

中图分类号: TE371

单位代码: 10425

学 号: Z20140030



中國石油大學

硕士学位论文

Master Degree Thesis of China University of Petroleum
(专业学位)

水饱和度影响下无机孔道内页岩气微观运移机制研究
Micromigration Mechanism of Shale Gas in Inorganic
Channels Under Water Saturation

学科专业: 材料与化工

研究方向: 油气功能材料

作者姓名: 郝喜顺

指导教师: 燕友果 教授

二〇二三年五月

Micromigration Mechanism of Shale Gas in Inorganic Channels Under Water Saturation

A Thesis Submitted for the Professional Degree of Master

Candidate: Xishun Hao

Supervisor: Prof. Youguo Yan

School of Materials Science and Engineering
China University of Petroleum (East China)

学位论文答辩委员会

答辩时间	2023 年 5 月 19 日		
答辩地点	中国石油大学（华东）古镇口校区海洋楼 B322-324		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	陈艳丽	教授	中国石油大学（华东）
委员	赵明岗	教授	中国海洋大学
	孙海翔	教授	中国石油大学（华东）
	于濂清	教授	中国石油大学（华东）
	张苏	副教授	中国石油大学（华东）

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 郝喜顺

日期： 2023 年 6 月 1 日

学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解中国石油大学（华东）有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许本学位论文被查阅和借阅。本人授权中国石油大学（华东）可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用复印、缩印、扫描或其它手段保存和汇编本学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 郝喜顺

日期： 2023 年 6 月 1 日

指导教师签名： 甄友果

日期： 2023 年 6 月 1 日

摘 要

页岩气已经成为全球非常规油气勘探开发的新亮点。然而页岩气藏渗透率极低，储层中气体行为与常规储层的认知不同；传统的研究方法和手段难以从微观角度准确描述其赋存、渗流等作用机理，制约了我国页岩气工业化发展进程。开展页岩气在微纳尺度限域空间内的赋存及流动机理研究，阐明储层环境对其影响规律，可为页岩气勘探开发的快速突破提供理论指导。页岩储层中地层水的存在对页岩气赋存及流动具有重要影响，相关研究仍处于起步阶段。因此，本论文采用分子动力学模拟方法，研究无机纳米含水孔道中页岩气赋存及流动行为，在此基础上预估页岩气开采效率，并以超临界 CO_2 驱这种具有应用前景的注气开发技术为例，考察不同储层条件下的页岩气采收率。具体研究内容如下。

首先，研究了页岩无机纳米孔道内甲烷的赋存状态，探索地层含水饱和度和矿物表面亲水性对甲烷赋存的影响。甲烷的赋存形式取决于其与矿物表面及地层水的微观相互作用。随着地层含水饱和度增加，游离态和溶解态甲烷占比增加，吸附态甲烷占比减小。此外，在亲水性依次减弱的石英、方解石、高岭石三种无机矿物纳米孔道中，吸附态甲烷占比依次为高岭石>方解石>石英，溶解态甲烷占比依次为石英 $\approx$ 方解石>高岭石，游离态甲烷占比依次为高岭石 $\approx$ 石英>方解石。

其次，研究了页岩无机纳米孔道内甲烷的流动机制，探索地层含水饱和度和矿物表面亲水性对甲烷流动的影响。水相的存在极大的改变了纳米孔中甲烷气体的流动模式。在较低含水饱和度下，甲烷在纳米孔道内的流动符合泊肃叶流动规律，其平均流速主要由滑移速度控制；在较高含水饱和度下，其流动规律符合段塞流，平均流速主要由粘性速度控制。随含水饱和度增加，甲烷流量减少，水相流量增加。在三种无机矿物纳米孔道中，高岭石纳米孔道中甲烷流动由滑移速度主导，界面区域存在“气-液滑移”现象，石英和方解石纳米孔中甲烷流动由粘性速度主导，甲烷流量依次为高岭石>方解石 $\approx$ 石英。

最后，基于对页岩气/水赋存状态和两相流动的讨论，预测不同储层环境条件下页岩气开采效率，并以超临界 CO_2 为注入流体模拟页岩气的驱替行为。结果表明，在岩石类型相同的条件下，含水量越低越有利于页岩气开采；在含水饱和度相同的情况下，亲水

性较弱的高岭石矿物含量越高，越有利于页岩气开采。论文相关研究结果可以为气驱开采页岩气提供一定依据和借鉴。

关键词：页岩气；赋存及渗流机制；含水饱和度；无机纳米孔道；分子动力学模拟

Abstract

Shale gas has become a highlight of global unconventional oil and gas exploration and development. However, the permeability of shale gas reservoir is extremely low, and the gas behavior in reservoir is different from the conventional cognition. Traditional research methods and means are difficult to accurately describe its mechanism from the microcosmic perspective, which restricts the industrialization of shale gas in China. Conducting research on the occurrence and flow mechanism of shale gas under micro-scale conditions and clarifying the impact of environmental response are helpful to provide theoretical guidance for the rapid breakthroughs in shale gas exploration and development. The existence of formation water in shale gas reservoirs has an important impact on the occurrence and flow of shale gas, and the related research is still in its infancy. Therefore, in this thesis, the molecular dynamics simulation method is used to study the occurrence and flow behavior of shale gas in inorganic water-bearing nanochannels. On this basis, the shale gas production efficiency is estimated, and supercritical CO₂ displacement is taken as an example to investigate shale gas recovery under different reservoir conditions, which is a promising exploitation technology by gas injection. The specific research content is as follows.

Firstly, the occurrence state of methane in inorganic nanopores of shale was studied, and the influence of formation water saturation and mineral surface hydrophilicity on methane occurrence was explored. The occurrence form of methane depends on its microscopic interactions with mineral surfaces and water. With the increase of water saturation, the proportion of free and dissolved methane increases, while the proportion of adsorbed methane decreases. In addition, in the three inorganic mineral nanochannels of quartz, calcite and kaolinite with decreasing hydrophilicity, the proportion of adsorbed methane is kaolinite>calcite>quartz, the proportion of dissolved methane is quartz $\approx$ calcite>kaolinite, and the proportion of free methane is kaolinite $\approx$ quartz>calcite.

Then, the flow mechanism of methane in inorganic nanochannels of shale was studied to explore the influence of reservoir water saturation and mineral surface hydrophilicity on methane flow. The presence of water phase greatly changes the flow pattern of methane gas in

nanochannels. At low water content, the flow of methane in nanochannels conforms to the law of Poiseuille Flow, and its average velocity is mainly controlled by slip velocity. At higher water content, the flow pattern conforms to slug flow, and the average velocity is mainly controlled by viscous velocity. With the increase of water saturation, the rate of methane flow decreases while the water flow increases. Among the three inorganic mineral nanochannels, the methane flow in kaolinite nanochannels is dominated by the slip velocity, and there is a phenomenon of "gas-liquid slip" in the interface region. The methane flow in quartz and calcite nanochannels is dominated by the viscous velocity, and the order of methane flow rate is kaolinite>calcite $\approx$ quartz.

Finally, based on the discussion of the occurrence state and two-phase flow of shale gas/water, the production efficiency of shale gas under different reservoir conditions is predicted, and the displacement behavior of shale gas is simulated by using supercritical CO₂ as the injection fluid. The results show that the lower the water content is, the more conducive it is for shale gas extraction under the same inorganic mineral. With the condition of the same water saturation, the higher the content of kaolinite with weak hydrophilicity is, the more favorable it is for shale gas production. The relevant research results of this thesis can provide some basis and reference for shale gas extracted by supercritical CO₂ flooding.

Key words: Shale gas; Occurrence and percolation mechanism; Inorganic nanochannels; Water saturation; Molecular simulation

目 录

摘要	i
Abstract	iii
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 页岩及页岩气简介	3
1.2.1 页岩气概念及特征	3
1.2.2 页岩的组成及特点	4
1.2.3 页岩气的储存及传输特点	5
1.3 页岩储层中水的成因及分布特征	6
1.3.1 含水成因	6
1.3.2 含水分布特征	7
1.4 含水孔道页岩气/水共存行为	9
1.4.1 页岩气和水的吸附特征	9
1.4.2 页岩气和水的运移特征	10
1.4.3 超临界 CO ₂ 驱替页岩气	11
1.5 本论文的研究内容和意义	13
第 2 章 含水孔道页岩气/水赋存状态研究	15
2.1 引言	15
2.2 模型及模拟方法	15
2.2.1 模型构建及模拟方法	15
2.2.3 模拟参数设置	18
2.3 结果与讨论	19
2.3.1 水饱和度对页岩气/水赋存状态的影响	19
2.3.2 岩石类型对页岩气/水赋存状态的影响	23
2.4 本章小结	27
第 3 章 含水孔道页岩气/水两相流动研究	28
3.1 引言	28

3.2 模型及模拟方法	28
3.2.1 模型构建及模拟方法	28
3.2.2 模拟参数设置	29
3.3 结果与讨论	29
3.3.1 水饱和度对页岩气/水两相流动的影响	29
3.3.2 岩石类型对页岩气/水两相流动的影响	33
3.4 本章小结	37
第 4 章 超临界 CO ₂ 模拟开采含水孔道页岩气研究	39
4.1 引言	39
4.2 模型及模拟方法	39
4.2.1 模型构建及模拟方法	39
4.2.2 模拟参数设置	40
4.3 结果与讨论	41
4.3.1 水饱和度对气体驱替行为的影响	41
4.3.2 岩石类型对气体驱替行为的影响	44
4.4 本章小结	45
第 5 章 结论	47
参考文献	49
攻读硕士学位期间取得的研究成果	60
致谢	61

第 1 章 绪论

1.1 引言

能源作为国家经济的命脉，是支撑经济增长的重要物质基础。随着经济社会快速发展，人类对能源的需求量逐渐增大，常规油气资源供应与能源需求之间存在差距。从目前全球局势来看，社会发展、经济增长、能源结构和环境保护的统筹协调将成为人类社会长期面临的重要课题。幸运的是，随着勘探开发技术的不断突破，使得非常规油气逐渐成为战略接替性能源^[1-4]。在众多的非常规油气中，页岩气作为一种非常规油气资源，近十年来已成为世界油气勘探的重要领域。美国能源信息署（The U.S. Energy Information Administration）早在 2015 年的评估结果显示，全球页岩气储量约为 4.56×10^{14} m³，技术可开采量高达 2.21×10^{14} m³，主要分布在北美洲、南美洲、欧洲、非洲、亚洲和澳大利亚等地^[5-7]。图 1-1 展示了全球页岩气资源分布。其中，中国拥有最多的页岩气技术可开采储量，约占全球 15%，因此成功勘探并开采页岩气是缓解我国能源压力的重要途径。20 世纪 80 年代以来，北美最先实现大规模工业开采页岩气，这得益于水平钻井和水力压裂技术的发展以及工业应用^[8]。我国页岩气工业发展起步较晚，自 2004 年以来先后经历页岩气地质理论引入、地质条件对比分析、资源潜力评估和钻探验证等阶段，目前研究主要集中在页岩气成藏条件和有利区块评价方面，并初步进入试验性勘探开发阶段^[9-11]。

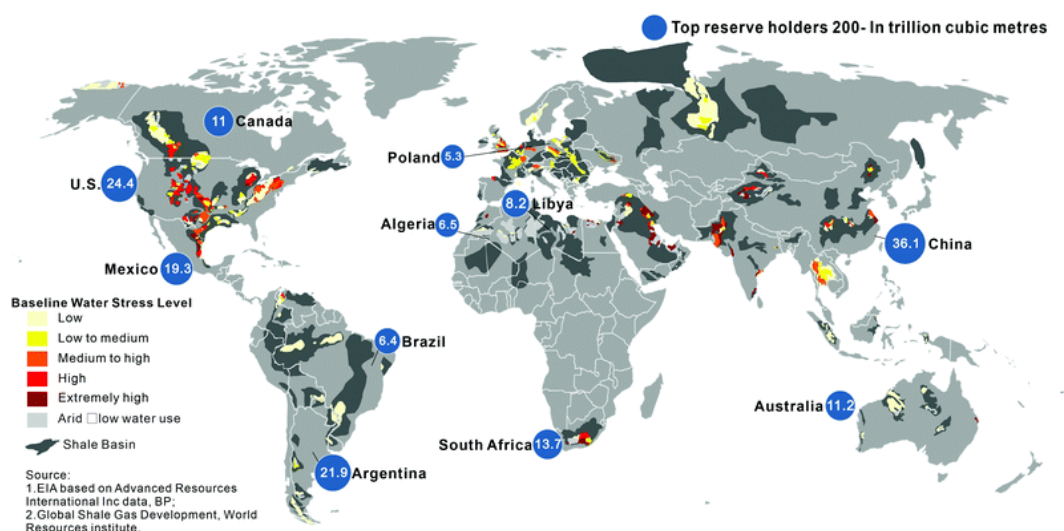


图 1-1 全球页岩气资源分布^[5]

Figure 1-1 The distribution of global shale gas resources^[5]

