

引用格式:林海宇,熊健,刘向君.川南龙马溪组页岩甲烷等温解吸特征研究[J].油气藏评价与开发,2021,11(1):56-61.

Lin Haiyu, Xiong Jian, Liu Xiangjun. Study on isothermal desorption characteristics of methane in shale from Longmaxi Formation in South Sichuan Basin[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2021, 11(1): 56-61.

DOI:10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2021.01.008

## 川南龙马溪组页岩甲烷等温解吸特征研究

林海宇,熊健,刘向君

(西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室,四川成都610500)

**摘要:**目前,我国页岩气逐渐开始由勘探突破向开发建产转变,页岩气产量递减的快慢主要依赖于页岩中吸附气的解吸作用。因此,研究页岩中甲烷的解吸规律对于页岩气的开发有重要意义。为研究川南龙马溪组页岩甲烷等温解吸特征,以川南龙马溪组页岩为研究对象,进行了高压甲烷等温吸附/解吸实验。在此基础上,优选了适用于川南龙马溪组页岩的甲烷解吸模型,计算了页岩中甲烷解吸效率曲线,分析了目标区页岩气解吸规律。研究结果表明:当实验条件为低压( $< 12$  MPa)时,5个模型拟合效果差别不大;当实验条件为高压时,Weibull模型和D-A模型相较于其他几个模型,能够更好地描述甲烷解吸过程。基于实验测试结果,模型拟合效果为:Weibull模型>D-A模型>解吸式模型>Langmuir模型>Freundlich模型。随着压力的降低,拟合精度最好的Weibull模型得到的页岩甲烷解吸效率先缓慢增大后快速增大。根据特征压力点,将甲烷解吸过程划分为4个阶段,其中快速解吸阶段的甲烷解吸量占全部解吸量的40%,对页岩气产能贡献最大。

**关键词:**页岩气;解吸模型;解吸规律;模型优选;解吸效率

中图分类号:TE377

文献标识码:A

### Study on isothermal desorption characteristics of methane in shale from Longmaxi Formation in South Sichuan Basin

Lin Haiyu, Xiong Jian, Liu Xiangjun

(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China)

**Abstract:** At present, China's shale gas is gradually began to change from exploration breakthrough to development and production. The rate of decline of shale gas production mainly depends on the desorption of the adsorbed gas in shale. Therefore, it is of great significance to study the rule of methane desorption in shale for the development of shale gas. In order to study the isothermal desorption characteristics of methane in shale from Longmaxi Formation in South Sichuan Basin, the high-pressure isothermal adsorption and desorption experiments have been carried out with the shale of this formation as the research object. On this basis, the optimized model of methane desorption and the calculated desorption efficiency curve of methane in shale has been used to analyze the desorption characteristics of shale from Longmaxi Formation. The results show that the fitting effects of five models have little difference with low experimental pressure (less than 12 MPa). While under high pressure, Weibull model and D-A model can describe the methane desorption process better than other models. Based on the experimental test results, the model fitting effect is as follows: Weibull model>D-A model>Desorption model>Langmuir model>Freundlich model. With the decrease of pressure, the shale methane desorption efficiency obtained by Weibull model with the best fitting accuracy tends to increase slowly at first and then rapidly. According to the characteristic pressure points, the methane desorption process is divided into four stages. The methane desorption amount in the rapid desorption stage accounted for 40% of the total desorption amount, which contributes the most to shale gas production capacity.

**Key words:** shale gas, desorption model, desorption rule, model optimization, desorption efficiency

收稿日期:2020-04-23。

**第一作者简介:**林海宇(1997—),男,在读硕士研究生,主要从事岩石物理方面的研究。地址:四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学国家重点实验室A109,邮政编码:610500。E-mail:949757171@qq.com

**通讯作者简介:**熊健(1986—),男,博士,副教授,主要从事非常规页岩气吸附性能、岩石物理等方面的研究。地址:四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学国家重点实验室A107,邮政编码:610500。E-mail:361184163@qq.com

