

富有机质页岩-水蒸气吸附热力学与动力学特性 ——以鄂尔多斯盆地二叠系山西组页岩为例

党伟^{1,2,3}, 张金川⁴, 王凤琴^{1,2}, 李沛⁴, 单长安^{1,2}, 王睿婧¹

[1. 西安石油大学 地球科学与工程学院, 陕西 西安 710065; 2. 全国石油和化工行业致密油气地质学重点实验室, 陕西 西安 710065; 3. 中国地质大学(武汉) 构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074; 4. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083]

摘要: 吸附是页岩储层原生水赋存、外来水滞留的关键机理之一, 而明确水在富有机质页岩中的吸附特性则对于进一步探讨页岩储层微观气水分布、深化页岩气富集成藏机理以及提高页岩气采收率等地质和工程问题具有重要的理论和实践意义。采用实验测试(页岩-水蒸气等温吸附)和理论模型(7种吸附热力学模型和4种吸附动力学模型)相结合的研究方法, 对页岩-水蒸气吸附特性展开基础理论研究。结果表明: 页岩-水蒸气吸/脱附等温线为典型的Ⅱ型曲线且吸/脱附滞后环一直延伸至极低相对压力区, 而这与粘土矿物层间水难以脱出有关; GAB与Dent模型是描述页岩-水蒸气等温吸附曲线的最佳模型, 反映水分子从单分子层吸附到多分子层吸附再到毛细凝聚的物理过程且存在两级吸附点位。当 $p/p_0 < 0.1$, 水分子主要吸附在基质孔隙表面的一级吸附点位上, 形成单分子层吸附。随着相对压力继续增加($0.1 < p/p_0 < 0.8$), 一级吸附点位开始逐渐吸附饱和, 而水分子在二级吸附点位上的吸附量开始迅速增加, 形成多分子层吸附。当 $p/p_0 > 0.8$, 一级吸附点位已基本达到饱和, 而二级吸附点位对水分子吸附的贡献则继续增加, 出现毛细凝聚现象; 此外, 页岩-水蒸气吸附的吉布斯自由能变、焓变以及熵变均为负值, 表明吸附是一个自发、放热、熵减的过程; 双一阶动力学模型是描述页岩-水蒸气吸附动力学过程的最佳理论模型, 表明页岩-水蒸气吸附过程可划分为初期外扩散主导的表面吸附和后期内扩散所主导的孔隙吸附, 并且内扩散是控制水蒸气吸附的速率控制步骤。

关键词: 吸热热力学; 吸附动力学; 吸附机理; 水蒸气吸附; 富有机质页岩; 山西组; 二叠系; 鄂尔多斯盆地

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

Thermodynamics and kinetics of water vapor adsorption onto shale: A case study of the Permian Shanxi Formation, Ordos Basin

Dang Wei^{1,2,3}, Zhang Jinchuan⁴, Wang Fengqin^{1,2}, Li Pei⁴, Shan Chang'an^{1,2}, Wang Ruijing¹

[1. School of Earth Sciences and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China; 2. Key Laboratory of Tight Oil and Gas Geology of National Petroleum and Chemical Industry, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China; 3. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China; 4. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China]

Abstract: Adsorption is one of the key mechanisms for the occurrence of connate water and formation water in shale reservoirs. A characterization of water adsorption onto organic-rich shale is of great theoretical and practical significance to tackling such geological and engineering issues as the micro-distribution of water and gas, the mechanisms of shale gas enrichment and the improvement of shale gas recovery. Shale-water vapor isothermal adsorption experiments were therefore combined with some theoretical adsorption models (7 thermodynamic models and 4 kinetics models) to study the fundamental principles of water vapor adsorption on shale. Results indicate that the adsorption/desorption isotherms are showing the typical Type II curves with hysteresis loops extending to very low relative pressure region, which may be explained by the fact of reluctant dehydration of clay minerals. Two of the models, GAB and Dent, are proven to be the most fitting to the shale-water vapor isotherm curves and reveal a two-stage water molecule adsorption on shale from forming monolayers to multilayers and capillary condensation. With p/p_0 less than 0.1, water molecules are mainly adsorbed as monolayer on one site of shale. With p/p_0 between 0.1 and 0.8, the site is gradually saturating and more

收稿日期: 2020-06-07; 修订日期: 2020-12-10。

第一作者简介: 党伟(1990—), 男, 博士, 副教授, 非常规油气地质勘探与评价。E-mail: dangw@xsyu.edu.cn。

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-367); 构造与油气资源教育部重点实验室开放研究基金项目(TPR-2019-01)。

layers start to build upon the first layer, thus forming a secondary adsorption site. With p/p_0 greater than 0.8, the first site is almost fully saturated and the adsorption on the secondary site continues in such a rate that capillary condensation of water occurs. Moreover, the negative values of Gibbs free energy change, enthalpy change and entropy change of the adsorption, indicate a spontaneous, exothermic and entropy-reduction process. Thus the double first-order rate model is the most suitable for describing the adsorption process of water vapor on shale. It reveals that the adsorption process can be divided into a surface adsorption dominated by an earlier external diffusion and a pore adsorption dominated by a later internal diffusion, and that the internal diffusion serves to control the adsorption rate of water vapor onto shale.

Key words: thermodynamics, adsorption kinetics, adsorption mechanism, water vapor adsorption, organic-rich shale, Shanxi Formation, Permian, Ordos Basin

富有机质页岩储层孔隙中普遍含水^[1-2]。根据来源和成因的不同,页岩储层孔隙水可划分为原生水和外来水。其中,原生水是指在成岩演化过程中,由沉积水、成岩水、渗入水以及深成水以不同比例混合且经过一系列复杂的物理-化学反应而形成的并赋存于储层孔隙中的地下水^[3-4]。在北美地区,典型产气页岩(如 Barnett 页岩、New Albany 页岩以及 Lewis 页岩等)的原生含水饱和度介于 15%~35%^[5-6],而中国鄂尔多斯盆地山西组与延长组、四川盆地龙马溪组页岩的原生含水饱和度则相对较高,介于 30%~50%,最高可达 60%^[7-8]。而外来水是指在钻井与水力压裂过程中进入储层孔缝并滞留其中的钻井液。无论是原生水还是外来水,吸附都是其赋存和滞留的关键机理之一^[9-10],因此这部分因吸附作用而附着在页岩孔隙表面的水又被称为吸附水。一般来说,吸附水的存在会影响页岩气的赋存和渗流^[11-13],主要体现在两个方面:第一,吸附水影响了页岩含气量。作为孔隙流体,吸附水是具有一定厚度的吸附水膜,并且在一定压力条件下,吸附水会在毛细凝聚作用下填充整个微孔和部分介孔,降低了页岩孔隙空间,制约了游离气量^[14-17]。同时作为极性分子,页岩孔隙水的吸附能力也要强于甲烷,大量吸附位被水占据^[18-20],而部分吸附态甲烷也会在水分子吸附置换作用下发生解吸而转变为游离气,进一步降低甲烷吸附能力^[21]。第二,吸附水影响了页岩气的扩散能力。吸附水在一定程度上可以通过占据孔喉或者使粘土矿物水化膨胀而堵塞或减少孔喉半径^[22],降低甲烷在页岩基质中的扩散能力^[23-24]。从以上实例可以看出,吸附水是页岩气赋存与流动的直接参与者,深刻地影响着页岩气的富集与产出,近年来已逐渐成为人们深化页岩气富集机理、提高页岩气采收率等地质和工程问题的一个重点关注方向。因此,开展页岩-孔隙水吸附特性研究,摸清页岩吸附水的物化机理,对于进一步认识页岩气赋存和渗流的孔隙水效应具有重要意义。

然而调研后发现,目前针对页岩-孔隙水吸附特性的研究较少,吸附过程和相关机理认识不清,而借助页岩-水蒸气等温吸附实验,从吸附热力学-动力学入手展开研究是解决上述问题的一个重要途径。其中,在吸附热力学方面,建立页岩-水蒸气等温吸附曲线、开展吸附热力学模型拟合研究以及计算吸附热力学参数(如焓变 ΔH 、熵变 ΔS 以及吉布斯自由能变 ΔG)是吸附热力学特性研究的基本内容,其可以很好地揭示页岩-水蒸气的吸附能力以及物化机制^[25]。但目前有关页岩-水蒸气吸/脱附等温线及其滞后现象、吸附热力学模型对比研究以及吸附热力学参数(如焓变、熵变及吉布斯自由能变)的报道还很缺乏,仅有少部分内容见诸于报道。如 Sang 等^[26]通过水蒸气动态吸附实验建立了页岩-水蒸气等温吸/脱附曲线,并将页岩-水蒸气吸/脱附滞后现象归因于单纯的物理吸附,而 Zolfaghari 等^[27]则将页岩-水蒸气吸/脱附滞后现象归因于粘土矿物中的层间水。此外,前人还利用吸附热力学模型对等温吸附曲线进行拟合研究,以评价页岩吸附水的能力、获取页岩孔隙结构等参数^[9-10,26,28-29],但目前尚未见学者对各个模型的适用性展开对比研究。另外,前人对页岩-水蒸气吸附的热力学函数进行了计算,如 Tang 等^[9]、Sang 等^[26]计算了页岩-水蒸气吸附的等量吸附热(44~55 kJ/mol),而其他热力学参数(如 ΔH , ΔS , ΔG)却未见报道。

