力游离到主体气相中,从而降低气体吸附量。因此,在水分和温度的综合作用下,页岩的吸附能力呈降低趋势。

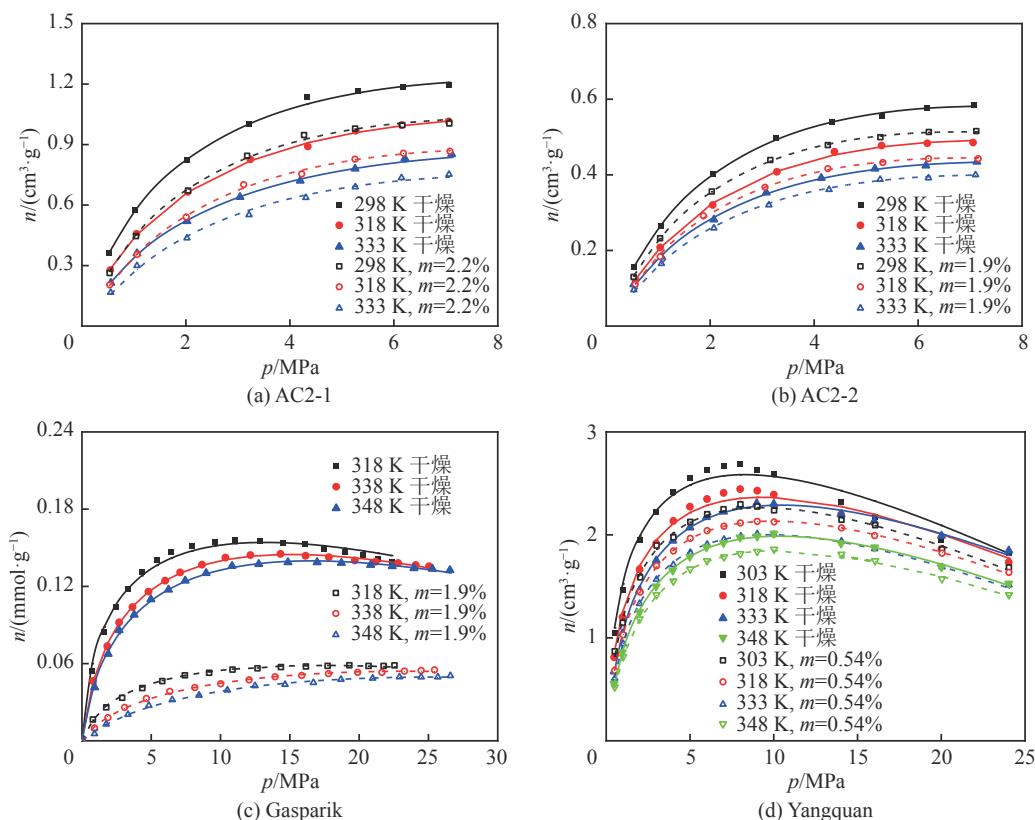


图4 不同温度条件下含水页岩等温吸附曲线

Fig.4 Isothermal adsorption curves of wet bearing shale at different temperatures

此外,随压力不断增加,温度对于过剩吸附量的抑制作用逐渐减弱,既温度对低压下甲烷吸附能力的影响比高压下更为显著。甲烷气相密度随着温度的升高不断减小,而在高压阶段,不同温度下的气相密度差异越发显著,使得气相密度与吸附相密度比值对过剩吸附量的影响得到进一步体现<sup>[28]</sup>。当压力足够高时,不同温度下的过剩吸附等温线将出现交叉,温度对过剩吸附量的影响效应出现反转。

