

页岩气储层吸附渗流研究现状及发展趋势

张益^{1,2}, 张斌^{1,2}, 刘帮华³, 柳洁⁴, 魏千盛⁴, 张岐⁵, 陆红军⁶, 朱鹏宇^{1,2}, 王瑞^{1,2,7}

[1. 陕西省油气井及储层渗流与岩石力学重点实验室, 陕西 西安 710065; 2. 西安石油大学, 陕西 西安 710065; 3. 中国石油天然气集团公司生产经营管理部, 北京 100083; 4. 中国石油长庆油田分公司第三采气厂, 内蒙古 鄂尔多斯 017300; 5. 中国石油长庆油田分公司气田开发事业部, 陕西 西安 710018; 6. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; 7. 油气藏地质及开发工程全国重点实验室(西南石油大学), 四川 成都 610500]

摘要:针对页岩气藏有机微纳米级孔隙中吸附气大量赋存以及有机质以“镶嵌”形式赋存于无机质中的特点, 分析了目前页岩气吸附渗流的表征方法, 并对影响吸附渗流的重要因素如气体吸附层厚度变化、无机孔水膜厚度变化和气体解吸导致孔隙变化的数学表达式进行了归纳, 接着指出了目前表观渗透率计算模型中存在的主要问题: ①储层孔隙结构表征不够准确; ②固溶态气体分子解吸对吸附渗流流量的影响尚无表征方法; ③对页岩气储层有机质的离散分布刻画不完善; ④直接应用室内等温吸附实验参数不合理, 忽视了吸附态和固溶态页岩气的吸附-解吸差异性。然后分析了利用分子模拟技术研究页岩气的吸附渗流相较于物理实验的优点, 总结了应用该技术对页岩气吸附渗流进行建模和模拟的方法及模拟结果, 并就页岩气吸附渗流的分子模拟技术未来发展提出了建议: ①基于常规无机孔和有机孔分子模型, 继续改进多介质、多尺度建模方法, 以符合页岩气储层实际情况; ②开发更符合实际页岩气吸附渗流过程的页岩气吸附渗流模拟方法。

关键词: 吸附-解吸; 传输机理; 表观渗透率; 分子模拟; 储层吸附渗流; 页岩气

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

Status quo and development trends of research on shale gas adsorption and seepage in shale gas reservoirs

ZHANG Yi^{1,2}, ZHANG Bin^{1,2}, LIU Banghua³, LIU Jie⁴, WEI Qiansheng⁴, ZHANG Qi⁵, LU Hongjun⁶, ZHU Pengyu^{1,2}, WANG Rui^{1,2,7}

[1. Shaanxi Key Laboratory of Well Stability & Rock Mechanics in Oil and Gas Reservoirs, Xi'an, Shaanxi 710065, China; 2. School of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China; 3. Production & Operation Management Department, CNPC, Beijing 100083, China; 4. No. 3 Gas Production Plant, Changqing Oilfield Company, PetroChina, Ordos, Inner Mongolia 017300, China; 5. Gas Field Development Division, Changqing Oilfield Branch, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710018, China; 6. Oil and Gas Technology Research Institute, Changqing Oilfield Branch, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710018, China; 7. National Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China]

Abstract: Shale gas reservoirs are characterized by large amounts of adsorbed gas within nano- to micron-scale organic pores and the mosaic form of organic matter in the inorganic matter. To understand these unique features, we initially review current methodologies used to characterize shale gas adsorption and seepage. Afterward, we summarize the mathematical representations of critical factors influencing these processes, including changes in the gas adsorption layer thickness, changes in the thickness of water film in inorganic pores, and changes in gas desorption-induced pores. Subsequently, we point out major problems in the current models of calculating the apparent permeability of shale gas reservoirs: (1) inaccurate characterization of reservoir pore structures; (2) a lack of methods to characterize the effects of the desorption of gas molecules dissolved into the solid organic matter on the adsorption of seepage flux; (3)

收稿日期: 2023-11-10; 修回日期: 2024-01-14。

第一作者简介: 张益(1979—), 男, 教授, 油气藏渗流理论与数值模拟技术、油气田开发理论与方法。E-mail: zhy@xsyu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51404196); 陕西省重点研发计划项目(2023-YBGY-316); 油气藏地质及开发工程全国重点实验室(西南石油大学)开放基金课题(PLN2021-24)。

inadequate characterization of the discrete distribution of organic matter in shale gas reservoirs; and (4) the unreasonability in direct application of parameters obtained from laboratory isothermal adsorption experiments, which neglects the differences between adsorbed shale gas and that dissolved into the solid organic matter in adsorption and desorption. Then, we analyze the advantages of the molecular simulation technique over physical experiments in examining shale gas adsorption and seepage. Accordingly, we summarize molecular simulation technique-based methods for modeling and simulating shale gas adsorption and seepage, as well as the simulation results. Finally, suggestions for further advancement in the molecular simulation of shale gas adsorption and seepage are put forward, including the improvement of multi-medium and multi-scale modeling methods based on conventional molecular models of inorganic and organic pores to be in line with the actual situation of shale gas reservoirs, as well as the necessity to develop methods for shale gas adsorption and seepage simulation that are more suitable for actual conditions.

Key words: adsorption and desorption, transport mechanism, apparent permeability, molecular simulation, reservoir adsorption and seepage, shale gas

引用格式:张益,张斌,刘帮华,等. 页岩气储层吸附渗流研究现状及发展趋势[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(1): 256-280. DOI: 10. 11743/ogg20240118.

ZHANG Yi, ZHANG Bin, LIU Banghua, et al. Status quo and development trends of research on shale gas adsorption and seepage in shale gas reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(1): 256-280. DOI: 10. 11743/ogg20240118.

中国拥有世界上最高的技术可采页岩气资源量^[1],目前页岩气的开发已取得了显著的阶段性成果,出现了数处千亿级页岩气田,然而在实际的生产开发过程中还存在着技术可采储量低、稳产难度大等问题^[2],无法实现页岩气藏的高效开发。其核心问题之一是国内外对页岩气在储层中的渗流理论研究尚不成熟,页岩气开发理论研究还不能满足页岩气藏高效开发的需要^[3]。中国页岩气藏普遍具有地质条件复杂、有机质成熟度地区差异性大的特点^[4-5],采用与国外相同的水平井加压裂的开发方式难以取得同样好的开发效果,因此鉴于中国特殊的页岩气藏开发现状,对页岩气开发过程中的气体解吸附情况进行准确地量化表征,明确页岩气藏吸附渗流能力变化,从而有针对性地选择开发方式是当前需要突破的重点^[6-7]。

相较于常规油气藏,页岩气储层的显著特征为低孔、低渗,纳、微米级孔隙分布广泛,有机质普遍发育,以及非均质性强^[8-10]。页岩气在储层中的主要存在方式为游离、吸附和固溶态^[11],一般认为在纳、微米孔较发育的页岩气藏基质中,吸附态页岩气占主导地位,含量达25%~85%^[12-15],主要吸附在纳、微米孔隙和黏土矿物壁面等介质上^[16]。随着页岩气藏开发的进行,储层压力降低会导致气体解吸而使储层本身产生一系列变化,如有机孔、无机孔和天然裂缝尺寸变化,以及不同介质上的吸附层变化等,对储层的渗流能力产生不可忽视的影响,因此本文提出了“吸附渗流”这一概念,重点强调页岩气藏的气体吸附性对于渗流过程的突出作用。

目前,国内外学者已经通过多种室内实验方法进行页岩气藏渗透率的测试,如脉冲衰减法、振荡压力法和压力下降法等^[17-20]。虽然通过室内实验能够较为准确地得到页岩储层的渗透率,但难以明确地下储层条件下微观尺度页岩气吸附渗流机理,从而限制了页岩气藏开发生产制度的制定,以及提采措施的研究。采取合理的技术方法手段对纳、微米尺度下页岩储层的动态渗流变化规律进行研究,对实现页岩气藏合理有效开发具有重要意义。格子玻尔兹曼方法(Lattice Boltzmann Method, LBM)是能够模拟多孔介质流体流动的有效方法之一^[21],但该方法中的一个关键性因素—边界条件的选取,却仍然存在问题:目前所开发的耦合边界条件只适用于光滑边界,对于自然多孔介质中复杂的弯曲边界,以及孔隙变形情况、气体吸附层变化等本质问题表征则无能为力^[22],因此LBM方法虽然能够在一定程度上模拟页岩气储层介观渗流问题,但对气体纳观吸附渗流机理、模式的不准确认识限制其在页岩气吸附渗流领域继续发展。近年来随着计算机技术的进步,分子模拟技术得到长足发展,其模拟尺度可达纳米级,目前已成为研究页岩气渗流微观机理的重要方法手段。通过该方法能够模拟不同介质纳米级孔隙中的气体渗流问题,一定程度上解决室内渗流实验中的微观机理认识不清,以及LBM方法中的滑移边界条件等难以表征的问题,根本上从分子角度解决页岩气开发过程中纳观吸附渗流的问题,是未来页岩气渗流发展的重要方向。

本文首先介绍了页岩气藏的储层特征和气体赋存

特征;然后从吸附渗流的角度介绍了页岩气藏的渗流模式,对目前表观渗透率计算方法中几个未解决的关键性问题进行了总结,总结了页岩气吸附渗流理论计算所存在的问题;最后介绍了分子模拟技术在吸附渗流中的应用情况,并探讨了采用该方法研究吸附渗流的发展方向,旨在为页岩气藏吸附渗流理论发展提供新思路,为页岩气的开发模式选择提供指导。

1 页岩气储层孔隙结构及气体赋存特征

页岩一般在缺氧还原的稳定环境中形成,具有孔隙结构复杂、矿物成分多样及同层非均质强的特点^[23]。根据沉积环境可分为海相、陆相及海-陆过渡相页岩气藏。中国地质条件多变,其页岩气发育的类型和模式多样^[24],但大部分页岩气资源以海相为主,海陆过渡相次之,陆相的含油气页岩则难以形成大规模的页岩气富集区域^[25]。

1.1 孔隙结构特征

页岩气储层普遍具有低孔、低渗特征,一般孔隙度低于10%,渗透率低于 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,其孔隙结构复杂,类型多样,可将孔隙分为有机孔、无机孔及微裂缝,三者共同构成了天然气的微观渗流通道。有机孔形成于有机质在成熟-高成熟阶段的裂解;无机孔在岩石颗粒压缩和不稳定矿物转化、溶蚀等作用下形成于页岩气藏的沉积埋藏过程中,按成因可分为粒间孔、粒内孔、晶间孔和溶蚀孔;微裂缝形成于页岩气储层岩石在构造运动中的破裂。近年来相关研究还显示由于有机质、黏土和其他无机质的压缩性不同,储层压力变化条件下会生成尺度较小的构造缝和收缩缝^[26]。储层中的孔隙孔径分布范围从纳米级到微米级,国际理论与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)按纳米孔隙尺度,将纳米孔分为微孔(孔径 $<2 \text{ nm}$)、中孔($2 \sim 50 \text{ nm}$)和大孔($>50 \text{ nm}$)^[27]。页岩气储层中的孔隙分布可通过气体吸附结合压汞法测得,如图1所示,不同地区盆地页岩气储层纳微米级孔径^[28-30]普遍表现出孔径跨度大、微观尺度孔隙至介观尺度孔隙连续分布的特点。同时,利用化学试剂NaOCl可以去除有机质从而实现无机孔径分布测试,然后将先前测试得到的整体孔径分布与无机孔径分布进行对比即可得到有机孔的孔径分布^[30],测试结果显示有机孔的尺寸往往小于无机孔。

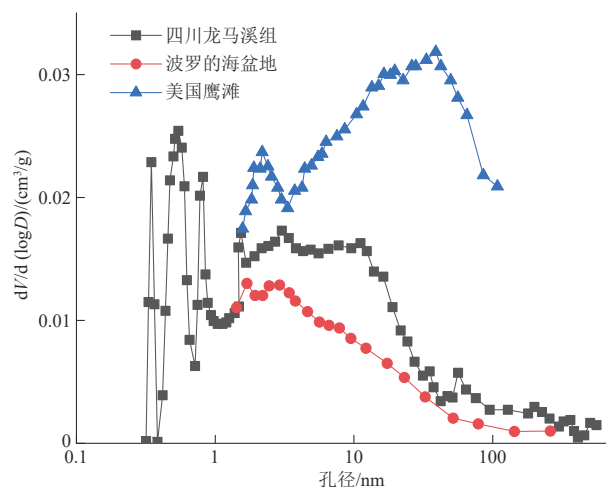


图1 不同地区典型页岩气藏孔径分布^[28-30]

Fig. 1 Pore size distributions of typical shale gas reservoirs in different regions^[28-30]

$dV/d(\log D)$. 孔隙体积对孔径的变化率 (cm^3/g)

长时间埋藏地下的块状有机质裂解形成了页岩气藏有机孔,其尺寸普遍表现为纳米级,虽然页岩气储层中有机质含量较少,但其所提供的比表面积远远大于无机质^[31]。一般认为页岩储层中的水主要分布在亲水的无机孔内,有机孔中几乎不含水,因此在孔隙润湿性上表现为有机孔亲油,无机孔亲水^[32]。页岩气藏基质中的有机孔/无机孔孔径分布情况可以采用对数正态分布^[33-37]和分形理论^[38-40]来表征。

1.2 矿物组成特征

页岩气储层的主要矿物组分可以分为黏土矿物(高岭石、绿泥石、伊利石、伊/蒙混层)、脆性矿物(石英、长石、碳酸盐类),以及它矿物(黄铁矿、石膏、重晶石等),它们的含量与占比影响储层的力学性质与物性、含气性特征。脆性矿物含量越高,黏土含量越低,岩石脆性越强,在外力作用下越容易形成裂缝,一般认为脆性矿物含量大于40%是页岩气藏具备商业开发价值的重要评价标准^[41]。相关研究显示泥页岩相较于致密砂岩储层黏土含量较高^[42],在实际的页岩气储层中,有机质会对页岩气产生吸附作用,页岩气也会吸附在蒙脱石、伊利石等黏土矿物上,虽然吸附量不及有机质^[43-44],但同样会对页岩气的渗流产生一定的影响。而黄铁矿、绿泥石等典型的还原矿物在与氧化性液体接触时,具有潜在的损益双重效应,低浓度氧化液对页岩储层具有潜在的堵塞作用,而高浓度氧化液能显著提升页岩渗透率,对此游利军等^[45]提出了油气储层氧敏性概念,以评价“氧化致裂增渗”的效果。

1.3 气体赋存特征

页岩气储层中的气体主要赋存形态有游离态、吸附态和固溶态,另有很少一部分溶解于束缚水中呈溶解态(该部分含量较小,往往忽略不计),吸附态主要表现为吸附于有机和无机孔隙表面,甲烷分子在不同类型孔隙中的吸附能力大小顺序为有机孔>黏土矿物孔>非黏土矿物孔^[46-47],页岩气储层中孔隙发育程度越高,能够提供给页岩气吸附的表面积越大,吸附气含量越高;固溶气主要“溶解”于固体有机质和沥青中;游离气主要分布在孔隙和裂缝中,是页岩气开发过程中气体大范围运移的主要形态。这4种状态的页岩气在一定温、压系统下达到动态平衡,在页岩气藏的持续开发过程中,随着压力的降低,在高压状态下吸附在孔隙壁面上的甲烷气体会逐渐解吸,成为游离态,溶解态气体会从固体有机质和黏土矿物及残余水中分离出来,从而造成页岩储层中页岩气不同赋存状态的相互转换,使得不同孔径下吸附态、溶解态与游离态气体所占比例发生变化,李维等^[48]采用核磁共振方法测定了孔隙中的吸附气和游离气含量,结果表明孔径小于5 nm的油湿孔隙主要储集吸附态天然气;孔径为5~110 nm的有机和无机孔内吸附气和游离气并存;孔径大于110 nm的大孔和微裂缝内主要储集游离气,这与分子模拟技术得到的甲烷气体吸附状态、密度相吻合,呈现出小孔隙吸附态占例大,大孔隙游离态占比大的特点^[46,49-51]。

目前测定页岩气等温吸附情况的方法主要为重量法和容量法^[52-54]。这两种方法所研究的气体吸附本质相同,但由于计量方式不同而体现出精度的差异,一般而言认为重量法的测试误差较小,两种方法得到的过剩吸附量实际上都为孔壁上的吸附态吸附量和固溶态吸附量的总和。从页岩气等温吸附的实质来看,以页岩储层中的有机质为例,假设甲烷气体在页岩表面呈双层吸附,如图2所示,在实验前未注入甲烷气体时,定容真空状态下的箱体中块状致密有机质的体积为 V_i ,自由体积为 V_s ,在充入一定质量的甲烷气体并达到吸附平衡后,块状有机质本身会出现受压形变,且类似于煤体,有机质同样会由于吸附大量气体而产生膨胀^[55],将二者对有机质造成的体积向内收缩量表示为 V_x ,将有机质基质吸附气体质量表示为 M_2 ,此时有机质体积可表示为 $V_f=V_i-V_x$,第一吸附层体积为 V_{a1} ,第二吸附层体积为 V_{a2} ,则可以将注入气体的量表示为 M_1 如公式(1)所示。

$$M_1 = \rho_b(V_s + V_x - V_{a1} - V_{a2}) + \rho_{a1}V_{a1} + \rho_{a2}V_{a2} + M_2 \quad (1)$$