与吸附热力学类似,页岩-水蒸气吸附动力学研究同样涵盖 3 方面内容:建立页岩-水蒸气吸附动力学曲线、开展吸附动力学模型拟合对比研究以及获取吸附动力学参数^[25]。其中,吸附动力学曲线是页岩中水蒸气吸附量随时间的变化曲线,主要反映水蒸气在页岩中的吸附过程,受吸附机理所控制;而吸附动力学模型则是在某一种特定吸附机理的基础上提出的。根据吸附机理的不同,目前常用的吸附动力学模型主要包括反应动力学模型和扩散动力学模型。其中,反应动力学模型主要包括拟一阶动力学模型和拟二阶动力

学模型,而扩散动力学模型则主要单孔扩散模型、双一阶动力学模型以及 Weber - Morris 模型等^[30];吸附动力学参数则主要包括吸附速率常数与扩散系数,其能够定量地反映页岩中水蒸气吸附过程的快慢与扩散能力。然而通过调研后发现,目前有关页岩-水蒸气吸附动力学的研究十分缺乏,仅有两篇文献有过相关报道,严重制约了学者对页岩-水蒸气吸附机理的认识。如 Duan 和 Li^[31]通过应用单孔扩散动力学模型求取了水分在页岩中的扩散系数,发现相对压力与扩散系数之间呈正相关关系。

由上可以看出,虽然学者们近两年来开始逐渐关注水在富有机质页岩中的吸附特性。但就目前而言,相关研究还较为缺乏,存在以下几个方面问题有待解决:①页岩-水蒸气吸/脱附滞后现象及其潜在机理尚未摸清;②不同吸附热力学-动力学模型在页岩-水蒸气吸附中的适用性尚未得到充分评估;③页岩-水蒸气吸附的热力学参数(包括 ΔH , ΔS 以及 ΔG) 在国内外尚未见诸于报道;④水蒸气在页岩基质中的吸附动力学过程及对温度和压力响应还尚不明确;⑤页岩-水蒸气吸附机理认识整体尚浅。针对以上问题,本文以鄂尔多斯盆地二叠系山西组富有机质页岩为实验对象,通过开展页岩-水蒸气等温吸附实验,结合 7 种吸附热力学模型(Langmuir, Dubinin-Serpinsky - 1, Dubinin-Serpinsky - 2, D'Arcy-Watt, Brunauer-Emmett-Teller, Guggenheim-Anderson-de Boer 以及 Dent 模型)和 4 种吸附动力学模型(拟一阶动力学模型、拟二阶动力学模型、双一阶动力学模型以及单孔扩散模型),对富有机质页岩-水蒸气吸附热力学-动力学展开系统研究,并对页岩-水蒸气吸附机理进行了深入剖析。总之,该研究不仅对进一步深入探讨页岩含水性、深化页岩气富集成藏理论等地质问题具有重要的理论意义,而且对进一步揭示页岩气-水分布规律、优化页岩气开发策略以及提高页岩气采收率等工程问题具有重要的实践意义。

1 实验样品与方法

1.1 页岩样品

实验样品选自鄂尔多斯盆地地下二叠统山西组富含有机质页岩(图 1),该样品的采样深度、地层、岩性、TOC 含量、有机质成熟度、有机质类型以及岩矿组成等见表 1。在开展页岩-水蒸气等温吸附实验之前,需要将页岩样品进行粉碎,并经标准网筛将其筛分至 60~80 目(0.18~0.25 mm),以备后续实验选用。

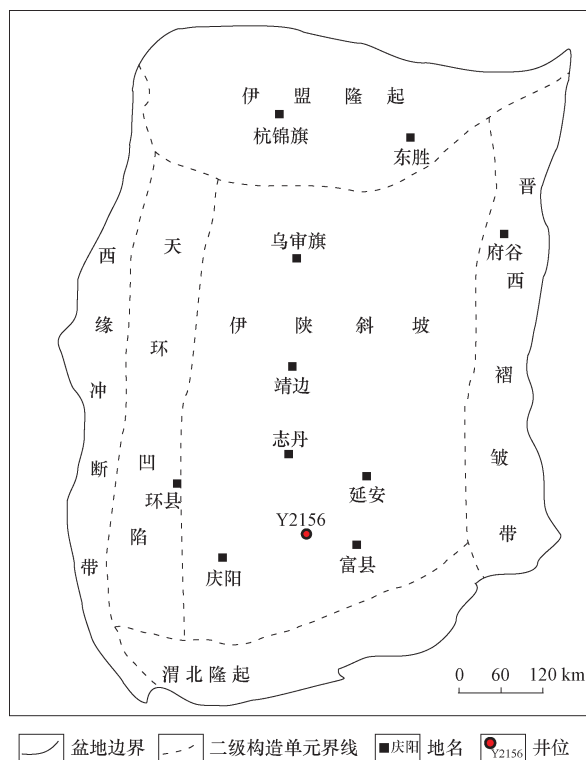


图 1 鄂尔多斯盆地构造分区及采样井位置简图
(据 Dang 等^[25]修改)

Fig. 1 Simplified map showing the tectonic division of the Ordos Basin and the location of sampling wells
(modified from reference^[25])

1.2 研究方法

1.2.1 页岩-水蒸气等温吸/脱附实验

页岩-水蒸气等温吸/脱附实验依托贝世德重量法真空水蒸气吸附仪完成。该仪器不仅可以建立页岩-水蒸气等温吸附曲线,还可以同时获取页岩-水蒸气吸附动力学数据。具体实验步骤如下:

1) 清洁坩埚底部、外壁,并称取约 500 mg 页岩粉末样品放入坩埚,并将装样坩埚置入样品管中。

2) 将样品管安装在测试位上,并在 120 °C 的温度条件下对页岩粉末样品进行加热脱气,直至恒重。随后移走加热炉,等待样品管内温度逐渐下降,保持真空泵运转,持续抽真空。

3) 打开防冷凝温控,将防冷凝温度设置为 25 °C。打开恒温水浴,将恒温水浴温度设置为水蒸气吸附实验温度,并将恒温水浴杯放置在测试位杯托上。

4) 上升测试位杯托至最高,待样品管温度稳定后打开蒸馏水试剂管与测试位之间的阀门,随后水蒸气逐渐进入样品室中。此时,利用微量天平获取不同时刻、不同相对压力下装样坩埚的重量。

表 1 鄂尔多斯盆地二叠系山西组页岩样品基础地质信息

Table 1 Essential geological information of shale samples from the Permian Shanxi Formation, Ordos basin

深度/m	有机地化特征			岩矿组成含量/%								
	TOC/%	R _o /%	有机质类型	石英	长石	碳酸盐矿物	黄铁矿	粘土矿物	伊利石	高岭石	绿泥石	伊/蒙混层
3 577.87	2.28	2.45	偏生气型	42	3	—	1	54	23	11	9	11

注:—代表未测出。

5) 将洁净的空坩埚放入样品管中,并在 120 ℃ 条件下进行脱气。随后,按照上述步骤获取空坩埚的重量。

6) 将装样坩埚重量减去空坩埚重量,即可获取水蒸气在页岩样品中的吸附量。

重复上述实验步骤直至相对压力达到 1。其中,实验温度设置为 20,30 及 40 ℃,吸附动力学数据采集间隔设置为 80s。

1.2.2 吸附热力学模型

为提取富有机质页岩-水蒸气吸附参数,深入理解富有机质页岩-水蒸气吸附的物化机制,本研究采用以下 7 种吸附热力学模型对页岩-水蒸气等温吸附曲线进行拟合,并对各个吸附热力学模型的适用性进行评价。

1) Langmuir 模型

Langmuir 模型是界面吸附领域最为常用的理论模型之一。其核心观点是分子在吸附剂表面上的吸附是动态的,即吸附和解吸是同时发生的,且当分子的吸附速率和解吸速率相等达到平衡之时,整个吸附过程即达到吸附平衡^[32]。该模型的建立包含以下 3 个理论假设:①吸附表面是均匀的,每一个吸附位的吸附能力是一样且不变的;②吸附分子或原子在表面吸附后仅形成单分子层,其吸附位是固定不变的,无可移动性;③每一个吸附位只能容纳一个分子或原子。以上述假设为基础,Langmuir 模型可用以下方程来表示:

$$q = q_0 \frac{k_1 h}{1 + k_1 h} \quad (1)$$

式中: q 为吸附水量,mg/g; q_0 为单分子层最大吸附水量,mg/g; k_1 为 Langmuir 常数,无量纲; h 为相对压力,无量纲。

2) Dubinin-Serpinsky 模型(DS 模型)