**基金项目:**国家自然科学基金“页岩纳米级孔隙中甲烷解吸的微观机理研究”(41602155)。

2018年,随着我国油气消费快速增长,天然气对外依存度快速攀升,高达45.3%<sup>[1]</sup>,且环保因素也推动我国天然气需求量进一步增加,这将不利于我国能源安全保障体系的构建。2015年,美国能源信息署(EIA)发布了包含美国在内的46个国家的页岩气资源评价成果报告<sup>[2]</sup>,报告指出全球页岩气的技术可采资源量达 $214.49 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ,其中,我国页岩气的技术可采资源量为 $31.57 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ,说明我国的页岩气开发潜力巨大。

页岩气赋存形式以吸附态和游离态为主,少量为溶解态,且在原始状态下,页岩中的气体处于吸附态和游离态的动平衡状态<sup>[3]</sup>。现有的页岩气藏开采经验表明页岩气井开采初期的产量主要依赖于页岩中游离气,而后期气井产量主要依赖于页岩中的吸附气,产量递减快慢主要依靠页岩中吸附气的解吸作用<sup>[4]</sup>。因此,页岩气的解吸模型及其解吸规律研究对于页岩气的开发具有重要的意义。

目前,国内外大部分研究学者主要关注页岩气的吸附问题,从页岩本身的物理、化学性质(包括有机质、矿物组分、孔隙结构等因素)和外因(包括温度、压力等因素)等方面研究页岩吸附性能的影响因素和描述页岩吸附规律的模型<sup>[5-9]</sup>,但对页岩气解吸方面关注得较少。现有研究成果表明,页岩气的吸附与解吸是不可逆的过程<sup>[10-14]</sup>,直接把吸附模型应用于页岩气的解吸过程存在一定的局限性。针对甲烷解吸规律的研究,大多数学者采用室内等温吸附解吸实验,并取得了一些认识。马东民等<sup>[15-16]</sup>以煤样为研究对象,分别基于Weibull模型和Langmuir方程,提出了用于描述煤样甲烷解吸过程的改进模型。蔡进等<sup>[17]</sup>对比分析了Langmuir方程、Freundlich方程和Weibull方程对煤体甲烷解吸数据的拟合效果,得出Weibull方程有较高的拟合精度。此外,郭为等<sup>[10]</sup>研究了页岩的等温解吸模型,认为解吸式模型能更好地模拟解吸过程,但是,针对川南地区龙马溪组页岩甲烷解吸过程规律及解吸模型的研究却相对不足。

因此,以川南地区龙马溪组页岩样品为研究对象,进行甲烷气体高压等温吸附/解吸测试,分析页岩中甲烷吸附解吸规律,讨论Langmuir、Freundlich、解吸式、Weibull以及D-A模型等对页岩解吸过程的适应性。并基于Weibull模型计算解吸效率,研究其解吸规律。

## 1 等温吸附实验

研究对象为四川盆地长宁地区下志留系龙马溪

组页岩。采集岩样后,经破碎,样品粒度约为 $180 \sim 450 \mu\text{m}$ ,在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下烘干24 h,进行高压等温吸附/解吸实验。通过对岩样矿物成分的分析得到1号和2号页岩岩样矿物组分含量(表1)。

表1 岩样矿物组成及TOC含量  
Table 1 Mineral composition and TOC content of rock samples

岩样 编号	矿物组成						总有机 碳/%
	石英	黄铁矿	斜长石	方解石	白云岩	黏土	
1	50.09	1.83	5.42	19.18	8.02	15.47	3.55
2	57.20	1.30	3.88	19.74	6.78	11.10	4.45

采用德国Rubotherm公司生产的ISOSORP-HP型磁悬浮天平重量法高压等温吸附仪,该仪器最大测试温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,最大测试压力为 $70 \text{ MPa}$ ,符合实验条件需求。测量方法是:将一定粒度的页岩样品放置于密封且充满纯度为99.99%的甲烷气体分子的腔室中,吸附过程中缓慢增加实验压力到设计压力点(解吸过程时缓慢减小实验压力到设计压力点)。待甲烷气体分子与样品之间达到吸附平衡后,利用磁悬浮天平记录样品质量的变化来获取甲烷气体的吸附量,整个实验过程中温度为恒定值<sup>[8-9]</sup>。按照能源行业标准NB/T 10117—2018《页岩甲烷等温吸附测定重量法》的流程,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 实验温度条件下,对1号和2号岩样进行吸附/解吸实验。