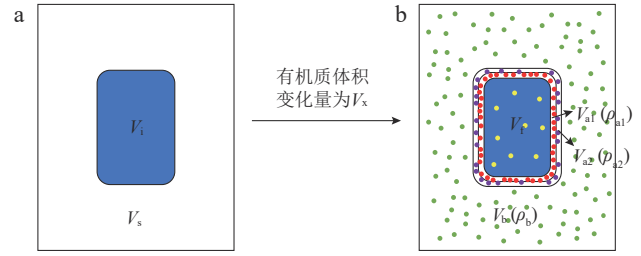


图2 室内等温吸附曲线测试原理

Fig. 2 Schematic diagram showing the principle of laboratory isothermal adsorption experiments

a. 实验前高压腔室内有机质块体; b. 吸附平衡后有机质、甲烷分子分布情况

(蓝色矩形表示有机质块体;黄色圆点表示吸附了有机质的固溶态甲烷分子;红色圆点表示第一吸附层甲烷分子;紫色圆点表示第二吸附层甲烷分子;绿色圆点表示自由气相甲烷分子。符号说明见正文中。)

式中: M_1 为注入的甲烷气体质量,kg; ρ_b 为自由气相气体密度,kg/m³; V_s 为未充入气体时外部封闭空间体积,m³; V_x 为由于有机质受压变形和内部吸附甲烷膨胀而产生的体积变形(以收缩方向为正),m³; V_{a1} 为第一吸附层体积,m³; V_{a2} 为第二吸附层体积,m³; ρ_{a1} 为第一吸附层密度,kg/m³; ρ_{a2} 为第二吸附层密度,kg/m³; M_2 为有机质基质中吸附的甲烷气体质量,kg。

公式(1)中部分参数可以直接通过物理方法测定,包括 M_1 、 ρ_b 、 V_i 及 V_s ;对于随着压力变化而时刻变化的 ρ_{a1} 、 ρ_{a2} 、 V_x 及 M_2 则难以测得,进而参数 V_{a1} 和 V_{a2} 亦难以得出。在以往的研究中,往往采用过剩吸附量的方法对页岩的甲烷吸附能力进行表征。绝对吸附量 M_3 可以表达为公式(2),过剩吸附量 M_4 可以表达为公式(3)。

$$M_3 = \rho_{a1}V_{a1} + \rho_{a2}V_{a2} + M_2 \quad (2)$$

$$M_4 = \underbrace{M_1 - V_s\rho_b}_{\text{物理实验过剩吸附量计算方法}} = \underbrace{\rho_{a1}V_{a1} + \rho_{a2}V_{a2} - \rho_b(V_{a1} + V_{a2}) + M_2 + \rho_bV_s}_{\text{实际意义}} \quad (3)$$

式中: M_3 为甲烷绝对吸附量,kg; M_4 为通过物理实验得到的甲烷过剩吸附量,kg。

无机质与有机质类似,只是在变形程度方面不同于有机质:只存在受压变形,没有因固溶气而导致的膨胀变形。

对比公式(2)与公式(3),不难发现实验室测得的过剩吸附量与真实的绝对吸附量有一定的差距,吸附层气体的密度、基质的变形程度难以准确测定是导致二者差异性的主要原因。近年来也有相关学者采用物理实验或分子模拟方法进行该问题的探究^[56-58],但还存在着以下两点问题:①无法量化厘清物理等温吸附

实验得到的吸附量增量是来自于固溶态还是孔壁上的吸附态;②吸附相密度无法准确表征,取定值显然与分子模拟结果相悖。

分子模拟方法能够对具体问题的某一个点进行抽象处理分析。采用分子模拟方法能够直观观测到页岩气在孔壁上的吸附情况,进而根据其划分页岩孔壁上的过剩吸附量、绝对吸附量与自由气相气体量,并明确其分布情况,如图3a^[59]所示。孔壁上吸附气体的能力随着压力变化而变化,如图3b^[43],可见孔壁上的绝对吸附量随着压力变化而不断变化,因此如何对页岩气藏开发过程中吸附态页岩气的变化进行有效表征仍然是需要探索的重点问题。

2 页岩气吸附渗流表观渗透率模型

表观渗透率的概念首先由 Javadpour 于 2009 年提出^[60],其是将自由相及吸附相流体的质量流量采用达西方程进行等效,从而能够更容易地将表观渗透率带入到数值模拟方法或解析产能公式中使用,各种影响吸附渗流的重要因素也可通过表观渗透率修正的方式进行表达。

页岩气藏中的吸附态气体占总气体量的很大一部分,随着降压开发过程一部分发生表面扩散,一部分逐渐解吸成为游离态^[61],吸附气与游离气共同在压差的驱动下从基质微孔中运移到裂缝中,再运移到井筒中,通过自喷、抽吸等方式运移到地面。页岩气开采前期的高产量主要依赖于孔隙、裂隙中的游离气,而开采后期的长期稳产则依赖于吸附于有机质、黏土孔壁和固溶态的页岩气,所谓固溶态气体,实际上是赋存页岩气的有机质分子之间的距离极小,以至于无法形成页岩气有效的渗流通道。在页岩气储层温压条件下甲烷分子未与有机质分子发生化学反应,形成

化学键,还处于物理吸附范畴^[62],可以将有机质中的固溶态气体视为吸附于有机质分子的不具有显著渗流特征的吸附气。

2.1 页岩气吸附渗流机理

页岩气在储层中的产出是一个多机制互相影响、制约的整体过程,在储层开发的温压条件下,孔隙中的游离气与吸附在孔隙表面的吸附气共同参与吸附渗流,期间在某一温压下存在着吸附气体和游离气体的相互转化,并非吸附态气体分子一直为吸附态、游离态分子一直为游离态^[63],孔壁对于气体的吸附能力大小表现为一种统计趋势。气体的传输机理可以分为自由气相滑脱流动、自由气相努森扩散、吸附气相表面扩散、吸附气相对自由气相的诱导传输,如图4所示^[64],这四种气体传输机制通过根据气体流态或密度差异而确定的系数进行叠加,共同构成页岩气藏单尺寸孔径纳微米级孔隙中的气体流量,然后通过孔隙分布函数、分形理论等可以将单孔径表观渗透率转化为真实储层条件下的表观渗透率。

2.1.1 自由气相滑脱流动

自由气相的传输可以根据努森数划分页岩气自由气体在多孔介质中的自由气体流动状态, K_n 数的计算方法如下:

$$K_n = \frac{\lambda}{H} \quad (4)$$

式中: K_n 为努森数,无量纲; H 为可用孔径长度,m,在狭缝孔隙中表现为缝宽,在圆形孔隙中表现为直径^[61]; λ 为分子平均自由程,m,主流计算方法有两种,一种与 Boltzmann 常数、分子直径及气体的温压状态有关,体现气体的理想状态^[65-66],另一种基于黏度、温压状态及真实气体效应,引入了气体压缩系数因子,体现气体的

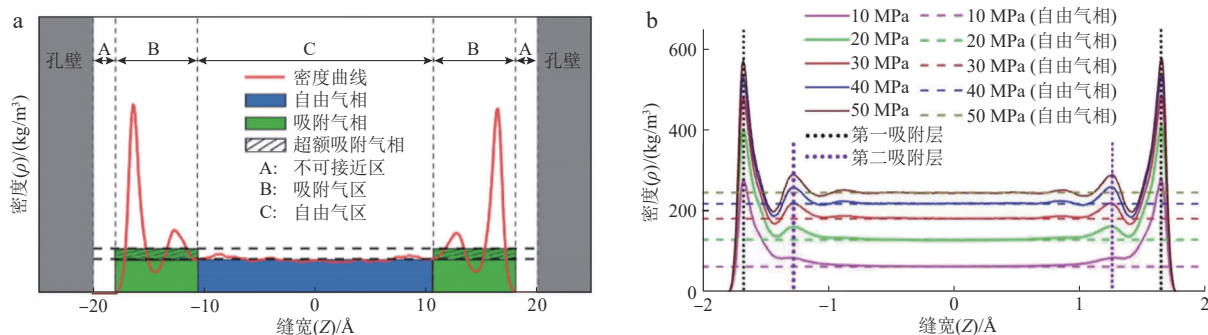


图3 狭缝型孔隙中甲烷气体分布密度示意图^[43,59]

Fig. 3 Schematic diagrams illustrating methane density distribution in slit-shaped pores^[43,59]

a. 气体相态划分; b. 孔隙内气体密度随压力变化情况

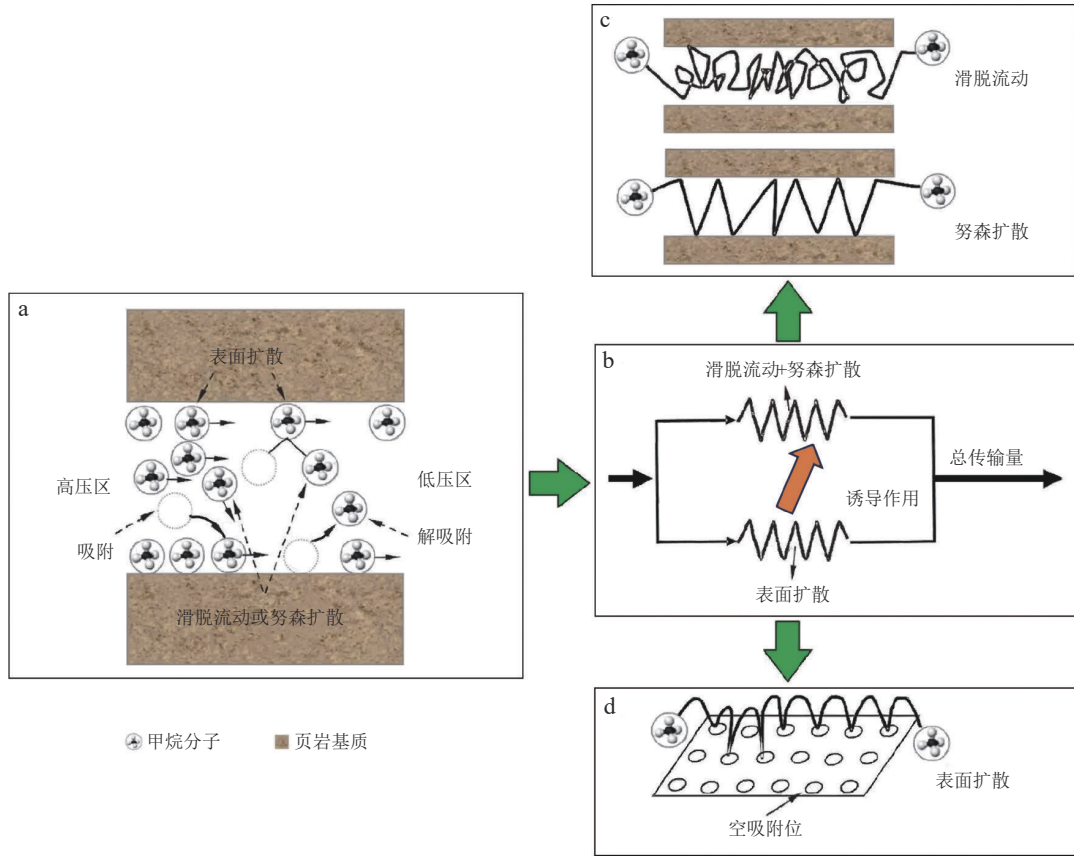


图4 页岩孔隙内气体传输机理(根据文献[64]修改)

Fig. 4 Mechanism of gas transport in shale pores (modified after reference [64])

a. 页岩孔隙内甲烷气体整体传输过程; b. 甲烷气体传输机理简化; c. 甲烷气体滑脱流动+努森扩散; d. 甲烷气体表面扩散

真实状态,为目前常用的计算方法^[61,67]。

依据 K_n 数可以将气体流动划分为连续介质流、滑移流、过渡流及分子自由流,在典型页岩气藏条件下,自由气相甲烷气体的流动状态通常处于过渡流态、滑脱流态及连续介质流态^[68]。由于流体流动类型为非黏性流体,页岩气纳、微尺度自由气相传输被广泛承认,渗流模型包括Klinkenberg气体滑脱模型^[69],B-K模型^[70]及1阶、1.5阶和2阶滑移边界条件修正的纳维斯托克斯(N-S)方程^[71]。

2.1.2 自由气相努森扩散

页岩孔径与孔隙内气体的平均分子自由程相近时,气体分子与孔道壁面的碰撞占据主导地位,引起的气体质量流量变化不可忽略,此时气体的质量流量可用努森扩散表示^[64,72-73]。

2.1.3 自由气相滑脱流动和努森扩散叠加

2013年,Shi等^[74]提出了一种通过权重系数加权自由气相滑脱流和努森扩散的方法,如式(5),权重系数基于数据拟合得到,能够较好地表征页岩储层条件

下的气体流动。

$$(k_g)_T = f \cdot (k_g)_S + (1 - f) \cdot (k_g)_K \quad (5)$$

式中: $(k_g)_T$ 表示自由气相总表观渗透率, μm^2 ; $(k_g)_S$ 表示滑脱流表观渗透率, μm^2 ; $(k_g)_K$ 表示努森扩散提供的表观渗透率, μm^2 ; f 为权重系数,无量纲,取值0~1。

Wu等^[73]基于分子碰撞理论,修正了自由气相滑脱流动和努森扩散叠加的权重系数,分别给出了圆形孔和狭缝形孔的权重系数,如公式(6)和公式(7),该模型考虑了孔隙截面对气体渗流的影响,应用广泛。

$$w_{Sc} = \frac{1}{1 + K_n}, w_{Kc} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_n}} \quad (6)$$

$$w_{Ss} = \frac{1}{K_n \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)}, w_{Ks} = \frac{1}{1 + \frac{2}{K_n \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)}} \quad (7)$$

式中: w_{Sc} 和 w_{Kc} 分别表示圆形孔隙中滑脱流动和努森扩散的权重系数,无量纲; w_{Ss} 和 w_{Ks} 分别表示狭缝形孔隙中滑脱流动和努森扩散的权重系数,无量纲; α 表示狭缝孔隙的纵/横比,无量纲。

2.1.4 吸附气相表面扩散

吸附于孔壁部分的页岩气在浓度差的作用下通常以表面扩散的方式参与页岩气藏的吸附渗流^[75],通常可由下式计算表面扩散所能提供的质量流量^[64,76-77]。

$$J_s = D_s \frac{C_{ad}}{p_p} \left(- \frac{dp_p}{dl} \right) \quad (8)$$

式中: J_s 表示孔壁吸附气部分的质量流量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; D_s 为表面扩散系数, m^2/s ; C_{ad} 为吸附层浓度, kg/m^3 ; p_p 表示孔隙压力,MPa; l 表示气体流动方向的长度,m。

2.1.5 吸附气相对自由气相的诱导传输

胡世旺等^[78]认为页岩微纳米孔道边缘区吸附的气体表面扩散会促进中间自由气相区的气体流动,通过诱导系数表达,具体如公式(9)所示。添加该机理的表观渗透率计算结果与实验结果有着较好地匹配度。

$$\omega = \frac{\rho_a H_l}{\rho_n \lambda_n}, J_{an} = \omega J_s \quad (9)$$

式中: ω 表示诱导系数,无量纲; ρ_a 表示吸附气密度, kg/m^3 ; H_l 为吸附层厚度,nm; ρ_n 表示自由气相气体密度, kg/m^3 ; λ_n 表示自由气相厚度,nm; J_{an} 表示吸附气表面扩散诱导的自由气相流量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

2.2 页岩气吸附渗流影响因素

对于页岩气藏的吸附渗流特点,目前相关研究中有机质和无机质质量流量耦合过程中的一些尚无定论的重要影响因素主要有如下几点。

2.2.1 有机孔及黏土矿物吸附层厚度

在以往的理论表观渗透率计算模型中,吸附层厚

度通常通过 Langmuir 方程进行表征^[37,61,64,79-81],如式(10)所示:

$$R_{eff} = R_h - D_{max} \frac{p_p/p_L}{1 + p_p/p_L} \quad (10)$$

式中: R_{eff} 指考虑吸附层厚度变化的有效半径,nm; R_h 为总孔隙半径,nm; D_{max} 指的是吸附层最大厚度,m,通常取甲烷分子直径 0.38×10^{-9} m; p_L 指物理实验方法获得的 Langmuir 压力,MPa。