### 3 讨论

#### 3.1 吸附相密度确定

甲烷吸附相密度对等温吸附线具有重要作用,也是将过剩吸附量转化为绝对吸附量的关键参数,

其合理取值十分重要。然而,吸附相密度或吸附相体积的确定一直是领域内的难题与挑战。甲烷在干燥页岩与含水页岩中的吸附机理存在差异,水分对于吸附的甲烷也具有一定的影响。前人对干燥页岩中甲烷吸附相密度的确定主要分为4种方法:定值法、截距法、经验公式法以及拟合参数法。为此,根据高压条件下含水页岩吸附甲烷试验数据,分别考察四种吸附相密度确定方法对含水页岩吸附的适用性,吸附相密度计算的方法评价选用以下3个指标:过剩吸附量的拟合度 $R^2$ ,绝对吸附量校正的合理性及吸附相密度取值合理性。以Haynesville样品<sup>[23]</sup>为例,通过四种吸附相密度确定方法得到过剩吸附量曲线及校正的绝对吸附量曲线,如图5所示;吸附

相密度计算结果表2。

从图5可以看出,吸附相密度取值为 $0.423 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及通过经验公式得出时,过剩吸附曲线与试验数据有较好的匹配度,但校正后的绝对吸附量曲线在高压段存在下降现象,与真实情况不符。考虑到吸附相密度在不同试验样品、试验条件下有着较大差异,不能简单的认为吸附相密度为定值。而甲烷在临界温度以上、在压力 $0.025 \sim 1000 \text{ MPa}$ 范围内都是以

气体存在的,将其视为液体密度也存在一定误差<sup>[14]</sup>。从表2可以看出,采用截距法对过剩吸附量进行拟合,其拟合相关系数平均值较拟合参数法低6.97%。相较于其他3种方法,拟合参数法得出的甲烷吸附相密度值处于临界密度( $0.162 \text{ cm}^3/\text{g}$ )至常压沸点液体甲烷密度( $0.423 \text{ cm}^3/\text{g}$ )之间,符合临界甲烷吸附密度<sup>[29]</sup>。因此研究采用拟合参数法确定甲烷吸附相密度,具有一定的合理性和优势。