页岩气藏广泛发育微纳米孔隙、微裂缝以及裂缝,属于多尺度复杂系统^[12-13]。这导致储层中的气体行为与传统认知不同,极大地影响了页岩气藏的开发利用。目前页岩气开采技术主要采用水平井+多段压裂^[14],但该技术存在以下问题:一是耗水量巨大,水资源的缺乏将严重制约页岩气的工业化开采;二是页岩气储层粘土含量高,水基压裂液中的水分与页岩储层中的粘土矿物发生水化反应,致使黏土膨胀,伤害储层渗透率及压裂效果,导致页岩气产量普遍较低。利用超临界CO₂强化页岩气开发在国内外学者的探索下逐渐成为页岩气高效开采的新方法^[15-16]。实践表明,将超临界CO₂注入页岩气田中,不仅能有效地保护储层,而且能置换和驱替页岩气、改善流度比、提高采收率,同时也能实现CO₂的地质封存。

页岩气主要以吸附态和游离态两种形式赋存,其中吸附气体含量占原始地质储量的20%-80%^[17-18],在页岩勘探开发中发挥重要作用,研究储层环境对页岩气赋存及运移机理的影响有利于进一步预测页岩气产能。因此,研究人员前期已经做了大量关于页岩气赋存和运移的探索性工作。研究发现,岩石结构与储层环境的非均质性对页岩气赋存运移有着重要影响,且纳米孔区域是页岩气开采过程中的主要控制区域^[13]。纳米尺度下,一些用于表征流体流动的经验理论方法,例如达西定律等,变得不再适用,这是由于纳米尺度下需要考虑流体组成是大量离散分子,而分子间总是存在空隙,此时的流体并非连续相。再者,一些介观、宏观尺度可以忽略的因素在纳米尺度下开始逐渐占据主导地位,例如流体与岩石壁面的表界面作用。另外,注入气体的加入使得体系多相复杂化,给研究开展增加了难度。因此需要发展一种新的、适用于纳米尺度下的研究方法。

近年来,分子模拟方法已经发展成为一种从微观层次研究复杂体系的有效手段,可细致刻画研究对象的物化性质、微观结构和相互作用等。目前,该方法已在页岩油气藏的研究中得到初步应用,为其有效开采提供了理论和技术支撑^[19-21]。但已有的分子模拟研究存在两点不足:第一,研究页岩气吸附特征和流动特性的目的是实现页岩气高效开采,然而现有工作侧重于单独研究气体赋存运移行为,忽略了其对驱替行为的影响;第二,页岩气作为一种生物成因气,地层中的含水饱和度是影响页岩气赋存运移的重要因素,已有研究更多的是针对有机储层,讨论含水条件下气/水两相的结构特征,缺乏对无机纳米通道中含水饱和度影响页岩气赋存运移的微观机制的认识。鉴于此,本文拟采用分子动力模拟方法,研究无机纳米含水孔道中页岩气赋存运移行为,并在此基础上预测

不同储层条件对页岩气开采效率的影响。最后以超临界 CO_2 作为驱替介质模拟气体驱替行为进行验证，为气驱开采页岩气提供一定的依据和借鉴。

1.2 页岩及页岩气简介

1.2.1 页岩气概念及特征

页岩气是一种由富含有机物的黑色页岩产生、在页岩中的纳米级微孔连续积累的自生自储天然气。由于是从页岩中的有机质演化而来，页岩气主要由碳和氢组成，其中甲烷为主要成分，烷烃类及双环或三环烃类等其他混合物为次要成分。此外，还含有少量的 H_2S ， N_2 ， H_2 等化合物^[22]。

作为一种重要的非常规天然气资源，页岩气的形成和富集有着自身独特的特点，往往分布在厚度较大、分布广的页岩烃源岩地层中^[23]。相比于常规天然气，页岩气具有以下特点：（1）源储共生^[24]，页岩气是典型的自生自储天然气，富含有机质的页岩既是优质烃源岩，又是气体聚集储存的天然场所；（2）大面积连续成藏，无明显圈闭界限^[25]，由于源储一体，页岩气的含气范围与烃源岩基本一致，因此具有大面积层状连续分布的特点。传统油气资源勘探的核心是寻找油气圈闭，而页岩气的产生与成藏都在页岩中，不存在传统油气成藏过程中阻止油气运移的圈闭界限，但要形成有效富集区，仍需要区域盖层或封闭条件以保护生成的页岩气不会散失；（3）储层广泛发育纳米孔隙^[13]，页岩储层属于超低孔低渗储层，具有不同类型的微孔以及纳米级孔隙空间。这些孔隙是页岩气储存的重要空间，也是其运移的关键通道。据统计数据表明，页岩基质的孔隙度约为 0.5%~6.0%，中值大多为 2%~4%^[25]；（4）赋存方式多样^[18]，页岩气的赋存形式主要有游离态、吸附态及溶解态等，一般情况下以游离态和吸附态为主。游离态与常规天然气相似，吸附态则与煤层气相似；（5）开采机理独特，由于页岩气的赋存空间以微纳尺度孔隙为主，纳米效应导致页岩气运移以非达西渗流为主。在开采过程中，页岩气早期产出以游离气为主，类似于常规天然气的开发，之后的生产以吸附气体的解吸和扩散为主，与煤层气相似^[26-27]；（6）采收率变化大，页岩气藏的采收率受埋藏深度、地层压力、有机质丰度等多因素影响。根据美国主要页岩气产地盆地统计，页岩气藏的采收率变化范围可达 7%~35%^[28]，具体表现为初始采收率一般较高，但裂缝性储层中页岩气产量下降很快，剩余气体饱和度高。

1.2.2 页岩的组成及特点

页岩是由有机质和无机矿物组成的非均质复杂体系^[29]。其中有机质主要指干酪根与沥青质等散布在页岩骨架中的多孔介质。有机孔隙通常是疏水的，在生烃过程中其表面可以吸附大量甲烷气体，因此是页岩气吸附储存的主要基质^[30]。无机组分主要指矿物颗粒，一般包括粘土、碳酸盐、石英、长石和黄铁矿等。无机孔隙是亲水材料，主要扮演页岩气输运通道的角色，同时也是页岩气吸附的重要载体^[31]。有机与无机基质的结合为页岩储层中的气体传输提供了基本框架，因此页岩的结构特点与页岩气的赋存运移能力有着密切的关系。

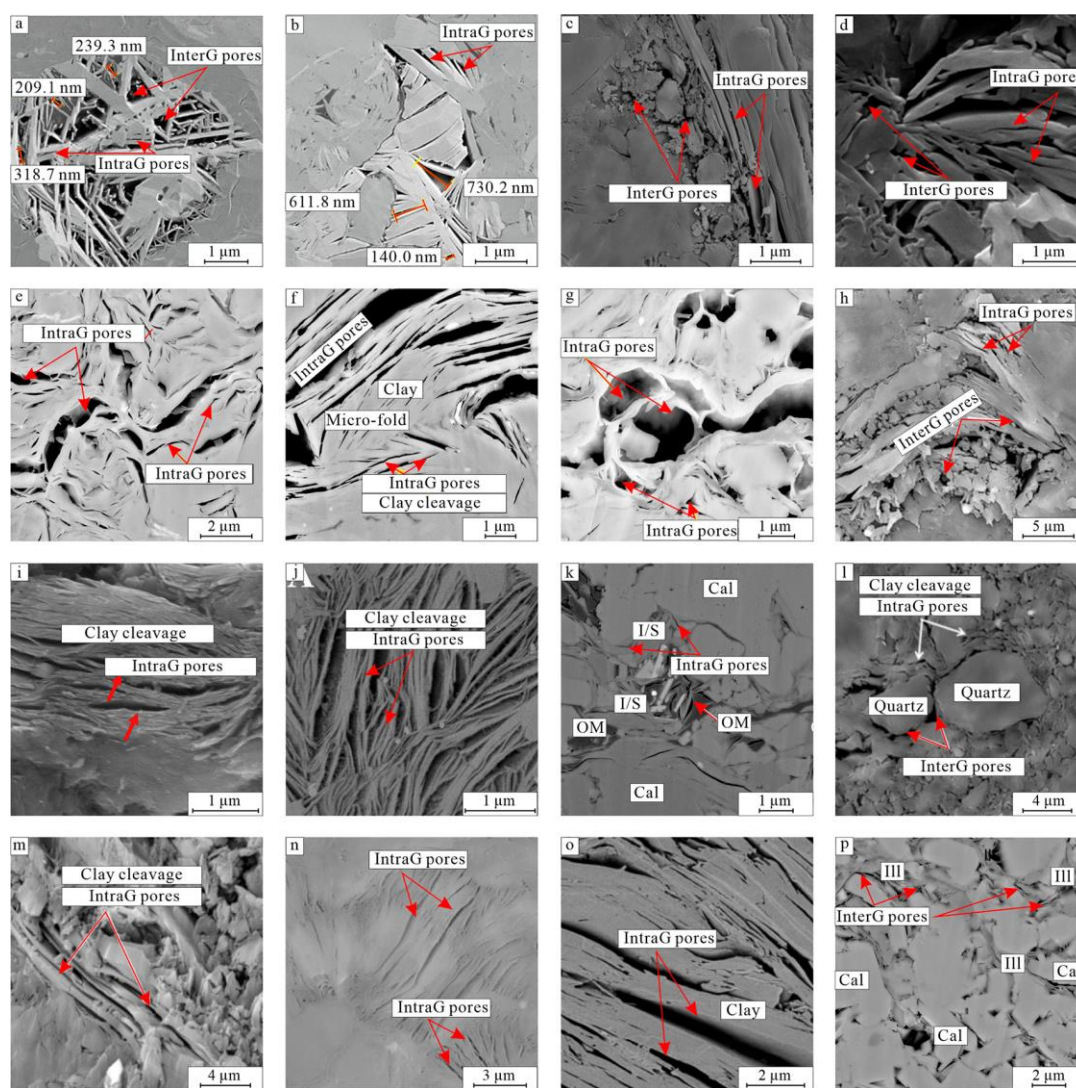


图 1-2 页岩气储层中典型矿物孔隙 SEM 图 (InterG, 粒间孔; IntraG, 粒内孔; Cal, 方解石; I/S, 伊蒙混合层; Ill, 伊利石; OM, 有机质) ^[33-44]

Figure 1-2 SEM images of typical mineral pores in shale gas reservoirs (InterG, intergranular pores; IntraG, intragranular foramen; Cal is calcite; I/S is Illite-smectite mixed layer, and Ill is Illite; OM is organic matter) ^[33-44]

页岩储层往往具有超低孔隙度和超低渗透率，基质渗透率可以达到纳达西量级，如中国部分海相页岩的平均孔隙度小于 4%，渗透率小于 20.2 nD^[32]，甚至低于致密砂岩储层。这是由于页岩基质中矿物颗粒粒径小，一般以微米作为计量单位。图 1-2 总结了典型页岩气储层矿物孔隙的 SEM 图，不同的矿物颗粒组成不同的孔隙形态和结构，可以分为有机质孔、粒间孔、粒内孔和微裂缝，其中无机矿物的孔隙类型以后三种为主^[33-44]。无机矿物颗粒间主要发育微米级粒间孔隙，具有孔径大、分布广、连通性好的特点；粒内孔主要为纳米尺度的层间孔，是页岩无机矿物中最常见的孔隙，其连通性取决于是否与粒间孔相连；而微裂缝主要由成岩收缩和粘土矿物与脆性矿物接触产生，尺度范围从微米级到纳米级不等，对纳米孔隙和宏观裂缝的连通起着重要作用。

此外，页岩气藏属于典型的“源储共生”型油藏，其本身既是烃源岩又是储集层，因此页岩的孔隙结构是影响页岩气赋存运移特性的关键因素。根据 International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 的分类，页岩的孔径可以按照大小分为三类：第一类为微孔，孔径尺寸小于 2 nm；第二类是介孔，其分布在 2~50 nm 之间；第三类是大孔，孔径尺寸普遍大于 50 nm^[45]。页岩复杂的组成以及成岩条件导致不同区块样品孔隙表征结果不同。如 Curtis 等^[46]研究了美国 Barnett 油气田等九个不同地区的页岩样品微观结构，结果表明所选样品的孔隙大都分布在 3~6 nm 范围，同时证实了页岩微观结构是复杂且高度可变的。Li 等人^[45]针对中国柴达木盆地的样品分析显示，该区块页岩孔径大部分小于 50 nm，某些样品中更是大量分布小于 20 nm 的微孔，整体孔隙尺寸分布主要集中在微孔和介孔。由此可见，页岩的孔隙尺寸分布范围比较广，其中有机质孔径主要是微孔和介孔结构，无机矿物的主要孔径分布在介孔和大孔。

1.2.3 页岩气的储存及传输特点

由于页岩气藏储集空间复杂多样，页岩气赋存状态也多种多样，这导致页岩气运移机理十分复杂，了解页岩气在储层中的赋存运移规律是准确评价页岩气藏产能的关键科学问题。因此，国内外学者针对页岩气储集和输运机制进行了大量研究。目前普遍认为，页岩储层中的页岩气主要以三种形式赋存：（1）游离态，主要存在于页岩的裂缝及较大的孔隙中，这部分甲烷对页岩气采收贡献最大；（2）吸附态，主要存在于纳米孔隙中有机质及黏土颗粒的表面，开采这部分甲烷需要首先完成解吸脱附的过程，开采难度相对较大；（3）溶解态，主要指溶解于干酪根和沥青质中的极少量气体，开采难度最大^[17-18]。