虽然该方法应用广泛,但其中基于 Langmuir 吸附模式假设分子为单层吸附,且 Langmuir 压力的获取多来自于只能囊括孔壁上的吸附态和固溶态吸附量总和的物理实验,近年来相关分子模拟结果显示甲烷分子在渗流过程中在孔壁上的吸附为多层吸附^[28,82],如图5所示,在不同驱动压力和不同孔径中的狭缝型孔隙中,气体分子密度呈现多层吸附状态,显然与 Langmuir 单层吸附的假设不符,而 BET 多层吸附模型则由于复杂的表达形式较难与吸附层的密度和厚度计算方法进行匹配。事实上,无论是 Langmuir 模型还是多层吸附模型,它们都简化了吸附层内分子间及吸附层间的相互作用,而在分子模拟及真实吸附中这些作用将影响吸附层^[83],分子模拟能够得到相对真实的吸附层厚度、密度等参数,是研究孔壁上吸附层厚度的重要手段。

Shen 等^[84]依据分子模拟方法设定了甲烷分子吸附层厚度,计算了不同孔径中甲烷气体的流动状态,创新性地划分了不同孔径孔隙中滑脱流动及过渡流态的临界转换压力。王登科等^[85]通过苯蒸气在多孔介质中的吸附层经验公式,给出了甲烷吸附层厚度变化的计算方法,并计算了甲烷分子在纳米孔隙中的扩散系数,胡世旺等^[78]将其应用到了渗透率模型中,但实际上该方法只适用于低压,高压时吸附层厚度会变为负

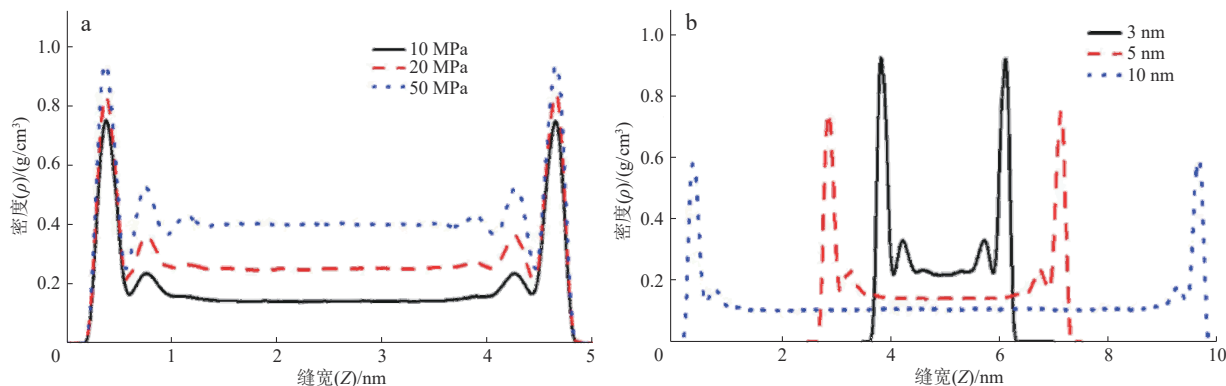


图5 甲烷流动时孔隙中的气体密度分布^[28]

Fig. 5 Gas density distribution in pores during methane flow^[28]

a. 不同驱动压力; b. 不同孔径

值,与实际页岩气藏储层条件并不相符。

2.2.2 无机孔隙水膜

页岩气藏中无机质孔隙表现为亲水性,且考虑到页岩气藏形成的气驱水过程,往往会在无机质孔隙上形成水膜,一定程度上影响储层的渗流,李靖等^[32]创新性地提出了圆形和狭缝形无机孔中的束缚水膜厚度计量模型。该模型综合考虑了水膜与无机孔间的分子间作用力、静电力以及结构力,由于该模型准确的计算结果及较高的应用价值,在页岩气藏的表观渗透率计算中得到了广泛的应用^[35,61,86],如图6所示,利用该模型计算无机孔孔隙水堵塞情况,较准确地表征了页岩气储层开发中束缚水对表观渗透率的真实影响^[87],提高了页岩气藏表观渗透率的计算精度。但该模型对于粗糙无机孔隙及不同类型无机孔上的水膜厚度差异性则难以区分。

2.2.3 气体析出导致有机质形变

Wu等^[88]和汤积仁等^[89]的研究指出煤和页岩骨架吸附气体引发的非均匀膨胀进而导致孔隙裂隙闭合,这是因为吸附于有机质颗粒上的固溶态天然气分子增多,从而引起其体积膨胀增大。一般来说,有机质在有效应力增大的情况下解吸气体,使孔喉半径增大;在有效应力减小的情况下吸附气体,使孔喉半径减小。Chen等^[90]研究了吸附氮和甲烷时页岩的应变行为,结果表明,在10 MPa的压力下,由于甲烷吸附引起的页岩体积膨胀应变约为0.1%。在增压过程中,由于吸附引起的膨胀应变与压力呈类似Langmuir方程的关系,并与甲烷的吸附量成正比。基于Langmuir吸附模

型,可以采用下式进行储层有机质由于基质内部吸附气析出而导致的形变^[40,91-92]:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_L \frac{p_L(p_{in} - p_p)}{(p_p + p_L)(p_{in} + p_L)} \quad (11)$$

式中: ε_m 为气体析出引起的形变,无量纲; ε_L 为Langmuir形变,无量纲,表示页岩有机质的最大收缩能力; p_{in} 为初始孔隙压力,MPa。

此外,李智锋^[66]采用Bangham固体变形理论^[93]计算储层岩体气体解吸变形程度与储层压力的关系,并进一步利用评价煤体变形的Seidle模型^[94]得到基质孔隙度和储层变形的关系,该模型在近年的研究中得到了广泛应用^[56,95-96]。

2.2.4 有效应力导致岩体弹性变形

对于有机质而言,一方面固溶态气体解吸会导致有机质收缩,另一方面有效应力变化会致使孔隙发生弹性形变,二者叠加导致有机质中有机孔的形变。无机孔则不存在固溶态的吸附气体,因此只用考虑有效应力变化时的弹性变形。一般来说,有机质部分的弹性压缩系数相较于无机质部分较大,但目前的室内试验孔隙度变化试验往往都将储层作为一个整体,通过整体的弹性压缩系数来表征整体的孔隙度变化^[97],进而转化为孔隙尺寸变化^[98],导致页岩气储层孔隙尺寸变化表达不准确,因此建议采用惰性非吸附性气体分别测量不同有效应力时有机质和无机质的弹性压缩系数。

2.3 页岩气吸附渗流表观渗透率建立存在的问题和研究难点

虽然对于页岩气吸附渗流已经获得丰富认识,建立了许多综合性表观渗透率表征模型,但这些已建模型仍有不够准确、待完善的地方。

2.3.1 储层结构表征不准确

在以往的理论计算中,一般将页岩气储层基质中的孔隙视为毛管束的圆形孔隙,实际上页岩气储层中的有机质在地下复杂的温、压条件下发生热溶解与裂解,且无机质在溶蚀等作用的影响下形成了复杂的孔隙形态,付永红等^[99]的研究表明页岩有机质中不仅存在圆形纳米孔,在应力作用下圆孔会变形为高纵横比的不规则孔隙。宋文辉等^[100]根据中国某区块页岩有机质扫描电镜成像结果,将有机孔分为圆形孔隙、正方形孔隙、三角形孔隙及狭长孔隙,与Afsharpoor等^[101]对页岩孔隙的形状分类吻合。因此,在页岩气储层吸附

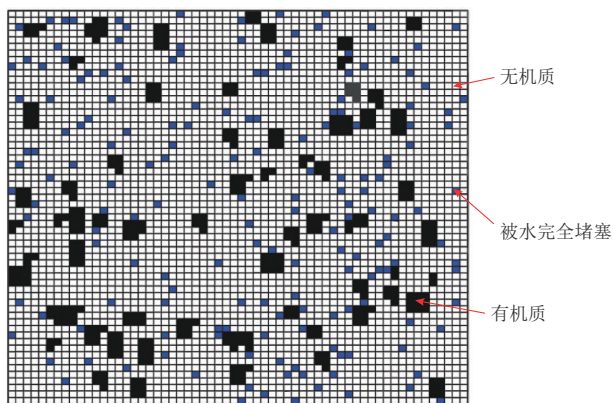


图6 二维离散页岩模型中的束缚水堵塞^[87]

Fig. 6 Irreducible water-induced plugging demonstrated in a two-dimensional discrete shale model^[87]

(白色空心网格表示无机质;黑色实心区域表示有机质;蓝色实心小格表示被水完全封堵的状态。)

渗流的计算模型中只将孔隙视为圆形孔处理是不准确的。建立适用不同形状孔隙的气体吸附渗流模型,以及量化不同形状孔隙所占比例是提高表观渗透率模型准确性的重要方向。

2.3.2 固溶态气体解吸对吸附渗流的影响

以固溶态吸附于有机质内部的气体同样会随着压力的降低而逐渐解吸,分子模拟相关结果显示固溶态甲烷分子在有机质中同样呈现 Langmuir 吸附模式^[102],甲烷气体分子在储层压力逐渐降低时解吸出来,从质量守恒的角度来看,这部分分子不会凭空消失,而是会进入到有机质孔壁上的吸附层,融入吸附层成为吸附层分子进行表面扩散或进入自由气相进行滑脱流动,如图7所示,增大了气体质量流量。如何对这部分附加流量进行合理表征,是亟待解决的重要问题。

2.3.3 页岩气储层有机质离散分布

电镜扫描结果显示,页岩气储层中的有机质是以“嵌入”的方式分布在无机质中的,如图8a所示^[33],因

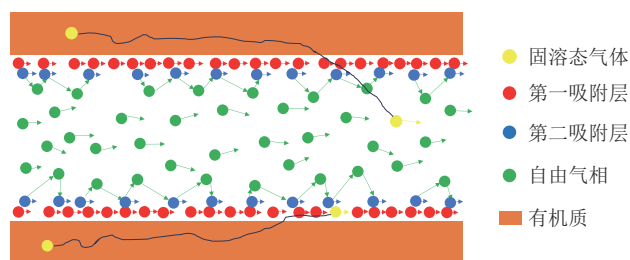


图7 固溶态甲烷分子解吸示意图

Fig. 7 Schematic diagram illustrating the desorption of methane molecules dissolved into solid organic matter

此在气体吸附渗流过程中气体运移是一个从有机孔到无机孔,再从无机孔到有机孔的循环往复过程,且考虑到有机孔与无机孔的尺寸差异、渗流机理差异,假设有有机孔和无机孔之间是连通的,则其真实渗流情况如图8b所示,有机孔和无机孔之间质量交换时对质量流量产生的影响不可忽略,是目前需要研究量化的重点问题。以往的研究中常将有机质和无机质设为独立的块体,未考虑有机质的离散分布,如图8c所示,计算表观渗透率时首先分别计算有机质和无机质的表观渗透率,然后采用有机质质量分数加权的方法进行耦合^[61,86,95],但这是一种理想模型,显然与实际不符。

2.3.4 等温吸附实验本身具不确定性

页岩气储层的等温吸附实验主要采用重量法和容量法,须将页岩样品磨成10~100目的颗粒进行等温吸附,否则会导致实验时间过长,但这样处理会导致吸附比表面积增大,且在甲烷的吸附过程中,有机质的受压变形、气体溶解于有机质内部而造成的岩体膨胀或收缩都会导致孔隙的比表面积发生变化,孔隙体积也会随之改变。

如1.3节所论述的,等温吸附实验本身获得的就是孔壁上的过剩吸附量与吸附于有机质和黏土矿物内部的吸附气体量之和,实际上无法有效地厘清这两部分吸附量的大小,分子模拟的相关研究表明,吸附于孔壁的绝对吸附量与溶解进入有机质的气体分别满足 Langmuir 吸附特征^[103]。如2.2节所论述的,目前相关的吸附层厚度、储层形变,甚至扩散等影响因素的数学表征方法大多都依赖于 Langmuir 特征^[104],然而目前的理论计算参数来自于等温吸附实验,表示的是两方面

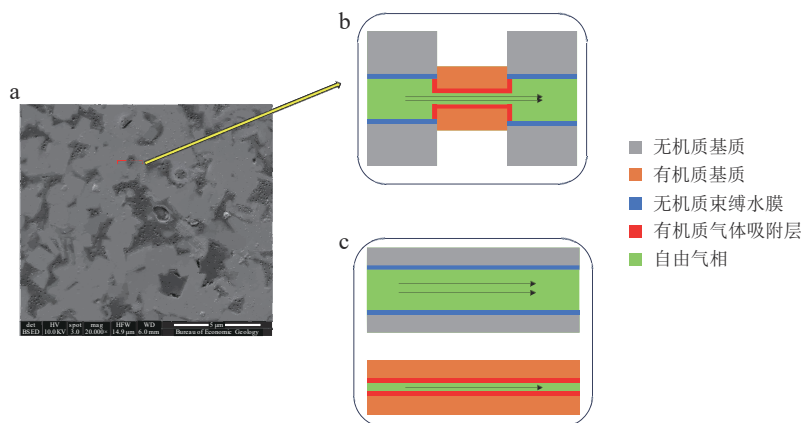


图8 考虑有机质离散分布的页岩气储层渗流机理模式

Fig. 8 Seepage mechanism model of shale gas reservoirs considering the discrete distribution of organic matter

- a. 页岩气储层、岩样电镜扫描图像,其中深灰色部分代表有机质,浅灰色部分代表无机质; b. 真实条件下的气体渗流机理模式;
c. 理想模型中的气体渗流机理模式

吸附气量的总和,无法分别得到 Langmuir 吸附参数,这同样是限制吸附渗流准确计算的重要因素。

3 基于分子模拟的页岩气吸附渗流研究

国内外学者往往将物理实验作为探索页岩气吸附渗流性质的主要途径,由于页岩油气的开发需求近年对于页岩渗透率的测试方法得到了长足的发展,主要测试方法可分为实验室直接测试法、解析模型和间接方法^[105],虽然通过这些方法能够较为准确地得到页岩气储层的宏观渗透率,但对于成分、孔喉网络复杂的页岩气储层中气体的微观渗流机理则尚无能为力。在低孔、低渗、纳微级孔隙普遍发育的页岩气储层渗流特性研究中,实现与页岩中实际压力相同的高压条件(压力大于 20 MPa)^[106]时会因甲烷气的易燃易爆性而产生较大安全隐患,且无法直接观察到纳米级孔隙中气体的渗流状态,分子模拟技术则弥补了这部分技术的不足,作为一种相对安全的研究形式成为探索页岩气藏吸附渗流的有效方法。

3.1 分子模拟常用方法及原理

3.1.1 蒙特卡罗法(MC)

采用蒙特卡罗法(Monte Carlo method, MC)能够得到甲烷气体在页岩孔隙中的赋存状态,探究甲烷分子的吸附形态。MC 模拟在分子模拟中应用的是基于概率论的算法^[107],通过随机改变粒子的位置,实现系统中的原子或分子随机运动。MC 模拟过程首先是在体系中随机选择一个粒子,然后随机给其一个操作,包括粒子的移动、插入和删除,根据体系前后的能量计算出接受该操作的概率(分布于 0~1 之间),之后采用计算机产生随机数与该概率进行比较的方法判断是否接受该操作。循环上述过程,直到达到设定的操作步数。MC 模拟可以根据实际的需要,采用不同的计算系综,如:微正则系综(NVE)、正则系综(NVT)、巨正则系综(μ VT)、定温压系综(NPT)和吉布斯系综(Gibbs ensemble)等。对于气体模拟的研究,最常用的是适用于开放体系,即可以与外界有质量传递的巨正则系综 MC(GCMC)^[108]。

3.1.2 分子动力学方法(MD)

分子动力学法(Molecular dynamics, MD)以各态历经假说为基本假设,在确定分子势函数和力场的条

件下,通过解经典牛顿方程的方法研究分子的运动和构型空间^[109]。其原理是首先求解原子之间的相互作用势(非键势和键势),然后求解多原子相互作用体系的 Newton 方程,在很小的时间步长下,对运动方程进行数值积分,以此研究体系随时间的演变过程。

MD 模拟依据模拟体系在模拟过程中所处的热力学状态可分为平衡动力学模拟(EMD)和非平衡动力学模拟(NEMD),NEMD 是在 EMD 方法上增加了外力的参与,对体系中的粒子施加一定的外力干扰,一般需要借助外力的渗流过程多采用 NEMD 方法,因此该方法是研究页岩气吸附渗流的主要方法。

