考虑水蒸气压力的平衡水页岩等温吸附

齐荣荣^{1,2*}, 宁正福^{1,2}, 王庆^{1,2}, 张爽^{1,2}, 曾彦^{1,2}, 黄亮^{1,2}, 杜华明^{1,2}

1. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

* E-mail: qrr_cup@163.com

收稿日期: 2017-07-01; 接受日期: 2018-01-15; 网络版发表日期: 2018-04-20

国家自然科学基金项目(批准号: 51774298, 51274214)、教育部科学技术研究重大项目(编号: 311008)和高等学校博士学科点专项科研基金项目(编号: 20120007110-012)资助

摘要 基于改进的容积法等温吸附实验装置, 分别测量了甲烷在干燥、平衡水条件下的页岩等温吸附曲线, 实验温度为303.15, 323.15和353.15 K, 实验最高压力达20 MPa, 实验数据采用修正的Langmuir方程进行拟合. 在开展平衡水页岩吸附实验时, 考虑了水蒸气压力, 认为实验气体为甲烷与水蒸气混合气体, 重新计算了混合气体中甲烷吸附量, 并从吸附热力学角度阐述考虑水蒸气压力的意义, 最后在地层条件下讨论了水蒸气压力对页岩吸附的影响. 结果表明, 考虑/未考虑水蒸气压力的平衡水页岩Langmuir最大吸附量分别为0.053和0.039 mmol/g, 未考虑水蒸气压力的甲烷吸附量被低估26.4%. 干燥页岩的等量吸附热为11.6 kJ/mol, 考虑与不考虑水蒸气压力的平衡水页岩等量吸附热分别为10.7和12.3 kJ/mol, 由于水分优先吸附于能量较高的吸附位, 在水分存在情况下, 平衡水页岩对甲烷的等量吸附热应该小于干燥页岩, 因此, 经水蒸气压力校正后的等量吸附热更加符合热力学一致性. 在地层条件下, 水蒸气压力对页岩吸附的影响分为两个阶段: (1) 浅埋藏阶段(地层深度小于700 m), 此阶段由压力梯度主导, 压力梯度越大, 水蒸气压力对吸附的影响越大; (2) 深埋藏阶段(地层深度大于700 m), 此阶段由压力梯度和温度梯度同时控制, 压力梯度越大, 温度梯度越小, 水蒸气压力对吸附的影响越大.

关键词 页岩气, 吸附, 平衡水, 水蒸气压力, 等量吸附热

1 引言

近年来, 人们对资源日益增长的需求、常规资源的不断消耗以及新技术的发展, 带动了非常规天然气资源的勘探与开发^[1]. 这些天然气资源包括致密气、煤层气和页岩气. 其中, 页岩气储层是典型的自生自储系统, 其产生的烃类气体主要以有机质生物成因和

热成因过程中产生的CH₄气体为主^[2]. 页岩气主要以吸附气、游离气和溶解气的形式存在于页岩基质、孔隙和地层水中^[3,4], 其中, 吸附气含量占到总气量的20%~85%^[3,5], 是页岩气总含量的重要组成部分. 目前主要基于室内等温吸附实验评价吸附气含量, 且大多数是在干燥页岩样品上展开实验^[1,4,6-8]. 然而页岩储层中普遍具有一定含水饱和度^[9-11], 水分的存在可导致甲

引用格式: 齐荣荣, 宁正福, 王庆, 等. 考虑水蒸气压力的平衡水页岩等温吸附. 中国科学: 技术科学, 2018, 48

Qi R R, Ning Z F, Wang Q, et al. Sorption measurements of moisture-equilibrated shale with the consideration of water vapor pressure (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48, doi: 10.1360/N092017-00204

烷吸附量降低60%~90%^[12,13], 且会降低气体的传输速率^[14], 因此有必要开展甲烷在含水条件下的等温吸附实验研究。

前人已广泛开展了甲烷在平衡水煤样上的等温吸附研究^[15~18]。Joubert等人^[15]的研究结果表明, 甲烷吸附量随着水分含量的增加线性降低, 直到达到一个临界含水量, 当超过该临界值时, 甲烷吸附量将不再随水分含量的增加而降低。Day等人^[16]开展了不同煤级煤样在不同含水量下的等温吸附实验, 结果表明, 水的存在大大降低甲烷吸附量, 且这种现象可简单采用水分子对气体分子的体积替换来进行解释。Crosdale等人^[17]在其开展的温度和水对甲烷吸附影响的研究中得出, 温度对平衡水页岩吸附甲烷影响不大, 但水分会显著降低甲烷吸附量, 且甲烷吸附量与水分含量之间呈非线性关系。Gensterblum等人^[18]认为水分主要通过吸附在含氧官能团上而减小甲烷吸附量, 对于含有较多含氧官能团的低煤级煤, 水分是影响甲烷吸附的主要因素。

近年来, 甲烷在平衡水页岩上的等温吸附研究也逐步开展。Merkel等人^[19]开展了甲烷在Bossier和Haynesville平衡水页岩上的等温吸附实验, 结果表明, 甲烷吸附量随水分含量增加而线性降低, 直到水分含量达到50%~75%相对湿度, 此后随着水分含量的增加, 甲烷吸附量不再降低, 最终水分可降低甲烷吸附量达68%~78%; 当水分含量达到32%~50%相对湿度时, 黏土矿物上的所有吸附位均被水分占据, 此后黏土矿物不再吸附甲烷。Yang等人^[20]的研究表明甲烷吸附量随着水分含量的增加呈阶段性降低: 初始降低阶段为水分与甲烷在黏土矿物上的竞争吸附, 中间快速降低阶段为水分子簇堵塞了孔隙空间, 末尾缓慢降低阶段则为水相逐渐填充大孔, 通过体积替换降低甲烷吸附量。