此外，还有学者认为部分页岩气存在于矿物颗粒内部空间，例如分子间与晶层间孔隙。此时甲烷气体分子与矿物晶体分子以互溶的方式存在，因此被称为固溶态，其赋存机理与三种常见状态不同^[47]。大部分页岩气以吸附态的形式储存在页岩基质中，其含量通常在 20%~85%之间。在压裂开采过程中需要经历页岩气解吸并扩散为游离态的过程，这也是影响页岩气采收率的关键因素^[30]。

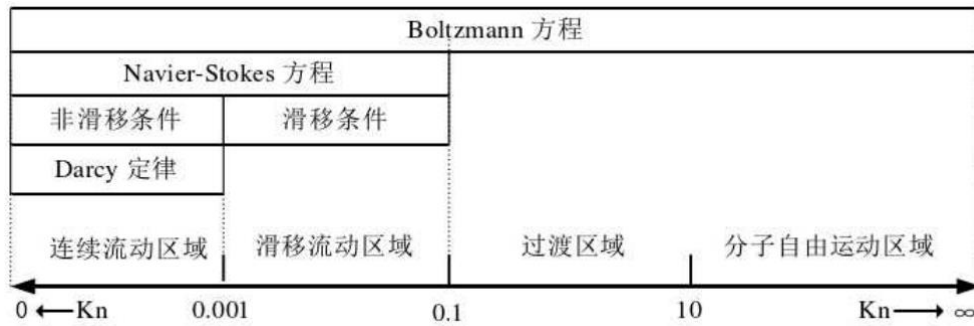


图 1-3 基于克努森数的多孔介质流动形态和控制方程分类^[110]

Figure 1-3 Classification of flow patterns and governing equations in porous media based on Knudsen number^[110]

对于页岩气的传输过程，目前主要的运移机制包括粘性流、滑移流和扩散，不同的作用机制取决于气体分子与表面之间的作用强度^[48]，一般采用克努森数 (Kn) 对页岩气的传输类型进行分类。 Kn 的定义为平均分子自由程与特征长度之比，它可以用来表征气体分子与气体分子以及孔道表面的碰撞程度^[49]。如图 1-3 所示^[110]，当 $Kn < 0.001$ 时，孔壁处气体分子速度为零，达西定律成立，这种传输机制称为连续流，对应孔隙尺寸远大于分子平均自由程的大孔内流体；当 $0.001 < Kn < 0.1$ 时，孔壁处气体分子速度不再为零，达西定律不适用，这种机制称为滑移流，此时流体流速仍可以通过 Navier-Stokes 方程计算；随着孔径持续减小，气体传输能力减弱，流动机制由滑移流转变为过渡流，这对应 $0.1 < Kn < 10$ ；当 Kn 大于 10 时，传输机制主要为自由分子流^[50]。在此基础上，近年来不断有学者通过耦合流动机制或构建气体滑移模型来开发气体传输模型，由此可见页岩气在纳米孔隙中的输运过程非常复杂。

1.3 页岩储层中水的成因及分布特征

1.3.1 含水成因

上述认识和描述页岩纳米受限空间中气体赋存运移的基础研究并未考虑水饱和度

的影响,然而实际页岩储层属于潮湿环境,水在其中普遍存在。根据世界主要页岩产区的现场测井数据显示,中国的四川盆地、焦石坝盆地,澳大利亚的 Canning 盆地以及北美的 Fayetteville 盆地初始含水饱和度分别为 40%~65%、35%~50%、50%~75%和 25%~50%,说明了页岩气藏等致密油气藏普遍含水^[51-53]。储层中的水分来源大致可分为两类:一类为原始地层条件下的原生水,另一类则是由水力压裂开采过程引入的侵入水。

在页岩气产生的过程中,有机质的裂解脱氢反应和微生物降解过程都会生成水^[54]。这部分水由于岩石的作用会优先在烃源岩上形成束缚水。而烃源岩中有机质生成的烃类分子最终要进入孔隙,部分烃类分子必须克服孔隙中束缚水的阻挡,在这个过程中一些束缚水分子由于受到烃类分子的作用力,便会突破岩石的束缚变成自由水分子进入孔隙中,最终成为页岩储层中的原生水;此外,深部储层由于其高温高压的特点,水分子会以气态的形式析离,然后顺着深部断裂构造不断上升,进入较低温地段时逐渐冷却成为液态水,这一点已经在 Engle 等人^[55]针对 Cline 页岩条件下水同位素数据中得到了验证。值得注意的是,原生水导致的水饱和度往往较低,页岩储层中的水更多来自于水力压裂侵入。水力压裂是指利用水力作用使油气层形成裂缝进而达到增产的目的,已广泛应用于低孔低渗油气藏开发^[56-57]。压裂过程中水的引入导致原有构造圈闭遭到破坏,初始含水饱和度较低的储层进一步捕获水,直至达到局部饱和。不列颠哥伦比亚东北部泥盆纪、侏罗纪和白垩纪页岩储层在进行水力压裂时平均返排率仅有 10%^[58-59],这证实了压裂液大量滞留导致储层含水量上升。

1.3.2 含水分布特征

在明确页岩储层中水的来源之后,研究者们逐渐将工作重心转移至水的分布特征。研究表明,非常规储层中初始水相一般以水蒸汽和液态水的形式储存^[60]。在低含水饱和度下,原生水可以在微孔中冷凝,这部分冷凝水或在孔隙表面吸附,或在孔隙空间中自由蒸发扩散,或在沥青以及油中溶解^[61-62]。当含水饱和度增加时,水蒸汽形成致密水膜并转化为液态,其传输特性和自由态完全不同^[63]。从宏观角度来说,页岩中水的分布与动力学沉积作用机理有关^[64];从微观角度来说,水的分布特征与储层岩石表面性质有关^[65]。

由于有机质与无机矿物表面性质不同,水分布状态在矿物组成不同的孔道中展现出明显的差异性。具体的,对于有机质环境,储层原生水会经历从液态水到薄膜过渡态再

到气态水的过程，这一过程可以划分为四个演化阶段，如图 1-4 所示^[66]。第一阶段：在成藏早期，页岩储层几乎所有孔隙都被水充满，尽管在挤压变形过程中含水量会随着孔隙率的降低而下降，但初始含水饱和度仍然保持在较高水平，此时水主要以液态形式存在；第二阶段：当有机质开始生成碳氢化合物时，储层中的水分显著减少，由于有机质低成熟度时期大量水被烃类排驱置换，岩石表面剩余水逐渐形成膜状结构，此时微孔隙中开始吸附少量的气态水；第三阶段：有机质中等成熟度时期，大量二次水的生成导致初始含水饱和度小幅度回升，此时大孔和介孔中的水膜厚度增加，微孔中的吸附水蒸汽含量没有明显变化；第四阶段：随着有机质成熟度不断提高，几乎所有的可动水都被气体置换，因此只有少量的残留水以薄膜的形式吸附在固体表面，微孔中吸附水蒸汽含量略有提升。

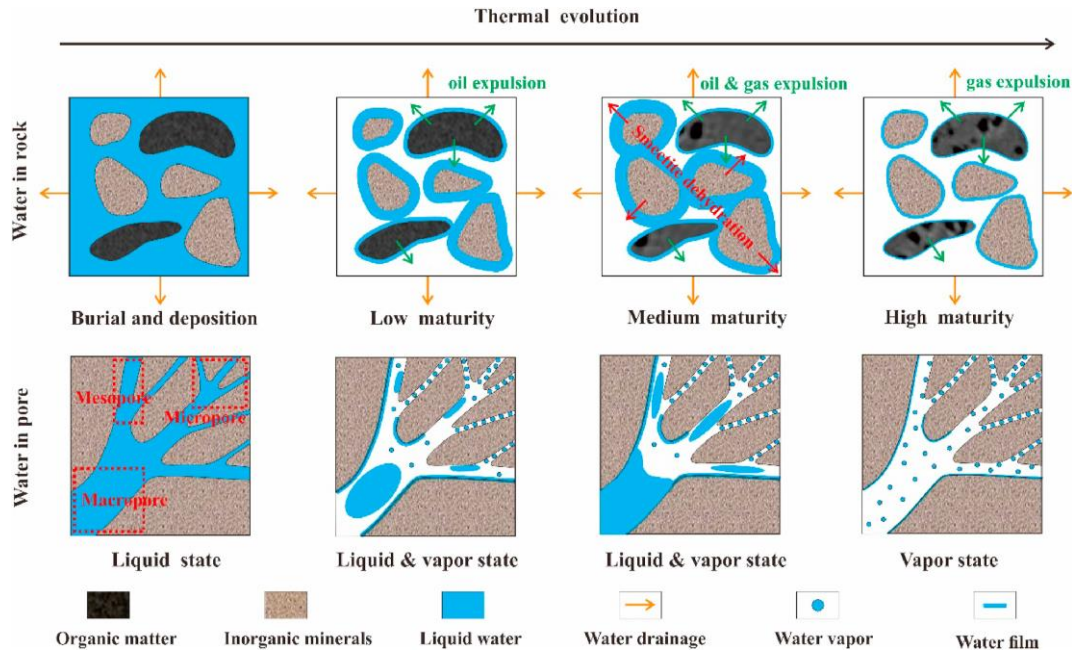


图 1-4 页岩有机储层岩心的含水分布特征模型及演化阶段^[66]

Figure 1-4 Water-bearing distribution models and evolution stage of organic core in shale reservoir^[66]

对于无机矿物储层，水的分布特征可以分为三个阶段^[66]。第一阶段：水蒸汽会优先吸附在微孔中，随着含水量增加，微孔和部分介孔被近乎充满，这一过程遵循微孔填充规律；第二阶段：在介孔和大孔中，吸附在矿物表面的水逐渐形成由单层到多层是的水膜，部分空间和表面被液态水充满。表面上的部分暴露特性与自由能有关，低能吸附位更容易被水分子覆盖；第三阶段：含水量进一步增加，表面达到吸附饱和状态，水流入孔隙中形成液态自由水。与有机环境中的分布特征不同，水分子不仅能吸附在无机孔隙

表面,还能够进入矿物晶层之间,这取决于无机岩石特殊的晶体结构^[67]。以粘土矿物为例,其晶体结构主要由硅氧四面体和铝氧八面体这两个最基本的结构单元组成,晶层之间存在多层水分子。在潮湿条件下,由于自发渗透吸水,晶层间水分子层数增加,导致层间距扩大,即水化膨胀过程^[68]。值得注意的是,并非所有页岩无机矿物都具有水化膨胀的特性,如 Ormerod 等人^[69]通过对比钙氧化物和伊利石的吸水特性证实了钙伊利石中水的多层吸附不会导致晶体间距扩大。

此外,孔隙形状、孔道体积与比表面积等结构参数同样会影响水的分布^[70-71]。多因素控制大大增加了规律性描述页岩中含水分布特征的难度。在纳米尺度下,储层中水的分布方式对页岩储气能力和页岩气采收效率的影响不可忽略,然而有关含水分布特征的关键控制因素由于其复杂性与特殊性,目前还没有达成共识,因此研究含水孔道内页岩气与水共存的分子行为已然成为新的研究热点。

1.4 含水孔道页岩气/水共存行为

1.4.1 页岩气和水的吸附特征

众所周知,气体通过纳米多孔介质的传输是复杂的,而含水孔道更是将气一固两相相互作用转变为了气一液一固三相相互作用,这大大增加了实验或者理论对其进行直接测量的难度。而分子动力学(MD)模拟方法在多相共存(水、甲烷、岩石)和极端条件(高温高压)纳米孔内页岩气研究方面具有独特的优势,可以有效弥补物模研究的不足。已经有大量的分子动力学研究用来揭示页岩气在含水纳米孔内赋存运移特性,为页岩气通过页岩纳米孔的传输提供了重要认知和基础框架^[72-74]。

不同于纳米孔道中完全填充甲烷气体,当水存在时,孔道内气、液相吸附构型取决于水含量和孔壁与气体、液体的相互作用。关于这一方面,Wang 等人^[75]研究了蒙脱石和方解石纳米孔中甲烷和水的混合相,在岩石壁面附近观察到具有分层特征的水膜结构。此外,他们还发现,对于石墨烯孔道,水分子倾向于在中心区域以水团簇的形式连接在一起,甲烷气体占据孔道剩余体积,这是由有机孔壁疏水性更容易吸附甲烷而排斥水导致的。Zhou^[76]等人研究了不同压力下水、CO₂和CH₄在高成熟度干酪根纳米孔中的多组分混合物,他们同样发现了稳定的水团簇结构。事实上,这种有机纳米孔中的水团簇和CH₄赋存结构已经被实验探测到了。Hu^[77]等人进一步关注到了有机质成熟度对二者结构