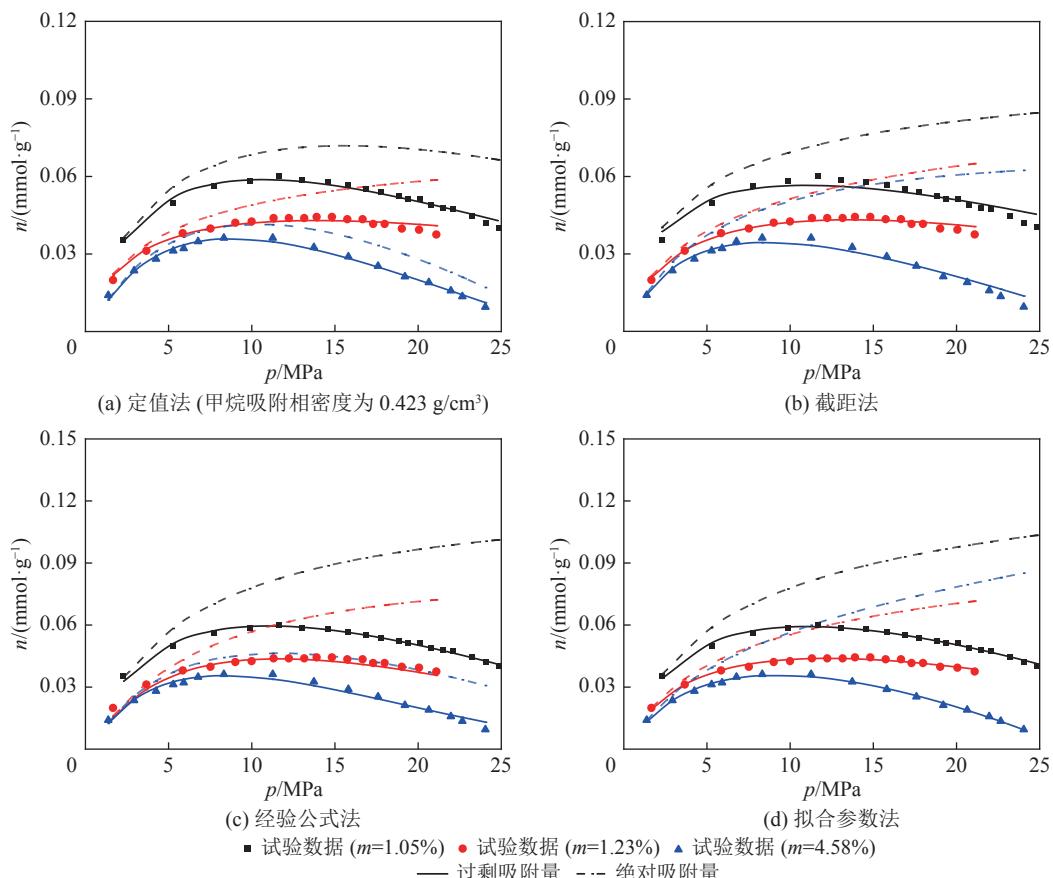


图5 过剩吸附量拟合曲线及校正绝对吸附量曲线

Fig.5 Excess adsorption fitting curve and corrected absolute adsorption curve

表2 吸附相密度计算选择与结果

Table 2 Selection and results of adsorption phasedensity calculation

样品	含水率1.05%页岩		含水率1.23%页岩		含水率4.58%页岩	
	$\rho_a/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$\rho_a/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$\rho_a/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
定值法	0.423	0.968	0.423	0.925	0.423	0.987
截距法	0.323	0.874	0.340	0.952	0.186	0.935
经验公式法	0.253	0.986	0.253	0.930	0.253	0.960
拟合参数法	0.250	0.989	0.277	0.987	0.164	0.994

### 3.2 含水页岩多尺度吸附机制

基于Haynesville样品<sup>[23]</sup>试验数据及上述吸附

相密度的确定方法,通过式(1)得出不同含水率条件下的绝对吸附量,如图6所示。

从图6可以看出,含水条件下绝对吸附量随气体压力增加而逐渐增大,当压力约为20 MPa时绝对吸附量增加趋于平缓。此外,当压力恒定时,绝对吸附量随页岩含水率的增加而减小。采用干燥条件下的绝对吸附量直接对页岩气储层吸附能力进行评价,可能严重高估实际储层吸附气含量及吸附能力,对储量评价产生较大的误差。

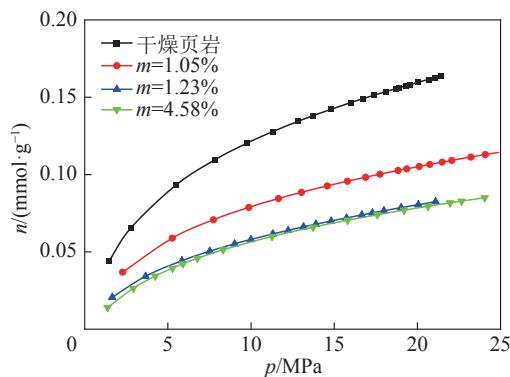


图6 页岩绝对吸附量曲线

Fig.6 Absolute adsorption curve of shale

为进一步分析含水页岩中不同吸附机制对吸附量的贡献,计算了不同含水率下两种吸附机制的吸附分量及对吸附量贡献情况,如图7所示。从图7可以看出:①微孔填充吸附量在低压段快速上升,但其增加速率随压力的增高逐渐降低,在高压段吸附接近饱和而趋于平缓,呈I类吸附等温线。②在同一压力条件下,微孔填充吸附量随含水率的增加呈减小趋势。③单层吸附量在低压阶段较低,但随压力增高单层吸附量呈线性增加。④与微孔填充不同,单层吸附量随含水率增加无明显变化,但含水页岩与干燥页岩其单层吸附量存在显著差异。此外,在相同含水率下,压力越低微孔填充对甲烷吸附贡献率越大,随压力增高微孔填充贡献率逐渐减小。当压力较低时,甲烷分子优先吸附在高能吸附位上(微孔),此时以微孔填充形式进行吸附;因此在低压阶段,微孔填充对甲烷吸附贡献率占主导地位。随着压力增加,高能吸附位被逐渐占据而饱和,甲烷分子开始吸附在能量较低的吸附位上(中、大孔),吸附是以微孔填充和单层吸附同时进行的,单层吸附贡献率随压力增加逐渐上升<sup>[18]</sup>。