Dubinin 和 Serpinsky^[33] 基于水蒸气在疏水活性炭中的吸附现象提出了一个唯象理论模型,该模型认为水蒸气在活性炭中的吸附主要是发生在含氧官能团等初级吸附点位上。而随着水蒸气压力的增加,吸附态水分子可作为二级吸附点位,通过氢键而形成水分子簇。该理论模型的数学表达式为:

$$q = q_1 \frac{k_2 h}{1 - k_2 h} \quad (2)$$

式中: q_1 为一级吸附点位的吸附水量,mg/g; k_2 为与二级吸附点位的减少程度有关的吸附常数,无量纲。但需要注意的是,该模型存在一个重要理论缺陷,即活性炭的吸附空间是无限的。换言之,二级吸附点位永远无法吸附饱和。因此,该模型可能仅限于描述指数型等温吸附线。对此,Dubinin 和 Serpinsky^[34] 通过考虑水分子吸附对二级吸附点位的占据效应,对上述数学模型进行了改进,提出了以下模型:

$$q = (q_0 + q)(1 - k_2 q)h \quad (3)$$

为区别上述两个模型,前人又将公式(2)和公式(3)分别称为 DS1 和 DS2 模型。

3) D'Arcy-Watt 模型(DW 模型)

D'Arcy-Watt 模型常用来描述水分子在氧化表面上的吸附现象。该模型假设水分子存在 2 种吸附方式:直接吸附在吸附剂表面的单分子层吸附与吸附在吸附态水分子外层的多分子层吸附。其中,单分子层吸附可由 Langmuir 模型描述,而吸附态水分子外层的多分子层吸附可由 DS1 模型描述。因此,DW 模型可由下式来表达^[35-36]:

$$q = \frac{q_0 k_1 h}{1 + k_1 h} + \frac{q_1 k_2 h}{1 - k_2 h} \quad (4)$$

4) Brunauer-Emmett-Teller 模型(BET 模型)

为了说明多分子层吸附原理,Brunauer 等^[37] 建立了 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 多分子吸附理论,该模型的建立包含以下几个理论假设:①气体吸附表面为平面;②无分子层数限制;③吸附表面的吸附能是均质的,且吸附分子之间无相互作用力;④任意层的分子吸附速率与解吸速率相等。该模型的数学表达式为:

$$q = \frac{q_0 C h}{(1 - h)[1 + (C - 1)h]} \quad (5)$$

式中: C 为常数,无量纲,但 C 值的大小可以反映多分子层形成的快慢。 C 值越大,多分子层形成越快,吸附等温线越凸向低压区。

5) Guggenheim-Anderson-de Boer 模型(GAB 模型)与 Dent 模型

依据 Langmuir 单分子层吸附理论、BET 多分子层

吸附以及双位吸附理论, Anderson^[38], De Boer^[39] 以及 Guggenheim^[40] 提出了 GAB 等温吸附模型。该模型的数学表达式如下:

$$q = \frac{q_0 C k h}{(1 - k h) [1 + (C - 1) k h]} \quad (6)$$

式中: k 为与吸附能有关的吸附常数, 无量纲。从公式(6)可以看出, 当 $k = 1$ 时, GAB 模型即可变为 BET 模型。但需要注意的是, 得益于参数 k 的引入, GAB 模型适用的相对压力范围要明显大于 BET 模型 ($0 < h < 0.35$)^[36]。此外, 假设 $K = Ck$, 则公式(6)可变为:

$$q = \frac{q_0 K h}{(1 - k h) (1 + K h - k h)} \quad (7)$$

式中: K 与 k 分别为与一级和二级吸附点位吸附能有关的吸附常数, 无量纲。公式(7)又被称为 Dent 模型。

1.2.3 吸附动力学模型

1) 拟一阶动力学模型

拟一阶动力学模型是目前用于描述吸附、解吸以及反应过程最广泛的动力学模型之一。该模型假设吸附过程是受外部传质过程(即外扩散)所控制, 其数学表达式如下^[41]:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = 1 - \exp(-k_1 t) \quad (8)$$

式中: q_t 和 q_∞ 分别为吸附剂在 t 时刻和吸附平衡时刻的吸附量, mg/g ; k_1 为吸附速率常数, min^{-1} ; t 为时间, min 。

2) 拟二阶动力学模型

拟二阶动力学模型是解释气-固-液相互作用过程的另一个著名的动力学模型。该模型假设吸附过程受化学吸附所控制且遵循 Langmuir 吸附, 其数学表达式如下^[42]:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{k_2 q_\infty t}{1 + k_2 q_\infty t} \quad (9)$$

式中: k_2 为吸附速率常数, $\text{mg}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3) 双一阶动力学模型

双一阶动力学模型假设液-固吸附由初期快速的外扩散和后期缓慢的内扩散两个过程所组成, 其数学表达式如下^[43]:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = 1 - [q_1 \exp(-k' t) + q_2 \exp(-k'' t)] \quad (10)$$

式中: q_1 和 q_2 分别为快速和缓慢扩散阶段的占比, 且 $q_2 = 1 - q_1$; k' 和 k'' 分别为快速和缓慢扩散阶段的吸附速率常数。当 $k' \gg k''$ 时, 表明外扩散在整个吸附动力学过程中可以忽略不计, 而内扩散才是控制吸附动力

学的速率控制步骤。

4) 单孔扩散模型

单孔扩散模型主要用来描述物质在颗粒内部的扩散过程。该模型假设多孔介质中的孔隙均为非联通且大小一致的圆柱形孔隙, 并且多孔介质表面的吸附相浓度在吸附过程中是恒定不变的, 即在该模型下只有一个扩散系数, 具体包括: ①吸附介质是由相互独立的孔径大小相同的均一圆柱形孔组成; ②在整个吸附过程中球体表面的气体浓度是恒定的; ③等温吸附为线性吸附。在这些前提条件下, 该模型的数学表达式如下^[44]:

$$\frac{q_t}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (11)$$

式中: R 为扩散路径长度, cm ; D 为扩散系数, cm^2/min ; D/R^2 为有效扩散系数, min^{-1} 。

1.2.4 吸附热力学参数求取

由吉布斯热力学方程可知^[45],

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (12)$$

$$\Delta G = RT \ln h \quad (13)$$

式中: T 为实验温度, K ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; h 为相对压力。将公式(13)插入公式(12)后得:

$$\ln h = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

从公式(14)可以看出, $\ln h$ 与 $1/T$ 之间呈线性关系。因此, 在吸附量一定的条件下, 以 $\ln h - 1/T$ 作图即可从斜率和截距中分别求取该吸附量下的 ΔH 与 ΔS , 随后应用公式(12)求出 ΔG 。

2 实验结果与讨论

2.1 页岩-水蒸气等温吸附特征

2.1.1 页岩-水蒸气等温吸附曲线

以相对压力 p/p_0 为横坐标, 单位质量页岩吸附水蒸气的质量为纵坐标, 建立页岩-水蒸气等温吸/脱附曲线。不同温度条件下页岩-水蒸气的等温吸/脱附曲线如图 2a-c 所示。

根据 IUPAC 分类^[46], 水蒸气在富有机质页岩中的等温吸/脱附曲线均为典型的 II 型等温吸附线。当 $p/p_0 < 0.10$ 时, 吸附等温线向上凸而呈现 Langmuir 吸附特征, 表明在较低相对压力条件下, 单一水分子吸附在页岩表面的单一吸附位上而呈现单分子层吸附, 吸附量迅速增加。当相对压力继续增加时 ($0.10 \sim 0.80$),