3.2 分子模拟方法在页岩气吸附渗流中的应用

分子模拟技术早期多用于页岩气藏的吸附性能模拟。通过蒙特卡罗法可以得到页岩简化模型系统中能够吸附的分子数,并进一步将吸附情况转换为可视化图像,进而得到气体的绝对吸附量和密度分布等,能够实现温度、孔径等参数的敏感性分析;就能量角度而言,能够得到气体的相互作用能、吸附热等,从而直观全面地解释页岩气藏的吸附、游离态赋存机理。这些结果虽然能够一定程度上揭示页岩气在储层中的富集模式,但只能表示页岩储层中某一定点压力的静态特性,对于动态的页岩气藏开发过程则无法起到较好的指导作用。近年来,随着计算机技术及学科融合的持续发展,国内外学者能够将 GCMC 法得到的页岩气的吸附性能进一步通过 MD 方法深化应用到页岩气藏的吸附渗流特性中。

3.2.1 模型建立

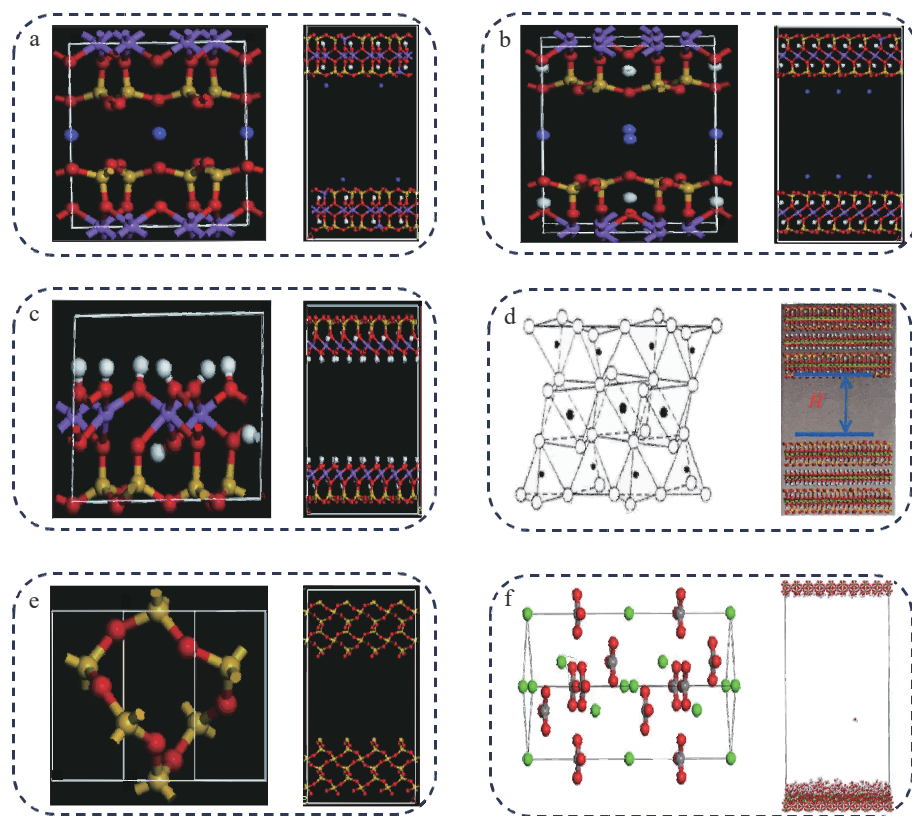
在进行分子模拟前,首先要建立合理的仿真模型,由于页岩气储层具有组成复杂、非均质强的特点,且受限于目前计算机计算能力,只能模拟纳米孔隙中的气体渗流,故目前国内外所做研究大多将复杂的页岩气藏渗流过程抽象成单成分孔隙中的气体运移。

1) 无机孔模型

对页岩气藏气体富含丰富的黏土矿物和分布广泛的石英、方解石等矿物,建立仿真模型时首先要建立合理的单晶胞结构,然后将单晶胞结构扩充成狭缝状的无机孔隙,孔隙中间距离即为模拟的孔隙尺寸,如图 9 所示。事实上页岩气储层中的无机孔形态并非只有狭缝形,还有圆形甚至不规则形状,张博^[110]建立了圆形无机孔模型,林轩^[111]建立了三角形无机孔隙模型。

2) 有机孔模型

在有机质的早期建模中,多用石墨烯表征,如

图9 页岩气储层无机孔模型^[46,112-113]Fig. 9 Inorganic pore models of shale gas reservoirs^[46,112-113]

a. 伊利石; b. 蒙脱石; c. 高岭石; d. 绿泥石; e. 石英; f. 方解石
(H 为缝宽。)

图10a和b^[28,103,86,106,114];随后为了表征干酪根中不同官能团对于气体吸附、运移性能的影响,通过给石墨烯表面加上羟基、羧基等官能团来表征有机孔,如图10c^[46,115-117];有机质的主要成分为C原子,因此也有直接通过碳原子构建有机孔,如图10d^[100,118];随着X射线衍射、傅里叶红外光谱等元素、官能团监测设备精度的提高,对于干酪根分子的结构认识加深,如图10e^[119-120],将建立好的干酪根分子通过压缩、退火则能得到相对真实的有机孔,如图10f^[62,110,121]。近年来,具有不同粗糙度的孔隙建模也进入了人们的视野,但大多将石墨烯、刚性碳原子或干酪根分子转化、拼接为不同形状^[59,122-124],与实际的有机孔模型仍有差距。

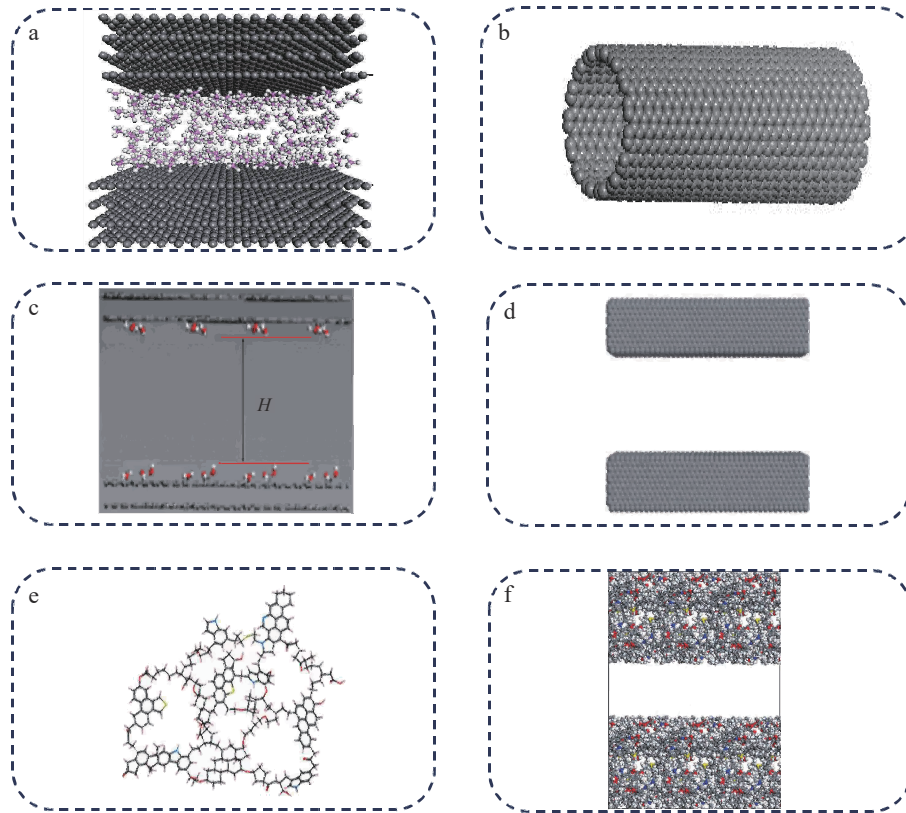
3.2.2 气体吸附渗流过程模拟

1) 自扩散系数

在浓度梯度、应力梯度以及化学势能梯度等作用的推动下,页岩气分子在不具有显著渗流通道中的有机质基质或有机、无机孔中的渗流速率可以采用自扩散系数来定性表征,反映了气体分子在有机质分子表面运动的剧烈程度。采用分子模拟技术可以对页岩气

储层体系中的每个原子进行实时观测,因此常采用该方法对干酪根基质中气体的扩散性能进行量化评价。其常用方法是首先利用GCMC方法对建立好的模型进行气体吸附,把吸附量稳定后的系统作为一个整体,然后采用EMD方法统计页岩气分子在化学势能梯度差异条件下的均方根位移(MSD),MSD与时间斜率的1/6即为自扩散系数^[125]。

何映颀等^[125]采用分子模拟方法得到了甲烷分子在有机孔中的MSD,并根据其得到了甲烷气体的扩散系数,如图11a和b所示,结果表明在储层埋深为0~2 km时,自扩散系数急剧增大,在埋深为2~6 km时自扩散系数缓慢增大。Sui等^[102]建立了Ⅱ型干酪根分子基质模型,并通过MD方法计算了通过GCMC方法吸附气体后的干酪根团块的自扩散系数,如图11c所示,结果显示体系压力越低时干酪根中的CH₄自扩散系数越大。He等^[126]应用分子模拟方法计算了稀有气体在干酪根基质中的MSD,并计算了稀有气体在干酪根基质中的自扩散系数,如图11d所示,结果显示由于干酪根基质结构的各向异性,在笛卡尔坐标系的3个方向上扩散系数各不相同。Manas等^[127]建立了与实验干酪

图10 页岩气储层有机孔模型^[62,86,100,103,116,119]Fig. 10 Organic pore models of shale gas reservoirs^[62,86,100,103,116,119]

- a. 石墨烯狭缝; b. 石墨烯碳纳米管; c. 带有官能团的石墨烯狭缝; d. 刚性碳分子构成的石墨烯狭缝; e. 干酪根分子结构;
f. 干酪根分子组成的狭缝孔隙
(H 为缝宽。)

根密度相同的干酪根分子团块,然后加入一定数量 CH_4 和 CO_2 分子研究了不同类型气体的自扩散系数,结果显示 CH_4 的自扩散系数大于 CO_2 一个数量级。Tesson等^[128]首先建立了干酪根基质团块,然后以干酪根基质团块作为有机质孔隙的上、下孔壁,研究了有机质基质、孔壁和孔中央的 CH_4 自扩散系数,结果显示甲烷气体在孔中心的自扩散系数最大,孔壁面其次,干酪根基质中最小。李田田^[129]采用MD方法模拟计算了甲烷气体在石英纳米孔隙中的扩散系数,结果显示其随着温度的升高而增大,分子热运动活性增大,即使在超临界状态下,温度仍然是影响气体分子运动的主要因素。

值得注意的是,就作者所考察的文献而言,学者们都只对定压力条件下的吸附质分子在干酪根基质、有机、无机孔隙等吸附质中的均方位移进行了表征,该模拟方法即为EMD。在该过程中,分子的速度并没有受到压力或浓度梯度的约束,因此分子向各个方向运动的概率与压差条件下的不同,故自扩散系数与2.1节所提到的表面扩散和努森扩散并无数值上的直接联系,自扩散系数无法直接被用来量化气体在页岩气藏

纳观尺度的传输能力,只能在一定程度上反应气体传输的难易程度。

2) 流量、流速参数直接表征

通过分子模拟研究页岩气储层渗流能力的另一个重要方法是借助NEMD方法直观地得到储层中流体的质量流速分布、密度分布等参数。外力驱和压力驱方法是用于模拟页岩气孔隙渗流的两种主要形式,外力驱为孔隙中的每个流体分子施加同等大小的外力,因此也被称为外力场非平衡分子动力学方法(EF-NEMD),其原理示意如图12a所示。压力驱也分为孔隙前、后定区域控压法和压力压板法,孔隙前、后定区域控压法可分为双重受限空间非平衡方法(DCV-GCMD)、边界驱非平衡方法(BD-NEMD)和近年来新提出的密度梯度驱非平衡方法(DGD-NEMD)^[130],其原理示意见图12b—d;压力压板法示意图如图12e和f所示。

事实上,页岩气分子在储层中的渗流主要受到分子间的范德华力和静电力等相互作用影响,而EF-NEMD为每个分子加上了额外的驱动力,一定程度上

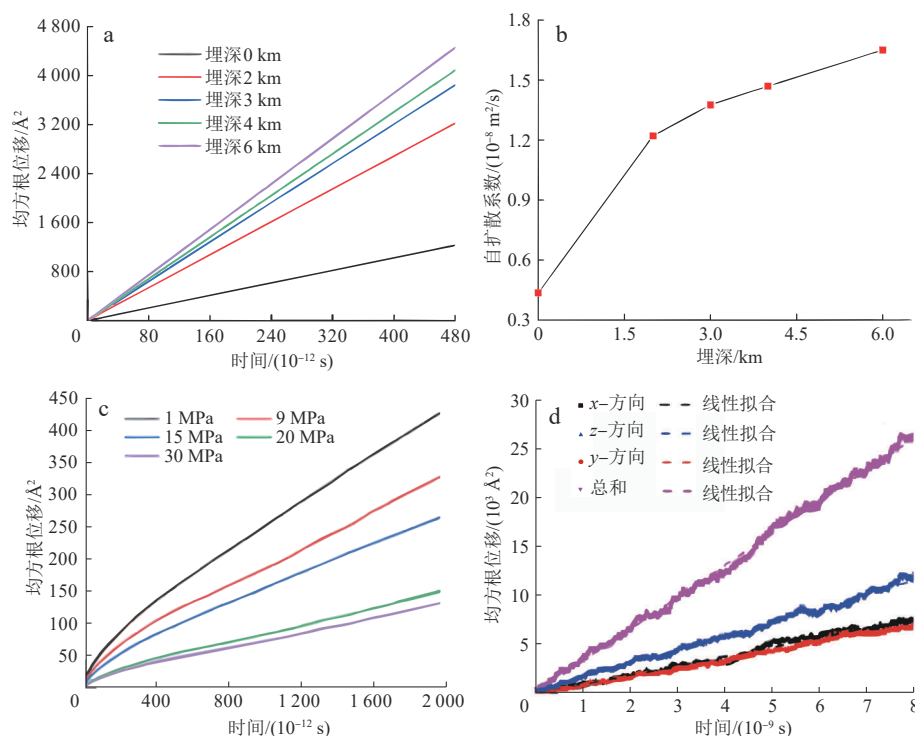


图11 采用EMD方法得到甲烷在不同介质中的自扩散系数^[102,125-126]

Fig 11 Equilibrium molecular dynamics (EMD) simulation-based self-diffusion coefficients of methane in different media^[102,125-126]

a. CH_4 在石墨烯狭缝中的均方根位移; b. CH_4 在石墨烯狭缝中的自扩散系数; c. CH_4 在干酪根基质中的均方根位移; d. He在干酪根基质中的均方根位移

会增大气体的流动能力,造成气体流动能力表征结果不准确^[131]。再者由于页岩气储层中的压力主要受气体分子密度控制,而DCV-GCMD和DCV-GCMD能够获得相对稳定的压力区域,与实际情况更为符合,因此笔者认为利用这两种方法对页岩气藏吸附渗流开展模拟结果更为准确,但近年来学者们更偏爱于EF-NEMD方法,如表1所示,压板法则多用于某相流体对孔隙内另一相流体的驱替效果研究。在后续研究中应该从页岩气藏气体渗流本质角度开发更为准确的模拟方法。

通过分子模拟方法能够直观得到页岩气藏单孔条件下甲烷气体渗流过程中的速度分布,并基于统计方法等得到流量等信息。Sun等^[50]利用EF-NEMD方法进行外力驱研究了不同类型和不同孔径的圆柱形干酪根孔中甲烷的密度和速度分布,气体分子的流速分布如图13a所示,结果显示在干酪根基质本身中的甲烷也会在孔隙中甲烷带动的情况下具有一定速度,且不同干酪根类型的孔隙中甲烷气体通量不同。Jin等^[132]通过DCV-GCMD方法研究了不同石墨烯孔径中甲烷的流量及密度、速度分布,气体分子在孔隙中各个位置的流速分布和整体的速度统计分别如图13b和图14b