在同一压力条件下,含水率越高微孔填充对甲烷吸附贡献率越小。水分子在页岩中的吸附可分为单层吸附、多层吸附及毛细凝聚,毛细凝聚是页岩吸水的主要因素。毛细凝聚作用由小孔向大孔发生,随着含水率的增加,发生凝聚的毛细孔孔径越来越

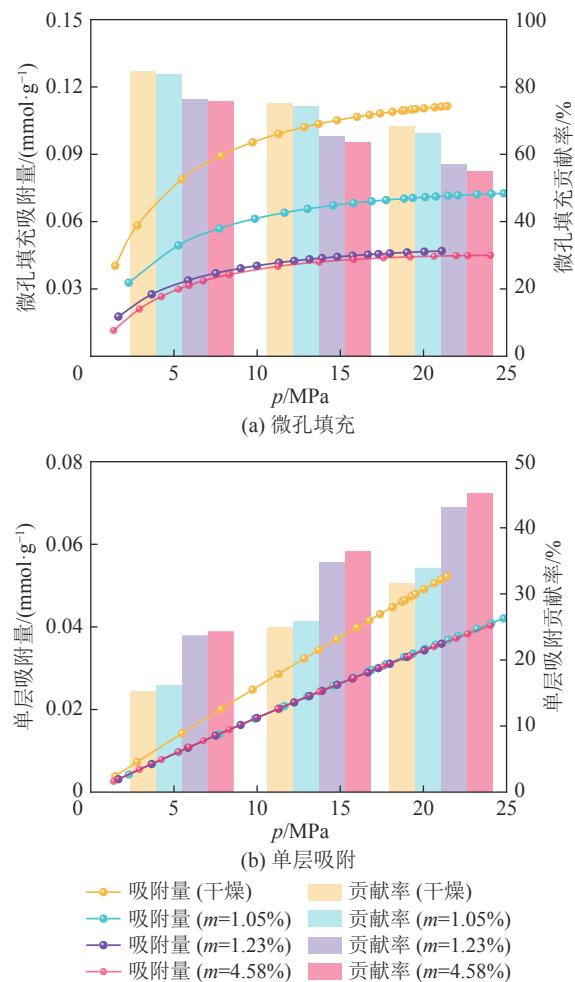


图7 不同吸附机制下的吸附分量及贡献率

Fig.7 Adsorption component and contribution rate under different adsorption mechanisms

大。虽然微孔填充与毛细凝聚本质上存在差异,但所发生孔隙基本相同。此外,值得注意的是,在该试验条件范围内甲烷单层吸附量与含水率无明显关系。LI等<sup>[4-5]</sup>认为水分子在页岩表面吸附后以水膜的形式赋存,此时甲烷分子主要吸附在水膜表面;而随着含水率的进一步增加,水膜厚度增加,而甲烷分子在中、大孔中仍以这种形式吸附于水膜表面。由于页岩储层具有显著的超低孔超低渗特征;因此在该含水率条件下,水分子极有可能已经形成连续性水膜。

### 3.3 含水页岩热力学特征

甲烷吸附热力学参数包括甲烷等量吸附热 $Q_{st}$ 、标准熵 $\Delta S^0$ 以及极限吸附热,其中等量吸附热与等量吸附焓在数值上相等,既 $Q_{st}=-\Delta H$ 。在特定绝对吸附量下,等量吸附热和标准熵能够通过压力与温度之间的某种关系<sup>[27]</sup>表示:

$$\ln(P/P_0) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (9)$$

式中: $P_0$ 为大气压,压力大小为0.1 MPa; $\Delta H$ 为等量

吸附热,  $\text{kJ/mol}$ ;  $\Delta S^0$  为标准熵,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $R$  为气体常数,  $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