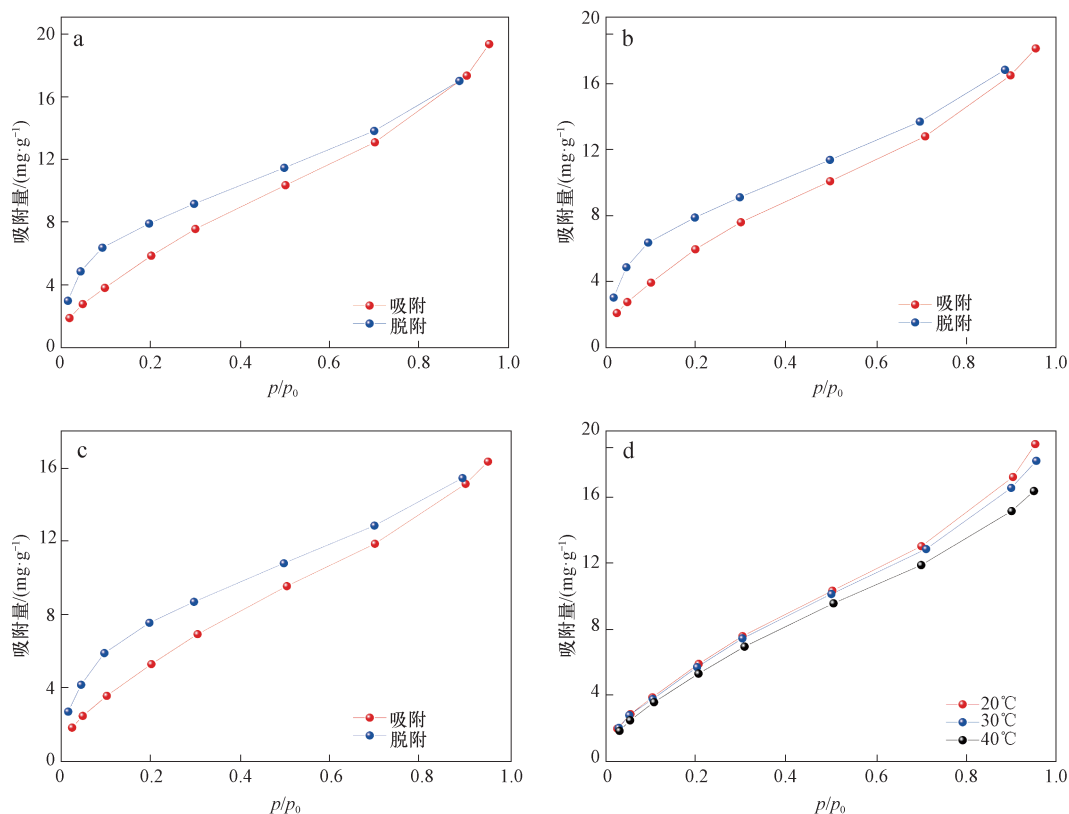


图 2 不同温度条件下页岩-水蒸气等温吸/脱附曲线

Fig. 2 Adsorption/desorption isotherms of water vapor on shale under different temperature conditions

a. 20 °C 条件下的等温吸/脱附曲线; b. 30 °C 条件下的等温吸/脱附曲线; c. 40 °C 条件下的等温吸/脱附曲线;
d. 不同温度条件下的等温吸/脱附曲线对比

水分子会通过氢键吸附在单层水分子上而形成水分子簇。此时,页岩-水蒸气吸附呈现多分子层吸附,水蒸气吸附量线性增加。当 $p/p_0 > 0.80$ 时,吸附等温线明显上翘,表明水分子簇持续生长且相邻水分子簇之间的协同吸附效应明显增强,大量相邻的小水簇通过氢键相结合而形成更大的水分子簇。此时,页岩-水蒸气的吸附层数有无限增加的趋势而呈现出毛细凝聚现象,导致水蒸气吸附量呈现指数增长。此外,从低相对压力条件下的 Langmuir 型吸附等温线也可以看出,富有机质页岩中的吸附点位是均匀分布的。

通过比较不同温度条件下的页岩-水蒸气等温吸附曲线后发现(图 2d),随着实验温度的增加,页岩中水蒸气的吸附量逐渐降低,且中-高相对压力阶段水蒸气吸附量的降低程度要明显高于低相对压力阶段,表明:①页岩-水蒸气吸附为放热反应,升温不利于吸附反应的发生;②多层吸附和毛细凝聚的吸附热和作用力远小于第一层水分子吸附,导致温度对多层吸附和毛细凝聚的影响更为显著。

2.1.2 页岩-水蒸气吸/脱附滞后

脱附等温线是吸附质在吸附剂上的残余吸附量与

压力之间的关系曲线。当脱附等温线与吸附等温线完全重叠时,则表明脱附完全。当脱附等温线置于吸附等温线之上时,则表明脱附不完全^[46]。此时,脱附等温线较吸附等温线存在明显滞后,而两者之间的脱离部分则形成滞后环。如图 2a—c 所示,不同温度条件下的页岩-水蒸气吸/脱附等温线均存在明显的滞后现象。前人研究表明,滞后现象的发生主要与毛细凝聚现象有关^[46]。因此,吸附滞后也主要出现在发生毛细凝聚现象的中-高相对压力区^[47]。然而,从图 2a—c 中可以发现,页岩-水蒸气吸/脱附等温线的滞后环并未在中-高相对压力区闭合,而是从高相对压力($p/p_0 = 0.98$)一直延伸至低相对压力($p/p_0 = 0.02$),表明除了毛细凝聚以外,还存在其他因素控制着页岩-水蒸气的吸/脱附滞后,尤其是低相对压力区的吸/脱附滞后。Zolfaghari 等^[27]通过建立页岩-水蒸气等温吸/脱附曲线后同样观察到了上述现象。一般来说,当吸附进行时,水分子会通过吸附扩散而进入页岩,并以吸附水、层间水等形式赋存于亲水的粘土矿物中。当脱附进行时,吸附水降压脱出相对容易,而层间水则需要一定的温度条件下(150 ~ 200 °C)才能脱出。因此,

在当前实验温度条件下(20~40℃),赋存于粘土矿物层间结构的水是无法脱出的,而这也正是上述现象产生的主要原因^[48]。

此外,滞后环的形状还可以反映吸附剂的孔隙结构。根据 IUPAC 分类,吸/脱附滞后环的类型主要划分为 4 种类型:H1 型、H2 型、H3 型以及 H4 型。其中,H1 型的吸/脱附等温线几乎垂直且与纵轴(吸附量)相互平行,而 H4 型的吸/脱附等温线则近乎水平且与横轴(相对压力)相互平行,而 H2 和 H3 则被认为是介于 H1 和 H4 这两个极端之间的中间类型^[46]。通过对比可知,页岩-水蒸气吸/脱附等温线的滞后环属于 H3 型,表明水蒸气主要赋存于页岩中狭缝状的平行板孔隙,如粘土矿物层间孔,而此类孔隙也正是页岩孔隙水赋存的主要空间^[28]。

2.1.3 页岩-水蒸气吸附热力学模型拟合

吸附热力学模型优选对于我们理解页岩-水蒸气吸附机理具有重要意义。为了评价页岩-水蒸气吸附机理,本文应用 Langmuir, DS1, DS2, DW, BET, GAB 以及 Dent 模型对页岩-水蒸气等温吸附线进行了拟合,拟合结果如图 3 和表 2 所示。

从图 3 中可以看出,BET 模型明显偏离实验数据,拟合效果极差,而 Langmuir, DS1 和 DS2 模型能够大致预测水蒸气等温吸附曲线的变化趋势,但拟合效果同样较差,仅有 DW、GAB 以及 Dent 模型能够合理地预测整个相对压力范围内($p/p_0=0\sim1$)页岩-水蒸气的吸附行为。表 2 列出了 DW、GAB 以及 Dent 模型拟合的判定系数 R^2 ,可以发现,在同一温度条件下三者之间的判定系数 R^2 均大于 0.99 且完全相等。此外,前人研究表明, R^2 值的大小会随着非线性拟合方程中参数的增加而增加。此时, R^2 值通常会选中最为复杂的模型,导致过度拟合问题。因此,当评价不同模型对给定数据集的拟合效果时, R^2 可能并不适用。

为了确定最佳拟合模型,本文采用修正的赤池信息准则(corrected Akaike's Information Criterion,简称 AIC_c)进行模型优选。相较于判定系数 R^2 , AIC_c 方法可以同时基于拟合优度和变异性来评价不同模型描述给定数据集的能力^[49],并且可以根据 AIC_c 值的大小对不同模型的拟合效果进行排序,其中 AIC_c 值最小的模型即为最佳拟合模型。 AIC_c 值可由以下公式确定^[50]:

$$AIC_c = N \ln \left(\frac{RSS}{N} \right) + 2K + \frac{2K(K+1)}{N-K-1} \quad (15)$$

式中: N 为实验数据点数; K 为拟合参数的数量; RSS 为残差平方和,可由下式求取:

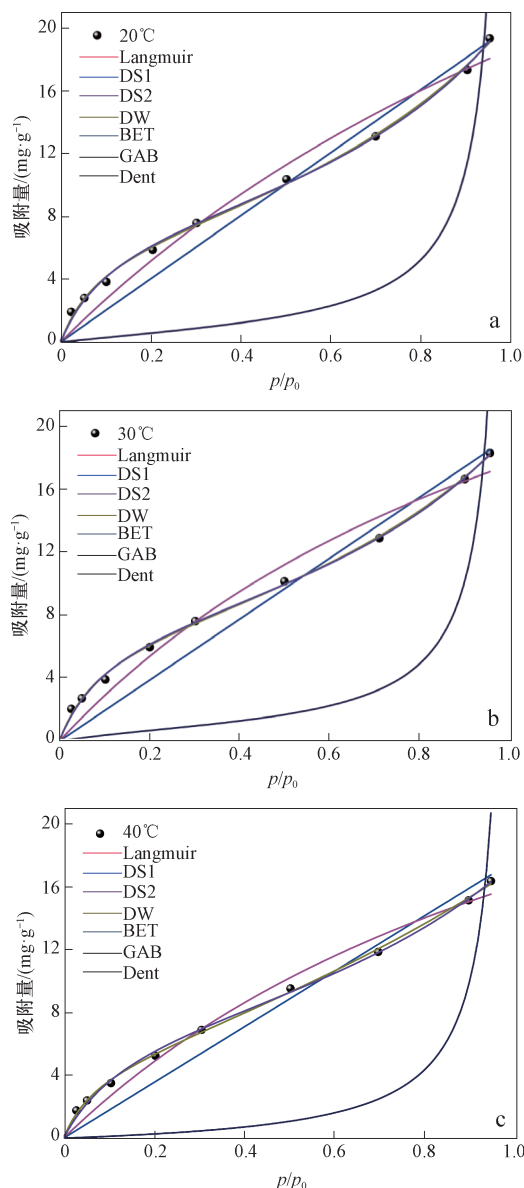


图3 不同吸附热力学模型对页岩-水蒸气等温吸附曲线的拟合结果

Fig. 3 Fitting results of shale-water vapor adsorption isotherms with different adsorption thermodynamics models

- a. 20℃条件下的等温吸/脱附曲线拟合结果;
- b. 30℃条件下的等温吸/脱附曲线拟合结果;
- c. 40℃条件下的等温吸/脱附曲线拟合结果

$$RSS = \sum (V_e - V_m)^2 \quad (16)$$

式中: V_e 和 V_m 分别为实测值和拟合值。计算结果见表 2。

通过比较 DW、GAB 以及 Dent 模型的 AIC_c 值可以发现,三者的 AIC_c 值由高到低的顺序为:DW > GAB = Dent,表明 GAB 与 Dent 模型是描述页岩-水蒸气吸附的最佳模型。前已述及,GAB 与 Dent 模型的理论基础完全一致,仅是在物理参数的设置上有所区别。相较

表 2 DW、GAB 以及 Dent 模型的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of DW, GAB and Dent models

温度/ ℃	DW 模型						GAB 模型					Dent 模型				
	$q_1/$	$q_2/$	k_1	k_2	R^2	AIC_c	$q_0/$	C	k	R^2	AIC_c	$q_0/$	K	k	R^2	AIC_c
	($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)					($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)					($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)				
20	6.79	10.84	10.43	0.56	0.997	-2.47	7.99	13.94	0.63	0.997	-11.09	7.99	8.83	0.63	0.997	-11.09
30	7.15	10.31	10.04	0.55	0.998	-7.67	7.96	14.98	0.61	0.998	-16.24	7.96	9.11	0.61	0.998	-16.24
40	4.75	26.59	13.47	0.33	0.998	-11.29	7.91	12.04	0.57	0.998	-15.99	7.91	6.88	0.57	0.998	-15.99

于 GAB 模型,Dent 模型能够通过参数 K 与 k 来揭示页岩表面的一级吸附点位与二级吸附点位信息,这对于我们认识页岩-水蒸气吸附机理更具理论意义。

通过比较参数 K 与 k 的大小可以发现,参数 K 的值要比 k 大一个数量级,表明一级吸附点位的吸附能要远大于二级吸附点位。Wan 等^[51]通过计算煤-水蒸气吸附的热力学参数,同样发现第一层水分子(即一级吸附点位)的吸附热要明显高于多层吸附(即二级吸附点位),并将此现象归因于页岩表面吸附位对水分子的作用力要远大于水分子之间的作用力。

此外,在明确参数 K 与 k 的基础之上,还可以通过以下公式分别求取水蒸气分别在一级与二级吸附点位上的吸附量^[9]:

$$q_1 = \frac{q_0 K h}{1 + K h - k h} \tag{17}$$

$$q_2 = \frac{q_0 K k h^2}{(1 - k h)(1 + K h - k h)} \tag{18}$$

式中: q_1 与 q_2 分别为水蒸气在页岩一级与二级吸附点位上的吸附量,mg/g,计算结果见图 4。

如图 4 所示,当 $p/p_0 < 0.1$ 时,水分子主要吸附在页岩基质孔隙表面的一级吸附点位上,水蒸气吸附量迅速增加,而二级吸附点位对水分子吸附的贡献极少,占比不超过 5%;当 p/p_0 持续增加而进入中相对压力区时($0.1 < p/p_0 < 0.8$),页岩基质孔隙表面的一级吸附点位开始逐渐吸附饱和,水蒸气吸附量逐渐趋缓并呈现 Langmuir 吸附形态,而水分子在二级吸附点位上的吸附量开始迅速增加,吸附量呈指数增长,该阶段一级吸附点位对水分子吸附的贡献从 95%降至 55%,二级吸附点位的吸附贡献从 5%增长至 45%;当 p/p_0 继续增加至高相对压力区时($p/p_0 > 0.8$),页岩基质孔隙表面的一级吸附点位已基本达到吸附饱和,而二级吸附点位对水分子吸附的贡献仍在继续增加,该阶段二级吸附点位对水分子吸附的贡献已超过一级吸附点位,达到 50%~60%。

2.1.4 页岩-水蒸气吸附热力学参数

为求取页岩-水蒸气吸附热力学参数,本文分别从

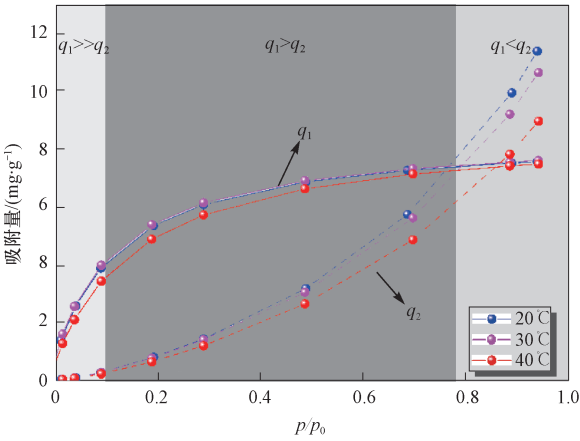


图 4 水蒸气在一级与二级吸附点位上的吸附量随相对压力的变化曲线

Fig.4 Variation of water vapor adsorption amount on primary and secondary adsorption sites as a function of relative pressure

低相对压力区($p/p_0 < 0.1$)、中相对压力区($0.1 < p/p_0 < 0.8$)以及高相对压力区($p/p_0 > 0.8$)选取了 3 个吸附量点位:1,8,15 mg/g。随后,应用 Dent 模型求取了不同温度条件下 3 个吸附量点位对应的相对压力 h ,并建立 $\ln h$ 与 $1/T$ 之间的线性关系(图 5),即可获取拟合直线的斜率和截距。最后,利用公式(14)即可求得不同吸附量条件下的热力学参数(表 3)。

从表 3 中可以看出, ΔH 与 ΔG 均为负值,表明页岩-水蒸气吸附为自发的放热过程,温度升高不利于吸附的发生。并且,吸附量为 1 mg/g 时的 ΔG 与 ΔH 值要明显小于吸附量为 15 mg/g 时的 ΔG 与 ΔH 值,表明单分子层吸附时放出的热量要大于毛细凝聚时放出的热量,进一步说明一级吸附点位对水分子的吸附能与吸附自发性要强于二级吸附点位。与 ΔH 与 ΔG 一样, ΔS 同样为负值,表明页岩-水蒸气吸附体系的有序度增加,这是由于水分子在页岩孔隙表面紧密排列、自由度下降所导致的。

2.2 页岩-水蒸气吸附动力学与吸附机理

2.2.1 页岩-水蒸气吸附动力学曲线

图 6 展示了页岩-水蒸气在不同温度条件下的吸

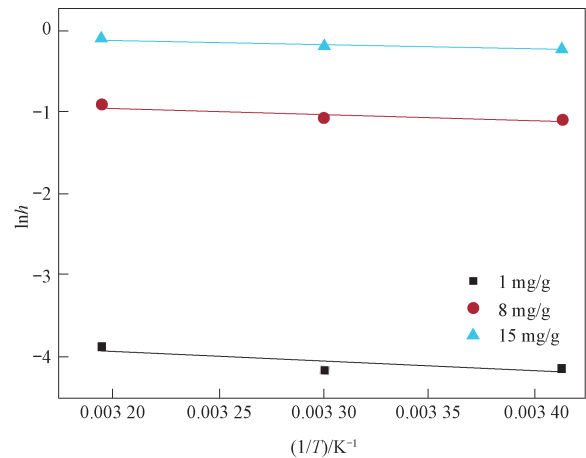


图 5 不同吸附量条件下 $\ln h$ 与 $1/T$ 的线性关系
Fig. 5 Plot of $\ln h$ vs. $1/T$ at different adsorption amount

表 3 20 ℃条件下页岩 – 水蒸气吸附热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for water adsorption on shale at 20 ℃

吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	斜率	截距	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
1	-1 164.04	0.22	-9.67	-9.14	-0.0 018
8	-798.61	1.61	-6.64	-2.72	-0.013 4
15	-536.29	1.59	-4.46	-0.59	-0.013 2

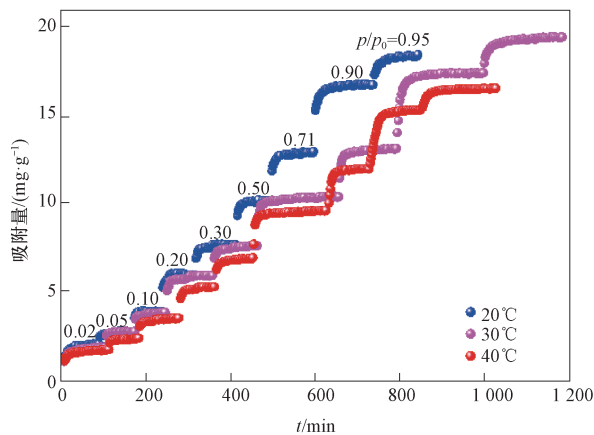


图 6 页岩 – 水蒸气吸附动力学过程
Fig. 6 Kinetic process of shale-water vapor adsorption

附动力学过程($p/p_0 = 0—1$)。可以看出,在不同相对压力条件下,页岩 – 水蒸气吸附动力学的曲线形态基本一致。因此,为了避免重复描述相似的曲线形态,本文以 20 ℃ 条件下的吸附动力学过程为例,选取 $p/p_0 = 0.05, 0.30, 0.90$ 条件下的吸附动力学曲线开展对比研究(图 7a)。

如图 7a 所示,3 个相对压力条件下的吸附动力学曲线均呈现 Langmuir 等温线形态。因此,根据吸附动

力学曲线中的拐点,可将页岩 – 水蒸气吸附动力学曲线大致划分为两个部分:初始陡增段($t < 20 \text{ min}$)和后期平缓段($t > 20 \text{ min}$)。其中,在初始陡增段,水蒸气吸附速率较快。而在后期平缓阶段,水蒸气吸附速率较慢,水蒸气吸附动力学曲线开始逐渐趋于平缓,表明页岩 – 水蒸气吸附逐渐达到平衡状态($q_t/q_\infty = 1$)。但需要注意的是,不同相对压力条件下页岩 – 水蒸气的吸附平衡时间并不相同。当 $p/p_0 = 0.05$ 时,吸附平衡所需时间约为 20 min;当 $p/p_0 = 0.30$ 时,吸附平衡所需时间约为 50 min;当 $p/p_0 = 0.90$ 时,吸附平衡所需时间约为 80 min(图 7a)。可以看出,随着相对压力的增加,水蒸气吸附平衡所需要的时间也随之增加,表明页岩 – 水蒸气吸附速率与相对压力之间呈反比关系。

图 7b—d 分别为相对压力 $p/p_0 = 0.05, 0.30, 0.90$ 时,不同温度条件下的页岩 – 水蒸气吸附动力学曲线。从图中可以发现,当相对压力 $p/p_0 = 0.05$ 与 0.30 时,水蒸气吸附平衡所需要的时间会随着温度的增加而增加(图 7b, c),表明水蒸气吸附速率与温度之间呈反比。但需要注意的是,当相对压力 $p/p_0 = 0.90$ 时,温度对水蒸气的吸附速率几乎没有影响(图 7d)。这种差异可能与不同相对压力区内水蒸气的吸附机理差异有关。

2.2.2 页岩 – 水蒸气吸附动力学模型拟合

为了明确页岩 – 水蒸气吸附动力学过程,探讨页岩 – 水蒸气吸附机理,本文同一温度(20 ℃)不同相对压力(图 7a—c)、同一相对压力($p/p_0 = 0.30$)不同温度(图 7d—f)条件下的页岩 – 水蒸气吸附动力学曲线为例,分别采用拟一阶动力学模型、拟二阶动力学模型、双一阶动力学模型以及单孔扩散模型进行了拟合研究。拟合结果如图 8 所示,拟合参数见表 4。

从图 8 中可以看出,拟一阶与拟二阶动力学模型能够大致预测页岩 – 水蒸气吸附动力学的曲线趋势,但与实验数据之间仍存在不同程度的偏差。以图 8b 为例,拟一阶动力学模型缩短了页岩 – 水蒸气吸附平衡所需要的时间,而拟二阶动力学模型则明显增加了吸附平衡所需要的时间。相较于拟一阶与拟二阶动力学模型,双一阶动力学模型与单孔扩散模型均能够较好地预测水蒸气吸附动力学曲线。为了进一步定量评价不同动力学模型的拟合效果,此处继续采用 AIC_c 方法开展模型优选。通过比较上述动力学模型的 AIC_c 平均值可以发现(表 4),四者的 AIC_c 平均值由高到低的顺序为:拟二阶动力学模型(-239.29) > 拟一阶动力学模型(-260.69) > 单孔扩散模型(-271.80) > 双一阶动

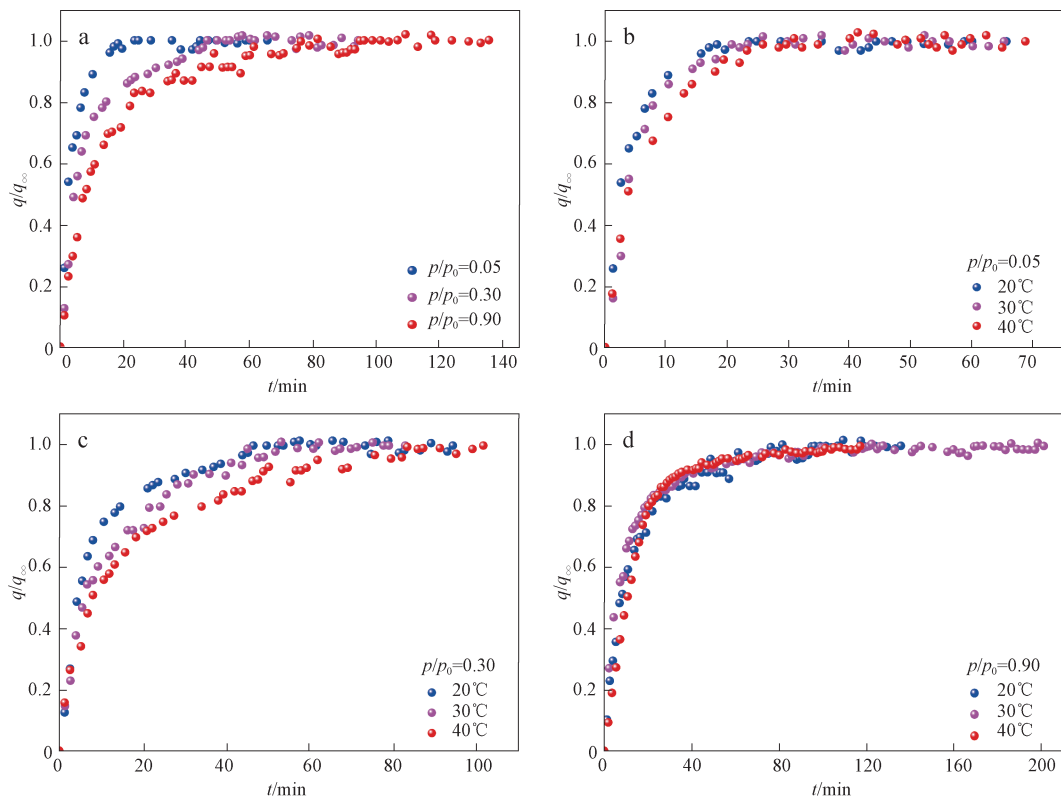


图7 页岩-水蒸气吸附动力学曲线

Fig. 7 Kinetics curves of shale-water vapor adsorption

- a. 20 °C 时,不同相对压力条件下的吸附动力学曲线;b. $p/p_0=0.05$ 时,不同温度条件下的吸附动力学曲线;
c. $p/p_0=0.30$ 时,不同温度条件下的吸附动力学曲线;b. $p/p_0=0.90$ 时,不同温度条件下的吸附动力学曲线

力学模型(-312.46),表明双一阶动力学模型是描述页岩-水蒸气吸附动力学的最佳模型,而单孔扩散模型次之,拟一阶和拟二阶动力学模型的拟合效果最差。

2.2.3 页岩-水蒸气吸附机理探讨

每一个吸附动力学模型都是在某一种特定吸附机理的基础上提出的。因此,如果某个动力学模型能够很好地解释和预测实验数据,那么该模型所代表的吸附机理就可以反映实验对象的吸附机理。从上节可知,扩散动力学模型的拟合效果要整体优于反应动力学模型,且双一阶动力学模型是描述页岩-水蒸气吸附动力学的最佳模型。据此,我们可以对页岩-水蒸气的吸附机理展开初步探讨:①页岩-水蒸气吸附是一级动力学过程,其级次与温度、相对压力无关;②页岩-水蒸气吸附主要是受物理过程而非化学过程所控制;③在单一相对压力条件下,页岩-水蒸气的吸附过程可划分为初期外扩散主导的表面吸附和后期内扩散所主导的孔隙吸附。在吸附初期,页岩表面存在大量未被占据的吸附点位,水分子通过外扩散作用到达这些吸附点位后,通过氢键力、范德华力等被吸附在页岩