所示,他们的研究显示在纳米级孔隙中,泊肃叶方程、努森扩散方法预测的分子速度与流量小于分子模拟的结果,吸附层中分子的流动性增强了分子通量。Zhang等^[148]采用DGD-NEMD方法模拟了不同孔径的蒙脱石圆柱形及圆锥形孔隙中的甲烷流体通量及密度和速度分布,流速分布如图14a所示,他们的模拟结果显示孔径较小的圆形纳米管中的气体流量大于泊肃叶方程所计算的结果,但在圆锥形孔隙中,模拟的气体流量反而小于泊肃叶方程计算结果,这是因为孔隙的滑移条件改变而导致的,最终作者引入了通过分子模拟结果拟合得到的滑移因子修正了泊肃叶方程使其模拟结果与理论计算形成了良好的匹配。Yu等^[137]应用EF-NEMD方法研究外力法条件下不同孔隙结构中甲烷气体的运输情况,得到了孔隙中的甲烷气体速度分布,并提出了一种将不同形状孔隙中的气体流动划分为连续流和扩散效应的页岩气流量计算模型,并采用分子模拟数据进行了模型的验证,如图15所示,进一步采用LBM方法得到了随机构建的真三维页岩孔隙结构的渗透率。

页岩气藏成分复杂,有机质、黏土矿物广泛分布,以及孔壁粗糙度等因素对于孔隙渗流会造成一定影

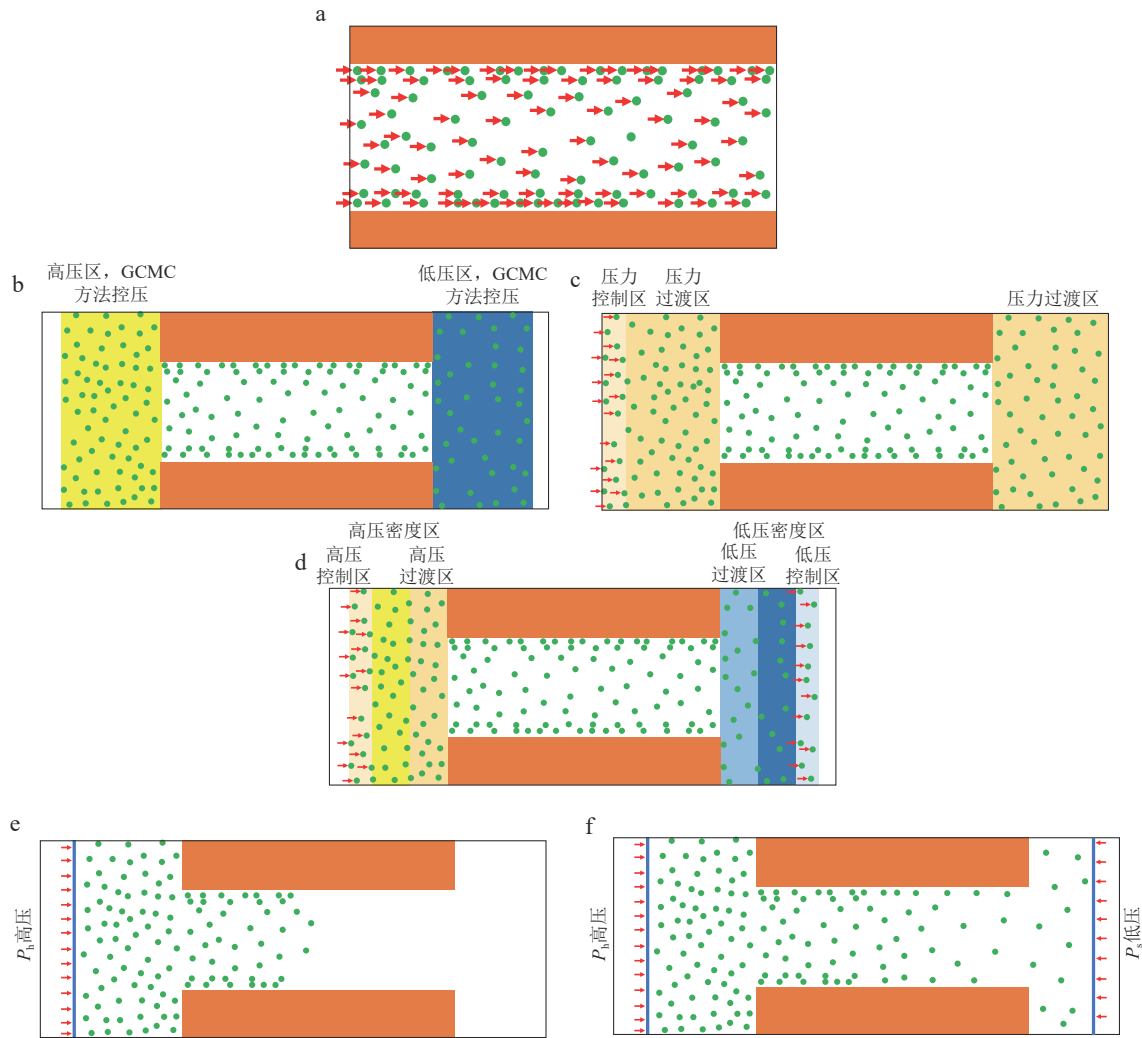


图12 NEMD法研究页岩气吸附渗流的常用方法

Fig. 12 Common methods for studying shale gas adsorption and seepage by non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation

a. EF-NEMD法; b. DCV-GCMD法; c. BD-NEMD法; d. DGD-NEMD法; e. 压板法A; f. 压板法B

(图中褐色区块表示页岩气基质;绿色圆点表示页岩气分子;红色箭头为所加外力;蓝色区块表示压板,通常由二氧化硅或碳原子组成;其余颜色区块指代不同的压力区域。)

GCMC. 蒙特卡罗方法控温

响。Zhan等^[139]采用EF-NEMD方法研究了甲烷气体在无羟基化石英狭缝和石墨烯狭缝中的甲烷气体渗流情况,结果显示甲烷分子在石墨烯表面有显著的滑移现象,在无羟基化石英表面则无滑移现象。Sang^[144]等采用EF-NEMD方法研究了甲烷和水两相在石英狭缝和干酪根狭缝中的渗流情况,观察到水相在亲水石英狭缝上以水膜形式参与运移,这与李靖等^[32]的计算模型假设相吻合,但在其他类型无机孔表面是否会形成水膜,水膜厚度是否一致?还需要进一步考察,在干酪根狭缝中水相则以团簇形式运移。Okamoto等^[135]采用EF-NEMD方法进行外力驱研究了不同孔径狭缝型干酪根孔隙中的甲烷速度分布,并研究了孔隙粗糙度对流量的影响,他们的研究显示,在小于12 nm的孔径中

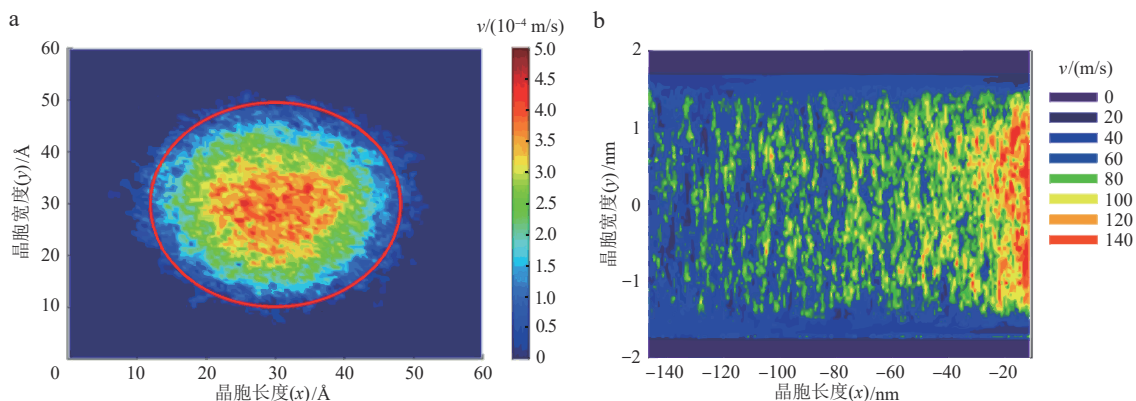
的分子模拟速度与B-K模型计算值有所偏差,在极小的干酪根孔隙中,粗糙度对于流量的影响非常显著。Martín等^[118]认为碳纳米管中观测到的甲烷流量较大现象是由于纳米管的极度光滑导致的,因此结合使用LBM和MD的方法,进行了曲折通道和表面粗糙的碳纳米管中气体的传输模拟,并得出结论二者都会影响甲烷气体的通量,但在二者共存条件下,粗糙度对甲烷气体通量有更大影响。

页岩气藏吸附渗流过程中孔壁对于甲烷等气体分子具有较强相互作用从而产生边界滑移现象,如图16所示,基于分子模拟方法得到流体的速度分布可得到流体的滑移边界长度,进而改进现有页岩气吸附渗流数学模型。Zhang等^[140]通过EF-NEMD方法研究了石

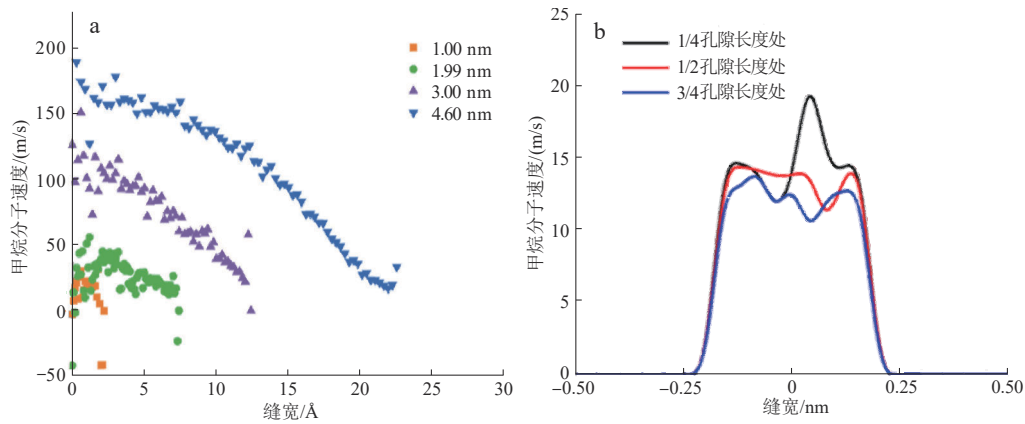
表1 典型文献中的页岩气吸附渗流模拟方法

Table 1 Methods for simulating shale gas adsorption and seepage described in typical literature

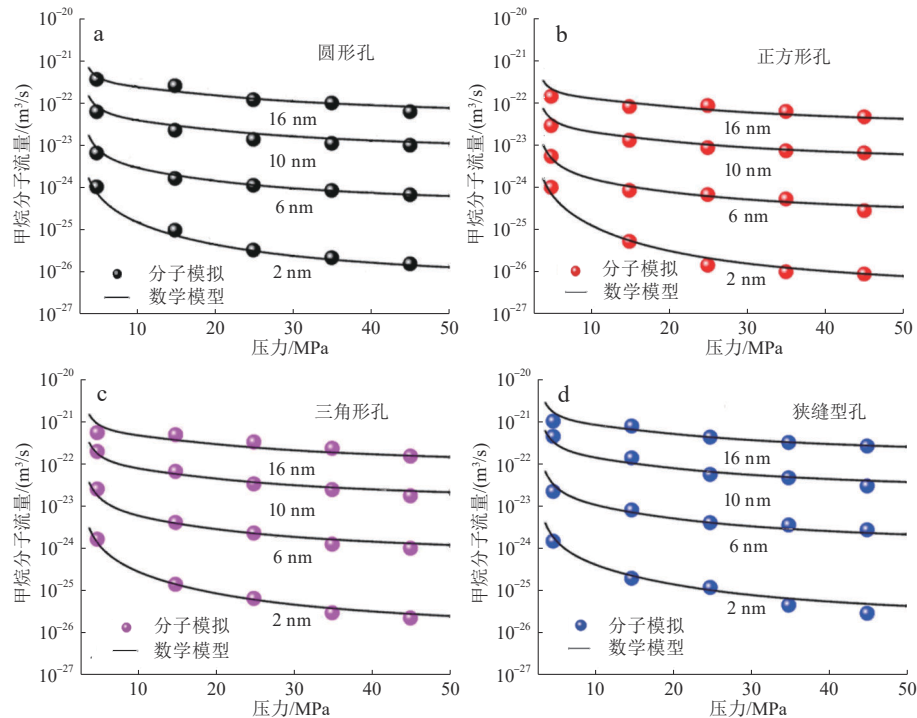
作者	年份	模拟方法	孔隙类型	模拟气体
Jin ^[132]	2015	DCV-GCMD	石墨烯狭缝	CH ₄ 单相流
Chen ^[133]	2017	EF-NEMD	碳原子狭缝	CH ₄ 单相流
He ^[134]	2017	BD-NEMD	蒙脱石狭缝	CH ₄ 单相流
Okamoto ^[135]	2017	EF-NEMD	石英狭缝、干酪根狭缝	CH ₄ 单相流
Martin ^[118]	2019	压板法B	碳原子圆形孔	CH ₄ 单相流
Sun ^[136]	2019	DCV-GCMD	碳纳米管圆形孔	CH ₄ 单相流
Yun ^[137]	2019	EF-NEMD	碳原子狭缝、圆形孔、三角形孔、正方形孔	CH ₄ 单相流
Sun ^[50]	2020	EF-NEMD	干酪根圆形孔	CH ₄ 单相流
Duan ^[28]	2020	EF-NEMD	石墨烯狭缝	CH ₄ 单相流
Wang ^[138]	2021	EF-NEMD	伊利石狭缝	CH ₄ 单相流
Zhan ^[139]	2021	EF-NEMD	石墨烯狭缝、无羟基化石英狭缝	CH ₄ 单相流
Zhang ^[140]	2021	EF-NEMD	石墨烯狭缝	CH ₄ 单相流、CO ₂ 单相流、CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O三相流
Deng ^[131]	2022	BD-NEMD	石墨烯狭缝	CO ₂ 驱替CH ₄
Guan ^[141]	2022	EF-NEMD、DGD-NEMD	石墨烯狭缝	CH ₄ 单相流
Huang ^[142]	2022	EF-NEMD	干酪根狭缝	CH ₄ 单相流
Li ^[143]	2022	EF-NEMD、压板法A	干酪根圆形孔	CH ₄ 单相流、CO ₂ 驱替CH ₄
Sang ^[144]	2022	EF-NEMD	石英狭缝、干酪根狭缝	CH ₄ /H ₂ O两相流
Song ^[145]	2022	EF-NEMD	干酪根圆形孔	CH ₄ 单相流
Wu ^[146]	2022	EF-NEMD	干酪根狭缝	CH ₄ 单相流
Yong ^[147]	2022	EF-NEMD	石墨烯狭缝	CH ₄ /H ₂ O两相流
Zhang ^[148]	2022	DGD-NEMD	石英圆形孔、锥形孔	CH ₄ 单相流
Zhao ^[149]	2022	EF-NEMD	碳原子狭缝	CH ₄ 单相流
Bonnaud ^[150]	2023	DCV-GCMD	干酪根狭缝	CH ₄ /CO ₂ 两相流
Cui ^[151]	2023	EF-NEMD	石墨烯狭缝	CH ₄ 单相流
Deng ^[152]	2023	EF-NEMD	石墨烯狭缝	CH ₄ 单相流
Lyu ^[153]	2023	EF-NEMD	石英狭缝	CH ₄ /H ₂ O两相流
Sun ^[154]	2023	压板法B	石墨烯上壁、石英下壁狭缝	CO ₂ 驱替CH ₄
Wu ^[155]	2023	EF-NEMD	干酪根狭缝	CH ₄ /CO ₂ 两相流
Zhou ^[156]	2023	EF-NEMD	石英狭缝、石墨烯狭缝	CH ₄ 单相流、CH ₄ /H ₂ O两相流

图13 通过分子模拟方法直观得到储层孔隙中的气体流速分布^[50,132]Fig. 13 Molecular simulation-based distribution of gas flow velocity in reservoir pores obtained intuitively^[50,132]

a. 圆形孔剖面上的气体流速分布; b. 狭缝型孔剖面上的气体流速分布

图14 通过分子模拟方法直观得到页岩气储层孔隙中的气体流速统计^[132,148]Fig. 14 Molecular simulation-based statistics of gas flow velocity in shale gas reservoir pores intuitively obtained^[132,148]

a. 圆形孔隙中的气体流速统计; b. 狭缝型孔隙中的气体流速统计

图15 采用数学模型与通过分子模拟得到的不同类型孔隙流量的相互验证^[137]Fig. 15 Mutual verification of gas flow in various pores using mathematical modeling and molecular simulation^[137]

a. 圆形孔; b. 正方形孔; c. 三角形孔; d. 狭缝型孔

墨烯狭缝中的 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 三相渗流,并基于模拟结果量化了孔隙的滑移长度,建立了页岩水气两相理论滑移表观渗透率模型。再者直接通过分子模拟技术可以直观得到页岩气藏气体渗流流量信息,进一步通过拟合等方法得到更为简便的表观渗透率表征方法或修正现有表观渗透率模型,管清杉^[157]通过DGD-NEMD方法研究了甲烷气体在较小孔径下的气体流量信息,建立了页岩表观渗透率模型。孙晶晶^[136]采用基于MD