页岩甲烷等温吸附/解吸测试结果如图1所示。从1号和2号岩样等温吸附/解吸曲线(图1a)可看出:等温吸附特征曲线属于I-B型曲线,页岩孔隙属于纳米级孔隙,与岩样颗粒外表面积比孔隙表面积小很多有关;页岩甲烷吸附等温线与解吸等温线的形状相似,但曲线并不重合;解吸曲线和吸附曲线之间存在较为明显的滞后环,即相同温度、相同压力条件下,解吸过程的甲烷解吸量小于吸附过程的吸附量,该现象与郭为、马东民、关富佳等<sup>[10-12]</sup>的研究结论一致(图1b)。由于龙马溪组页岩岩样复杂的孔隙结

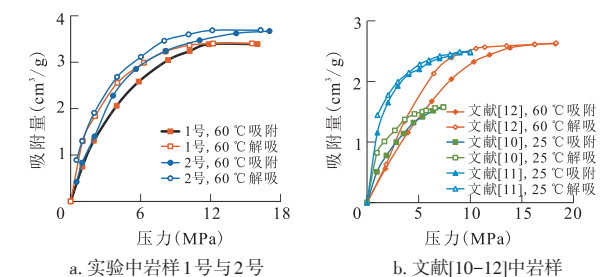


图1 龙马溪组页岩岩样等温吸附解吸曲线

Fig. 1 Isothermal adsorption/desorption curves of shale samples in Longmaxi Formation

构、矿物成分以及纳米级孔隙,在相同压力下,甲烷解吸过程中存在残余吸附气,因此,甲烷的解吸过程滞后于吸附过程,解吸曲线与吸附曲线呈现出一定的差异性<sup>[14,18]</sup>。对比发现,5种岩样的等温吸附/解吸曲线特征整体上具有相似性,但同样也有一定的差异性,这与页岩样品不同的矿物组成、孔隙结构特征以及不同的实验条件有关。

## 2 解吸模型

### 2.1 Langmuir模型

Langmuir方程是美国物理化学家Langmuir在1918年提出的基于动力学理论推导的单分子层吸附方程<sup>[19]</sup>。该方程假设吸附剂表面均匀单一,气体分子在吸附剂表面单层吸附,且气体分子间无相互作用力,当系统处于平衡状态时,吸附分子数等于解吸分子数。该方程如式(1):

$$V_{ab} = \frac{V_L p}{p_L + p} \quad (1)$$

式中: $V_{ab}$ 为甲烷在压力为 $p$ 时的绝对吸附量, $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $V_L$ 为等温吸附过程的极限吸附量, $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $p_L$ 是Langmuir压力, $\text{MPa}^{-1}$ 。

### 2.2 Freundlich方程

Freundlich方程是由德国化学家Freundlich在1906年基于实验数据提出的一种半经验等温吸附方程,是在Henry方程(线性)基础上的一种扩展,可以用来描述气体在不均匀的固体表面发生多层吸附的过程<sup>[20]</sup>,如式(2):

$$V_{ab} = K p^x \quad (2)$$

式中: $K$ 为Freundlich系数,与吸附质、吸附剂的性质和吸附温度有关; $x$ 为Freundlich指数, $< 1$ ,与吸附作用强度有关。

### 2.3 解吸式方程

马东民<sup>[16]</sup>在对比分析煤样的等温吸附与解吸曲线后发现,两者之间存在匮乏压力下的残余解吸量,基于Langmuir吸附模型,提出了解吸式模型描述煤层气的解吸过程,是Langmuir方程的一种变式,如式(3):

$$V_{ab} = \frac{V_L p}{p_L + p} + C \quad (3)$$

式中: $C$ 为匮乏压力下的残余解吸量, $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

### 2.4 Weibull方程

马东民<sup>[15]</sup>在研究煤层气吸附解吸机理的过程中,

分析了Lenard-Jones介质表面势函数分布,引入了覆盖度函数,使用非对称的Weibull函数表示煤样孔径的变化情况,推导出了适合于煤层气等温解吸过程的方程,如式(4):