表面上,吸附速率较快。随着表面吸附点位被逐渐占据后,水分子需要通过内扩散作用进入到孔隙内表面的吸附点位上,开始进行第二阶段的吸附,此时吸附速率较慢;④相较于外部传质,内扩散对页岩-水蒸气吸附动力学的控制作用更加显著。此外,随着相对压力和温度的变化,双一阶动力学模型的 R^2 值基本没有变化,表明相对压力和温度对水蒸气内扩散的控制作用没有影响;⑤表4列出了双一阶动力学模型的拟合参数。从表中可以看出,在不同的相对压力和温度条件下, q_1 值(0.51~0.63)均大于 q_2 值(0.37~0.49),表明外扩散对页岩-水蒸气吸附的贡献要大于内扩散。此外,通过对比吸附速率常数 k' 和 k'' 后可以发现, k'' 远小于 k' ,进一步表明内扩散才是控制页岩-水蒸气吸附的速率控制步骤。

3 结论

1) 页岩-水蒸气等温吸附曲线为典型的Ⅱ型等温线;粘土矿物层间水滞留是页岩-水蒸气吸/脱附滞后环未闭合的主要原因。

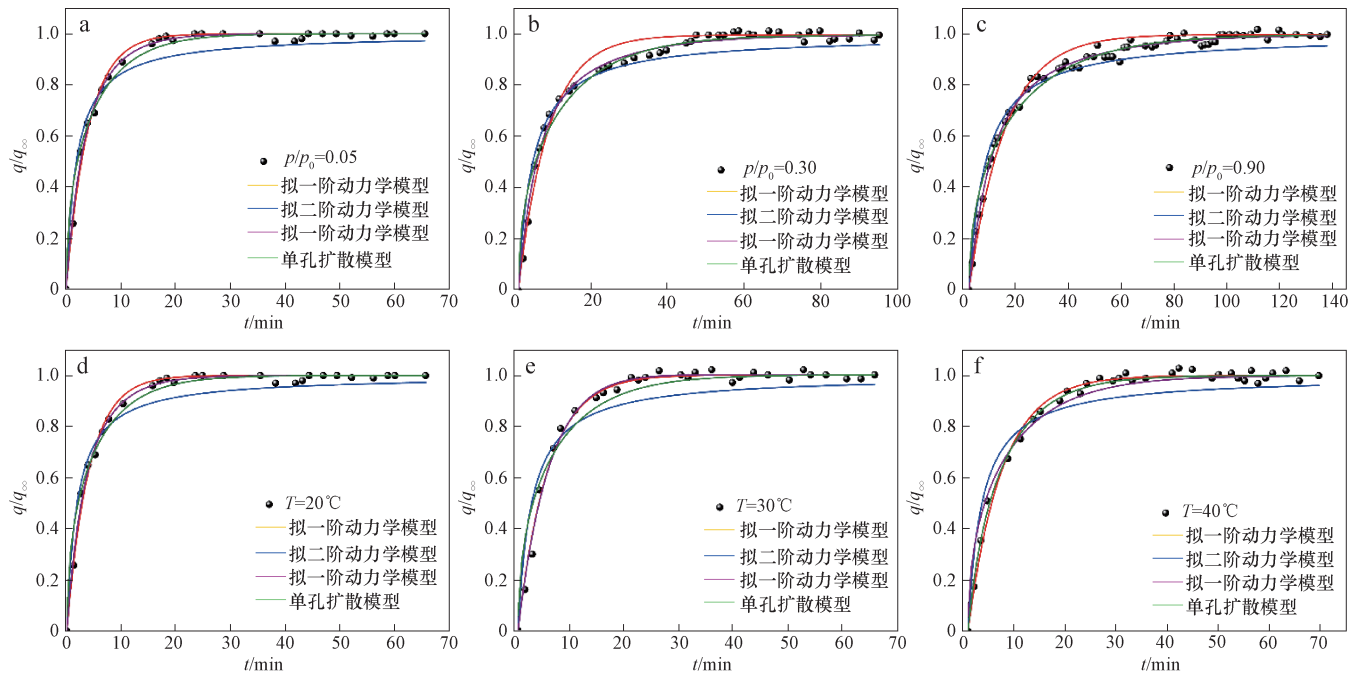


图 8 不同吸附动力学模型对页岩-水蒸气吸附动力学曲线的拟合结果

Fig. 8 Fitting results of shale-water vapor adsorption kinetics curves with different kinetics models

a. $p/p_0 = 0.05$ 条件下的吸附动力学曲线拟合结果; b. $p/p_0 = 0.30$ 条件下的吸附动力学曲线拟合结果; c. $p/p_0 = 0.90$ 条件下的吸附动力学曲线拟合结果; d. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的吸附动力学曲线拟合结果; e. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的吸附动力学曲线拟合结果; f. $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的吸附动力学曲线拟合结果

表 4 不同吸附动力学模型的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of different adsorption kinetics models

模型	拟合参数	p/p_0			$T/^{\circ}\text{C}$		
		0.05	0.30	0.90	20	30	40
拟一阶动力学模型	k_1/min^{-1}	0.24	0.12	0.07	0.13	0.06	0.08
	R^2	0.992	0.974	0.968	0.974	0.945	0.971
	AIC_c	-205.12	-255.41	-378.46	-255.41	-230.73	-239.06
拟二阶动力学模型	$k_2/(\text{mg}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.23	0.22	0.14	0.23	0.12	0.16
	$q_{\infty}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	2.31	1.16	1.13	1.16	1.15	1.11
	R^2	0.949	0.952	0.959	0.952	0.97	0.948
	AIC_c	-150.96	-228.82	-353.51	-228.81	-257.78	-215.83
	q_1	0.63	0.60	0.58	0.61	0.55	0.51
双一阶动力学模型	q_2	0.37	0.40	0.42	0.39	0.45	0.49
	k'/min^{-1}	0.47	0.23	0.14	0.23	0.25	0.32
	k''/min^{-1}	0.02	0.05	0.06	0.06	0.03	0.06
	R^2	0.995	0.995	0.994	0.992	0.993	0.992
	AIC_c	-209.66	-292.44	-466.61	-292.44	-324.83	-288.78
单孔扩散模型	$(D/R^2)/\text{min}^{-1}$	0.014	0.007	0.004	0.006	0.003	0.005
	R^2	0.978	0.972	0.979	0.972	0.991	0.981
	AIC_c	-174.95	-251.49	-394.77	-251.49	-303.86	-254.21

2) GAB 与 Dent 模型是描述页岩-水蒸气等温吸附曲线的最佳模型,表明水蒸气在页岩中的吸附存在两级吸附点位。在低相对压力条件下($p/p_0 < 0.1$),水分子主要吸附在页岩基质孔隙表面的一级吸附点位上;在中相对压力条件下($0.1 < p/p_0 < 0.8$),页岩基质

孔隙表面的一级吸附点位开始逐渐吸附饱和,而水分子在二级吸附点位上的吸附量开始迅速增加;当进入高相对压力区时($p/p_0 > 0.8$),一级吸附点位已基本达到饱和,而二级吸附点位对水分子吸附的贡献则继续增加并超过一级吸附点位,占比达到 50%~60%。

3) 页岩-水蒸气吸附是一个自发、放热、熵减的过程。页岩-水蒸气吸附速率与相对压力之间呈反比,而与温度无关。双一阶动力学模型是描述页岩-水蒸气吸附动力学过程的最佳模型,表明页岩-水蒸气吸附过程可划分为初期外扩散主导的表面吸附和后期内扩散所主导的孔隙吸附,且内扩散是页岩-水蒸气吸附过程的速率控制步骤。