以上研究均是通过在平衡水样品(煤或者页岩)上开展甲烷等温吸附实验, 进而讨论不同因素, 如温度、成熟度、含氧官能团和黏土矿物等对甲烷在平衡水样品上吸附的影响。一般采用相对湿度为97%的饱和K₂SO₄溶液制取平衡水样品, 97%的相对湿度被认为是最接近地层条件的湿度环境^[17]。然而, 这些研究在计算平衡水页岩等温吸附量时, 均将自由相中气体视为甲烷纯组分气体, 而实际上, 在制取平衡水页岩样品时, 容器内盐、盐溶液和上部水蒸气会形成一个三相平衡体系^[21], 当平衡水样品装入样品釜中后, 岩石固体、吸

附水和水蒸气会形成一个新的三相平衡体系, 当开展甲烷等温吸附实验时, 自由相中气体应为甲烷气体与水蒸气混合气体。Gasparik等人^[13]在其开展的平衡水页岩等温吸附实验中考虑了水蒸气, 并根据经验方程计算了水蒸气压力, 进而得到了考虑水蒸气压力的真实甲烷吸附量。本文在Gasparik等人的研究基础上, 进一步分析了不同温度和压力条件下由水蒸气压力引起的吸附量误差, 并在地层条件下讨论了水蒸气压力对吸附的影响。

2 实验

2.1 实验装置

本文实验装置见图1。该装置主要包括参考釜、样品釜以及气动阀V1和V2之间管线组成的中间区。参考釜与样品釜均由不锈钢制成, 且各自配置压力传感器用于测量两釜中的气体压力, 压力传感器最高承受压力为35 MPa, 精度为0.03%。在进行实验时, 两釜及中间区均放置恒温空气浴中保持温度恒定。实验过程中的温度、压力数据通过数据采集装置进行采集。整个实验装置由高压气瓶提供气源。四通阀用于连接增压泵、真空泵、排气口和缓冲容器, 其中, 增压泵用于气体增压以达到吸附实验压力要求, 真空泵用于对系统抽真空, 实验完成后, 剩余气体由排气口排出, 缓冲容器可减少高压气体对参考釜的冲击。

相对于传统等温吸附实验装置, 本文进行了一定的改进, 主要体现在增加了一个中间区。该中间区可实现将参考釜中的气体逐渐传输到样品釜, 达到向参考釜中一次注气, 样品釜中多次吸附的目的, 这样可避免向参考釜中多次注气, 即简化了实验步骤, 又减少了实验误差。新装置的误差分析见我们已有的工作^[22]。

本文参考釜体积是指气动阀V1与V3之间参考釜的釜体积、管线体积和压力传感器死体积之和, 样品釜体积是指样品釜的釜体积、气动阀V2与样品釜之间管线体积、压力传感器死体积以及气动阀V1和V2之间的中间区体积之和。采用氦气膨胀实验获取以上两个体积, 在测量过程中, 假设氦气为惰性气体, 在页岩上不发生吸附, 具体实验步骤见文献^[23]。最终测得参考釜和样品釜体积分别为28.07和60.51 cm³。

图 1 页岩气等温吸附实验装置示意图

表 1 页岩样品地球化学特征及矿物组成^{a)}

总有机质含量(TOC) (wt.%)	等效镜质组反射率(R_0)	矿物组成(wt.%)		
		石英+长石	碳酸盐岩	黏土矿物
3.846	3.03	68.7	0.4	30.9

a) wt.%代表质量分数; 等效镜质组反射率据Jarvie方程计算得出^[24]

2.2 样品及样品预处理

本文实验样品为四川盆地龙马溪组黑色页岩, 其基本地球化学特征及矿物组成见表1. 在开展等温吸附实验之前, 首先将样品研磨至小于100目(<0.15 mm), 然后分别制取干燥样品和平衡水样品. 样品干燥包括两个过程, 分别为真空干燥箱中的预热(110℃条件下干燥12 h)和样品釜中的额外干燥(100℃条件下干燥5天), 第二个过程是为了去除装样过程中带入的空气中的水分, 这是由于少量的水分也会对最终吸附量造成较大影响^[19,25-28]. 平衡水样品通过饱和K₂SO₄溶液制取: 将样品置于装有饱和K₂SO₄溶液的真空干燥器中, 对系统抽真空, 将实验装置在室温条件下静置5 d, 从第6天开始每天对样品称重, 直到两次样品重量差值不超过干燥样品的1%. 则平衡水页岩中水分含量(m.c.)通过下式计算:

$$\text{m.c.} = \frac{m_{\text{moist}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, m_{moist} 和 m_{dry} 分别为平衡水样品和干燥样品的质量, g.

2.3 实验步骤及过剩吸附量计算

首先通过氦气等温膨胀实验测量样品釜中自由空间体积(样品釜体积与样品骨架体积之差). 然后对整个实验系统抽真空, 向参考釜中注入高压气体, 等待压力稳定. 通过打开和关闭气动阀V1和V2, 将参考釜中气体逐渐传输到样品釜中. 需要注意的是, 整个实验过程中, 参考釜和样品釜保持不连通. 最终样品的过剩吸附量(n_{ads})为传输到样品釜中的气体量(n_{trans})与样品釜自由空间体积中未被吸附的气体的量($n_{\text{unadsorbed}}$)的差值:

$$\begin{aligned} n_{\text{ads}} &= n_{\text{trans}} - n_{\text{unadsorbed}} = n_{\text{total}} - n_{\text{residual}} - n_{\text{unadsorbed}} \\ &= (\rho_{\text{inj}} V_{\text{ref}} - \rho_{\text{ref}} V_{\text{ref}} - \rho_{\text{sam}} V_{\text{void}}) / (Mm), \end{aligned} \quad (2)$$

其中, n_{total} , n_{residual} 和 $n_{\text{unadsorbed}}$ 分别为注入到参考釜中的

总气量、参考釜中剩余气量和样品釜自由空间体积中未被吸附的气体, mmol/g; ρ_{inj} , ρ_{ref} 和 ρ_{sam} 分别为相应注入压力、参考釜压力和样品釜压力下的气体密度, kg/m³; V_{ref} , V_{void} 分别为参考釜体积和自由空间体积, cm³; M 为气体摩尔质量, g/mol; m 为装入样品釜中的样品质量, g.