的影响。他们通过石墨烯片上的氧化官能团来控制成熟度,结果表明,低氧化度(高成熟度)的孔壁更有利于形成水团簇结构,从而给其他分子在壁面吸附留下空间。然而,当增加氧化官能团数量时,水团簇逐渐靠近有机壁面,并铺展形成水膜,阻碍另一相与孔壁接触,进而影响两相结构。因此,他们认为有机纳米孔在不同成熟度下的润湿性是不同的。

除了水膜和水团簇,在无机纳米孔中有研究者观察到了不同于传统存在方式的水结构。Hao^[78]等人研究了CH₄和水在高岭石和伊利石纳米孔中的赋存状态,他们发现水分子在两壁之间形成柱状物,这是因为岩石壁面两侧电荷不同,从而在纳米孔中产生了强电场。这一电场强度取决于孔的形状、大小、岩石类型以及壁面的化学性质等。例如,Xiong^[79]等人揭示了粘土纳米孔的表面化学性质对于水桥结构形成的影响。结果表明,水桥通常存在于钾基-羟基纳米孔中,这是由于钾基和羟基层之间电荷差异产生了层间电场,该电场导致水分子极化,进而使水分子类似自由电子沿固定方向流动。然而,对于两个壁面之间没有电场的羟基-羟基纳米孔,水分子更倾向于在孔壁聚集成水膜,但是,当水含量足够高时,羟基-羟基纳米孔中也可以产生水桥结构。与水膜相比,水桥为CH₄分子的直接吸附提供了更多孔表面积。以上不同条件下的结果可以大致概括为:水团簇倾向存在于疏水纳米孔中,而水膜更倾向于在亲水纳米孔中存在;水桥可以在两种条件下形成,一种是两个壁面之间存在电荷差的粘土纳米孔;另一种是当水含量足够高时,亲水纳米孔壁达到吸附饱和状态,水膜相互连接进而转化成水桥结构,但这种没有电场情况下形成的水桥是不稳定的,随着流体流动,水的柱状结构会逐渐变薄直至冲断,这一点在Liu^[80]等人的研究中可以看到。他们采用分子动力学模拟的方法,研究了水和CH₄在亲水的狭缝状二氧化硅纳米孔中的两相流动。研究发现,在不同的含水量条件下,纳米孔中形成了水膜-甲烷-水膜夹层结构和包裹在水桥中甲烷气泡结构。而对于纳米孔内的水和CH₄两相流,研究者施加了不同的压力梯度,验证了随加速度增加,水桥逐渐变薄,直至消失的现象。

1.4.2 页岩气和水的运移特征

页岩气和水在纳米孔中的运移特性和他们的赋存结构密切相关。正如上一小节中提到的,水膜结构的形成会将甲烷气体限制在孔道中央,减少气体与壁面之间的相互作用;水团簇则会阻碍CH₄分子运移,这是由于水团簇占据孔道中心体积,CH₄更容易在孔壁

上产生吸附，而水桥的存在虽然会为 CH_4 提供更多的吸附比表面积，但稳定的水桥对 CH_4 流动的阻碍作用是显而易见的。总而言之，不同条件下的两相吸附结构使得 CH_4 和水的运移特征更加复杂。同样地，也有研究者使用分子动力学模拟对这一问题进行了初步的研究。Ho^[81]等人设计了狭缝状白云母纳米孔，对水桥结构对 CH_4 传输的影响进行了模拟研究。结果表明，当纳米孔内存在水桥时，达西定律仍适用，当水桥在过大的压力梯度下分解成为波动的水膜时，达西定律便不再适用于描述气体的运输特性。之后，他们还讨论了白云母和干酪根纳米孔中水膜和水团簇对流体传输的影响^[82]，证明了水膜可以有效降低流体的摩擦系数和粘度，从而增强流体在孔中的传输，但是有机纳米孔中形成的水团簇则对流体的摩擦系数和粘度没有明显作用。同样地，Liu^[80]等人发现，对于 CH_4 、水和二氧化硅纳米孔体系，在不同的条件下，水的运输不遵循达西定律，而 CH_4 的流动总是满足达西定律的，且 CH_4 的流量和各种水结构的加速度呈线性关系。这可能归因于水和壁面之间的相互作用不均匀导致 CH_4 和水之间的摩擦系数增加。Xu^[83]等人研究了亲水和疏水纳米孔中的两相传输行为，和大部分研究类似，他们认为水膜和水团簇对纳米孔中的 CH_4 运移产生抑制作用的机理不同。正如前面所述，与纯 CH_4 在纳米孔中的传输相比，亲水纳米孔中水膜的存在限制了气体与壁面间的相互作用。对于疏水性纳米孔，由于水团簇的存在阻碍气体分子碰撞，气体与气体间相互作用被削弱。此外，他们还在在分子动力学模拟结果的基础上提出了相应的输运模型，指出页岩纳米孔中混合 50% 的水分子时，无论是亲水还是疏水的， CH_4 的流量都降低到 10% 左右。

综上所述，页岩纳米孔中水的存在极大地改变了气体传输特性，这一问题与气—液—固三相体系的建模和理解、润湿性、电场、压力梯度和水含量以及一些常规因素(如孔径、环境压力和表面粗糙度等)有着密切的关系。需要注意的是，研究流体竞争吸附和多相运移特征，最终要服务于提高页岩气采收率的工程问题。因此，对于后续驱替行为的研究必不可少。 CO_2 与 CH_4 相比具有更好的吸附能力^[84]，这意味着，对于以吸附气为主的非常规储层， CO_2 注入将是一种促进 CH_4 排放以及储存游离 CO_2 的有效方法。但是 CO_2 的加入，使得原本就复杂的三相体系变为更复杂的四相，需要进一步的理论研究和实际生产测试。

1.4.3 超临界 CO_2 驱替页岩气

二氧化碳提高页岩气采收率 (CO_2 -ESGR) 技术被认为是一种极具发展前景的非常

规天然气开采技术,将超临界 CO_2 (SC-CO_2) 注入页岩气田进行驱替不仅可以提高采收率,还可以实现 CO_2 的有效地质封存^[85-87]。与其他页岩气开采技术相比,超临界 CO_2 强化页岩气高效开发及地质封存一体化技术具有独特的优势^[88]: (1) SC-CO_2 流体密度高、扩散能力强的特点使得其在钻井阶段拥有较快的钻速和较低的启动压力,能够有效降低钻井成本,缩短钻井周期; (2) SC-CO_2 低粘度特性有助于其在压裂过程中形成更为复杂的微裂缝,能够最大限度的提高裂缝导流能力; (3) SC-CO_2 零表面张力以及比甲烷更强的岩石吸附能力使其可以进入的孔隙范围更大,有利于对甲烷气体的取代,提高页岩气采收率以及单井产量; (4) 压裂液不含固体颗粒和水,可以避免粘土矿物因水侵入导致膨胀堵塞的情况发生,有效降低储层伤害。

SC-CO_2 驱页岩气开采技术是集钻井、完井、增产、采气和 CO_2 封存于一体的系统性技术,由 Bullen 和 Lillies 最早提出^[89],自上世纪 90 年代以来,众多学者围绕该技术展开研究,使得其在部分地区已经得到了很好的应用。Schepers 等人^[90]表明,连续注入 CO_2 比吞吐注入更适合页岩气开采,最大页岩气开采率可达 15%。Kim 等人^[91]通过构建考虑多组分传输和地质力学效应的模型,发现连续 CO_2 注入和吞吐 CO_2 注入的 CH_4 回收率可以分别提高近 24%和 6%,再一次证实了连续注入 CO_2 为最佳注入方式。Kalantari 等人^[92]对枯竭页岩气藏中的 CO_2 增强天然气采收率进行了综合分析,结果表明单井页岩气的最大采收率为 14%。上述实验初步验证了 CO_2 提高页岩气采收率可行性,进一步研究表明,含气页岩中 CO_2 和 CH_4 之间的竞争吸附是该技术提高页岩气采收率的基础,同时也是页岩储层 CO_2 封存的主要机制^[93-94]。基于此,不同环境响应下 CO_2/CH_4 吸附能力逐渐成为世界各地的研究重点。Kang 等人^[95]研究了两种 Barnett 页岩样品对 CH_4 和 CO_2 的吸附,发现其均与 Langmuir 吸附模型非常吻合,并且 CO_2 的吸附量远高于 CH_4 吸附量。此外,Alijamaan 等人^[96]的研究中还观察到了 CO_2 在 Barnett 页岩样品上的 BET 型吸附,这表明在高压下可能存在 CO_2 的多层吸附行为。Cancino 等人^[97]利用吸附曲线与吸附焓证实了 CO_2 竞争吸附的优势地位。

由于页岩组成的特殊性、开采环境的复杂性以及不确定性,实验上很难基于单一变量针对两者竞争吸附这一科学问题展开研究,并且只能获得宏观层次的现象和结论,缺乏对页岩气开采过程中微观机制的探究。因此分子模拟便成为揭示这其中的微观理论问题的有效手段。Chong 等人^[98]采用 MD 模拟方法考察了在干燥条件下, $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 混合物

在伊利石粘土表面的竞争吸附和密度分布，发现伊利石对 CO_2 的吸附选择性高于 CH_4 。类似地，Pathak 等人^[99]采用分子动力学模拟方法研究了干酪根与 CH_4 和 CO_2 之间的相互作用，结果表明 CO_2 更容易吸附在干酪根表面。另外，Wang 等人^[100]在使用巨正则蒙特卡罗（GCMC）和分子动力学（MD）模拟方法研究孔径和水含量对钠蒙脱石纳米孔隙中 CH_4 - CO_2 混合物竞争吸附的影响时发现，页岩对 CO_2 / CH_4 的吸附选择性随含水率的增加先略有下降，然后上升。由此可以了解到，水的存在会改变 CO_2 / CH_4 的竞争吸附选择性，这在 Yang 等人^[84]的工作中也得到了验证。他们通过研究碳纳米管中甲烷/水、 CO_2 /水和甲烷/ CO_2 /水三个体系的吸附特性，发现水的存在对 CH_4 迁移率的影响比 CO_2 更加明显。然而，现有的研究大多是以甲烷/ CO_2 /水的三相竞争吸附作为出发点，忽略了甲烷/ CO_2 /水三相共存的流动运移特性，明确这一特性对合理预估超临界 CO_2 驱替页岩气效果至关重要。

1.5 本论文的研究内容和意义

页岩气的储层环境不同于常规储层，主要以页岩基质中的微孔和介孔为主。页岩地层由于其复杂的微观结构和孔隙系统，往往具有低孔隙度和低渗透率的特征，这导致页岩气被困在孔隙中，很难自由移动。此外，页岩地层中的原始水分含量是不可忽略的。同时，水力压裂过程也会将水引入页岩地层，水的存在会占据孔隙空间并堵塞孔喉。因此，准确描述页岩气在含水纳米孔内的赋存和运移对油藏储气能力和油井产能至关重要。针对此，本论文采用分子动力学模拟的方法开展研究，具体研究内容如下：

(1) 含水孔道页岩气/水赋存状态研究

根据前期调研，选取页岩储层典型水饱和度（0%~40%）及矿物类型（方解石、石英、高岭石），考察初始含水饱和度、岩石类型对页岩气在孔道内赋存状态的影响，从一定温压条件下的储层特征、甲烷/水分布状态和不同状态甲烷含量等方面阐明页岩气/水赋存的差异性，通过水结构稳定性、气-壁相互作用以及气-水相互作用等分析，明确不同条件下页岩气/水赋存差异的机理。

(2) 含水孔道页岩气/水两相流动研究

在孔道内页岩气与水共存的吸附稳定构型基础上，进一步研究含水孔道内页岩气-水两相流动，阐明不同储层环境因素影响下页岩气和水的两相流动特性，分析流体流型、

速度分布和体积通量，考察储层非均质性对气体流动行为的影响，通过流动主导机制、气/水界面特征等进一步解释页岩气在含水孔道内流动运移的微观机理。

(3) 超临界 CO_2 模拟开采含水孔道页岩气研究

基于前两章对页岩气/水赋存状态和两相流动的讨论，预测不同储层环境条件下页岩气开采难易程度，并以超临界 CO_2 作为注入流体模拟驱替；分析驱替过程中气/水分布状态、 CH_4 采收率、 CO_2 封存率等参量，综合评价驱替效率。通过上述针对含水页岩无机孔道内页岩气赋存、流动及驱替行为的研究，从微观层次揭示水存在对气体行为的影响机理，明确适合开采的储层条件，包括储层含水饱和度和矿物表面亲水性，为提高页岩气采收率提供一定的依据和借鉴。