$$V_{ab} = V_L [1 - \exp(-bp^q)] \quad (4)$$

式中: $b$ 为与吸附焓变有关的常数; $q$ 为解吸常数。

### 2.5 Dubinin-Astakhov方程

1971年Dubinin和Astakhov基于吸附势理论,推导出的D-A方程<sup>[21]</sup>在固-气物理吸附方面有着广泛的应用,该方程不仅适用于亚临界吸附还适用于超临界吸附的研究,如式(5):

$$V_{ab} = V_0 \exp[-D \ln^m(p^0/p)] \quad (5)$$

式中: $V_0$ 为吸附剂微孔体积, $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $D$ 为与净吸附热有关的常数; $m$ 为与吸附剂非均质性相关的参数, $m$ 越小,吸附剂表面越不均匀; $p^0$ 为虚拟饱和蒸气压, $\text{MPa}$ 。

由于实验条件下的温度远高于甲烷的临界温度值,此时甲烷在页岩表面的吸附为超临界吸附,饱和蒸气压 $p^0$ 无实际物理意义,所以采用Amankwah等<sup>[22]</sup>提出的改进Dubinin公式计算出虚拟饱和蒸气压,如式(6):

$$p^0 = p_c (T/T_c)^k \quad (6)$$

式中: $p_c$ 为甲烷临界压力,取4.62 MPa;  $T$ 为温度,K;  $T_c$ 为临界温度,取190.56 K;  $k$ 为与吸附体系有关的系数。

## 3 模型优选与应用

利用Langmuir方程、Freundlich方程、解吸式方程、Weibull方程和D-A方程分别对1号、2号岩样与郭为、马东民、关富佳等<sup>[10-12]</sup>的甲烷等温解吸实验的绝对吸附数据(图1)进行拟合。拟合模型中的参数见表2,拟合出最佳等温解吸曲线见图2。

根据表2解吸模型拟合参数,对页岩岩样的甲烷等温解吸数据进行计算,得到甲烷分别在1号和2号页岩岩样表面的等温解吸数据,使用平均相对误差指标来评价模型,计算甲烷吸附量与实测吸附量之间的差异,计算方法如式(7):

$$E = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|V_{\text{exp},i} - V_{\text{cap},i}|}{V_{\text{exp},i}} \times 100\% \quad (7)$$

式中: $E$ 为平均相对误差; $N$ 为实验中平衡压力点数; $V_{\text{exp},i}$ 为实验中第 $i$ 个平衡压力下的吸附量, $\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $V_{\text{cap},i}$ 为模型计算出第 $i$ 个平衡压力下的吸附量, $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

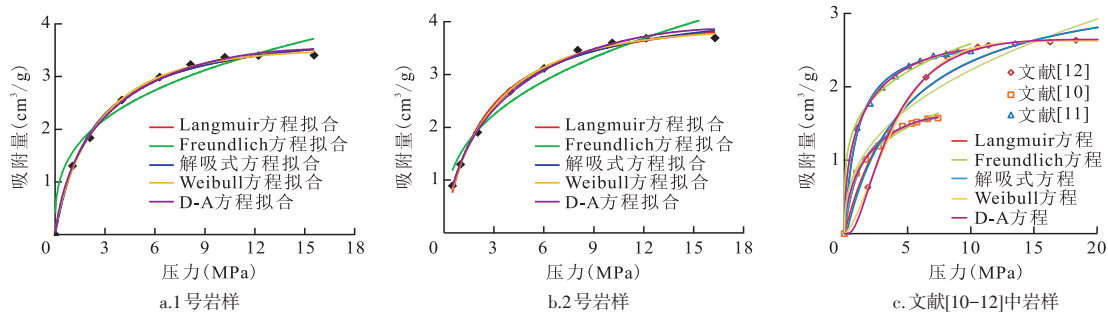


图2 龙马溪组页岩岩样等温解吸曲线模型拟合

Fig. 2 Isothermal desorption curve model fitting of shale samples in Longmaxi Formation