2.4 密度计算

对于高压等温吸附实验, 气体状态方程的选择对吸附量的计算具有重要意义. 不同状态方程的选择可导致计算吸附量差异达到20%^[29-31]. 在本文中, 采用Setzmann和Wagner方程^[32]计算CH₄密度, 该方程是基于无量纲的赫姆霍兹自由能计算得出, 在临界区域具有较高的计算精度. 氮气密度由McCarty和Arp方程^[33]计算得出. 另外, 甲烷与水分混合密度由GERG-2008状态方程^[34]计算, 该方程可用于计算多达21种气体的混合气体密度.

3 结果

本文开展了CH₄在干燥和平衡水页岩上的等温吸附实验, 实验温度分别为303.15, 323.15和353.15 K, 实验最高压力为20 MPa, 实验结果见图2. 从图中可以看出, 对于干燥页岩, 在0~5 MPa压力范围内, 吸附量随着压力的增加而增加, 在5~15 MPa压力范围内, 吸附量出现最大值, 当压力继续增大时, 吸附量开始逐渐降低, 且温度越低, 吸附量降低得越迅速; 吸附曲线在15~20 MPa压力范围内出现交点, 此时温度对吸附的

图2 (网络版彩图)干燥、平衡水页岩在不同温度下吸附等温曲线

影响出现反转, 即温度越高, 吸附量越大. 众所周知, 页岩气吸附为物理吸附, 是一个自发的、放热的过程, 因此增加温度可抑制吸附, 从而减少吸附量, 这很好地解释了低、中压(0~15 MPa)条件下吸附量随着温度的增加而降低的现象. 而高压下温度对吸附的影响出现反转, 则可能与自由相中甲烷的密度变化有关. 实验测得的过剩吸附量 n_{ex} (mmol/g)可由绝对吸附量 n_{ab} (mmol/g)以及自由相密度 ρ_{g} (kg/m³)与吸附相密度 ρ_{ads} (kg/m³)之间比值表达^[35]:

$$n_{\text{ex}} = n_{\text{ab}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{g}}}{\rho_{\text{ads}}} \right), \quad (3)$$

其中, 绝对吸附量 n_{ab} 采用Langmuir方程表达:

$$n_{\text{ab}} = n_{\text{L}} \frac{p}{p + p_{\text{L}}}. \quad (4)$$

则有:

$$n_{\text{ex}} = n_{\text{L}} \frac{p}{p + p_{\text{L}}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{g}}}{\rho_{\text{ads}}} \right), \quad (5)$$

其中, n_{L} 为Langmuir最大吸附量, mmol/g; p_{L} 为Langmuir压力, 是指吸附量达到Langmuir最大吸附量的一半时所对应的压力, MPa; 吸附相密度 ρ_{ads} 视为一个与压力无关的常数^[35], 可通过不同方法计算得到(表2).

在低压下, 自由相密度较低, 自由相密度与吸附相密度比值较小, 可以忽略不计, 此时过剩吸附量约等于绝对吸附量. 随着压力增加, 自由相密度增加(图3), 相比于绝对吸附量, 自由相密度与吸附相密度比值逐渐成为影响吸附量的主要因素, 随着该比值的增加, 过剩吸附量开始降低, 在极限情况下, 自由相密度增大到等于吸附相密度, 过剩吸附量等于零^[35]. 另外, 随着温度降低, 甲烷自由相密度增大(图3), 自由相密度与吸附相密度比值增大, 因此在较高压力下, 低温气体相比于高温气体吸附量降低更快. 综合以上分析可知, 在高压下, 自由相密度与吸附相密度比值成为影响吸附的主要因素, 温度的影响退居其次, 因此会出现温度越高, 吸附量越大的现象.

对于平衡水样品, 最大吸附量消失, 在整个压力范围内, 吸附量随着压力的增加逐步增加, 直到达到吸附饱和, 吸附曲线符合典型的Langmuir I型曲线(图2). Yang等人^[20]在其开展的干燥和平衡水页岩等温吸附实验中, 同样发现干燥吸附曲线呈现最大值, 平衡水页岩最大值消失的现象, 但并未对此现象做出解释. 对于

表2 不同方法估计的吸附相密度值^[36]

方法	吸附相密度(kg/m ³)
Ono-Kondo模型	354
常压沸点下液体密度法	421
范德华方程常数法	374
吉布斯等温吸附曲线外推法	视具体吸附曲线而定
吸附数据最优化拟合法	视具体吸附曲线而定

图3 (网络版彩图)不同温度下甲烷密度与压力之间关系曲线

平衡水页岩,其吸附量在中、高压条件下不再降低,表明自由相密度和吸附相密度比值在此压力范围内仍然是一个较小的数值。据笔者所知,甲烷与水混合气体吸附相密度暂时无法通过实验或者经验方程的方法直接求出,一般通过吸附模型拟合实验数据得到^[18-20]。Yang等人^[20]在平衡水页岩上的吸附数据拟合中,得到高达916.9 kg/m³的吸附相密度,我们在运用方程(5)对平衡水吸附数据进行拟合时也得到了异常高的吸附相密度(表3),因此在本文中,我们认为自由相密度与吸附相密度比值是一个较小的可以忽略的数值,采用Langmuir方程对平衡水页岩吸附数据进行拟合。

基于以上分析,采用Langmuir三参数(n_L , P_L , ρ_{ads})方程拟合干燥页岩吸附数据, Langmuir方程拟合平衡水页岩吸附数据。在拟合过程中,假设Langmuir最大吸附量 n_L 是一个与温度无关的常数,其大小仅与气体可接触到的表面积有关^[18],因此,对于同一个页岩样品,不同温度下的Langmuir最大吸附量 n_L 相等。在拟合干燥页岩吸附数据时,吸附相密度采用甲烷在常压沸点下的液体密度,即421 kg/m³。拟合效果通过平均绝

对偏差表征:

$$AAD = 100 \frac{\sum_{i=1}^N |(n_{ads}^c - n_{ads}^e) / n_{ads}^e|}{N}, \quad (6)$$