方法的压驱法进行了碳纳米管中压力梯度驱动条件下甲烷分子的运移模拟,对基于分子统计层面到的流量进行进一步处理,给出了甲烷气体在碳纳米管中的渗透系数,模拟计算结果显示温度对通过圆柱形碳纳米管的影响是复杂的,且孔径和压力对甲烷的渗透系数的影响远远大于温度的影响。近年来,越来越多学者选择将建立的机理表观渗透率模型与分子模拟结果进行比较以验证数学模型^[73,158-159],说明了分子模拟方法

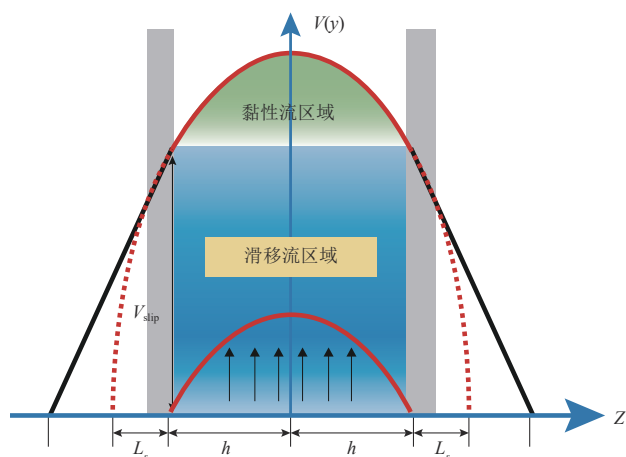


图16 纳米狭缝中的流体流动以及速度分布及其滑移长度的相应流动区域示意图^[140]

Fig. 16 Schematic diagram showing the fluid flow in nano-scale slits and corresponding flow zone of velocity distribution and slip length^[140]

$V(y)$: y 方向速度; V_{slip} : y 方向滑移长度; h : 孔隙半长; L_s : 滑移长度

的精度高且众多学者对其高度认同。

碳捕集、利用与封存(CCUS)随着碳中和目标的提出成为了人们关注的重点^[160],大量吸附物理实验和分子模拟结果显示 CO_2 在页岩储层中的吸附能力强于 CH_4 ^[15,82,161-166],因此采用分子模拟方法研究 CO_2 驱替作用下的页岩气藏甲烷气体吸附渗流具有重要意义。He等^[163]采用EMD方法研究了 CO_2 对于粗糙页岩孔隙中的 CH_4 置换情况,他们的结果显示页岩有机质孔隙对于 CO_2 有着更强的捕集效应,因此 CH_4 在页岩孔隙中的扩散速度大于 CO_2 ,这有利于实现 CO_2 对于 CH_4 的置换。Liu等^[164]基于干酪根分子建立了不同形状的有机孔隙,采用压板法B模拟了 CO_2 对于 CH_4 的置换,结果显示孔隙结构对于 CO_2 的驱替效果具有重要影响,对于 CH_4 驱替效率按难度大小依次为圆柱状>瓶颈状>狭缝状>楔状孔隙,且 CO_2 注入压力的提高对于 CH_4 驱替效率具有负面作用,这是因为注入压力导致过多的 CO_2 分子堵塞在孔喉处,造成了阻流效应,反而降低了驱替效率。

通过分子模拟技术能够得到某一时刻有机质或无机质页岩模型内气体分子的具体分布情况,将这些片段进行组合就可以得到某一时间段内分子的运移情况,对其进行统计分析,获得页岩气渗流特性信息,从而明确各相态气体分子间的相互作用、相互影响机制,以修正现有的表观渗透率模型。而页岩气藏的跨尺度渗流模拟问题同样是困扰页岩气渗流发展的重要问题,通过分子模拟技术虽然只能明确纳观尺度问题,但

笔者认为可以建立合理模型从微观角度表征有机质-无机质、基质-裂缝的窜流问题等,明确其中气体运移的机理,进一步修正现有数学模型。

3.3 分子模拟方法研究吸附渗流建议

由于页岩气储层普遍具有的低孔低渗、纳米孔隙发育的特点,采用分子模拟技术研究页岩气在储层中的吸附渗流情况是近年来页岩气开发行业的热点问题。通过分子模拟技术全面、准确地得到页岩气开发过程中需要的关键参数是未来发展的必然趋势。对采用分子模拟方法研究页岩气在储层中的吸附渗流提出以下建议。

1) 基于现有的页岩成像分析与组成分析等先进方法^[8],提高页岩基质、页岩孔隙建模准确性。页岩气储层非均质强,现有页岩分子模拟技术往往用碳纳米管、石墨烯壁或根据分子式建立的有机质模型表征储层中的有机孔隙,或者用单独的伊利石、蒙脱石等黏土矿物或几种黏土矿物复合来表征储层中的无机质孔隙。需要根据页岩微观成像等物理实验建立更为准确的考虑有机质、无机质复合,孔径分布,孔喉联通性和有机质演化程度的页岩模型,并采用NEMD等方法模拟甲烷气体的渗流情况,得到更符合实际、准确的模拟结果,进一步分析分子间的静电力、范德华力及相互作用能,从分子角度对甲烷气体吸附渗流过程的实质进行分析。

2) 如2.2和2.3节所描述的,页岩气藏吸附渗流是一个多因素相互制约、影响的复杂过程,而分子模拟技术只是对真实物理吸附渗流中的某一个问题进行了抽象处理(如定孔隙尺寸条件下的气体吸附渗流研究,未考虑吸附渗流过程的有机质吸附膨胀研究,以及 CO_2 驱替置换过程中由于吸附气体变化对储层形变造成的影响),因此建议对现有分子模拟建模或模拟方法进行合理改进,从而使分子模拟方法与真实气体吸附渗流过程更为匹配。

4 结论

1) 页岩气储层孔喉结构复杂,黏土矿物含量较高,纳微尺度孔隙普遍发育,气体赋存以吸附态为主,游离态和溶解态较少,但目前对于物理实验得到的等温吸附曲线认识不够清晰,现有方法难以量化厘清有机质基质内固溶态气体量和孔壁上的吸附态气体量。

2) 归纳了页岩气的吸附渗流模式,分析了页岩气储层吸附渗流表观渗透率模型中尚无定论的影响因

素:不同成熟度干酪根及黏土矿物等孔隙上气体吸附层厚度、无机孔水膜,以及固溶态气体析出导致的有机质形变、有机质和无机质压缩性能差异性条件下有效应力导致的岩体变形。进一步从储层孔隙结构表征,固溶态气体分子解吸对吸附渗流流量的影响,页岩气储层有机质的离散分布刻画的不完善性,以及等温吸附实验的不准确性四个方面对目前表观渗透率模型所存在的问题进行了分析与展望。

3) 分子模拟方法能够得到纳-微米级孔隙中页岩气体运移过程的3D模型,直观地观测页岩气的密度和速度分布,明确页岩气分子运移过程,节约了物理实验的时间和资金成本。目前已建立了页岩气储层无机质和多种类型的有机质纳米级分子孔隙,提出了EMD, EF-NEMD, DCV-GCMD, BD-NEMD, DGD-NEMD 以及压板法等多种方法研究页岩气藏的吸附渗流。但如何进一步改进页岩气储层的多介质、多尺度建模方法如何改进页岩气吸附渗流模拟方法使之更为符合页岩气吸附渗流过程实质,以及如何基于分子模拟结果从机理和经验角度对表观渗透率模型进行改进是目前亟待解决的重要问题。

参 考 文 献

- [1] 肖舒月. 中国页岩产业面临诸多挑战[J]. 天然气勘探与开发, 2021, 44(2): 43.
XIAO Shuyue. China's shale industry faces many challenges[J]. Natural Gas Exploration and Development, 2021, 44(2): 43.
- [2] 郭彤楼,熊亮,雷炜,等. 四川盆地南部威荣、永川地区深层页岩气勘探开发进展、挑战与思考[J]. 天然气工业, 2022, 42(8): 45-59.
GUO Tonglou, XIONG Liang, LEI Wei, et al. Deep shale gas exploration and development in the Weirong and Yongchuan areas, South Sichuan Basin: Progress, challenges and prospect[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(8): 45-59.
- [3] 赵全民,张金成,刘劲歌. 中国页岩气革命现状与发展建议[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2019, 46(8): 1-9.
ZHAO Quanmin, ZHANG Jincheng, LIU Jing. Status of Chinese shale gas revolution and development proposal[J]. Exploration Engineering(Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2019, 46(8): 1-9.
- [4] 周立宏,陈长伟,韩国猛,等. 渤海湾盆地歧口凹陷陆相湖盆页岩气富集条件及勘探潜力[J]. 天然气工业, 2021, 41(5): 1-10.
ZHOU Lihong, CHEN Changwei, HAN Guomeng, et al. Enrichment conditions and exploration potential of shale gas in continental lake basins in Qikou Sag, Bohai Bay Basin[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(5): 1-10.
- [5] 王鹏,谢丹,罗乃菲. 长宁地区页岩气地质特征与勘探开发前景[J]. 宜宾学院学报, 2020, 20(12): 10-15, 99.
WANG Peng, XIE Dan, LUO Naifei. Geological characteristics of shale gas and prospects for exploration and development in Changning area[J]. Journal of Yibin University, 2020, 20(12): 10-15, 99.
- [6] 张益,刘帮华,胡均志,等. 苏里格气田苏14井区二叠系下石盒子组盒8段多期叠置砂体储层合理开发方式研究[J]. 中国石油勘探, 2021, 26(6): 165-174.
ZHANG Yi, LIU Banghua, HU Junzhi, et al. Study on development mode of multi-stage superimposed sandstone reservoir of He 8 member of the Permian Lower Shihezi Formation in Su 14 well block of Sulige Gasfield[J]. China Petroleum Exploration, 2021, 26(6): 165-174.
- [7] ZHANG Yi, BAI Baojun, SHEN Lei, et al. Research and application on simulation of oilfield 3D in-situ stress field by multi-information co-processing[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2019, 12(2): 67.
- [8] 陈维堃,腾格尔,张春贺,等. 页岩纳米有机孔结构表征技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 906-919.
CHEN Weikun, TENGGER, ZHANG Chunhe, et al. A review of research progress on characterization technology of nano organic pore structure in shale[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 906-919.
- [9] ZHANG Yi, ZHU Pengyu, WEI Feng, et al. Study on damage mechanism of waterflooding development in Weizhou 11-4N low-permeability oilfield[J]. Geofluids, 2023, 2023: 4981874.
- [10] ZHANG Yi, LIU Banghua, GAN Qingmin, et al. Study on the methods of layer adjustment in gas dynamic reserve measurement[J]. Advanced Materials Research, 2013, 671/674: 142-145.
- [11] 王瑞,张宁生,刘晓娟,等. 页岩气吸附与解吸机理研究进展[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(19): 5561-5567.
WANG Rui, ZHANG Ningsheng, LIU Xiaojuan, et al. Research progress of mechanism of adsorption and desorption of gas in shale[J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(19): 5561-5567.
- [12] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [13] CHEN Guohui, LU Shuangfang, ZHANG Junfang, et al. Keys to linking GCMC simulations and shale gas adsorption experiments[J]. Fuel, 2017, 199: 14-21.
- [14] 黄亮. 基于分子模拟的页岩气多组分竞争吸附机理研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.
HUANG Liang. Molecular simulation study on competitive adsorption mechanism of multi-components in shale gas reservoir[D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2020.
- [15] 孙菁悦. CO₂、CH₄在纳米孔隙内吸附特性分子模拟[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
SUN Jingyue. Molecular simulation of adsorption characteristics of CO₂ and CH₄ in nanopores[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [16] DEVEGOWDA D, PEREZ F. Chapter 12-Application of

- molecular dynamics simulations for shale gas systems [M]// MOGHANLOO R G. Unconventional Shale Gas Development. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2022: 323–343.
- [17] BRACE W F, WALSH J B, FRANGOS W T. Permeability of granite under high pressure[J]. Journal of Geophysical Research, 1968, 73(6): 2225–2236.
- [18] 张开洪, 陈一健, 徐海莹. 测量低渗岩心液体渗透率的压力脉冲技术[J]. 石油仪器, 1998, 12(3): 12–14, 52.
- ZHANG Kaihong, CHEN Yijian, XU Haiying. A pressure pulse technique to test liquid permeability of core with low permeability [J]. Petroleum Instruments, 1998, 12(3): 12–14, 52.
- [19] CUI X, BUSTIN A M M, BUSTIN R M. Measurements of gas permeability and diffusivity of tight reservoir rocks: different approaches and their applications [J]. Geofluids, 2009, 9(3): 208–223.
- [20] SANDER R, PAN Zhejun, CONNELL L D. Laboratory measurement of low permeability unconventional gas reservoir rocks: A review of experimental methods [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 37: 248–279.
- [21] 汪勇, 孙业恒, 梁栋, 等. 基于数字岩心与格子 Boltzmann 方法的致密砂岩自发渗吸模拟研究[J]. 石油科学通报, 2020, 5(4): 458–466.
- WANG Yong, SUN Yeheng, LIANG Dong, et al. Spontaneous imbibition simulation of tight sandstone based on digital rock and Lattice Boltzmann method [J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(4): 458–466.
- [22] 王瀚, 苏玉亮, 王文东, 等. 基于格子 Boltzmann 方法的页岩纳米多孔介质流体流动模拟[J]. 石油学报, 2023, 44(3): 534–544.
- WANG Han, SU Yuliang, WANG Wendong, et al. Simulation on liquid flow in shale nanoporous media based on lattice Boltzmann method [J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(3): 534–544.
- [23] 冯弋秦. 鄂尔多斯盆地西北缘乌拉力克组泥页岩储层特征及成藏模式研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2020.
- FENG Yiqin. Reservoir characteristics and accumulation model of mud shale of Wulalik Formation in northwestern margin of Ordos Basin [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2020.
- [24] 张金川, 姜生玲, 唐玄, 等. 我国页岩气富集类型及资源特点 [J]. 天然气工业, 2009, 29(12): 109–114.
- ZHANG Jinchuan, JIANG Shengling, TANG Xuan, et al. Accumulation types and resources characteristics of shale gas in China [J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(12): 109–114.
- [25] 杨卫超. 我国页岩气的研究进展与展望 [J]. 现代盐化工, 2021, 48(5): 96–97.
- YANG Weichao. Research progress and prospects of shale gas in my country [J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2021, 48(5): 96–97.
- [26] 蔡潇, 靳雅夕, 叶建国, 等. 一种页岩有机孔与无机孔定量表征的方法 [J]. 油气藏评价与开发, 2020, 10(1): 30–36, 63.
- CAI Xiao, JIN Yaxi, YE Jianguo, et al. A quantitative characterization method for organic and inorganic pores in shale [J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2020, 10(1): 30–36, 63.
- [27] 赵迪斐. 川东下古生界五峰组—龙马溪组页岩储层孔隙结构精细表征 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- ZHAO Difei. Quantitative characterization of pore structure of shale reservoirs in the Lower Paleozoic Wufeng-Longmaxi Formation of the East Sichuan area [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [28] DUAN Xianggang, HU Zhiming, SHAO Nan, et al. Establishment of a new slip permeability model of gas flow in shale nanopores based on experimental and molecular dynamics simulations studies [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 193: 107365.
- [29] 王子涵, 高平, 冯越, 等. 川东地区五峰—龙马溪组超深层页岩孔隙结构特征及主控因素 [J]. 东北石油大学学报, 2023, 47(1): 57–69.
- WANG Zi Han, GAO Ping, FENG Yue, et al. Pore structure characteristics and main controlling factors of the ultra-deep shales of the Wufeng-Longmaxi Formation in eastern Sichuan Basin [J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2023, 47(1): 57–69.
- [30] KUILA U, MCCARTY D K, DERKOWSKI A, et al. Nano-scale texture and porosity of organic matter and clay minerals in organic-rich mudrocks [J]. Fuel, 2014, 135: 359–373.
- [31] 张征, 商少石, 张志炳, 等. 基于氮吸附法的页岩有机孔隙结构表征 [J]. 地质与勘探, 2021, 57(6): 1408–1415.
- ZHANG Zheng, SHANG Shaoshi, ZHANG Zhibing, et al. Characterization of shale organic-pore structure using the nitrogen adsorption method [J]. Geology and Exploration, 2021, 57(6): 1408–1415.
- [32] 李靖, 李相方, 王香增, 等. 页岩无机质孔隙含水饱和度分布量化模型 [J]. 石油学报, 2016, 37(7): 903–913.
- LI Jing, LI Xiangfang, WANG Xiangzeng, et al. A quantitative model to determine water-saturation distribution characteristics inside shale inorganic pores [J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(7): 903–913.
- [33] NARAGHI M E, JAVADPOUR F. A stochastic permeability model for the shale-gas systems [J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 140: 111–124.
- [34] YASSIN M R, DEHGHANPOUR H, WOOD J, et al. A theory for relative permeability of unconventional rocks with dual-wettability pore network [J]. SPE Journal, 2016, 21(6): 1970–1980.
- [35] ZHANG Tao, LI Xiangfang, SUN Zheng, et al. An analytical model for relative permeability in water-wet nanoporous media [J]. Chemical Engineering Science, 2017, 174: 1–12.
- [36] WANG Shan, SHI Juntao, WANG Ke, et al. New coupled apparent permeability models for gas transport in inorganic nanopores of shale reservoirs considering multiple effects [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12): 13545–13557.
- [37] WANG Shan, SHI Juntao, WANG Ke, et al. Apparent permeability model for gas transport in shale reservoirs with nano-scale porous media [J]. Journal of Natural Gas Science and