利用式(7)计算出各模型的平均相对误差,平均相对误差越小则模型效果越好,反之,则越差。评价各模型页岩的甲烷等温解吸效果,相关系数( $R^2$ )和平均相对误差见表3,模型在每个压力点下的平均相对误差见图3。

从图2、图3和表3可看出,5个模型都对页岩中甲烷解吸数据有着一定的适应性,且每个解吸模型的计算效果也存在一定差异。岩样的研究表明:Weibull模型的相关系数最高,平均相关系数为0.998 74,且平均相对误差最低,为1.11%;D-A模型拟合的平均相关系数为0.998 15,平均相对误差为1.32%,由于Weibull模型和D-A模型都认为岩石孔径分布符合Weibull分布规律,因而拟合效果相近,D-A模型仅次于Weibull模型;解吸式模型平均相关系数为0.991 1,平均相对误差为3.15%,在较低压力点和较高压力点时,计算结果的平均相对误差较大;Freundlich模型平均相关系数为0.964 8,平均相

对误差为6.73%;Langmuir模型平均相关系数为0.990 43,平均相对误差为3.30%,较解吸式模型拟合效果差,且在低压力点的平均相对误差较大。总体上,Langmuir模型和解吸式模型拟合效果比Weibull模型和D-A模型差,这是因为Langmuir模型的假设条件是气体均匀地分布在吸附剂表面,解吸式模型是Langmuir模型的变式,而Weibull模型和

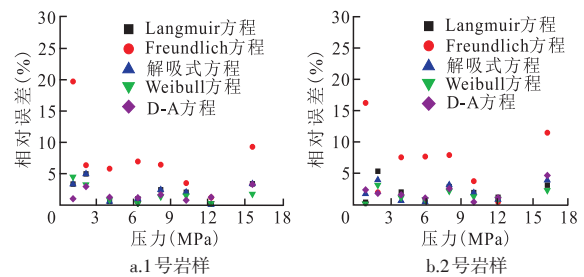


图3 页岩岩样解吸计算值与实测值相对误差

Fig. 3 Relative error between calculated and measured of isothermal desorption in shale samples

表2 模型拟合参数

Table 2 Model fitting parameters

页岩样品	Langmuir		Freundlich		解吸式			Weibull			D-A方程			
	$V_L$	$p_L$	$K$	$x$	$V_L$	$p_L$	$C$	$V_L$	$b$	$q$	$V_0$	$D$	$m$	$k$
1号	4.040	2.299	1.539	0.322	4.040	2.299	0.001	3.531	0.420	0.816	3.517	0.204	1.599	2.175
2号	4.354	2.363	1.509	0.359	4.250	2.832	0.211	3.877	0.408	0.780	3.859	0.227	1.509	2.258
文献[10]中岩样	1.875	1.367	0.872	0.316	1.870	1.380	0.007	1.791	0.609	0.645	1.584	0.256	1.364	0.846
文献[11]中岩样	2.741	1.016	1.526	0.229	2.732	1.024	0.011	2.741	0.733	0.535	2.503	0.171	1.422	1.384
文献[12]中岩样	3.517	5.039	0.905	0.391	3.598	4.614	0.118	2.627	0.111	1.454	2.645	0.149	2.637	2.664

表3 各模型拟合效果

Table 3 Fitting effect of each model

页岩样品	Langmuir方程		Freundlich方程		解吸式方程		Weibull方程		D-A方程	
	$R^2$	$E$	$R^2$	$E$	$R^2$	$E$	$R^2$	$E$	$R^2$	$E$
1号	0.996 85	2.22	0.973 08	7.41	0.996 85	2.22	0.998 66	1.69	0.997 95	1.66
2号	0.993 75	2.11	0.947 31	7.08	0.995 18	2.00	0.997 39	1.42	0.995 38	1.89
文献[10]中岩样	0.997 06	1.35	0.993 92	2.12	0.997 09	1.35	0.998 41	1.25	0.998 90	0.99
文献[11]中岩样	0.997 10	1.50	0.994 58	2.09	0.997 12	1.49	0.999 40	0.70	0.999 70	0.49
文献[12]中岩样	0.967 40	9.31	0.915 25	14.95	0.969 27	8.69	0.999 84	0.48	0.998 82	1.59