其中,上标“c”和“e”分别代表计算和实验值; N 为吸附平衡点个数,拟合结果见表4。从表中可以看出,干燥及平衡水页岩拟合效果均较好,平均绝对误差均小于5%;干燥页岩Langmuir最大吸附量为0.315 mmol/g,平衡水页岩Langmuir最大吸附量为0.039 mmol/g,相比于干燥页岩,平衡水页岩吸附量减小了87.6%。

4 讨论

4.1 水蒸气压力对页岩气等温吸附的影响

传统高温高压等温吸附实验装置一般不可以直接测量实验系统中水蒸气的含量,而水蒸气的存在可能会降低实验系统中CH₄气体的分压,进而影响CH₄吸附量。探讨水蒸气压力对吸附的影响,沿用了Gasparik等人^[13]计算平衡水页岩等温吸附量的方法,在计算的过程中采用了三个假设条件:(1)平衡水样品在装样过程中水分含量不变,且水分和样品釜中气体建立新的平衡时,水分含量变化不大;(2)水蒸气分压是一个仅与温度有关的函数,与样品釜中压力无关;(3)从参考釜注入到样品釜中的气体为甲烷纯组分气体。

根据假设条件(1)可知,水蒸气压力 $p^v(T)$ 等于饱和水蒸气压力 $p_0^v(T)$ 与水分活度系数 a_w 的乘积:

$$p^v(T) = a_w p_0^v(T), \quad (7)$$

其中, $a_w = p/p_0 = 0.97$ 。饱和蒸气压可通过Antoine方程^[37]计算得出:

$$\log_{10} p_0^v(T) = A - \frac{B}{T + C - 273.15}, \quad (8)$$

其中, T 为温度,K;用于水分的参数分别为: $A=5.11564$, $B=1687.537$, $C=230.17$ ^[37]。需要指出的是,此方法只有当水的表面是平面时,才是严格有效的,当水的表面是曲面时,仅可作为一阶近似。

通过方程(7)和(8)可估算出水蒸气压力,为了验证方程有效性,在平衡水页岩等温吸附实验开始之前,对样品釜抽真空,在不同的温度条件下,通过数据采集装置(图1,每2 min记录一次压力值)记录装有平衡水样品的样品釜中压力,并将实验压力值与方程(7)和(8)求得

表 3 Langmuir三参数(n_L , p_L , ρ_{ads})方程拟合平衡水页岩吸附结果

温度(T)	n_L (mmol/g)	p_L (MPa)	ρ_{ads} (kg/m ³)	AAD(%)	吸附平衡点个数
303.15	0.048	7.15	1079	1.82	13
323.15	0.048	8.32	1079	1.25	17
353.15	0.048	14.12	1079	3.45	14

表 4 干燥、平衡水页岩在不同温度下的等温吸附数据拟合结果

温度(T)	n_L (mmol/g)	p_L (MPa)	ρ_{ads} (kg/m ³)	AAD(%)	吸附平衡点个数
干燥页岩					
303.15	0.315	3.47	421	1.12	13
323.15	0.315	4.50	421	1.20	17
353.15	0.315	6.53	421	2.81	17
平衡水页岩					
303.15	0.039	5.18	—	2.38	12
323.15	0.039	6.77	—	2.73	17
353.15	0.039	10.25	—	2.62	14

的计算压力值进行对比, 结果表明两者基本一致(图4), 表明通过方程(7)和(8)计算得到的水蒸气压力值可一定程度上代表真实的水蒸气压力。

由于吸附过程是在封闭的空间下进行, 因此整个实验系统中水分的总量不变, 即有:

$$m_{\text{total}} = m_{\text{adsorbed}} + m_{\text{free}} \quad (9)$$

其中, m_{total} 为系统中总的水分质量, g; m_{adsorbed} 为吸附水质量, g; m_{free} 为自由水质量, g. 在实验进行过程中, 随着温度增加, 水分蒸气压增加, 自由水分含量增加, 吸附水分含量降低. 为了探讨温度变化对吸附水含量的影响, 基于水蒸气压力 $p_0^v(T)$ 和自由空间体积 V_{void} (25.25 cm³)通过以下公式计算自由水质量:

$$m_{\text{free}} = n_{\text{free}} M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p^v(T) V_{\text{void}}}{RT} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10)$$

在式(10)中, 由于水蒸气压力较低, 故采用理想气体状态方程近似计算自由水物质的量. 样品原始总的水分质量为原始吸附水质量(通过方程(1)计算得到)和原始自由水质量(通过方程(10)在298.15 K条件下计算得到)之和. 那么不同温度条件下吸附水质量则可以通过原始总的水分质量与不同温度下自由水质量之差求得, 计算结果见表5. 从表中可以看出, 即使在最高温度下(353.15 K), 吸附水含量相对于原始吸附水含量仅减

图 4 (网络版彩图)水蒸气压力计算值与实验值对比

少了0.0809 wt.%, 因此可近似认为在本文的实验温度范围内, 页岩样品吸附水含量不变.

为定量估算甲烷与水蒸气混合气体组成, 第 i 次吸附时, CH_4 摩尔分数 $y_i^{\text{CH}_4}$ 即为样品釜中 CH_4 的物质的量 $n_i^{\text{CH}_4}$ 与 CH_4 物质的量和水蒸气物质的量 n_i^{w} 之和的比值:

$$y_i^{\text{CH}_4} = \frac{n_i^{\text{CH}_4}}{n_i^{\text{w}} + n_i^{\text{CH}_4}} \quad (11)$$

根据假设条件(2), 可知 n_i^{w} 等于低压时的水蒸气物

表 5 不同温度下页岩样品吸附水含量(m.c.)变化(干燥页岩质量 m_{dry} 为80.76 g, 原始吸附水含量为1.8424 wt.%)

$T(\text{K})$	$p^v(\text{MPa})$	$m_{\text{adsorbed}}(\text{g})$	m.c.(wt.%)	$\Delta\text{m.c.}(\text{wt.}\%)$
303.15	0.032	1.486	1.8402	-0.0022
323.15	0.093	1.473	1.8243	-0.0181
353.15	0.355	1.423	1.7614	-0.0809

质的量 $n_0^w(T)$, 由于低压时气体近似于理想气体, $n_0^w(T)$ 可通过理想气体状态方程计算得到:

$$n_0^w(T) = \frac{p^v(T)V_{\text{void}}}{RT} \quad (12)$$

根据假设条件(3), 可知:

$$n_i^{\text{CH}_4} = (\rho_{\text{inj}} V_{\text{ref}} - \rho_i^{\text{ref}} V_{\text{ref}}) / (M_{\text{CH}_4} m), \quad (13)$$

其中, ρ_i^{ref} 为第 i 次吸附时参考釜中 CH_4 气体密度, 由参考釜压力和实验温度通过 CH_4 气体状态方程求得, kg/cm^3 ; M_{CH_4} 为 CH_4 摩尔质量, g/mol ; m 为平衡水页岩质量, g .