此外, 极限吸附热  $Q_{\text{st}}^0$  也是一个常用的热力学参数。 $Q_{\text{st}}^0$  为气体吸附开始时的吸附热(此时压力近似于 0), 能够直接地反映吸附剂与吸附质之间的相互作用。低压条件下的气体符合 Henry 定律, 气体吸附量与压力呈线性关系。此外, 有必要确定符合亨利定律的有效压力范围。采用的压力范围满足  $V_a(1-p/p_{\max})$  随  $p/p_{\max}$  增大而增大, 同时所得线性关系  $R^2$  大于 0.95<sup>[30]</sup>。

极限吸附热根据 Vant-Hoff 方程得到:

$$\ln K = \frac{Q_{\text{st}}^0}{RT} + C \quad (10)$$

式中:  $K$  为亨利常数;  $Q_{\text{st}}^0$  为极限吸附热,  $\text{kJ/mol}$ 。通过 Vant-Hoff 中  $\ln K$  与  $1/T$  的线性关系, 通过其截距获取极限吸附热。亨利常数  $K$  使用 Virial 方程得到, 当吸附量很小时, Virial 方程表示<sup>[30]</sup>:

$$\ln \frac{1}{K} = \ln(P/n_{\text{ab}}) = -a_0 - a_1 n_{\text{ab}} \approx -a_0 \quad (11)$$

式中:  $a_0$ 、 $a_1$  为 Virial 系数。亨利常数与 Virial 系数  $a_0$  被近似表达为

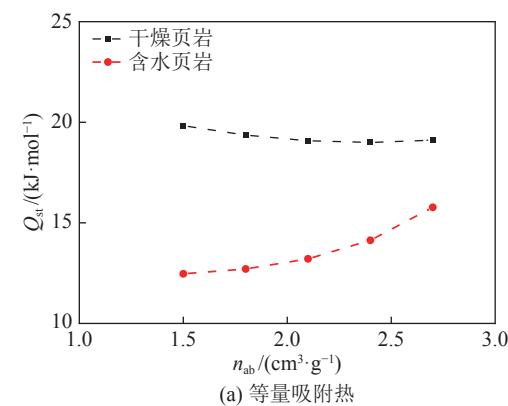
$$K = \exp(a_0) \quad (12)$$

等量吸附热随甲烷绝对吸附量的不同而产生变化, 通常会选取最大绝对吸附量的近似一半值大小, 其他绝对吸附量的选取略高于或低于此值<sup>[29]</sup>。此外, 由于含水页岩甲烷绝对吸附量低于干燥页岩绝对吸附量, 因此研究选取了绝对吸附量分别为 1.5、1.8、2.1、2.4、2.7  $\text{cm}^3/\text{g}$  计算得出  $Q_{\text{st}}$  和  $\Delta S^0$ 。根据线性回归方程的斜率和截距, 得到了 2 种条件下页岩样品的等量吸附热和标准熵, 所获得的参数如表 3 所示。此外, 化学吸附热通常为 40~600  $\text{kJ/mol}$ , 干燥页岩与含水页岩上的甲烷等量吸附热均小于此值, 因此均为物理吸附<sup>[31]</sup>。根据得到的等量吸附热与标准熵绘制干湿环境下页岩吸附热力学参数趋势图, 如图 8 所示。

页岩的等量吸附热曲线如图 8 所示, 干燥页岩与含水页岩等量吸附热曲线趋势存在显著差异, 含水页岩等量吸附热曲线呈单调递增的趋势, 而干燥页岩的等量吸附热曲线随吸附量增加逐渐下降后上升。究其原因: 等量吸附热变化关系与页岩表面非均一性及气体分子间作用力有关, 而由于固体表面非均一性与气体分子间的作用力对等量吸附热的影响相反, 导致等量吸附热与吸附量间的展现出关系并非是单调的<sup>[32]</sup>。当气体分子吸附在非均一的页岩

表 3 不同绝对吸附量下等量吸附热和标准吸附熵  
Table 3 Equivalent adsorption heat and standard adsorption entropy under different absolute adsorption capacities

$n_{\text{ab}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_{\text{st}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	
	干燥	含水	干燥	含水
1.5	19.83	12.47	-83.89	-63.89
1.8	19.36	12.71	-85.83	-68.11
2.1	19.08	13.21	-88.20	-73.05
2.4	19	14.13	-91.13	-79.36
2.7	19.11	15.77	-94.73	-88.10