第 2 章 含水孔道页岩气/水赋存状态研究

2.1 引言

近年来,页岩成分、孔隙结构和储层温度压力与页岩气吸附的相关性逐渐清晰,含水饱和度已然成为新的研究热点。水的存在会改变储层孔隙结构,其本身复杂的存在状态也影响页岩气的赋存,进而导致页岩气开采效果具有不确定性。因此,明确页岩气在含水纳米孔道内的赋存行为是页岩气开采的关键科学问题。不同于纳米孔道中完全填充甲烷气体,当水存在时,孔道内气-液相吸附构型取决于水含量以及孔壁与流体间相互作用。利用实验或者理论对这种微观构型以及相互作用进行直接测量难度很大,因此,分子动力学(MD)方法已成为众多研究者解决这一问题的有效手段。尽管 MD 方法的应用使得针对纳米孔道内气-水两相赋存的研究取得了重大的进展,但已有的研究侧重于分析不同条件下两相赋存结构,忽略了水膜等结构对气体与壁面间相互作用的影响。此外,矿物类型不同的无机纳米孔道中,水与壁面的结合强度也不尽相同,这在以往的研究中没有引起足够的重视。

本章利用分子动力学模拟的方法对比研究不同储层条件下(含水饱和度和岩石类型)页岩气和水的赋存状态。首先提出了一种新的甲烷和水分子加载的方法,并验证了初始模型的合理性。之后基于页岩气吸附稳定构型,从甲烷吸附量和气-壁相互作用两个方面讨论了不同含水饱和度条件下水的存在对甲烷吸附的影响。最后选取特定含水饱和度,从水结构的稳定性和甲烷分布状态两方面进一步分析了三种不同类型岩石对甲烷吸附的影响。

2.2 模型及模拟方法

2.2.1 模型构建及模拟方法

孔道模型:

页岩无机矿物主要由黏土和石英组成,粘土矿物主要由带负电的薄片堆叠而成,利用钙离子、镁离子、铝离子等阳离子补充电荷。本章选择方解石、石英和高岭石来构建亲疏水性不同的页岩无机纳米孔道。不同类型孔道的原始晶体结构从 Material Studio 软件数据库中导入,之后分别沿(104)、(001)、(00-1)平面切割得到目标晶体结构。

然后，利用软件的 Supercell 功能扩展晶胞，得到各自的立方体构型。众所周知，页岩的孔隙结构是决定页岩气赋存特征的关键因素。页岩孔隙尺寸分布范围广，其中占比较大的介孔为本研究的研究对象。因此，去除立方体构型中间的原子，得到目标尺寸（约 6 nm）的狭缝状纳米通道，如图 2-1 所示。为了更加真实的反应岩石表面性质，对石英表面进行羟基化处理。模拟体系的盒子最终大小大约为 $2.4565 \times 8.7 \times 12.2 \text{ nm}^3$ 。

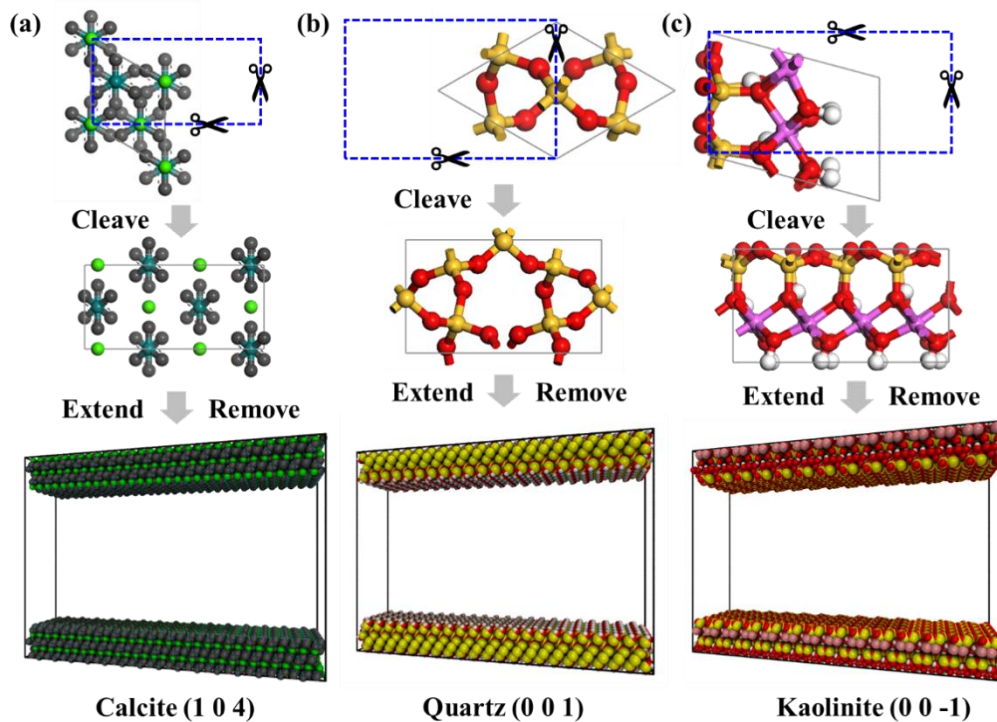


图 2-1 狭缝状无机纳米孔道构建过程：(a) 方解石；(b) 石英；(c) 高岭石；（原子颜色：石英和高岭石中的氧，红色；石英和高岭石中的硅，黄色；石英和高岭石中的氢，白色；高岭石中的铝，粉色；方解石中的钙，绿色；方解石中的碳，蓝绿色；方解石中的氧，灰色）

Figure 2-1 The construction of nano-pore throat: (a) Calcite; (b) Quartz; (b) Kaolinite (0 0 -1); (Atom color codes: red, O in quartz and kaolinite; bright yellow, Si in quartz and kaolinite; white, H in quartz and kaolinite; pink, Al in kaolinite; green, Ca in calcite; cyan, C in calcite; gray, O in calcite)

流体模型：

在构建不同类型的页岩孔道之后，将讨论水和甲烷分子的加载。页岩的含水饱和度（水相体积与总体积之比）普遍可以高达 40%，甚至可以达到 80%，初始含水饱和度是纳米孔隙中气体吸附的关键因素^[101-102]。本研究选取 0%、5%、10%、15%、20%、30%、40%作为研究对象。为获得特定温度、压强条件下需生成的甲烷和水分子数，首先通过分子密度和孔道体积计算出预加载的分子数。之后对初始模型进行修正，以确保每个含

水饱和度下的模型都能达到目标温度压强。修正方法一般有两种，第一种是固定一个表面，对另一个表面施加外力，通过改变体积使体系压力达到目标值。例如 Ho 等人^[81]固定下表面，对上表面施加压力至体系达到平衡，从而获得一定温压条件下的页岩气赋存模型。由于模拟过程中孔道尺寸发生变化，因此该方法更适合应用于含水对孔隙结构影响的研究。第二种是假设体系与具有给定化学势 μ 的纯气体环境相连，允许目标气体分子进行平移、旋转、插入和删除从而达到平衡，这是通常使用的 GCMC 方法的原理。例如 Xu 等人^[83]在研究中采用 GCMC 方法加载甲烷分子。在 NVT 系综下弛豫 5 ns 后，通过 voronoi 图精确检查纳米孔的含水饱和度，并通过循环上述步骤修改和重新验证水分子数量，直至达到收敛。但同时更改甲烷和水分子数目直至收敛存在循环次数多、平衡时间长的问题。鉴于此，为节约计算资源，将预加载的甲烷和水分子乘以一个系数，在初始建模时改变目标气体分子数，通过计算压强不断调整初始构型，使体系流体表现出的温度和压强达到目标值。计算压强的方法采用 LAMMPS 软件中的 compute ave/chunk 命令，将体系沿垂直于壁面的方向进行分割，计算每一层中原子的受力，进一步换算获得流体压强^[103]。

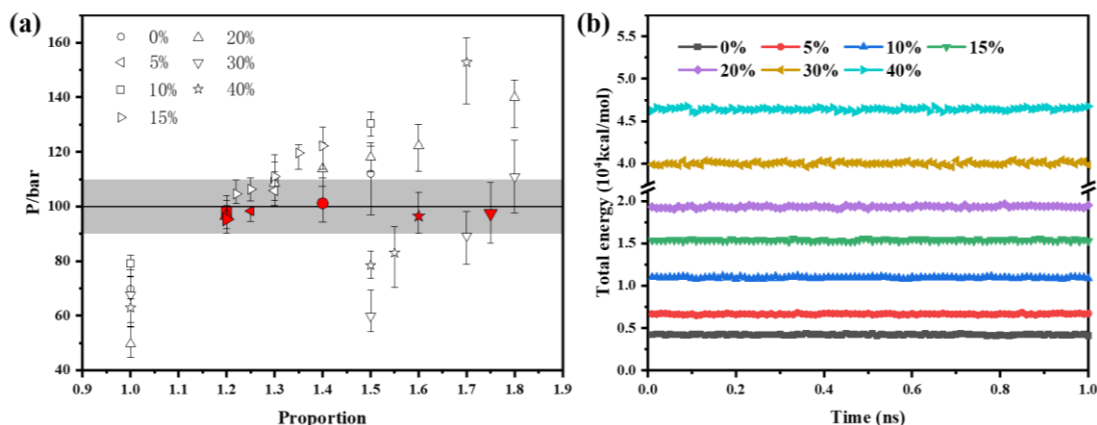


图 2-2 (a) 不同含水饱和度下校正系数与流体压力关系（灰色区域为±5%的偏差范围，红色标记为最终选取的点）；(b) 模拟最后 1 ns 内不同含水饱和度对应体系的总能量

Figure 2-2 (a) Pressure in the system after correction of different proportion (The gray area is the deviation of plus or minus 5 percent, and the final point is marked in red); (b) The total energy of systems with different water saturation

图 2-2 (a) 展示了所有初始构型的压强计算结果，在误差允许的范围内，选取每个含水饱和度下压强最接近目标值的点作为最终的初始构型。对于分子模拟体系，总能量通常是判断系统平衡的重要标准之一。进行后续模拟之前，为验证初始模型的合理性，

在模拟的最后 1 ns 内计算了体系总能量, 结果如图 2-2 (b) 所示, 可以看出, 不同含水饱和度体系的总能量在这段时间内保持稳定, 即体系达到平衡状态, 初始构型合理且稳定。各体系甲烷和水的最终含量见表 2-1。

表 2-1 不同含水饱和度下的平衡构型中甲烷和水分子数量

Table 2-1 The number of methane and water molecules in the equilibrium configuration under different water saturation

Water Saturation	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%
Modified CH ₄	514	438	398	383	354	452	354
Modified H ₂ O	0	375	720	1098	1440	3150	3840

2.2.2 模拟参数设置

在本研究中, 所有的模拟过程都是在 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) 软件中进行的。全文模拟结果的可视化输出均由 Visual Molecular Dynamics (VMD) 和 Open Visualization Tool (Ovito) 生成。在等容-等温系综 (NVT) 条件下, 选择 353 K 和 10 MPa 作为目标区块的温度和压强, 对应普遍的中浅层页岩储层地质条件^[104-105], 控制温度的方法选择选择 Nosé-Hoover 热浴法。边界条件采用三维周期性边界条件, 截止半径为 10 Å, 时间步长为 1 fs, 每 1 ps 进行一次结果输出并保存轨迹, 模拟总时长为 5 ns。所有模型均采用 12-6 Leonard-Jones 势和 Coulomb 势分别描述 vdW 和静电相互作用。非键相互作用表达式如下:

$$V = \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2-1)$$

其中 ϵ_{ij} 为势阱深度, σ_{ij} 为碰撞距离 (即能量等于 0 时的距离), r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的距离, q_i 和 q_j 分别为原子 i 和原子 j 所带电荷, ϵ_0 为真空介电常数, 其值为 $8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ 。采用粒子-粒子-粒子-网格 (PPPM) 求和法计算长程静电相互作用。

在模拟计算中, 力场的选择尤为重要, 其准确性是分子动力学模拟结果的关键。本研究中, 甲烷采用 OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations All-Atom) 力场, 该力场由 Jorgensen 和 Tirado-Rives 在 1988 年根据有机溶剂的特点提出^[106], 水分子采用 SPC (Simple Point Charge) 模型, 该力场可以很好的用于液态水的模拟^[107]。Tan 等人^[108]验证了 SPC 水的密度 ($\rho=1.0041 \text{ g/cm}^3$) 和自扩散系数 ($D=2.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) 在 298K 时更接近实验值, 这些物理性质是本模拟中水状态的关键。无机矿物采用 ClayFF 力场,

该力场由 Randall Cygan 等人^[109]开发，是多组分矿物与溶液界面模拟的通用力场。这些力场已广泛应用于分子模拟的相关研究中。上述力场的关键参数已列举在表 2-2 中。

表 2-2 分子动力学模拟中原子的 LJ 参数和电荷分布

Table 2-2 The LJ parameters and charge distribution of atoms in MD simulation

原子类型	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
C (甲烷)	0.0660	3.5000	-0.2400
H (甲烷)	0.0300	2.5000	0.0600
O (水)	0.1554	3.1655	-0.8200
H (水)	0.0000	0.0000	0.4100
Ca (方解石)	0.1000	2.8720	2.0000
C (方解石)	0.0576	2.7850	1.1233
O (方解石)	0.1554	3.1655	-1.0411
Si (石英)	1.8405×10^{-6}	3.3020	2.1000
O (石英, -O-)	0.1554	3.1655	-1.0500
O (石英, O-H)	0.1554	3.1655	-0.9500
H (石英, H-O)	0.0000	0.0000	0.4250
Al (高岭石)	1.3298×10^{-6}	4.2713	1.5750
Si (高岭石)	1.8405×10^{-6}	3.3020	2.1000
O (高岭石, -O-)	0.1554	3.1655	-1.0500
O (高岭石, O-H)	0.1554	3.1655	-0.9500
H (高岭石, H-O)	0.0000	0.0000	0.4250