通过上述方法求得样品釜中甲烷组成 $y_i^{\text{CH}_4}$, 那么甲烷-水蒸气混合气体密度 $\rho_i^{\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}}$ 即可通过GERG 2008状态方程^[34]求得. 最终经过水蒸气压力校正后的真实甲烷密度即为

$$\rho_i^{\text{CH}_4} = \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}}} y_i^{\text{CH}_4} \rho_i^{\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}}, \quad (14)$$

其中, $M_{\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}}$ 为甲烷-水蒸气混合气体摩尔质量, g/mol , 通过甲烷与水的摩尔质量求得:

$$M_{\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}} = M_{\text{CH}_4} y_i^{\text{CH}_4} + M_{\text{H}_2\text{O}} (1 - y_i^{\text{CH}_4}). \quad (15)$$

图5为不同温度下 CH_4 气体摩尔分数与压力之间关系曲线. 从图5可以看出, 在低压时 CH_4 摩尔分数偏离1, 随着压力增加, 偏离逐渐减小, 直到高压下摩尔分数趋近于1; 温度越高, 摩尔分数偏离1的程度越大. 由方程(7)和(8)可知, 水蒸气压力是一个仅与温度有关的函数, 且数值很小, 当实验压力很低时, 水蒸气在实验系统中的分压很大, 其摩尔分数也较大, 此时甲烷摩尔分数相对较小; 随着实验压力的增加, 水蒸气压力始终不变, 其在实验系统中的分压逐渐降低, 水蒸气摩尔

图 5 (网络版彩图)不同温度下 CH_4 气体摩尔分数与压力之间关系曲线

分数也随之降低, 相应地, CH_4 摩尔分数逐渐增加直到趋近于1.

图6为不同温度条件下, 经水蒸气压力校正前后 CH_4 密度与压力之间关系曲线. 为了方便讨论, 将经水蒸气压力校正前后甲烷密度分别称为原始甲烷密度和真实甲烷密度. 从图6可以看出, 原始甲烷密度被高估, 且随着温度和压力的增加, 被高估的程度增大. 这是由于考虑水蒸气压力后, 实验中气体为甲烷与水蒸气混合气体, 甲烷摩尔分数小于1, 甲烷气体分压小于实验压力; 不考虑水蒸气压力时, 实验中自由气体为甲烷纯组分气体, 甲烷气体压力等于实验压力. 因此在一定实验温度下, 真实甲烷密度小于原始甲烷密度.

当考虑水蒸气压力时, 随着温度增加, 甲烷摩尔分数偏离1的程度增大(图5), 甲烷气体分压减小, 而未考虑水蒸气压力的甲烷气体压力不变, 因此随着温度增加, 原始甲烷密度与真实甲烷密度之间差值增大; 随着压力增加, 甲烷摩尔分数偏离1的程度减小(图5), 甲烷气体分压增大, 而由于实验系统压力增加, 即未考虑水蒸气压力的甲烷气体压力增加, 且增加的幅度大于考虑水蒸气压力的甲烷气体分压(后者需在压力增量的基础上乘以小于1的甲烷摩尔分数), 因此随着压力增加, 原始甲烷密度与真实甲烷密度之间差值也逐渐增大.

为了探讨水蒸气压力对甲烷吸附的影响, 通过真实甲烷密度重新计算甲烷吸附量, 并采用Langmuir方程对吸附数据进行拟合. 图7为经水蒸气压力校正前后的甲烷等温吸附曲线, 从图中可看出, 考虑水蒸气

图6 不同温度条件下, 经水蒸气压力校正前后 CH_4 密度与压力之间关系曲线. (a) 303.15 K; (b) 323.15 K; (c) 353.15 K

压力后, 甲烷吸附量增加. 表6为经水蒸气压力校正后平衡水页岩等温吸附拟合结果, 从表中可知, 考虑水蒸气压力后的甲烷Langmuir最大吸附量为0.053 mmol/g, 而未考虑水蒸气压力的甲烷Langmuir最大吸附量为0.039 mmol/g(表4), 未考虑水蒸气压力的甲烷Langmuir最大吸附量被低估了26.4%.

图7 经水蒸气压力校正前后平衡水页岩等温吸附曲线. (a) 校正前; (b) 校正后

分析未考虑水蒸气压力甲烷吸附量被低估的原因可知, 当不考虑水蒸气压力时, 自由相中气体为甲烷纯组分气体, 甲烷摩尔分数等于1, 甲烷气体压力等于实验压力; 当考虑水蒸气压力时, 自由相中气体为甲烷与水蒸气混合气体, 甲烷摩尔分数小于1, 甲烷气体压力小于实验压力. 因此, 当不考虑水蒸气压力时, 甲烷气体压力被高估, 甲烷在自由相中的含量被高估. 假设甲烷气体在页岩基质中的溶解量很少可忽略不计, 且进入到样品釜中的甲烷气体以吸附态和游离态分别存在于吸附相和自由相中, 那么甲烷在自由相中的含量被高估则可导致其在吸附相中的含量被低估.

为进一步探讨未考虑水蒸气压力导致的甲烷吸附量误差(经水蒸气压力校正后甲烷吸附量与校正前甲烷吸附量之差)与温度和压力之间关系, 绘制了不同温度和压力条件下甲烷吸附量误差柱状图, 如图8. 从图中可看出, 甲烷吸附量误差随着压力的增加而增加, 随着温度的增加而降低. 表明压力越高, 温度越低, 水蒸气压力对吸附的影响更大.