(a) 等量吸附热

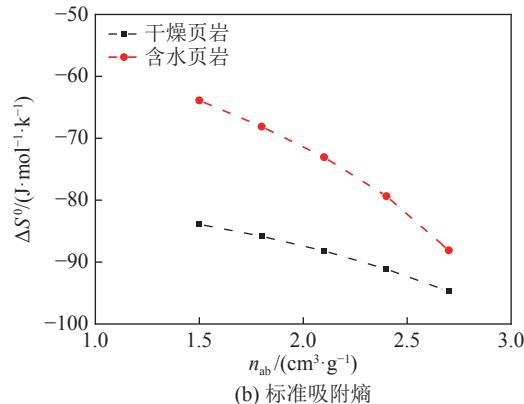


图 8 吸附热力学参数趋势

Fig. 8 Trend of adsorption thermodynamic parameters

表面时, 会优先吸附在表面能量较高的强吸附位点, 吸附量的逐渐增大使得气体分子只能吸附在表面能量较低的弱吸附位点。随着吸附量的进一步增大, 分子间作用力对等量吸附热的影响凸显, 使得等量吸附热随吸附量的增大而增加。

当吸附量恒定时, 含水页岩等量吸附热始终低于干燥页岩, 在气水共存的环境中由于页岩的亲水性导致其与甲烷分子的竞争吸附过程中更具优势, 因而在甲烷与水分并存的条件下, 水分将优先占据能量较高的吸附位点, 甲烷分子只能吸附在能量较低的吸附位点, 甲烷分子吸附量随之减少, 分子间作用力使得甲烷分子吸附更加困难, 释放热量增加<sup>[31]</sup>。

气水共存情况下,水分子不仅改变了页岩非均一性占据高能吸附位点,同时影响了甲烷分子间作用力,两者综合作用下使得同一吸附量下页岩等量吸附热存在差异。此外,吸附量由 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增大至 $2.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 时,干燥页岩 $\Delta S^0$ 从 $-83.89 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 降低至 $-94.73 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ,含水页岩 $\Delta S^0$ 从 $-63.89 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 降低至 $-88.10 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。对于物理吸附而言,甲烷分子从自由态转变为吸附态时, $\Delta S^0$ 会随之降低,并存在一个临界值 $-87 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ <sup>[31]</sup>。甲烷吸附在沸石和活性炭的值高于该临界值以及干酪根多孔结构,大于该临界值的甲烷更倾向于以微孔填充的形式吸附在干酪根分子的三维孔隙网络系统中,小于该临界的甲烷更倾向在页岩以表面吸附形式存在<sup>[32]</sup>。干燥页岩与含水页岩在高吸附量时 $\Delta S^0$ 值小于 $-87 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ,表明页岩吸附甲烷趋向以微孔填充形式。随着吸附量的增大,由于分子间作用力使得振动熵降低,导致 $\Delta S^0$ 呈减少的趋势。

极限吸附热是压力趋于0时的等量吸附热,反映了吸附剂与吸附质之间的直接作用关系。从式10可知,以 $\ln K$ 对 $1000/T$ 作图,并根据线性回归方程得出极限吸附热,干燥页岩的与含水页岩的极限吸附热分别为 $23.78$ 、 $13.30 \text{ kJ/mol}$ ,具体参数见表4。分别对比了不同页岩的等量吸附热和极限吸附热,极限吸附热均大于等量吸附热,低压条件下气体优先吸附在表面能量点较高的吸附位点。而含水页岩的极限吸附热仍小于干燥页岩的极限吸附热,进一步证明含水条件下甲烷吸附的热力学效应减弱,导致其吸附能力下降。

表4 页岩样品 Henry 常数及极限吸附热结果

Table 4 Henry constant and limit adsorption heat results of shale samples

状态	温度/K	截距	$K/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1})$	$Q_{st}^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
干燥	303	-1.69	5.44	23.78
	318	-1.26	3.52	
	333	-0.79	2.19	
	348	-0.49	1.64	
含水	303	-1.12	3.07	13.30
	318	-0.80	2.23	
	333	-0.64	1.90	
	348	-0.42	1.52	