2.3 结果与讨论

2.3.1 水饱和度对页岩气/水赋存状态的影响

为了探索页岩纳米孔道中存在水时页岩气和水的赋存状态，本章节以方解石为例，研究了地层水饱和度对页岩气赋存的影响。图 2-3 (a-g) 为不同地层含水饱和度下页岩气和水赋存的平衡构型。如图所示，在没有地层水存在的情况下，方解石表面形成致密

的甲烷吸附层，剩余的游离态甲烷位于纳米孔道中央。当地层水出现时，水分子会优先吸附在方解石表面形成水膜。随着含水饱和度的增加，水膜厚度也随之增加。当地层含水饱和度足够高时，可以清楚地看到水分子形成贯穿孔道的桥状结构，甲烷分子形成气泡，部分甲烷分子溶解到水相中。

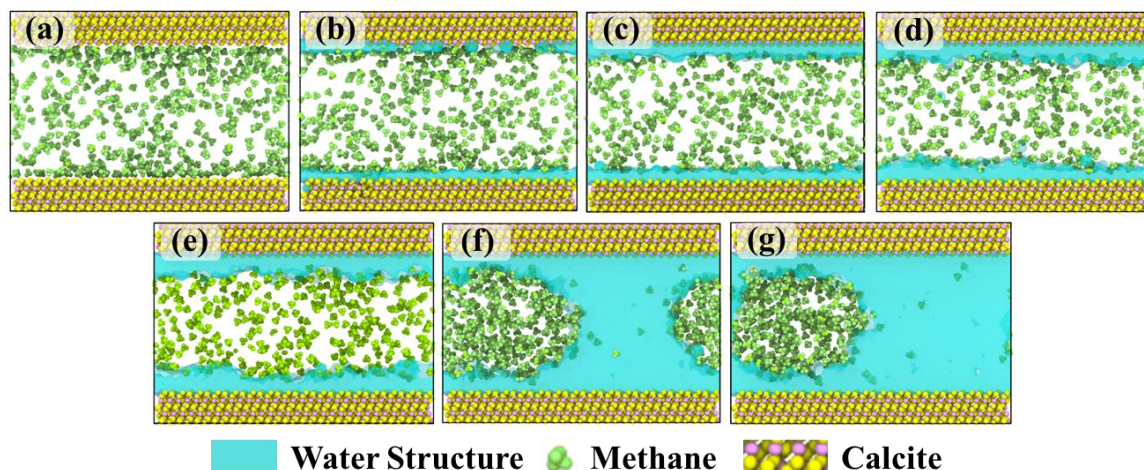


图 2-3 页岩气和水在不同含水饱和度下的平衡赋存构型 (a-g: 0%、5%、10%、15%、20%、30%、40%)

Figure 2-3 The equilibrium occurrence configurations of shale gas under different formation (a-g: water saturations of 0%, 5%, 10% 15%, 20%, 30%, 40%)

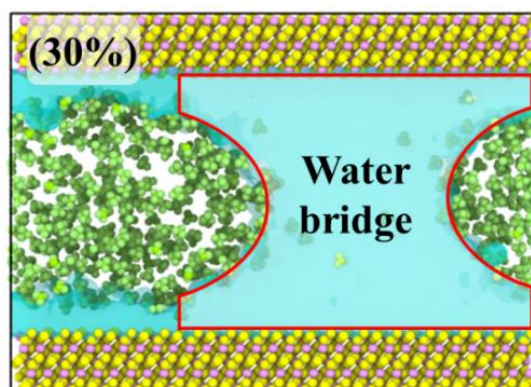


图 2-4 水桥结构示意图 (以含水饱和度 30%模拟最终构型为例)

Figure 2-4 Schematic diagram of water bridge structure (Take the simulated final configuration with 30% water saturation as an example)

关于这一特殊结构，此处以 30%含水饱和度条件为例，用红线标出了水桥的构型轮廓，如图 2-4 所示，上下水膜由该水桥连接。水桥的形成与水、矿物表面和甲烷的相互作用有关。在低含水饱和度时，由于方解石表面亲水，其与水的强相互作用诱导矿物表面形成吸附水膜。随着含水饱和度的增加，矿物表面完全被水覆盖并达到吸附饱和，剩

余的水和甲烷共同占据孔道中央。水与甲烷之间的界面张力决定了其在界面处存在一个接触角确定的弯液面，从而形成甲烷气泡和水桥结构。

为了定量分析不同储层含水饱和度下水和甲烷的赋存状况，分别计算了沿垂直于孔道方向的甲烷和水数密度分布曲线，如图 2-5 所示。在图 2-5 (a) 中，地层含水饱和度为 5% 和 10% 时，只形成一个水的吸附峰，且 5% 储层含水饱和度峰值强度弱于 10% 储层含水饱和度峰值强度，这说明 5% 地层含水饱和度下方解石表面水膜未达到饱和吸附。当地层含水饱和度达到 15% 及以上时，吸附水膜出现两个密度峰值。同时，与方解石表面吸附水相对应的第一个峰强度基本相等，说明方解石表面水分子吸附达到饱和。从吸附峰宽度看，不同地层含水饱和度下水膜厚度依次为 $40\% \approx 30\% > 20\% > 15\% > 10\% > 5\%$ 。在图 2-5 (b) 中，在没有地层水的情况下，方解石表面附近出现较高的密度峰，说明甲烷在方解石表面吸附较强。一旦地层水出现，甲烷吸附峰偏离方解石表面，表明相比于甲烷，水优先吸附在方解石表面。此外，地层水存在的情况下甲烷分子的密度峰低于纯甲烷吸附，因此甲烷在水膜上的吸附能力弱于方解石表面。随着地层水饱和度的增加，厚度逐渐增加的吸附水膜将甲烷分子推向纳米孔道中间位置。

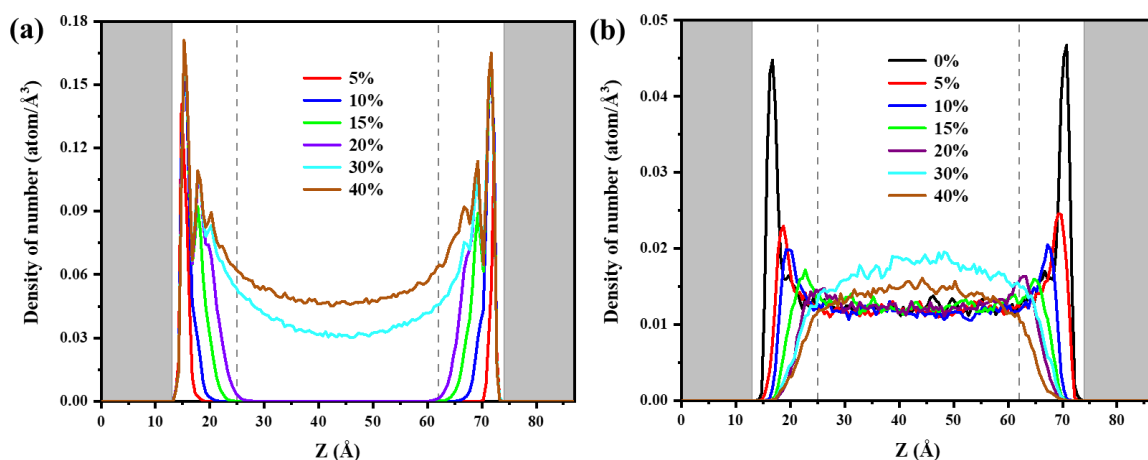


图 2-5 不同含水饱和度下水分子 (a) 和甲烷分子 (b) 沿孔道垂直方向为数密度分布曲线 (灰色区域是孔壁)

Figure 2-5 The number density distribution profiles of water molecules (a) and methane molecules (b) along vertical direction of the nanochannel under different water saturation (The gray area is the wall)

进一步的，将无机纳米孔道内甲烷赋存状态划分为三类，并在此基础上探讨不同储层含水饱和度下甲烷三种状态的占比变化。甲烷这三种状态的定义如下：第一种是游离态甲烷，这一类甲烷位于远离壁面的无机纳米孔道中央；第二种是吸附态甲烷，这部分

甲烷会吸附在方解石表面或水膜表面；第三种是溶解态甲烷，它们在水相内分散存在。在页岩气开采中，这三种甲烷发挥着不同的作用。其中，游离态甲烷很容易被注入流体取代。对于吸附态甲烷，需用置换剂替代，且置换剂在矿物表面的吸附能力要强于甲烷。对于溶解状态的甲烷，它们的开采则需要将地层水驱出储层，并在低地压下释放这些溶解的甲烷分子。因此，从勘探难度来看，游离态甲烷对页岩气的开采贡献最大。

模拟中甲烷这三种状态的划分依据如下。图 2-6 展示了地层含水饱和度为 10% 时，水和甲烷的数密度分布图。首先，计算了甲烷在纳米通道内的平均密度。根据吸附态甲烷的数密度分布特点，即吸附态甲烷的密度普遍高于游离态甲烷，可以划分出游离态甲烷和吸附态甲烷的边界，靠近方解石表面或水膜表面且密度高于平均密度的甲烷分子被定义为吸附态甲烷，而位于纳米孔道中央且密度均匀的甲烷分子被定义为游离态甲烷；对于溶解态甲烷，从密度剖面上定义为吸附水膜中溶解的甲烷分子，其密度小于水分子。

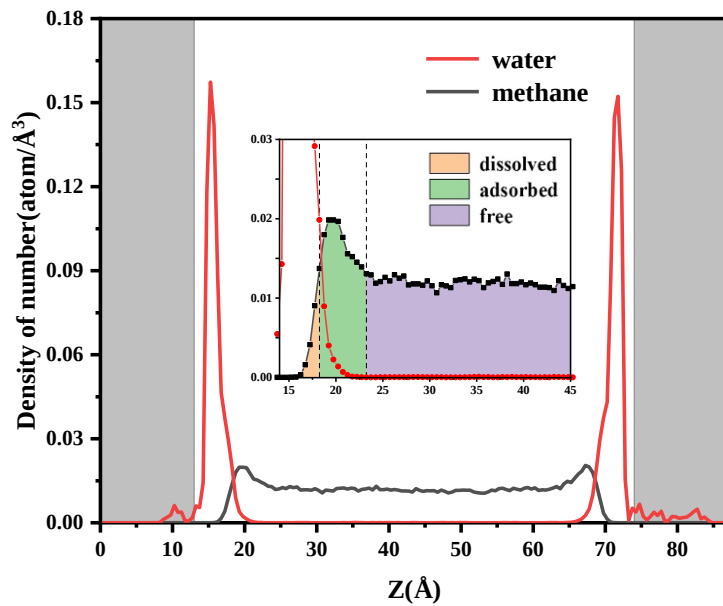


图 2-6 不同甲烷状态划分依据示意图（以含水饱和度为 10% 为例，橙色、绿色和紫色分别对应溶解态、吸附态和自由态的区域）

Figure 2-6 Schematic diagram of the dividing evidence for different methane states (Take the water saturation of 10% as an example. Orange, green and purple respectively correspond to regions of dissolved, adsorbed and free states)

根据定义，计算不同储层含水饱和度下三种甲烷状态的比例，如图 2-7 (a) 所示。这里只考虑储层含水饱和度不超过 20% 的吸附水膜模型。另外两种地层水饱和度分别为 30% 和 40% 的水桥模型，由于页岩气不能通过纳米通道自由运移，因此没有考虑。在地层水不存在的情况下，只有游离态和吸附态。当储层含水饱和度为 5% 时，可发现少量

溶解态甲烷。吸附态甲烷比例有所下降，游离态甲烷比例有所增加。随着地层水饱和度的增加，溶解态甲烷和游离态甲烷均增加，而吸附态甲烷则持续减少。游离态甲烷比例的提高有利于页岩气的开采。

为了揭示其赋存特征的物理机制，对方解石表面、甲烷和水之间的微观相互作用进行了计算。从图 2-7 (b) 可以看出，矿物表面与水的相互作用大于方解石表面与甲烷的相互作用。这验证了上面提到的当地层水出现时，水分子会优先吸附在矿物表面形成水膜，甲烷会被迫远离方解石表面。此外，水与甲烷之间的相互作用为负值，说明水与甲烷之间存在吸引力。因此，甲烷分子可以吸附在水膜表面形成吸附态甲烷。同时，在储层温压较高的条件下，部分甲烷分子可溶于水相，形成溶解态甲烷。