D-A模型考虑了孔径分布等非均质性对吸附的影响,所以,其拟合效果比Langmuir模型和解吸式模型好。Freundlich模型相较于其他模型拟合效果最差,这与Freundlich模型是半经验公式的等温吸附模型有关,且其不适用于描述高压条件下的吸附情况。

由表3中文献[10-11]的实验数据评价参数可看出:在实验条件为低压时(<12 MPa),Langmuir模型、Freundlich模型以及解吸式模型的拟合效果较好且与Weibull模型和D-A模型效果差别不大。而对比表3中文献[12]的实验数据评价参数可看出,在实验条件为高压时(>12 MPa),Weibull模型和D-A模型拟合效果明显比其他模型好。所以,Weibull模型和D-A模型在描述龙马溪组页岩甲烷高压条件下解吸特性更具有优势。根据相关系数 $R^2$ 和平均相对误差 $E$ 评价原则,结合表3和图3可知:各种解吸模型计算效果由好到差的顺序依次为:Weibull模型、D-A模型、解吸式模型、Langmuir模型和Freundlich模型。因此,选用具有较高准确度的Weibull模型来描述页岩中甲烷的解吸过程。

为了进一步研究页岩中甲烷随着压力变化时的解吸规律,为页岩中甲烷解吸量对产能的影响提供参考,因此,引入解吸效率(单位质量页岩在单位压力下甲烷的解吸量)。基于优选出的Weibull模型(式4),解吸效率 $\eta$ 的计算方法如式(8):

$$\eta = \frac{dV_{ab}}{dp} = V_L b q \exp(-bp^q) p^{q-1} \quad (8)$$

式中: $\eta$ 为解吸效率, $\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{MPa})$ 。

以1号岩样的甲烷解吸效率曲线(图4)为例,可以看出:随着压力的降低,页岩中甲烷的解吸效率呈现先缓慢增大而后快速增大的特点,且甲烷解吸曲线具有较为明显的分段性。根据文献<sup>[23-25]</sup>的解吸阶段划分方法,可以得到3个特征压力点,分别是过

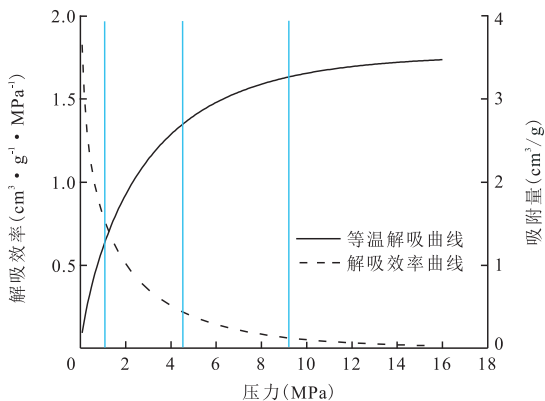


图4 页岩样品甲烷解吸效率曲线

Fig. 4 Desorption efficiency curve of methane in shale samples

渡压力9.26 MPa、转折压力4.51 MPa和敏感压力1.06 MPa。随着压力下降,根据特征压力点,可以将页岩中甲烷解吸曲线划分为4段,其中,压力大于9.26 MPa时为低效解吸阶段,这个阶段页岩中甲烷解吸效率低,即压力对甲烷解吸量影响较小,页岩中甲烷的总解吸量少;当压力为4.51~9.26 MPa时为缓慢解吸阶段,该阶段的特点是随着压力下降,页岩中甲烷解吸效率缓慢增加,且页岩中甲烷解吸量也在缓慢增大;当压力为1.06~4.51 MPa时为快速解吸阶段,这个阶段的特点是随着压力下降,页岩中甲烷解吸效率快速增加,且页岩中甲烷解吸量也在迅速增大,该阶段甲烷解吸量占全部解吸量的比重达到40%,对页岩气产能贡献较大;当压力小于1.06 MPa时,为敏感解吸阶段,这个阶段页岩中甲烷解吸效率高,此时解吸效率对于压力的变化有较高的敏感性,该阶段的甲烷解吸量仅次于快速解吸阶段。