## 4 结 论

1) 页岩吸附量随压力增大呈典型的“三段式”变化。在初始阶段,含水页岩吸附量随气体压力的增

大而增大;随着压力进一步增大,吸附量达到峰值随后并表现倒吸附特征。水分对甲烷吸附量具有抑制作用,含水页岩吸附量显著低于干燥页岩。

2) 温度对页岩吸附具有抑制作用;当含水率恒定时,温度升高过程中,吸附量呈减少趋势。当水分含量和温度升高过程中,甲烷吸附量均为减小趋势。

3) 甲烷分子以微孔填充吸附为主;不同吸附机制对吸附量的贡献受到水分和压力的共同影响,压力和含水率越高所对应微孔填充对吸附量的贡献越低。微孔填充吸附量随含水率的增加呈减小趋势;而单层吸附量与含水率无明显关系。

4) 干燥页岩与含水页岩中的甲烷吸附均为物理吸附。水分子不仅改变了页岩非均一性占据高能吸附位点,同时影响了甲烷分子间作用力,两者共同作用下导致含水页岩吸附能力降低。

## 参考文献(References):

- [1] 邹才能,董大忠,王玉满,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.
- [2] ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, et al. Characteristics, challenges and prospects of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(2): 166–178.
- [3] YAO Y, LIU J, LIU D, et al. A new application of NMR in characterization of multiphase methane and adsorption capacity of shale[J]. International Journal of Coal Geology, 2019, 201: 76–85.
- [4] ZOU C, YANG Z, ZHU R, et al. Progress in China's unconventional oil & gas exploration and development and theoretical technologies[J]. Acta Geologica Sinica-English Edition, 2015, 89: 938–971.
- [5] GAO Z, LI B, LI J, et al. Adsorption characteristics and thermodynamic analysis of shale in northern Guizhou, China: measurement, modeling and prediction[J]. Energy, 2023, 262: 125433.
- [6] LI J, LI X, WANG X, et al. Water distribution characteristic and effect on methane adsorption capacity in shale clay[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 159: 135–154.
- [7] LI J, LI X, WU K, et al. Thickness and stability of water film confined inside nanosilts and nanocapillaries of shale and clay[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 179: 253–268.
- [8] Merkel A, Fink R, Little R. High pressure methane sorption characteristics of lacustrine shales from the Midland Valley Basin, Scotland[J]. Fuel, 2016, 182: 361–372.
- [9] FAN K, LI Y, ELSWORTH D, et al. Three stages of methane adsorption capacity affected by moisture content[J]. Fuel, 2018, 231: 352–360.
- [10] CROSDALE P J, MOORE T A, MARES T E. Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 76(1/2): 166–174.