表6 经水蒸气压力校正的平衡水页岩在不同温度下的等温吸附数据拟合结果

温度(T)	n_L (mmol/g)	p_L (MPa)	AAD(%)	吸附平衡点个数
303.15	0.053	6.93	3.51	12
323.15	0.053	8.88	1.99	17
353.15	0.053	12.80	2.35	14

图8 不同温度和压力条件下甲烷吸附量误差柱状图

图9 (网络版彩图) $\ln p_L$ 与 $1/T$ 之间线性关系曲线

4.2 在地层条件下考虑水蒸气压力对页岩吸附的影响

通过表4和表6中的Langmuir参数, 可进一步求得用于表征吸附过程的吸附热力学参数^[1]:

$$\ln p_L = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} + \ln p^0, \quad (16)$$

其中, ΔH 为吸附焓, 在数值上等于等量吸附热 q_{st} 的负数, kJ/mol; ΔS^0 为吸附标准熵, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $p^0=0.1$ MPa, 为理想气体参考状态下的压力。方程(16)可化为如下形式:

$$\ln p_L = \frac{A}{T} + B, \quad (17)$$

其中, $A=\Delta H/R$; $B=-\Delta S^0/R + \ln p^0$ 。绘制 $\ln p_L$ 与 $1/T$ 之间关系曲线, ΔH 和 ΔS^0 可通过曲线的斜率 A 和截距 B 求得(图9)。

表7为文献中及本文计算的 CH_4 在页岩上的吸附热力学参数。从表中可以看出, 本文计算的干燥页岩等量吸附热为11.3 kJ/mol, 小于Blakely #1页岩、Lee C-5-1页岩、Woodford页岩和Paleozoic黑色页岩。等量吸附热是反映吸附质与吸附剂之间亲和力大小的热力学

参数, 其大小一般与气体吸附能力有关。一般而言, 较大的 CH_4 吸附量对应较高的TOC含量, 甲烷吸附量与TOC含量呈现线性关系^[4]。本文采用的页岩样品TOC含量较少(3.846 wt.%), 吸附能力相对于TOC含量更多的Blakely #1页岩(TOC=6.6 wt.%), Lee C-5-1页岩(TOC=7.9 wt.%), Woodford页岩(TOC=17.2 wt.%)和Paleozoic黑色页岩(TOC=5.8 wt.%)偏小, 因此具有更小的等量吸附热。吸附标准熵反映吸附气体的流动性^[38], 其数值接近于吸附质从三维自由相到二维吸附相时的熵变, 对于甲烷气体, 熵变在273~423 K范围内为-82~-87 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ^[39]。从表7中可以看出, 本文页岩样品、Lee C-5-1页岩和Woodford页岩吸附标准熵在一个合理的范围, Blakely #1页岩和Paleozoic黑色页岩吸附标准熵具有异常高的负值, 有可能是甲烷气体与这些页岩发生了轻微的化学吸附^[4]。

表7中, 本文计算得到的干燥页岩等量吸附热为11.6 kJ/mol, 考虑和不考虑水蒸气压力的平衡水页岩等量吸附热分别为10.7和12.3 kJ/mol, 显然, 经水蒸气压力校正后的吸附热力学参数更加符合热力学一致性。桑树勋等人^[40]的研究表明, 水分子在与甲烷分子的竞争吸附中更具优势, 他们采用聚合物大分子参数估

表 7 CH₄在页岩上的吸附热力学参数

吸附剂	$q_{st}(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	数据来源
Blakely #1页岩(TOC= 6.6 wt.%, Ro=2.01%)	18.4	-101.6	[4]
Lee C-5-1页岩(TOC= 7.9 wt.%, Ro=0.58%)	14.0	-76.0	[4]
Woodford页岩(TOC= 17.2 wt.%, Ro=0.58%)	13.8	-76.3	[4]
Paleozoic黑色页岩(TOC=5.8 wt.%, Ro= 2.4%)干燥	23.5	-100.0	[23]
Paleozoic黑色页岩(TOC=5.8 wt.%, Ro= 2.4%)平衡水(m.c.= 2.7%)	26.2	-110.8	[23]
干燥页岩	11.3	-66.6	本文
平衡水页岩(校正前)	12.2	-72.9	本文
平衡水页岩(校正后)	10.9	-71.3	本文

算了煤与水分子、甲烷分子之间作用能大小, 并认为煤大分子与水分子之间的氢键作用力远远大于与甲烷分子之间范德华作用力. Day等人^[16]的研究表明, 当甲烷与水分并存时, 水分优先占据能量较高的吸附位, 甲烷只能吸附在能力较低的吸附位上. 因此, 从热力学角度来讲, 甲烷在含水页岩上的等量吸附热应该小于干燥页岩.

为表征地层条件下水蒸气压力对含水页岩吸附的影响, 我们将压力与温度表示为地层深度的函数:

$$p(z) = p_0 + G_p \times z, \quad (18)$$

$$T(z) = T_0 + G_T \times z, \quad (19)$$

其中, 地表压力 p_0 和地表温度 T_0 分别设为0.1 MPa和288.15 K; G_p 与 G_T 分别为压力和温度梯度; z 为地层深度, m.

将表4和表6中的Langmuir最大吸附量 n_L 以及方程

(17)计算得到的 p_L 值代入方程中, 并将压力 p 与温度 T 以方程(18)和(19)的形式表示, 则可得出平衡水(考虑和不考虑水蒸气压力)页岩吸附量随地层深度变化关系(图10). 图10(a)为不同压力梯度下平衡水页岩吸附曲线, 从图中可看出, 当地层深度小于1500 m时, 吸附量随深度增加迅速增加, 当地层深度超过1500 m后, 吸附量增加速度变缓. 在较深的地层下, 随着压力梯度增加, 吸附量随之增加, 压力梯度仅改变吸附量数值大小, 不改变吸附速率大小(吸附曲线平行). 与不同压力梯度下平衡水页岩吸附曲线相似的是, 不同温度梯度下平衡水页岩吸附曲线也经历了先快速增加然后增速变缓的过程. 不同的是, 温度梯度不仅改变吸附量数值大小, 也改变吸附速率大小(图10(b)). 从图10(b)可看出, 随着温度梯度增加, 吸附量减小, 吸附速率变慢(吸附曲线不平行).