- Engineering, 2018, 55: 508–519.
- [38] 李玉丹, 董平川, 张荷, 等. 基于分形理论的页岩基质表观渗透率研究[J]. 油气地质与采收率, 2017, 24(1): 92–99, 105.
- LI Yudan, DONG Pingchuan, ZHANG He, et al. Analysis on apparent permeability of shale matrix based on fractal theory[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(1): 92–99, 105.
- [39] 王付勇, 曾繁超, 赵久玉. 低渗透/致密油藏驱替-渗吸数学模型及其应用[J]. 石油学报, 2020, 41(11): 1396–1405.
- WANG Fuyong, ZENG Fanchao, ZHAO Jiuyu. A mathematical model of displacement and imbibition of low-permeability/tight reservoirs and its application[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(11): 1396–1405.
- [40] SHENG Guanglong, JAVADPOUR F, SU Yuliang. Dynamic porosity and apparent permeability in porous organic matter of shale gas reservoirs[J]. Fuel, 2019, 251: 341–351.
- [41] 李丹龙, 伏美燕, 邓虎成, 等. 上扬子地区下寒武统牛蹄塘组富有机质页岩岩相及沉积环境分析——以贵州温水村剖面为例[J]. 天然气地球科学, 2023, 34(3): 445–459.
- LI Danlong, FU Meiyang, DENG Hucheng, et al. Analysis of lithofacies and sedimentary environment of shale deposited in shelf facies: A case study of the Wenshuicun section in Guizhou Province, South China[J]. Natural Gas Geoscience, 2023, 34(3): 445–459.
- [42] 朱宽亮, 吴晓红, 贾善坡, 等. 力-化耦合作用下泥页岩井眼动态破坏分析[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2019, 44(4): 1052–1061.
- ZHU Kuanliang, WU Xiaohong, JIA Shanpo, et al. Progressive failure evolution analysis of mudstone wellbore under chemo-mechanical coupling[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2019, 44(4): 1052–1061.
- [43] TIAN Yuanyuan, YAN Changhui, JIN Zhehui. Characterization of methane excess and absolute adsorption in various clay nanopores from molecular simulation[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 12040.
- [44] ONAWOLE A T, NASSER M S, HUSSEIN I A, et al. Theoretical studies of methane adsorption on silica-kaolinite interface for shale reservoir application[J]. Applied Surface Science, 2021, 546: 149164.
- [45] 游利军, 康毅力, 周洋, 等. 油气储层氧敏性概念、机理与意义[J]. 石油学报, 2021, 42(2): 186–197.
- YOU Lijun, KANG Yili, ZHOU Yang, et al. Concept, mechanism and significance of oxidation sensitivity of oil and gas reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(2): 186–197.
- [46] 熊健. 页岩对甲烷吸附性能影响因素研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- XIONG Jian. Investigation of the influences of the methane adsorption capacity on the shales [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2015.
- [47] 熊健, 林海宇, 李原杰, 等. 富有机质页岩中不同矿物的解吸规律[J]. 石油学报, 2022, 43(7): 989–997.
- XIONG Jian, LIN Haiyu, LI Yuanjie, et al. The desorption laws of different minerals in the organic-rich shale[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(7): 989–997.
- [48] 李维, 张海杰, 罗彤彤, 等. 渝西地区页岩储层微观孔隙结构对页岩气赋存影响[J]. 天然气地球科学, 2022, 33(6): 873–885.
- LI Wei, ZHANG Haijie, LUO Tongtong, et al. Influence of micro pore structure of shale reservoir on shale gas occurrence in western Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2022, 33(6): 873–885.
- [49] 陈国辉, 卢双舫, 刘可禹, 等. 页岩气在孔隙表面的赋存状态及其微观作用机理[J]. 地球科学, 2020, 45(5): 1782–1790.
- CHEN Guohui, LU Shuangfang, LIU Keyu, et al. Occurrence state and micro mechanisms of shale gas on pore walls[J]. Earth Science, 2020, 45(5): 1782–1790.
- [50] SUN Zheng, LI Xiangfang, LIU Wenyuan, et al. Molecular dynamics of methane flow behavior through realistic organic nanopores under geologic shale condition: Pore size and kerogen types[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 124341.
- [51] LI Yaxiong, HU Zhiming, LIU Xiangui, et al. Insights into interactions and microscopic behavior of shale gas in organic-rich nano-slits by molecular simulation[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 59: 309–325.
- [52] 何佳伟, 谢渊, 刘建清, 等. 四川盆地西南缘深层龙马溪组页岩储层地质特征——以昭通页岩气示范区雷波地区为例[J]. 天然气地球科学, 2023, 34(7): 1260–1273.
- HE Jiawei, XIE Yuan, LIU Jianqing, et al. Geological characteristics of ultra-deep Longmaxi Formation shale reservoirs in the southwest margin of Sichuan Basin: Case study of Leibo Block in Zhaotong National Shale Gas Demonstration area[J]. Natural Gas Geoscience, 2023, 34(7): 1260–1273.
- [53] 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 isothermal adsorption model considering multiple adsorption mechanisms in shale[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(10): 1487–1499.
- [54] WANG Rui, LIU Hua, DOU Liangbin, et al. Effect of adsorption phase and matrix deformation on methane adsorption isotherm of Fuling shale[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 95: 104018.
- [55] 陈军斌, 熊鹏辉, 索根喜, 等. 吸附性气体对煤岩基质变形和渗透率的影响[J]. 大庆石油地质与开发, 2021, 40(1): 146–153.
- CHEN Junbin, XIONG Penghui, SUO Genxi, et al. Effects of the adsorbed gas on the deformation and permeability of the coal matrix[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2021, 40(1): 146–153.
- [56] 王瑞, 雷虎林, 吴繁华, 等. 页岩气吸附实验中自由空间体积的变化及其对吸附的影响[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2022, 37(2): 39–44, 58.

- WANG Rui, LEI Hulin, WU Fanhua, et al. Change of void volume in shale gas adsorption experiment and its influence on adsorption [J]. Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition), 2022, 37(2): 39-44, 58.
- [57] 王瑞, 杨晨曦, 茹瀚昱, 等. 页岩和煤在容量法等温吸附实验中的误差对比[J]. 非常规油气, 2021, 8(3): 43-48, 57.
- WANG Rui, YANG Chenxi, RU Hanyu, et al. Comparison of error in methane isotherm adsorption by volumetric method for shale and coal[J]. Unconventional Oil & Gas, 2021, 8(3): 43-48, 57.
- [58] LI Zheng, YAO Jun, FIROOZABADI A. Kerogen swelling in light hydrocarbon gases and liquids and validity of Schroeder's paradox [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(15): 8137-8147.
- [59] ZHANG Decheng, TANG Hao, ZHANG Xiaogang, et al. Molecular simulation of methane adsorption in nanoscale rough slits[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022, 102: 104608.
- [60] JAVADPOUR F. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (shales and siltstone) [J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2009, 48(8): 16-21.
- [61] 李玉丹. 页岩气藏多尺度渗流规律研究及产能评价[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.
- LI Yudan. Multi-scale flow mechanism analysis and productivity evaluation of shale gas [D]. Beijing: China University of Petroleum, (Beijing), 2020.
- [62] 李晶辉, 韩鑫, 黄思婧, 等. 页岩干酪根吸附规律的分子模拟研究[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(3): 455-461.
- LI Jinghui, HAN Xin, HUANG Sijing, et al. Molecular simulation of adsorption law for shale kerogen [J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2022, 12(3): 455-461.
- [63] ZENG Kecheng, JIANG Peixue, XU Ruina. Restricted CO₂/CH₄ diffusion in nanopores: A quantitative framework to characterize nanoconfinement effect of shale organic pore [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 210: 124178.
- [64] 吴克柳, 李相方, 陈掌星. 页岩气纳米孔气体传输模型[J]. 石油学报, 2015, 36(7): 837-848, 889.
- WU Keliu, LI Xiangfang, CHEN Zhangxing. A model for gas transport through nanopores of shale gas reservoirs [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(7): 837-848, 889.
- [65] 王瑞, 张宁生, 刘晓娟, 等. 页岩气扩散系数和视渗透率的计算与分析[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2013, 43(1): 75-80, 88.
- WANG Rui, ZHANG Ningsheng, LIU Xiaojuan, et al. The calculation and analysis of diffusion coefficient and apparent permeability of shale gas [J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2013, 43(1): 75-80, 88.
- [66] 李智锋. 页岩气藏孔渗特征与微观渗流机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- LI Zhifeng. Research of shale pore-permeability characteristic and microscopic gas slippage mechanism in shale gas reservoir [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2013.
- [67] SONG Wenhui, YAO Jun, LI Yang, et al. Apparent gas permeability in an organic-rich shale reservoir [J]. Fuel, 2016, 181: 973-984.
- [68] 吴克柳, 陈掌星. 页岩气纳米孔气体传输综述[J]. 石油科学通报, 2016, 1(1): 91-127.
- WU Keliu, CHEN Zhangxing. Review of gas transport in nanopores in shale gas reservoirs [J]. Petroleum Science Bulletin, 2016, 1(1): 91-127.
- [69] KLINKENBERG L J. The permeability of porous media to liquids and gases [J]. Drilling and Production Practice, 1941 (2): 200-213.
- [70] BESKOK A, KARNIADAKIS G E. Report: A model for flows in channels, pipes, and ducts at micro and nano scales [J]. Microscale Thermophysical Engineering, 1999, 3(1): 43-77.
- [71] NAZARI MOGHADDAM R, JAMIOLAHMADY M. Study of slip flow in unconventional shale rocks using lattice Boltzmann method: Effects of boundary conditions and TMAC [J]. Transport in Porous Media, 2017, 120(1): 115-139.
- [72] WU Keliu, LI Xiangfang, WANG Chenchen, et al. A model for gas transport in micro fractures of shale and tight gas reservoirs [C]//SPE/CSUR Unconventional Resources Conference, Calgary, 2015. Houston: Society of Petroleum Engineers, 2015: SPE-175906-MS.
- [73] WU Keliu, CHEN Zhangxin, LI Xiangfang. Real gas transport through nanopores of varying cross-section type and shape in shale gas reservoirs [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 813-825.
- [74] SHI Juntao, ZHANG Lei, LI Yuansheng, et al. Diffusion and flow mechanisms of shale gas through matrix pores and gas production forecasting [C]//SPE Unconventional Resources Conference Canada, Calgary, 2013. Houston: Society of Petroleum Engineers, 2013: SPE-167226-MS.
- [75] 王瑞, 袁晨雨, 刘文博, 等. 鄂尔多斯盆地长7段页岩中甲烷解吸与扩散影响因素分析[J]. 非常规油气, 2022, 9(6): 67-74.
- WANG Rui, YUAN Chenyu, LIU Wenbo, et al. Analysis of influencing factors of methane desorption and diffusion in shale of Chang 7 member in Ordos Basin [J]. Unconventional Oil & Gas, 2022, 9(6): 67-74.
- [76] 邹雨, 王国建, 卢丽, 等. 纳米孔隙中页岩气扩散模拟实验和数学模型分析[J]. 石油实验地质, 2021, 43(5): 844-854.
- ZOU Yu, WANG Guojian, LU Li, et al. Simulation experiment and mathematical model analysis for shale gas diffusion in nanoscale pores [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2021, 43(5): 844-854.
- [77] ZHONG Ying, SHE Jiping, ZHANG Hao, et al. Experimental and numerical analyses of apparent gas diffusion coefficient in gas shales [J]. Fuel, 2019, 258: 116123.
- [78] 胡世旺, 张赛, 汪振毅. 考虑多层吸附诱导流的页岩微纳米孔道渗流分形模型[J]. 特种油气藏, 2023, 30(1): 139-146.

- HU Shiwang, ZHANG Sai, WANG Zhenyi. Fractal model of micro-nano pore seepage in shale considering the multi-layer adsorption induced flow[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2023, 30(1): 139-146.
- [79] XIONG X, DEVEGOWDA D, MICHEL G G, et al. A fully-coupled free and adsorptive phase transport model for shale gas reservoirs including non-Darcy flow effects [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, 2012. Houston: Society of Petroleum Engineers, 2012: SPE-159758-MS.
- [80] ABOLGHASEMI E, ØSTEBØ ANDERSEN P. Influence of adsorption layer thickness and pore geometry in tight compressible shales subject to gas production[C]//SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Virtual, 2020. Houston: Society of Petroleum Engineers, 2020: SPE-202309-MS.
- [81] WEI Mingyao, LIU Jishan, FENG Xiating, et al. Evolution of shale apparent permeability from stress-controlled to displacement-controlled conditions [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 34: 1453-1460.
- [82] 何坚. 页岩有机质纳米孔隙中 CO_2/CH_4 置换及运移机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- HE Jian. Study on the displacement and transportation mechanism of CO_2/CH_4 in organic nanopores of shale [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [83] 穆中奇, 宁正福, 吕方涛, 等. 页岩气多层吸附的分子模拟与理论模型[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2023, 38(1): 69-76, 84.
- MU Zhongqi, NING Zhengfu, LYU Fangtao, et al. Molecular simulation and theoretical model of shale gas multilayer adsorption [J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 2023, 38(1): 69-76, 84.
- [84] SHEN Yinghao, PANG Yu, SHEN Ziqi, et al. Multiparameter analysis of gas transport phenomena in shale gas reservoirs: Apparent permeability characterization [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 2601.
- [85] 王登科, 李文睿, 浦海, 等. 考虑气体多层吸附的表面扩散传输模型[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2020, 44(1): 115-123.
- WANG Dengke, LI Wenrui, PU Hai, et al. A surface diffusion transport model considering multilayer adsorption behavior of gas [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2020, 44(1): 115-123.
- [86] 王珊. 页岩基质孔隙气体吸附/解吸与流动机理研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019.
- WANG Shan. Gas adsorption/desorption and flow mechanism in shale matrix pores [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2019.
- [87] ZHANG Tao, LI Xiangfang, WANG Xiangzeng, et al. A discrete model for apparent gas permeability in nanoporous shale coupling initial water distribution [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 59: 80-96.
- [88] WU Yu, LIU Jishan, ELSWORTH D, et al. Evolution of coal permeability: Contribution of heterogeneous swelling processes [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 88(2/3): 152-162.
- [89] 汤积仁, 王相成, 卢义玉, 等. 页岩-煤吸附 CO_2 时间效应及变形各向异性试验研究[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(8): 2288-2295.
- TANG Jiren, WANG Xiangcheng, LU Yiyu, et al. Experimental study on time effect and deformation anisotropy of shale and coal under CO_2 [J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(8): 2288-2295.
- [90] CHEN Tianyu, FENG Xiating, PAN Zhejun. Experimental study of swelling of organic rich shale in methane [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 150/151: 64-73.
- [91] SHOVKUN I, ESPINOZA D N. Coupled fluid flow-geomechanics simulation in stress-sensitive coal and shale reservoirs: Impact of desorption-induced stresses, shear failure, and fines migration [J]. *Fuel*, 2017, 195: 260-272.
- [92] WU Keliu, CHEN Zhangxin, LI Xiangfang, et al. A model for multiple transport mechanisms through nanopores of shale gas reservoirs with real gas effect-adsorption-mechanic coupling [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 93: 408-426.
- [93] 谈慕华, 黄蕴元. 表面物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- TAN Muhua, HUANG Yunyuan. Surface physical chemistry [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1985.
- [94] SEIDLE J P, HUITT L G. Experimental measurement of coal matrix shrinkage due to gas desorption and implications for cleat permeability increases [C]//International Meeting on Petroleum Engineering, Beijing, 1995. Houston: Society of Petroleum Engineers, 1995: SPE-30010-MS.
- [95] 曹成, 郭浩, 张亮. 考虑有机质和无机质差异的多因素耦合页岩渗透率计算模型[J]. *大庆石油地质与开发*, 2022, 41(5): 160-167.
- CAO Cheng, GUO Hao, ZHANG Liang. Calculating model of shale permeability with multi-factor coupling considering difference between organic matter and inorganic matter [J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2022, 41(5): 160-167.
- [96] 赵谦平, 王博涛, 姜磊, 等. 页岩气多场耦合渗透率计算模型[J]. *特种油气藏*, 2017, 24(2): 125-130.
- ZHAO Qianping, WANG Botao, JIANG Lei, et al. Computational model for multi-field coupling permeability of shale gas [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2017, 24(2): 125-130.
- [97] ZHANG Rui, NING Zhengfu, YANG Feng, et al. A laboratory study of the porosity-permeability relationships of shale and sandstone under effective stress [J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2016, 81: 19-27.
- [98] 李晓平, 刘蜀东, 李纪, 等. 考虑应力敏感效应和含水影响的页岩基质表观渗透率模型[J]. *天然气地球科学*, 2021, 32