- [ 10 ] CHEN D, PAN Z, LIU J, et al. Modeling and simulation of moisture effect on gas storage and transport in coal seams[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(3): 1695–1706.
- [ 11 ] 刘香禹, 张烈辉, 李树新, 等. 考虑页岩多重吸附机制的超临界甲烷等温吸附模型[J]. *石油学报*, 2022, 43(10): 1487–1499.  
LIU Xiangyu, ZHANG Liehui, LI Shuxin, et al. Supercritical methane isotherm adsorption model considering multiple adsorption mechanisms in shale[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(10): 1487–1499.
- [ 12 ] LI J, LI B, REN C, et al. Characterization of methane adsorption behavior on wet shale under different temperature conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3): 2832–2848.
- [ 13 ] DUBININ MM, ASTAKHOV VA. Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents[J]. *Bulletin of the Academy of Science of the USSR, Division of Chemical Science*, 1971, 20(1): 3–7.
- [ 14 ] LI J, LI B, REN C, et al. An adsorption model for evaluating methane adsorption capacity in shale under various pressures and moisture[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 81: 103426.
- [ 15 ] YANG K, ZHOU J, XIAN X, et al. Adsorption characteristics and thermodynamic analysis of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  on continental and marine shale[J]. *Transport in Porous Media*, 2021, 140(3): 763–788.
- [ 16 ] SAKUROVS R, DAY S, WEIR S, et al. Application of a modified Dubinin–Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(2): 992–997.
- [ 17 ] SONG X, LYU X, SHEN Y, et al. A modified supercritical Dubinin–Radushkevich model for the accurate estimation of high pressure methane adsorption on shales[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 193: 1–15.
- [ 18 ] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩气超临界吸附机理及模型[J]. *科学通报*, 2017, 62: 4189–4200.  
ZHOU Shangwen, WANG Hongyan, XUE Huaqing, et al. Super-critical methane adsorption on shale gas: mechanism and model (in Chinese)[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62: 4189–4200.
- [ 19 ] 卢双舫, 沈博健, 许晨曦, 等. 利用 GCMC 分子模拟技术研究页岩气的吸附行为和机理[J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1783–1731.  
LU Shuangfang, SHEN Bojian, XU Chengxi, et al. Study on desorption behavior and mechanism of shale gas by using GCMC molecular simulation[J]. *Earth Science*, 2018, 43(5): 1783–1731.
- [ 20 ] DONG Y, JU B, ZHANG S, et al. Microscopic mechanism of methane adsorption in shale: Experimental data analysis and interaction potential simulation[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 184: 106544.
- [ 21 ] SIRCAR S. Gibbsian surface excess for gas adsorption revisited[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(10): 3670–3682.
- [ 22 ] ZOU J, REZAEE R, XIE Q, et al. Investigation of moisture effect on methane adsorption capacity of shale samples[J]. *Fuel*, 2018, 232: 323–332.
- [ 23 ] MERKEL A, FINK R, LITTKER R. The role of pre-adsorbed water on methane sorption capacity of Bossier and Haynesville shales[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 147: 1–8.
- [ 24 ] SHABANI M, MOALLEMI S A, KROOSS B M, et al. Methane sorption and Lurestan province, southwest Iran[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 186: 51–64.
- [ 25 ] ZOU J, REZAEE R, XIE Q, et al. Characterization of the combined effect of high temperature and moisture on methane adsorption in shale gas reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 182: 106353.
- [ 26 ] GASPARIK M, GHANIZADEH A, GENSTERBLUM Y, et al. “Multi-temperature” method for high-pressure sorption measurements on moist shales[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(8): 085116.
- [ 27 ] SUN J, XIAO X, CHENG P. Methane absorption of coal-measure shales with and without pore water from the Qinshui Basin, North China: based on high-pressure methane absorption experiments[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2022, 263: 104116.
- [ 28 ] FENG G, ZHU Y, CHEN S, et al. Supercritical methane adsorption on shale over wide pressure and temperature ranges: implications for gas-in-place estimation[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3): 3121–3134.
- [ 29 ] TIAN H, LI T, ZHANG T, 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.
- [ 30 ] DANG W, ZHANG J, NIE H, et al. Isotherms, thermodynamics and kinetics of methane-shale adsorption pair under supercritical condition: Implications for understanding the nature of shale gas adsorption process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123191.
- [ 31 ] HUANG H, LI R, LYU Z, et al. Comparative study of methane adsorption of Middle-Upper Ordovician marine shales in the Western Ordos Basin, NW China: insights into impacts of moisture on thermodynamics and kinetics of adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022: 137411.
- [ 32 ] 薛培, 张丽霞, 梁全胜, 等. 页岩吸附超临界  $\text{CH}_4$  的热力学特征[J]. *天然气地球科学*, 2020, 31(9): 1261–1270.  
XUE Pei, ZHANG Lixia, LIANG Quansheng, et al. Isothermal adsorption properties of supercritical methane on shale[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2020, 31(9): 1261–1270.
- [ 33 ] CHEN L, ZUO L, JIANG Z, et al. Mechanisms of shale gas adsorption: evidence from thermodynamics and kinetics study of methane adsorption on shale[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 559–570.