## 4 结论

对川南龙马溪组页岩样品在60℃的条件下进行了高压等温吸附/解吸实验,重点研究了Langmuir、Freundlich、解吸式、Weibull以及D-A模型对龙马溪组页岩解吸过程的适应性。基于优选出的Weibull模型,求得解吸效率曲线,进而分析了川南龙马溪组页岩甲烷的解吸规律,为该区块页岩气的开发提供了一定指导意义。

1) 每个模型都对川南龙马溪组页岩岩样的甲烷解吸数据有着一定的适应性,然而在高压条件下(>12 MPa),Weibull模型和D-A模型相较于其他模型能够更好地描述甲烷解吸过程。拟合效果由好到差顺序依次为:Weibull模型、D-A模型、解吸式模型、Langmuir模型、Freundlich模型。

2) 川南龙马溪组页岩岩样的甲烷解吸效率曲线呈现随压力减小先缓慢增大后快速增大的特点。根据特征压力点,将页岩甲烷解吸过程划分为4个阶段,其中快速解吸阶段甲烷解吸量在全部解吸量占比达到40%,对页岩气产能贡献最大。

### 参考文献

- [1] 刘朝全,姜学峰.2018年国内外油气行业发展报告[M].北京:石油工业出版社,2019.  
Liu Chaoquan, Jiang Xuefeng. Development report of domestic and foreign oil and gas industry in 2018[M]. Beijing: CNPC Economics & Technology Research Institute, 2019.
- [2] Energy Information Administration. Technically recoverable shale gas and shale oil resources: China[R]. Washington: EIA, 2015.