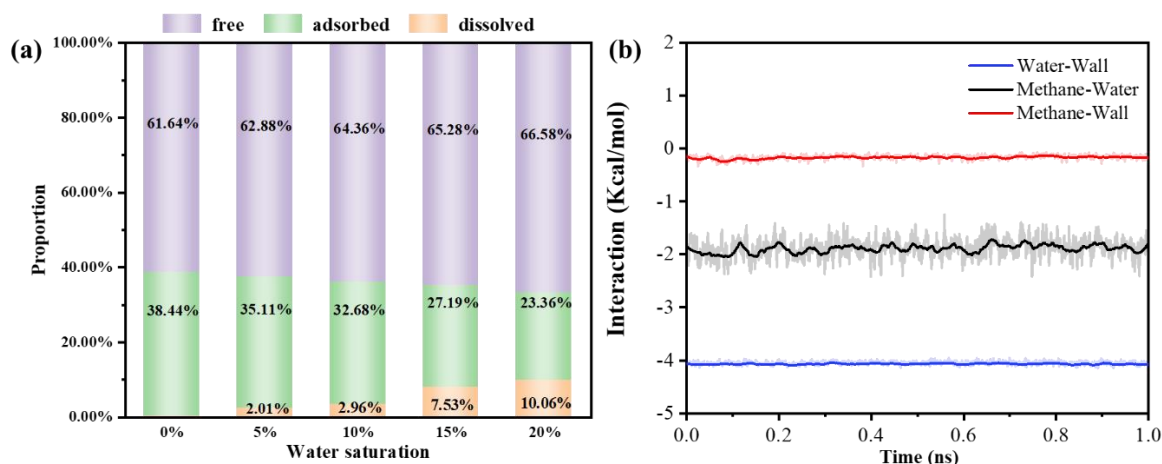


图 2-7 (a) 不同含水饱和度下平衡体系中三种状态甲烷的比例；(b) 矿物表面、甲烷和水之间的微观相互作用

Figure 2-7 (a) The proportion of methane in three state in the equilibrium system under different water saturation. (b) The microscopic interaction between mineral surface, methane and water

2.3.2 岩石类型对页岩气/水赋存状态的影响

从上述讨论可以看出，矿物表面与甲烷以及地层水的相互作用对纳米孔道内甲烷的赋存行为起着至关重要的作用，而矿物表面的亲疏水性主要决定了这种相互作用。本节研究选取方解石、石英、高岭石三种亲水性不同的典型页岩无机矿物，以典型储层含水饱和度 20% 为例，研究矿物表面亲水性对页岩气/水赋存状态的影响。为了评估这三种矿物表面的亲水性，计算了矿物表面与水的相互作用，如图 2-8 (a) 所示。可以看出石英表面与水的相互作用最大，高岭石表面与水的相互作用最小，这说明石英表面亲水性最强，高岭石表面亲水性最弱。此外统计了矿物表面与水之间形成氢键的数量，如图 2-8 (b) 所示。形成氢键数目越多，矿物表面与水的相互作用越强。氢键的数目进一步验证

了石英表面与水的相互作用最强，高岭石表面与水的相互作用最弱。因此，三种矿物表面的亲水性依次为石英>方解石>高岭石。

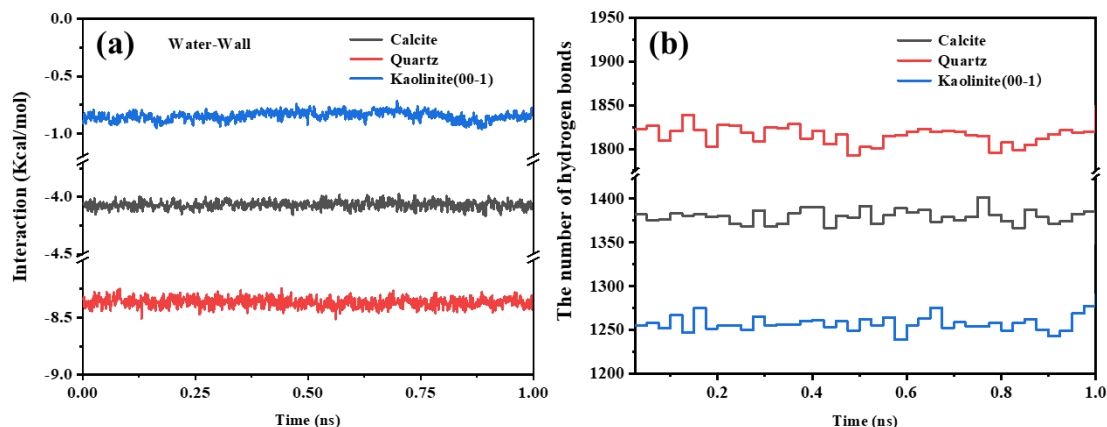


图 2-8 (a) 各类矿物表面与水的相互作用; (b) 各类矿物表面与水形成氢键的数量

Figure 2-8 (a) The interaction between mineral surface and water; (b) The number of hydrogen bonds formed between mineral surface and water

图 2-9 展示了典型储层含水饱和度下三种矿物孔道中甲烷和水平衡赋存结构。可以看到，水分子在亲水性较强的石英和方解石表面均形成了连续水膜。对于高岭石，矿物表面形成若干水团簇，部分矿物表面暴露于甲烷环境，导致甲烷在这些裸露区域吸附。这些地层水在三种矿物表面的赋存特征可以归因于它们亲水性的差异。石英和方解石表面亲水性强，润湿角小。因此，地层水可以扩散到石英和方解石表面，形成连续的水膜。而高岭石表面亲水性弱，润湿角大，导致水团簇的形成。

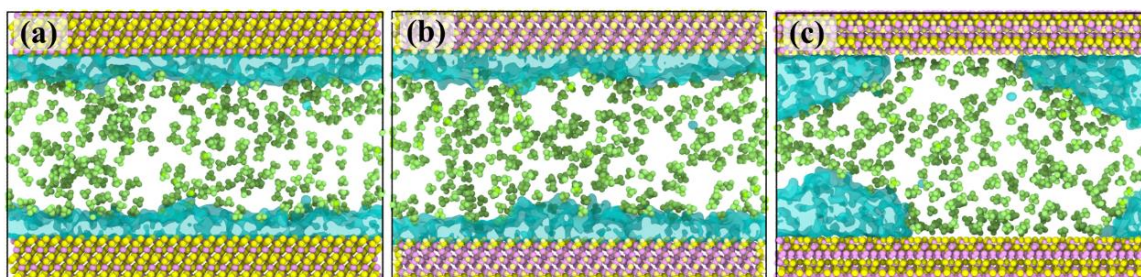


图 2-9 20%典型储层含水饱和度下 (a) 方解石、(b) 石英、(c) 高岭石孔道中甲烷和水的平衡赋存结构

Figure 2-9 The equilibrium occurrence structure of methane in (a) calcite, (b) quartz, (c) kaolinite nanochannel with typical formation water saturation of 20%

此外，为了定量表征这三种无机纳米孔道内地层水和甲烷的赋存结构，同样计算了垂直于孔壁表面方向的地层水和甲烷数密度分布，如图 2-10。可以看出，石英和方解石表面存在两个水的密度峰，而高岭石表面只有一个水密度峰值，且石英和方解石表面的

第一水密度峰峰值明显高于高岭石表面。进一步对比表明，石英表面的第一、第二水密度峰强度大于方解石表面。这些地层水的分布特征恰好对应了这三种矿物表面与地层水的相互作用及其疏水性。从甲烷在三种不同岩石类型孔道中的分布可以看出，高岭石表面存在明显的甲烷吸附峰，这源于甲烷在未被水分子遮盖的高岭石表面的吸附。对于石英和方解石表面，水密度峰内侧均出现了一个较弱的甲烷吸附峰，这对应于水膜表面的甲烷吸附层。

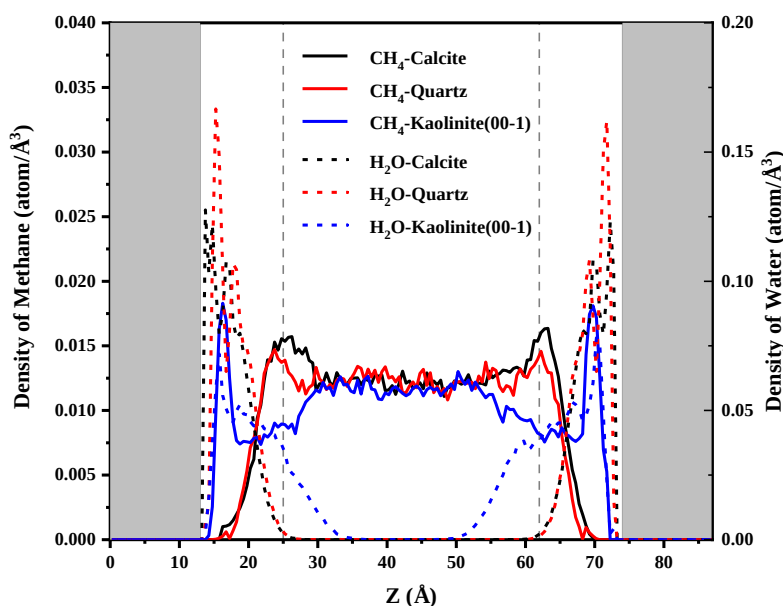


图 2-10 不同岩石类型孔道中甲烷和水分子沿垂直孔壁方向的数密度分布曲线

Figure 2-10 The number density distribution profiles of methane and water molecules along vertical direction of the nanochannel under different mineral

同样，计算了三种不同状态的甲烷分子在这些纳米通道中所占比例，如图 2-11 所示。可以看出，方解石和石英纳米通道中处于溶解态甲烷所占比例基本相同，而高岭石纳米通道中并未发现溶解的水分子。对于吸附状态的甲烷，高岭石纳米通道所占比例最高，这可能是由于高岭石表面部分裸露区域对甲烷有较强的吸附作用。吸附态甲烷在三种不同岩石类型孔道中的占比依次为高岭石>方解石>石英。对于游离态甲烷，高岭石纳米孔道的数值略高于石英纳米孔道，方解石纳米孔道的数值最低。通过以上定量分析可以得出，高岭石和石英纳米通道中游离态甲烷含量高于方解石，因此具有较好的开采价值。

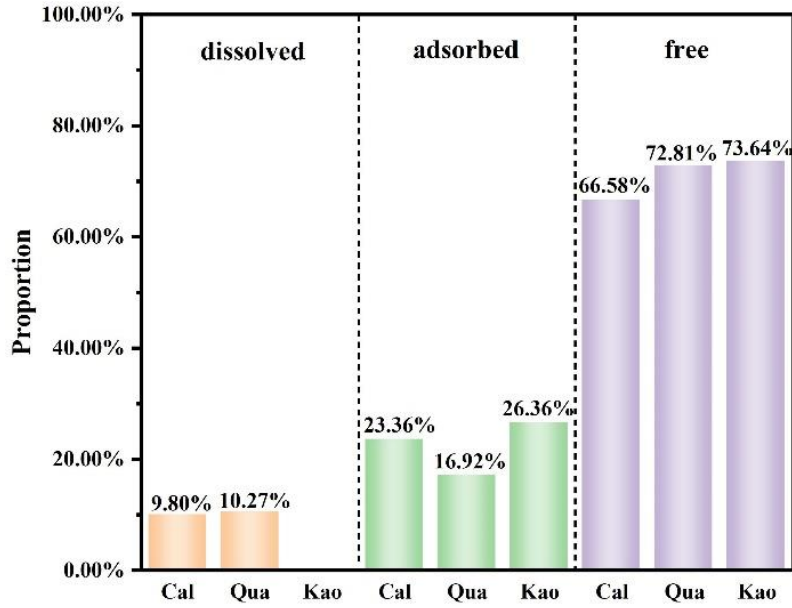


图 2-11 三种赋存状态的甲烷分子在不同岩石类型纳米孔道中所占比例

Figure 2-11 The proportion of three kinds of methane inside different mineral nanochannels

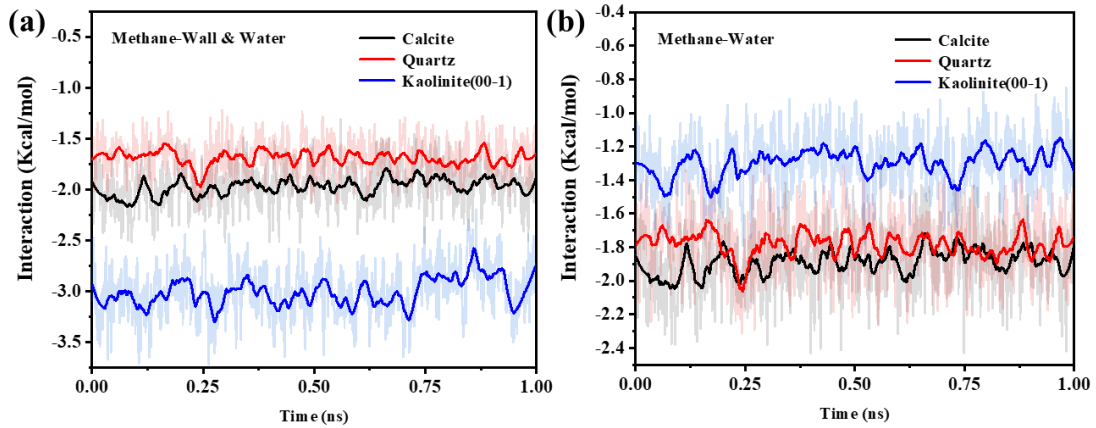


图 2-12 (a) 甲烷与水分子及孔道表面的相互作用；(b) 不同岩石类型孔道中甲烷与水的相互作用

Figure 2-12 (a) The interaction between methane and other two components including of water phase and mineral surface (b) The interaction between methane and water