结合图10(a)和(b)可知, 经水蒸气压力校正后, 平

图 10 (网络版彩图)平衡水页岩吸附量与地层深度之间关系曲线. (a) 不同压力梯度; (b) 不同温度梯度

图 11 (网络版彩图)甲烷吸附量误差与地层深度之间关系曲线. (a) 不同压力梯度; (b) 不同温度梯度

衡水页岩吸附量增加, 且吸附量对压力梯度和温度梯度变化的敏感性加强(压力梯度和温度梯度变化引起的吸附量变化幅度更大). 进一步分析甲烷吸附量误差与地层深度之间关系, 发现甲烷吸附量误差随着压力梯度的增加而增加(图11(a)), 随着温度梯度的增加而减少(图11(b)); 当地层深度较浅时(小于700 m), 温度梯度不影响吸附量误差. 因此我们把地层条件下水蒸气压力对页岩吸附的影响分为两个阶段: (1) 浅埋藏阶段(地层深度小于700 m), 此阶段由压力梯度主导, 压力梯度越大, 水蒸气压力对吸附量的影响越大; (2) 深埋藏阶段(地层深度大于700 m), 此阶段由压力梯度和温度梯度同时控制, 压力梯度越大, 温度梯度越小, 水蒸气压力对吸附量的影响越大.

5 结论

大多数学者在开展衡水页岩吸附研究时, 将自由相中气体视为甲烷纯组分气体, 然而水分在一定温度下具有一定的水蒸气压力, 该压力会分去部分甲烷气体压力, 自由相中气体实际上为甲烷气体和水蒸气混合气体. 为探索水蒸气压力对衡水页岩吸附的影响, 分别开展了干燥和衡水页岩等温吸附实验, 根据经验方程计算了水蒸气压力, 探讨了考虑水蒸气压力的甲烷密度和吸附量随压力和温度变化情况, 并进

一步分析了地层条件下水蒸气压力对衡水页岩吸附的影响, 主要结论如下:

(1) 考虑和不考虑水蒸气压力的衡水页岩Langmuir最大吸附量分别为0.053和0.039 mmol/g, 未考虑水蒸气压力的甲烷Langmuir最大吸附量被低估了26.4%. 由于未考虑水蒸气压力而导致的甲烷吸附量误差随着压力的增加而增加, 随着温度的增加而降低. 表明压力越高, 温度越低, 水蒸气压力对吸附的影响更大.

(2) 干燥页岩等量吸附热为11.6 kJ/mol, 考虑和不考虑水蒸气压力的衡水页岩等量吸附热分别为10.7和12.3 kJ/mol, 由于水分优先占据能量较高的吸附位, 甲烷只能吸附在能力较低的吸附位上, 因此水分存在情况下, 甲烷等量吸附热应该降低, 从这个角度讲, 经水蒸气压力校正后的吸附热力学参数更加符合热力学一致性.

(3) 分析不同压力梯度和温度梯度下衡水页岩甲烷吸附量误差与地层深度之间关系, 可得出在地层条件下, 水蒸气压力对页岩吸附的影响分为两个阶段: ① 浅埋藏阶段(地层深度小于700 m), 此阶段由压力梯度主导, 压力梯度越大, 水蒸气压力对吸附量的影响越大; ② 深埋藏阶段(地层深度大于700 m), 此阶段由压力梯度和温度梯度同时控制, 压力梯度越大, 温度梯度越小, 水蒸气压力对吸附量的影响越大.

参考文献

- 1 Yang F, Ning Z, Zhang R, et al. Investigations on the methane sorption capacity of marine shales from Sichuan Basin, China. *Int J Coal Geol*, 2015, 146: 104–117