- (6): 861–870.
- LI Xiaoping, LIU Shudong, LI Ji, et al. Apparent gas permeability model of shale matrix coupling stress sensitivity and water saturation [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32 (6): 861–870.
- [99] 付永红, 蒋裕强, 董大忠, 等. 渝西区块页岩气储集层微观孔-缝配置类型及其地质意义[J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48 (5): 916–927.
- FU Yonghong, JIANG Yuqiang, DONG Dazhong, et al. Microscopic pore-fracture configuration and gas-filled mechanism of shale reservoirs in the western Chongqing area, Sichuan Basin, China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48 (5): 916–927.
- [100] 宋文辉, 姚军, 张凯. 页岩有机质纳米孔隙气体吸附与流动规律研究[J]. *力学学报*, 2021, 53(8): 2179–2192.
- SONG Wenhui, YAO Jun, ZHANG Kai. Study on gas adsorption and transport behavior in shale organic nanopore [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2021, 53 (8): 2179–2192.
- [101] AFSHARPOOR A, JAVADPOUR F. Liquid slip flow in a network of shale noncircular nanopores[J]. *Fuel*, 2016, 180: 580–590.
- [102] SUI Hongguang, ZHANG Fengyun, WANG Ziqiang, et al. Effect of kerogen maturity, water content for carbon dioxide, methane, and their mixture adsorption and diffusion in kerogen: A computational investigation[J]. *Langmuir*, 2020, 36(33): 9756–9769.
- [103] 隋宏光. 基于分子模拟的页岩气藏吸附规律研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- SUI Hongguang. Molecular simulation studies of shale gas adsorption behavior in reservoir [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.
- [104] ZHANG Yi, WANG Rui, ZHANG Bin, et al. Numerical simulation of coalbed methane under the mining conditions based on dynamic virtual well and variable permeability field[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2023, 41(1): 170–186.
- [105] 杨术刚. 页岩中水、氯化钠溶液和液体二氧化碳渗流对比研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
- YANG Shugang. Comparative investigation on flow characteristics of water, NaCl solution and liquid CO₂ in shale [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2021.
- [106] LIN Kui, YUAN Quanzi, ZHAO Yapu. Using graphene to simplify the adsorption of methane on shale in MD simulations[J]. *Computational Materials Science*, 2017, 133: 99–107.
- [107] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- CHEN Zhenglong, XU Weiren, TANG Lida. Theory and practice of molecular simulation [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [108] 刘峰, 杨飞, 陆红军, 等. 分子动力学在页岩气吸附研究中的应用进展与展望[J]. *应用化工*, 2023, 52(1): 181–185, 192.
- LIU Feng, YANG Fei, LU Hongjun, et al. Application progress and prospect of molecular dynamics in shale gas adsorption [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(1): 181–185, 192.
- [109] 陈敏伯. 计算化学——从理论化学到分子模拟[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- CHEN Minbo. Computational chemistry-From theoretical chemistry to molecular simulations[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [110] 张博. 基于分子模拟技术的页岩气吸附能力定量评价[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
- ZHANG Bo. The quantitative evaluation of shale gas adsorption capacity based on molecular simulation [D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2018.
- [111] 林轩. 甲烷在不同基质孔隙中赋存状态模拟研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2022.
- LIN Xuan. Simulation study on the occurrence state of methane in different matrix pores [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2022.
- [112] 方思冬, 孙敬, 黄涛. 页岩储层压裂液返排过程中气水扩散规律模拟[J]. *中国科技论文*, 2021, 16(9): 1004–1009.
- FANG Sidong, SUN Jing, HUANG Tao. Simulation of methane and water diffusion in the process of fluid flowback of shale reservoir [J]. *China Sciencepaper*, 2021, 16(9): 1004–1009.
- [113] WANG Shimeng, ZHOU Guanggang, MA Yue, et al. Molecular dynamics investigation on the adsorption behaviors of H₂O, CO₂, CH₄ and N₂ gases on calcite (1 $\bar{1}$ 0) surface[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 385: 616–621.
- [114] LIU Bing, QI Chao, ZHAO Xiangbin, et al. Nanoscale two-phase flow of methane and water in shale inorganic matrix [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(46): 26671–26679.
- [115] 汪周华, 赵建飞, 白银, 等. 不同润湿性修饰石英吸附甲烷的模拟研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2019, 41 (6): 28–34.
- WANG Zhouhua, ZHAO Jianfei, BAI Yin, et al. Simulation of methane adsorption of quartz with different wettability [J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2019, 41(6): 28–34.
- [116] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 甲烷在官能团化石墨中吸附的分子模拟[J]. *石油学报*, 2016, 37(12): 1528–1536.
- XIONG Jian, LIU Xiangjun, LIANG Lixi. Molecular simulation for methane adsorption in surface functionalized graphite [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(12): 1528–1536.
- [117] 王晓琦, 翟增强, 金旭, 等. 页岩气及其吸附与扩散的研究进展[J]. *化工学报*, 2015, 66(8): 2838–2845.
- WANG Xiaoqi, ZHAI Zengqiang, JIN Xu, et al. Progress in adsorption and diffusion of shale gas [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(8): 2838–2845.
- [118] RAMÍREZ M M, CASTEZ M F, SÁNCHEZ V M, et al. Methane transport through distorted nanochannels: Surface roughness beats tortuosity[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(3): 1325–1332.
- [119] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of

- kerogen: Influence of organic type and maturity [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 91–105.
- [120] 刘向君, 罗丹序, 熊健, 等. 龙马溪组页岩干酪根平均分子结构模型的构建[J]. *化工进展*, 2017, 36(2): 530–537.
- LIU Xiangjun, LUO Danxu, XIONG Jian, et al. Construction of the average molecular modeling of the kerogen from the Longmaxi Formation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(2): 530–537.
- [121] 罗丹序. 龙马溪组页岩气层干酪根吸附甲烷性能的分子模拟[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- LUO Danxu. Molecular simulation of methane adsorption performance of kerogen extracted from shale in Longmaxi Formation[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.
- [122] GAO Kai, GUO Guangjun, ZHANG Mingmin, et al. Nanopore surfaces control the shale gas adsorption via roughness and layer-accumulated adsorption potential: A molecular dynamics study [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(6): 4893–4900.
- [123] WANG Lu, LYU Weifeng, JI Zemin, et al. Molecular dynamics insight into the CO₂ flooding mechanism in wedge-shaped pores [J]. *Molecules*, 2022, 28(1): 188.
- [124] 陈佳乐, 马妮萍, 国建华, 等. 页岩气在粗糙纳米孔中吸附和输运的分子模拟[J]. *原子与分子物理学报*, 2024, 41(5): 67–74.
- CHEN Jiale, MA Niping, GUO Jianhua, et al. Molecular simulation of shale gas adsorption and transport in rough nanopores [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2024, 41(5): 67–74.
- [125] 何映颀, 杨洋, 张廷山, 等. 石墨狭缝吸附页岩气的分子模拟[J]. *岩性油气藏*, 2016, 28(6): 88–94.
- HE Yingjie, YANG Yang, ZHANG Tingshan, et al. Molecular simulation of shale gas adsorption in graphite slit-pores [J]. *Lithologic Reservoirs*, 2016, 28(6): 88–94.
- [126] HE Jian, JU Yang, LAMMERS L, et al. Tortuosity of kerogen pore structure to gas diffusion at molecular- and nano-scales: A molecular dynamics simulation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 215: 115460.
- [127] PATHAK M, HUANG Hai, MEAKIN P, et al. Molecular investigation of the interactions of carbon dioxide and methane with kerogen: Application in enhanced shale gas recovery [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 51: 1–8.
- [128] TESSON S, FIROOZABADI A. Methane adsorption and self-diffusion in shale kerogen and slit nanopores by molecular simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(41): 23528–23542.
- [129] 李田田. 页岩气在纳米孔隙中吸附扩散行为的模拟研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2023.
- LI Tiantian. Simulation study on the adsorption-diffusion behavior of shale gas in nanopores [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2023.
- [130] RANALLO S, AMODIO A, IDILI A, et al. Electronic control of DNA-based nanoswitches and nanodevices [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(1): 66–71.
- [131] DENG Jia, ZHANG Qi, HE Jiujiu, et al. Effects of competitive adsorption on production capacity during CO₂ displacement of CH₄ in shale [J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(11): 116104.
- [132] JIN Zhehui, FIROOZABADI A. Flow of methane in shale nanopores at low and high pressure by molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(10): 104315.
- [133] CHEN Jie, YU Hao, FAN Jingcun, et al. Channel-width dependent pressure-driven flow characteristics of shale gas in nanopores [J]. *AIP Advances*, 2017, 7(4): 045217.
- [134] HE Shuai, PALMER J C, QIN Guan. A non-equilibrium molecular dynamics study of methane transport in clay nano-pores [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 249: 88–96.
- [135] OKAMOTO N, KOBAYASHI K, LIANG Yunfeng, et al. Slip velocity of methane flow in nanopores with kerogen and quartz surfaces [J]. *SPE Journal*, 2017, 23(1): 102–116.
- [136] 孙晶晶. 页岩气在页岩纳米孔隙中行为的分子模拟[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- SUN Jingjing. Molecular simulation of the behavior of shale gas in nanopores of shale [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [137] YU Hao, ZHU Yinbo, JIN Xu, et al. Multiscale simulations of shale gas transport in micro/nano-porous shale matrix considering pore structure influence [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 64: 28–40.
- [138] WANG Dongbo, ZHANG Li, CAI Changhong, et al. Molecular modeling on the pressure-driven methane desorption in illite nanoslits [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2021, 27(3): 83.
- [139] ZHAN Shiyuan, SU Yuliang, LU Mingjing, et al. Effect of surface type on the flow characteristics in shale nanopores [J]. *Geofluids*, 2021, 2021: 6641922.
- [140] ZHANG Lu, LI Qibin, LIU Chao, et al. Molecular insight of flow property for gas-water mixture (CO₂/CH₄-H₂O) in shale organic matrix [J]. *Fuel*, 2021, 288: 119720.
- [141] GUAN Qingshan, SHAN Baochao, WANG Runxi, et al. Evaluation of different particle-actuation modes in molecular dynamics and their impact on nanoscale flow behaviors [J]. *Physics of Fluids*, 2022, 34(7): 072006.
- [142] HUANG Pengyu, SHEN Luming, MAGGI F, et al. Influence of surface roughness on methane flow in shale kerogen nano-slits [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 103: 104650.
- [143] LI Yang, LU Lize, ZHU Jingyi, et al. Molecular simulation of CH₄ nanoscale behavior and enhanced gas recovery in organic-rich shale [J]. *Geofluids*, 2022, 2022: 2420869.
- [144] SANG Qian, ZHAO Xinyi, DONG Mingzhe. Effects of water on gas flow in quartz and kerogen nano-slits in shale gas formations [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 107: 104770.
- [145] SUN Zheng, HUANG Bingxiang, LI Yaohui, et al. Nanoconfined methane flow behavior through realistic organic shale matrix under

- displacement pressure: A molecular simulation investigation [J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2022, 12(4): 1193–1201.
- [146] WU Jian, HUANG Pengyu, MAGGI F, et al. Effect of sorption-induced deformation on methane flow in kerogen slit pores [J]. *Fuel*, 2022, 325: 124886.
- [147] YONG Wei, ZHOU Yingfang. A molecular dynamics investigation on methane flow and water droplets sliding in organic shale pores with nano-structured roughness [J]. *Transport in Porous Media*, 2022, 144(1): 69–87.
- [148] ZHANG Lu, LIU Chao, LI Qibin, et al. Shale gas transport through the inorganic cylindrical and conical nanopores: A density gradient driven molecular dynamics [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 183(Part B): 122126.
- [149] ZHAO Yulong, LUO Mingyao, LIU Lingfu, et al. Molecular dynamics simulations of shale gas transport in rough nanopores [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 217: 110884.
- [150] BONNAUD P A, OULEBSIR F, GALLIERO G, et al. Modeling competitive adsorption and diffusion of CH_4/CO_2 mixtures confined in mature type- II kerogen: Insights from molecular dynamics simulations [J]. *Fuel*, 2023, 352: 129020.
- [151] CUI Chunming, WANG Dongbo, ZHANG Li, et al. Molecular simulation on the desorption and extraction of methane in the slits with varying surface activity [J]. *Chemical Physics*, 2023, 572: 111975.
- [152] DENG Jia, ZHANG Qi, ZHANG Lan, et al. Investigation on the adsorption properties and adsorption layer thickness during CH_4 flow driven by pressure gradient in nano-slits [J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(1): 016104.
- [153] LYU Fangtao, NING Zhengfu, JIA Zejiang, et al. Investigation on gas/water two-phase flow in quartz nanopores from molecular perspectives [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 371: 121145.
- [154] SUN Jingyue, CHEN Zherui, WANG Xi, et al. Displacement characteristics of CO_2 to CH_4 in heterogeneous surface slit pores [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(4): 2926–2944.
- [155] WU Jian, SHEN Luming, HUANG Pengyu, et al. Selective adsorption and transport of $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ mixture under nano-confinement [J]. *Energy*, 2023, 273: 127224.
- [156] ZHOU Jun, ZHANG Chengpeng, RANJITH P G. Behaviours of methane and water in heterogeneous shale nanopores: Effect of water saturation and pore size [J]. *Fuel*, 2023, 335: 126675.
- [157] 管清杉. 页岩气吸附和流动驱动方法及表观渗透率的分子动力学模拟研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
- GUAN Qingshan. Molecular dynamics simulation of adsorption and flow driving methods and apparent permeability of shale gas [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2022.
- [158] SONG Haosheng, LI Bobo, LI Jianhua, et al. An apparent permeability model in organic shales: Coupling multiple flow mechanisms and factors [J]. *Langmuir*, 2023, 39(11): 3951–3966.
- [159] LI Ran, CHEN Zhangxin, WU Keliu, et al. Shale gas transport in nanopores with mobile water films and water bridge [J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(2): 1068–1076.
- [160] CHEN Siyuan, LIU Jiangfeng, ZHANG Qi, et al. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 167: 112537.
- [161] 邓佳, 吕子健, 张奇, 等. 页岩储层纳微米孔隙 CO_2/CH_4 吸附及驱替特性研究进展 [J]. *力学学报*, 2021, 53(10): 2880–2890.
- DENG Jia, LYU Zijian, ZHANG Qi, et al. Review on CO_2/CH_4 adsorption and displacement characteristics of micro-nano pores in shale reservoir [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2021, 53(10): 2880–2890.
- [162] DUAN Shuo, GU Min, DU Xidong, et al. Adsorption equilibrium of CO_2 and CH_4 and their mixture on Sichuan Basin shale [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3): 2248–2256.
- [163] HE Jian, JU Yang, HOU Peng. Thermal diffusion and flow property of CO_2/CH_4 in organic nanopores with fractal rough surface [J]. *Thermal Science*, 2019, 23(3 Part A): 1577–1583.
- [164] LIU Jian, XIE Hui, WANG Qin, et al. Influence of pore structure on shale gas recovery with CO_2 sequestration: Insight into molecular mechanisms [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 1240–1250.
- [165] 穆中奇, 宁正福, 吕方涛, 等. 页岩气多层吸附的分子模拟与理论模型 [J]. *西安石油大学学报 (自然科学版)*, 2023, 38(1): 69–76+84.
- MU Zhongqi, NING Zhengfu, LYU Fangtao, et al. Molecular simulation and theoretical Model of shale gas multilayer adsorption [J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 2023, 38(1): 69–76+84.
- [166] 王民, 余昌琦, 费俊胜, 等. 页岩油在干酪根中吸附行为的分子动力学模拟与启示 [J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1442–1452.
- WANG Min, YU Changqi, FEI Junsheng, et al. Molecular dynamics simulation of shale oil adsorption in kerogen and its implications [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1442–1452.

(编辑 张 晟)