- [3] 张金川, 聂海宽, 徐波, 等. 四川盆地页岩气成藏地质条件[J]. 天然气工业, 2008, 28(2): 151-156.  
Zhang Jinchuan, Nie Haikuan, Xu Bo, et al. Geological condition of shale gas accumulation in Sichuan basin[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(2): 151-156.
- [4] 高和群, 曹海虹, 曾隽. 页岩气解吸规律新认识[J]. 油气地质与采收率, 2019, 26(2): 81-86.  
Gao Hequn, Cao Haihong, Zeng Jun. New understanding of shale gas desorption law[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(2): 81-86.
- [5] Heller R, Zoback M. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples[J]. Journal of Unconventional Oil and Gas Resources, 2014, 8: 14-24.
- [6] Zou Jie, Reza Rezaee, Quan Xie, 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.
- [7] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 页岩中超临界甲烷等温吸附模型研究[J]. 石油钻探技术, 2015, 43(3): 96-102.  
Xiong Jian, Liu Xiangjun, Liang Lixi. Isothermal adsorption model of supercritical methane in shale[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015, 43(3): 96-102.
- [8] 高永利, 李腾, 关新, 等. 基于重量法的页岩气高压等温吸附研究[J]. 石油实验地质, 2018, 40(4): 566-572.  
Gao Yongli, Li Teng, Guan Xin, et al. Mass method adsorption characteristics of shale gas under high pressure[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40(4): 566-572.
- [9] 王曦蒙, 刘洛夫, 汪洋, 等. 川南地区龙马溪组页岩高压甲烷等温吸附特征[J]. 天然气工业, 2019, 39(12): 32-39.  
Wang Ximeng, Liu Lofu, Wang Yang, et al. High-pressure isothermal methane adsorption characteristic of Longmaxi Formation shale in the southern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(12): 32-39.
- [10] 郭为, 熊伟, 高树生, 等. 页岩气等温吸附/解吸特征[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(7): 2836-2840.  
Guo Wei, Xiong Wei, Gao Shusheng, et al. Isothermal adsorption/desorption characteristics of shale gas[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(7): 2836-2840.
- [11] 马东民, 曹石榴, 李萍, 等. 页岩气与煤层气吸附/解吸热力学特征对比[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(2): 64-67.  
Ma Dongmin, Cao Shiliu, Li Ping, et al. Comparison on adsorption and desorption thermodynamics features between shale gas and coalbed methane[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(2): 64-67.
- [12] 关富佳, 张杰, 王海涛, 等. 川东龙马溪组页岩解吸滞后现象实验研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2017, 32(1): 71-74.  
Guan Fujia, Zhang Jie, Wang Haitao, et al. Experimental study on desorption hysteresis of Longmaxi Formation Shale in Eastern Sichuan[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science), 2017, 32(1): 71-74.
- [13] Kong Shaoqi, Huang Xing, Li Kunjie, et al. Adsorption/desorption isotherms of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> on typical shale samples[J]. Fuel, 2019, 255.
- [14] Liu Yueliang, Huazhou Andy Li, Tian Yuanyuan, et al. Determination of the absolute adsorption/desorption isotherms of CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> on shale from a nano-scale perspective[J]. Fuel, 2018(218): 67-77.
- [15] 马东民, 韦波, 蔡忠勇. 煤层气解吸特征的实验研究[J]. 地质学报, 2008, 82(10): 1432-1436.  
Ma Dongmin, Wei Bo, Cai Zhongyong. Experimental study of coalbed methane desorption[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(10): 1432-1436.
- [16] 马东民, 张遂安, 蔺亚兵. 煤的等温吸附-解吸实验及其精确拟合[J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 477-480.  
Ma Dongmin, Zhang Sui'an, Lin Yabin. Isothermal adsorption and desorption experiment of coal and experimental results accuracy fitting[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(3): 477-480.
- [17] 蔡进, 马中飞, 李立夫. 煤体瓦斯解吸模型验证分析[J]. 煤矿安全, 2016, 47(9): 176-179.  
Cai Jin, Ma Zhongfei, Li Lifu. Check analysis for coal gas desorption model[J]. Safety in Coal Mines, 2016, 47(9): 176-179.
- [18] 吴靖, 胡宗全, 谢俊, 等. 四川盆地及周缘五峰组—龙马溪组页岩有机质宏微观赋存机制[J]. 天然气工业, 2018, 38(8): 23-32.  
Wu Jing, Hu Zongquan, Xie Jun, et al. Macro-micro occurrence mechanism of organic matters in Wufeng-Longmaxi shale in the Sichuan Basin and its peripheral areas[J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(8): 23-32.
- [19] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [20] 杨峰, 宁正福, 孔德涛, 等. 页岩甲烷吸附等温线拟合模型对比分析[J]. 煤炭科学技术, 2013, 41(11): 86-89.  
Yang Feng, Ning Zhengfu, Kong Detao, et al. Comparison analysis on model of methane adsorption isotherms in shales[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(11): 86-89.
- [21] Dubinin M M, Astakhov V A. Development of concepts of the volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR (Division of Chemical Science), 1971, 20(1): 3-7.
- [22] Amankwah K A G, Schwarz J A. A modified approach for estimating pseudo-vapor pressures in the application of the Dubinin-Astakhov equation[J]. Carbon, 1995, 33(9): 1313-1319.
- [23] 蒋必辞, 汪凯斌, 陈刚, 等. 基于Weibull方程的煤层气动态解吸过程划分[J]. 煤矿安全, 2018, 49(1): 44-48.  
Jiang Bici, Wang Kaibin, Chen Gang, et al. Division of coalbed methane dynamic desorption process based on Weibull equation[J]. Safety in Coal Mines, 2018, 49(1): 44-48.
- [24] 孟艳军, 汤达祯, 许浩, 等. 煤层气解吸阶段划分方法及其意义[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(5): 612-617.  
Meng Yanjun, Tang Dazhen, Xu Hao, et al. Division of coalbed methane desorption stages and its significance[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(5): 612-617.
- [25] 岳长涛, 李术元, 李林玥, 等. 页岩气等温解吸特性研究[J]. 现代地质, 2017, 31(1): 150-157.  
Yue Changtao, Li Shuyuan, Li Linyue, et al. Study on desorption properties of shale gas[J]. Geoscience, 2017, 31(1): 150-157.

(编辑 余聪)