- 2 Krooss B M, Littke R, Müller B, et al. Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: Implications on the dynamics of natural gas accumulations. [Chem Geol](#), 1995, 126: 291–318
- 3 Curtis J B. Fractured shale-gas systems. [AAPG Bull](#), 2002, 86: 1921–1938
- 4 Zhang T, Ellis G S, Ruppel S C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. [Org Geochem](#), 2012, 47: 120–131
- 5 Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas: Gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential: Reply. [AAPG Bull](#), 2006, 90: 967–969
- 6 Chareonsuppanimit P, Mohammad S A, Robinson Jr. R L, et al. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling. [Int J Coal Geol](#), 2012, 95: 34–46
- 7 Gasparik M, Ghanizadeh A, Bertier P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the netherlands. [Energy Fuels](#), 2012, 26: 4995–5004
- 8 郭为, 熊伟, 高树生, 等. 温度对页岩等温吸附/解吸特征影响. 石油勘探与开发, 2013, 40: 481–485
- 9 陈振林, 王华, 何发岐, 等. 页岩气形成机理、赋存状态及研究评价方法. 北京: 中国地质大学出版社, 2011
- 10 《页岩气地质与勘探开发实践丛书》编委会. 中国页岩气地质研究进展. 北京: 石油工业出版社, 2011
- 11 Chenevert M E, Sharma M M, Jung C M, et al. The impact of shale preservation on the petrophysical properties of organic-rich shales. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans, 2013
- 12 Hildenbrand A, Krooss B M, Busch A, et al. Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history—A case study from the Campine Basin, NE Belgium. [Int J Coal Geol](#), 2006, 66: 179–203
- 13 Gasparik M, Ghanizadeh A, Gensterblum Y, et al. “Multi-temperature” method for high-pressure sorption measurements on moist shales. [Rev Sci Instrum](#), 2013, 84: 085116
- 14 Yuan W, Pan Z, Li X, et al. Experimental study and modelling of methane adsorption and diffusion in shale. [Fuel](#), 2014, 117: 509–519
- 15 Joubert J I, Grein C T, Bienstock D. Effect of moisture on the methane capacity of American coals. [Fuel](#), 1974, 53: 186–191
- 16 Day S, Sakurovs R, Weir S. Supercritical gas sorption on moist coals. [Int J Coal Geol](#), 2008, 74: 203–214
- 17 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. [Int J Coal Geol](#), 2008, 76: 166–174
- 18 Gensterblum Y, Merkel A, Busch A, et al. High-pressure CH₄ and CO₂ sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture. [Int J Coal Geol](#), 2013, 118: 45–57
- 19 Merkel A, Fink R, Littke R. The role of pre-adsorbed water on methane sorption capacity of Bossier and Haynesville shales. [Int J Coal Geol](#), 2015, 147–148: 1–8
- 20 Yang F, Xie C, Ning Z, et al. High-pressure methane sorption on dry and moisture-equilibrated shales. [Energy Fuels](#), 2017, 31: 482–492
- 21 崔雨. 饱和盐溶液湿度发生器的原理与不确定度评定. 核标准计量与质量, 2007, 3: 77–79
- 22 何斌, 宁正福, 杨峰, 等. 页岩等温吸附实验及实验误差分析. 煤炭学报, 2015, 40: 177–184
- 23 Gasparik M, Ghanizadeh A, Gensterblum Y, et al. The methane storage capacity of black shales. In: 3rd EAGE Shale Workshop-Shale Physics and Shale Chemistry. 2012
- 24 Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. [AAPG Bull](#), 2007, 91: 475–499
- 25 Ross D J K, Marc Bustin R. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. [Mar Pet Geol](#), 2009, 26: 916–927
- 26 Busch A, Alles S, Gensterblum Y, et al. Carbon dioxide storage potential of shales. [Int J Greenh Gas Control](#), 2008, 2: 297–308
- 27 Wang L, Yu Q. The effect of moisture on the methane adsorption capacity of shales: A study case in the eastern Qaidam Basin in China. [J Hydrol](#), 2016, 542: 487–505
- 28 Gensterblum Y, Busch A, Krooss B M. Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. [Fuel](#), 2014, 115: 581–588
- 29 Mavor M J, Hartman C, Pratt T J. Uncertainty in sorption isotherm measurements. In: Proceedings of the 2004 International Coalbed Methane Symposium. Alabama, 2004
- 30 Hemert P V, Rudolph-Floter S, Wolf K H A A, et al. Estimate of equation of state uncertainty for manometric sorption experiments: Case study

- with helium and carbon dioxide. *SPE J*, 2010, 15: 146–151
- 31 Busch A, Gensterblum Y. CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review. *Int J Coal Geol*, 2011, 87: 49–71
 - 32 Setzmann U, Wagner W. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 100 MPa. *J Phys Chem Ref Data*, 1991, 20: 1061–1155
 - 33 Carty R D M. Thermodynamic properties of helium 4 from 2 to 1500 K at pressures to 10⁸ Pa. *J Phys Chem Ref Data*, 1973, 2: 923–1042
 - 34 Kunz O, Wagner W. The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004. *J Chem Eng Data*, 2008, 57: 3032–3091
 - 35 Li D, Liu Q, Weniger P, et al. High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals. *Fuel*, 2010, 89: 569–580
 - 36 Sudibandriyo M, Pan Z, Fitzgerald J E, et al. 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. *Langmuir*, 2003, 19: 5323–5331
 - 37 Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw Hill, 1987
 - 38 Xia X, Litvinov S, Muhler M. Consistent approach to adsorption thermodynamics on heterogeneous surfaces using different empirical energy distribution models. *Langmuir*, 2006, 22: 8063–8070
 - 39 Xia X, Tang Y. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 77: 489–503
 - 40 桑树勋, 张时音, 黄华州. 模拟地层条件下煤储层吸附特征及其机理. 见: 2008年煤层气学术研讨会, 2008

Sorption measurements of moisture-equilibrated shale with the consideration of water vapor pressure

QI RongRong^{1,2}, NING ZhengFu^{1,2}, WANG Qing^{1,2}, ZHANG Shuang^{1,2}, ZENG Yan^{1,2}, HUANG Liang^{1,2} & DU HuaMing^{1,2}

¹ MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

² State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

High-pressure methane sorption isotherms measured at 303.15, 323.15 and 353.15 K and pressure up to 20 MPa were measured on dry and moisture-equilibrated shale based on an improved volumetric sorption equipment. The sorption data were fitted by a modified Langmuir equation. Assuming that the experimental gas is the mixture of methane and water vapor in the moisture-equilibrated shale sorption experiment, the sorption capacity of methane accounting for water vapor pressure were recalculated, and the importance of water vapor pressure on shale sorption was discussed basing on thermodynamics of sorption. The results show that the Langmuir maximum sorption capacities of moisture-equilibrated shale with/without consideration of water vapor pressure are 0.053 and 0.039 mmol/g, respectively. Methane sorption capacity without consideration of water vapor pressure is underestimated by 26.4%. The isosteric heat of adsorption for dry shale and moisture-equilibrated shale with/without consideration of water vapor pressure are 11.6, 10.7 and 12.3 kJ/mol, respectively. Since water preferentially occupies the higher energy sites, the presence of moisture is expected to reduce rather than increase the isosteric heat of adsorption. Therefore, the thermodynamic parameter corrected by water is more consistent with thermodynamic consistency. Under the condition of formation, the effect of the water vapor pressure on the sorption of shale can be divided into two stages: (1) shallow burial stage (depth of stratum less than 700 m), this stage is dominated by the pressure gradient. The greater the pressure gradient, the greater the effect of the water vapor pressure on the sorption of shale; (2) deep burial stage (depth of stratum more than 700 m), this stage is controlled simultaneously by pressure gradient and temperature gradient. The greater the pressure gradient and the smaller the temperature gradient, the greater the effect of the water vapor pressure on the sorption of shale.

shale gas, sorption, moisture-equilibrated, water vapor pressure, isosteric heat of adsorption

doi: 10.1360/N092017-00204