参考文献

- [1] 李东晖, 聂海宽. 一种考虑气藏特征的页岩含气量计算方法——以四川盆地及其周缘焦页1井和彭页1井为例[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(6): 1324-1332.
- Li Donghui, Nie Haikuan. A new method to calculate shale gas content based on gas reservoir characterization—A case study of Wells JY 1 and PY 1 in Sichuan Basin and its surrounding areas[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(6): 1324-1332.
- [2] 胡文瑄, 姚素平, 陆现彩, 等. 典型陆相页岩油层系成岩过程中有机质演化对储集性的影响[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(5): 947-956.
- Hu Wenxuan, Yao Suping, Lu Xiancai, et al. Effects of organic matter evolution on oil reservoir property during diagenesis of typical continental shale sequences[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(5): 947-956.
- [3] Schilthuis R J. Connate water in oil and gas sands[J]. Transactions of the AIME, 1938, 127(1): 199-214.
- [4] 柳广弟, 张厚福. 石油地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009.
- Liu Guangdi, Zhang Houfu. Petroleum Geology[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009.
- [5] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [6] 蒋裕强, 董大忠, 漆麟, 等. 页岩气储层的基本特征及其评价[J]. 天然气工业, 2010, 30(10): 7-12.
- Jiang Yuqiang, Dong Dazhong, Qi Lin, et al. Basic features and evaluation of shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(10): 7-12.
- [7] 邹才能, 杨智, 朱如凯, 等. 中国非常规油气勘探开发与理论技术进展[J]. 地质学报, 2015, 89(6): 979-1007.
- Zou Caineng, Yang Zhi, Zhu Rukai, et al. Progress in China's unconventional oil & gas exploration and development and theoretical technologies[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(6): 979-1007.
- [8] 刘洪林, 王红岩. 中国南方海相页岩超低含水饱和度特征及超压核心区选择指标[J]. 天然气工业, 2013, 33(7): 140-144.
- Liu Honglin, Wang Hongyan. Ultra-low water saturation characteristics and the identification of over-pressured play fairways of marine shales in south China[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(7): 140-144.
- [9] Tang X, Ripepi N, Valentine K A, et al. Water vapor sorption on Marcellus shale: measurement, modeling and thermodynamic analysis[J]. Fuel, 2017, 209: 606-614.
- [10] Seemann T, Bertier P, Krooss B M, et al. Water vapour sorption on mudrocks[J]. Geological Society, London, Special Publications, 2017, 454(1): 201-233.
- [11] Hao F, Zou H, Lu Y. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China[J]. AAPG bulletin, 2013, 97(8): 1325-1346.
- [12] 曾贇辉. 沉积盆地中地质流体运动与油气成藏[J]. 海相油气地质, 2005, 10(1): 37-42.
- Zeng Jianhui. Geofluids flow and hydrocarbon accumulation in sedimentary basin[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2005, 10(1): 37-42.
- [13] 庞小婷, 陈国辉, 许晨曦, 等. 涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩吸附-游离气定量评价及相互转化[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(6): 1247-1258.
- Pang Xiaoting, Chen Guohui, Xu Chenxi, et al. Quantitative evaluation of adsorbed and free gas and their mutual conversion in Wufeng-Longmaxi shale, Fuling area[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(6): 1247-1258.
- [14] Wang F, Guan J, Feng W, et al. Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(6): 819-824.
- [15] 党伟, 张金川, 黄潇, 等. 陆相页岩含气性主控地质因素——以辽河西部凹陷沙河街组三段为例[J]. 石油学报, 2015, 36(12): 1516-1530.
- Dang Wei, Zhang Jinchuan, Huang Xiao, et al. Main-controlling geological factors of gas-bearing property of continental shale gas: a case study of Member 3rd of Shahejie Formation in western Liaohe sag[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(12): 1516-1530.
- [16] 聂海宽, 何治亮, 刘光祥, 等. 中国页岩气勘探开发现状与优选方向[J]. 中国矿业大学学报, 2020, 49(1): 13-35.
- Nie Haikuan, He Zhiliang, Liu Guangxiang, et al. Status and direction of shale gas exploration and development in China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2020, 49(1): 13-35.
- [17] Dang W, Zhang J C, Tang X, et al. Investigation of gas content of organic-rich shale: A case study from Lower Permian shale in southern North China Basin, central China[J]. Geoscience Frontiers, 2018, 9(2): 559-575.
- [18] Zhou Y, Sun W, Chu W, et al. Theoretical insight into the enhanced CH₄ desorption via H₂O adsorption on different rank coal surfaces[J]. Journal of energy chemistry, 2016, 25(4): 677-682.
- [19] Tan J, Weniger P, Krooss B, et al. Shale gas potential of the major marine shale formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane sorption capacity[J]. Fuel, 2014, 129: 204-218.
- [20] Tang X, Zhang T, Zhang J, et al. Effects of pore fluids on methane sorption in the Lower Bakken Shales, Williston Basin, USA[J]. Fuel, 2020, 282: 118457.
- [21] Li P, Ma D, Zhang J, et al. Effect of wettability on adsorption and desorption of coalbed methane: A case study from low-rank coals in the southwestern Ordos Basin, China[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(35): 12003-12015.
- [22] Li P, Zhang J, Rezaee R, et al. Effect of adsorbed moisture on the pore size distribution of marine-continental transitional shales: Insights from lithofacies differences and clay swelling[J]. Applied Clay Science, 2020: 105926.
- [23] Ma L, Yu Q. Dynamic behaviors of methane adsorption on partially saturated shales[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 190: 107071.
- [24] Shaoul J R, van Zelm L F, De Pater C. Damage mechanisms in unconventional-gas-well Stimulation—a new look at an old problem

- [J]. SPE Production & Operations, 2011, 26(4): 388–400.
- [25] 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.
- [26] Sang G, Liu S, Elsworth D. Water vapor sorption properties of Illinois shales under dynamic water vapor conditions: Experimentation and modeling[J]. Water Resources Research, 2019, 55(8): 7212–7228.
- [27] Zolfaghari A, Dehghanpour H, Holyk J. Water sorption behaviour of gas shales: I. Role of clays[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 179: 130–138.
- [28] 冯东, 李相方, 李靖, 等. 黏土矿物吸附水蒸气特征及对孔隙分布的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2018, 42(2): 116–124.
- Feng Dong, Li Xiangfang, Li Jing, et al. Water adsorption isotherm and its effect on pore size distribution of clay minerals[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018, 42(2): 116–124.
- [29] Wang T, Tian S, Li G, et al. Experimental study of water vapor adsorption behaviors on shale[J]. Fuel, 2019, 248: 168–177.
- [30] Qiu H, Lv L, Pan B C, et al. Critical review in adsorption kinetic models[J]. Journal of Zhejiang University-Science A, 2009, 10(5): 716–724.
- [31] Duan S, Li G. Equilibrium and kinetics of water vapor adsorption on shale[J]. Journal of Energy Resources Technology, 2018, 140(12): 122001–122010.
- [32] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 40(12): 1361–1403.
- [33] Dubinin M M, Serpinsky V V. Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents[J]. Carbon, 1981, 19: 402–403.
- [34] Dubinin M M, Serpinsky V V. Water vapour adsorption on microporous activated carbons[J]. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1981, 285: 1151–1157.
- [35] D'Arcy R, Watt I. Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous sorbents[J]. Transactions of the Faraday Society, 1970, 66: 1236–1245.
- [36] Furmaniak S, Gauden P A, Terzyk A P, et al. Water adsorption on carbons—Critical review of the most popular analytical approaches[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 137(2): 82–143.
- [37] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309–319.
- [38] Anderson R B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation I[J]. Journal of the American Chemical Society, 1946, 68(4): 686–691.
- [39] De Boer J H. The dynamical character of adsorption[M]. Oxford: Clarendon Press, 1953.
- [40] Guggenheim E A. Applications of statistical mechanics[M]. Oxford: Clarendon Press, 1966.
- [41] Lagergren S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens[J]. Handligar, 1898, 24: 1–39.
- [42] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451–465.
- [43] Wilczak A, Keinath T M. Kinetics of sorption and desorption of copper (II) and lead (II) on activated carbon[J]. Water Environment Research, 1993, 65(3): 238–244.
- [44] Wheeler A. Reaction rates and selectivity in catalyst pores[J]. Advances in Catalysis, 1951, 3(5): 433–439.
- [45] Iglesias H A, Chirife J, Viollaz P. Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root[J]. International Journal of Food Science & Technology, 1976, 11(1): 91–101.
- [46] Sing K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603–619.
- [47] 汪政德, 张茂林, 梅海燕, 等. 毛细凝聚和吸附—脱附回路的物理化学解释[J]. 新疆石油地质, 2002, 23(3): 233–235.
- Wang Zhengde, Zhang Maolin, Mei Haiyan, et al. The physical chemistry explanation of the capillary condensation and the circuit of adsorption-desorption[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2002, 23(3): 233–235.
- [48] Hueckel T. Reactive plasticity for clays during dehydration and rehydration. Part 1: concepts and options[J]. International Journal of Plasticity, 2002, 18(3): 281–312.
- [49] Saffron C M, Park J H, Dale B E, et al. Kinetics of contaminant desorption from soil: comparison of model formulations using the Akaike information criterion[J]. Environmental science & technology, 2006, 40(24): 7662–7667.
- [50] Hurvich C M, Tsai C L. Regression and time series model selection in small samples[J]. Biometrika, 1989, 76(2): 297–307.
- [51] Wan K, He Q, Miao Z, et al. Water desorption isotherms and net isosteric heat of desorption on lignite[J]. Fuel, 2016, 171: 101–107.

(编辑 张亚雄)