为了揭示甲烷在三种不同岩石类型纳米孔道中的赋存机制，计算了甲烷与矿物表面和水相之间的微观相互作用。如图 2-12 (a) 所示，甲烷与水、孔道表面的相互作用顺序为高岭石>方解石>石英。对于吸附态甲烷，相互作用越强，岩石表面和水膜表面吸附的甲烷越多，相互作用的顺序与吸附态甲烷占比的顺序一致，这可以用来解释三种矿物纳米通道内吸附态甲烷的变化。对于溶解态甲烷，图 2-12 (b) 显示了不同岩石类型孔道中甲烷与水的相互作用，可以看出石英和方解石纳米孔道中甲烷与水的相互作用几乎相

等，这意味着水相在这两种矿物纳米通道中对甲烷的溶解能力是近似的，对应方解石和石英纳米通道中处于溶解态甲烷所占比例基本相同。高岭石表面与水分子的相互作用最弱，甲烷几乎不溶解。对于游离态甲烷，其含量占比为甲烷总量减去吸附态和溶解态甲烷。这些分析可以合理的解释这三种矿物纳米通道中溶解状态甲烷的比例变化。

2.4 本章小结

本章构建了不同条件下页岩气赋存构型，采用全原子分子动力学模拟方法，研究了页岩无机纳米孔道内甲烷和水的赋存情况，探究了地层含水饱和度和矿物表面亲水性对甲烷赋存的影响。

模拟结果表明，在未出现地层水的情况下，甲烷吸附在矿物表面形成致密的吸附层，并呈现出自由态和吸附态两种赋存状态。一旦地层水出现，水分子会优先吸附在矿物表面形成水膜。部分甲烷分子吸附在水膜表面，少量甲烷分子溶于水相，这些现象可以通过不同组分之间的相互作用来解释。矿物表面与水的相互作用比甲烷表面更强，导致水的竞争吸附处于优势地位。甲烷与水之间存在吸引作用，导致少量甲烷在水相内部溶解以及甲烷在水膜表面吸附。因此，甲烷具有三种赋存状态，即自由态、吸附态和溶解态。随着地层含水饱和度的增加，游离态和溶解态甲烷所占比例增加，吸附态甲烷所占比例减小。

此外，在亲水性依次减弱的石英、方解石、高岭石三种无机矿物纳米孔道中，吸附态甲烷的占比依次为高岭石>方解石>石英，溶解态甲烷的占比依次为石英 $\approx$ 方解石>高岭石，游离态甲烷的占比依次为高岭石 $\approx$ 石英>方解石。甲烷的赋存形式取决于其与矿物表面及水的微观相互作用。甲烷与水和孔道表面共同的相互作用对应吸附态，甲烷与水单独的相互作用对应溶解态，剩余部分甲烷则以游离态形式赋存。而以往的研究表明，游离态甲烷对页岩气开采贡献最大，因此在相同含水饱和度下，亲水性较弱的高岭石矿物含量越高，越有利于提高页岩气的开采价值。

第3章 含水孔道页岩气/水两相流动研究

3.1 引言

在上一章节中,我们基于不同含水饱和度和亲水性不同的矿物表面条件,研究了含水纳米孔道中页岩气的赋存类型,并详细讨论了处于不同赋存状态下甲烷的含量占比。明确页岩气赋存类型有利于评估页岩气开采效果,除此之外,流体流动特性同样不可忽略,了解页岩纳米多孔介质中的流体流动行为对于页岩气开采至关重要。页岩介质中广泛发育的纳米级孔道和岩石的非均质性导致页岩气的流体传输行为与常规储层完全不同。传统的流体动力学方程和数值模拟方法建立在连续流动机质的基础上,该机制假设流体流动的最小空间尺寸大于无滑移边界条件下的分子平均自由程。从之前的讨论中可以看到,当水和甲烷分子在无机纳米孔道中共存时,会产生显著的表面吸附,流体分布不均匀。因此,假设孔隙中存在类似于体相中的流体分布和无滑移边界条件的连续流动机制可能不再适用。关于这一假设,已有相关研究作为支撑。例如 Ho 等人^[81]在研究页岩中甲烷和水的流动模式对流体运输和孔隙结构影响时发现,不同的水结构显著影响狭缝状白云母纳米孔中的甲烷流动,从而使达西定律不再适用。尽管学者为理解页岩纳米孔内气/水两相流做了很多工作,但水和甲烷在页岩纳米孔中共存的流动机制以及水对甲烷流动的影响仍需要进一步研究。

因此在本章中,我们通过分子动力学模拟的方法,在页岩气和水赋存稳定构型的基础上,研究一定压力梯度驱动下,甲烷和水分子在狭缝状纳米孔中的流动行为。首先从甲烷和水分子的流体流型、速度分布、体积通量等方面探讨不同含水饱和度下水和甲烷的两相流动行为,分析水的存在对甲烷流动的影响。然后选取特定的含水饱和度进一步分析储层非均质性(即三种不同类型岩石表面)对甲烷流动的影响。最后结合含水孔道中页岩气/水赋存状态和两相流动,综合评价、预测含水饱和度和岩石类型对页岩气开采效果的影响。

3.2 模型及模拟方法

3.2.1 模型构建及模拟方法

为了使孔道内的甲烷和水能够尽快达到稳态流,本章以 2.2.1 章节获得的稳定赋存

结构为初始构型，通过对每个原子施加外力，从而模拟恒定的压力梯度。施加力的大小 F_{atom} 与压力梯度 ∇P 之间的关系如下：

$$\nabla P = \frac{F_{atom} \cdot n_{atom}}{A_{xy} \times L_z} \quad (3-1)$$

式中 n_{atom} 为孔道内流体的原子总数， A_{xy} 为纳米孔道的横截面积， L_z 为纳米孔道沿流动方向的长度。在模拟过程中，两块岩石壁面同样被固定并设置为刚体，以保证在模拟过程中不会发生晶格结构的改变。流量 Q_i 定义为某组分在每单位时间单位面积内流过纳米孔横截面的分子数量，在本研究中具体可以表示为：

$$Q_i = \frac{\bar{v}_i N_i}{V} \quad (3-2)$$

其中 $\bar{v}_i$ 为稳定状态下水或者甲烷分子在纳米孔道中沿 Z 方向的平均速度， N_i 为流体 i 的分子总数， V 为纳米孔道体积。

3.2.2 模拟参数设置

本章研究同样是在 LAMMPS 软件中进行，模拟结果的可视化输出使用 VMD 和 Ovito 软件，模拟过程中使用的基础配置和力场参数与上一章节保持一致。采用三维周期性边界条件，截断半径为 10 Å，时间步长为 1 fs，每隔 1 ps 进行一次数据收集，总时长为 5 ns。模拟温度为 353 K，由于本章初始构型是在 10 MPa 的压强条件下获得的平衡稳定构型，满足中浅层页岩储层中页岩气和水的赋存状态，因此不再对压强进行额外控制。值得注意的是，为了确保流体分子的质心速度不影响流体温度，在利用 Nosé-Hoover 热浴法进行控温时，只应用 X 和 Y 方向（即垂直于驱动力方向）的速度分量计算流体温度。所有模型均采用 12-6 Leonard-Jones 势和 Coulomb 势分别描述 vdW 和静电相互作用，采用 PPPM 求和法计算长程静电相互作用。使用 fix addforce 命令对流体在 Z 方向施加驱动力，使其产生流动，压差选择 5 MPa/nm。

3.3 结果与讨论

3.3.1 水饱和度对页岩气/水两相流动的影响

为了表征两相流中的气/水流动行为，计算了不同含水饱和度下水分子和甲烷沿流体流动方向的速度分布，并拟合速度剖面，如图 3-1 所示。拟合后的甲烷速度分布曲线呈抛物线形，这符合泊肃叶（Poiseuille）流动所描述的规律。从图 3-1（a）中的速度分

布曲线可以发现, 甲烷的速度在不同水饱和度条件下差异较大, 总体表现出随着水含量增加而逐渐降低的趋势, 这一变化是非线性的。在较低的水饱和度下, 甲烷的速度剖面呈现典型的抛物线形状, 而在较高的水饱和度下, 甲烷流体流型变为段塞流, 即甲烷以气柱或者气泡的形式在纳米孔道中央流动。除了平均流速和流体流型外, 水的存在还改变甲烷的边界滑移速度。可以看到纯甲烷气体在纳米孔道中流动时的滑移速度最大, 随着含水饱和度不断增加, 滑移速度不断下降, 流动区域变窄, 这归因于水膜会屏蔽甲烷和壁面间相互作用, 水膜越厚, 屏蔽作用越强, 滑移速度越小。当含水饱和度达到 30% 甚至更高时, 没有滑移速度。

图 3-1 (b) 展示了水分子的速度分布, 结果显示水的流速普遍小于甲烷流速, 甚至在较低水饱和度下, 水的传输速度几乎为零。在 2.2.1 章节的研究中提到, 水分子与亲水表面之间存在较强的相互作用, 且低含水饱和度下无机矿物表面并未达到吸附水的饱和状态, 此时, 由于壁面强烈的束缚作用, 水相可以近似认为是静态的。随着含水饱和度增加, 水的第一吸附层达到饱和并产生第二吸附层, 水分子的速度逐渐增加。在较高含水饱和度下, 水桥结构的形成导致水分子在纳米孔道中连续分布, 其速度剖面同样呈现抛物线形状。本研究中施加的压差不足以使水桥断裂, 这阻碍了甲烷的移动, 对应高含水量下甲烷流体流型变为段塞流。

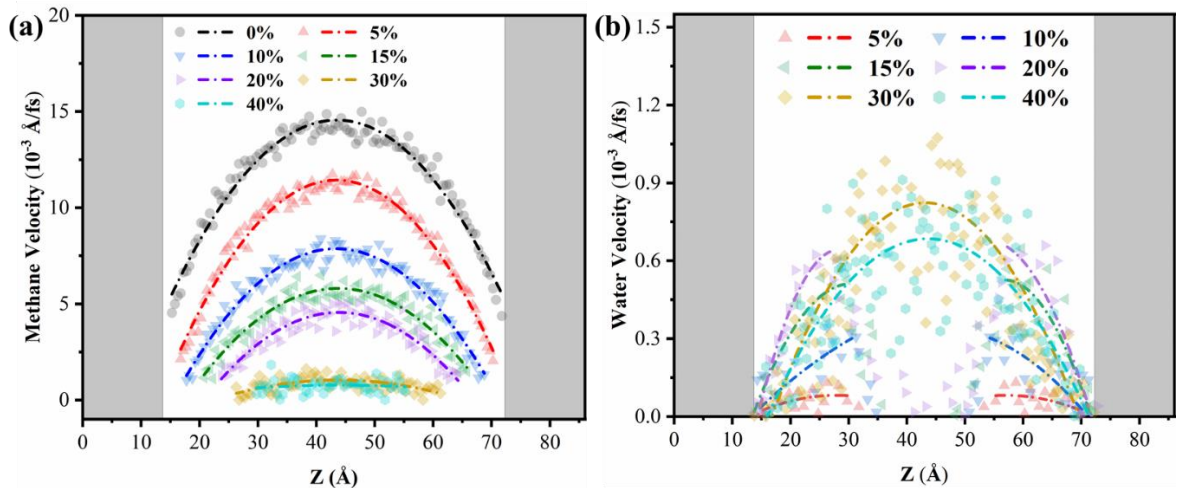


图 3-1 不同含水饱和度下 (a) 甲烷和 (b) 水沿平行于纳米孔道方向流动的速度分布

Figure 3-1 Velocity distribution of (a) methane and (b) water flowing parallel to the nanopore under different water saturation

从上述针对纳米孔道中甲烷和水流动特性的详细描述中可以发现, 水相的存在极大的改变了纳米孔中甲烷气体的流动模式。流体在纳米孔道的流动行为主要受两种相互作

用主导，即分子间相互作用和分子-壁面相互作用。在宏观尺度上，分子与壁面间相互作用可以忽略，这符合连续流动假设。然而随着孔道尺寸减小，特别是在纳米尺度下，分子间相互作用所占权重与分子-壁面相互作用相当。根据气体动力学理论，分子间的碰撞导致粘性流动，对应速度分布曲线中的抛物线区域，分子-壁面间相互作用导致克努森（Knudsen）扩散，对应速度分布曲线中的边界滑移区域。图 3-2（a）展示了粘性速度和滑移速度的划分依据以及气体分子的碰撞行为。滑移速度是指孔壁附近甲烷气体的速度与岩石壁面的速度差，粘性速度是指平均流速与滑移速度之差。为了定量的描述不同条件下页岩气流动机制的变化，图 3-2（b）中总结了粘性速度和滑移速度对平均速度的贡献。如图所示，在含水饱和度不同的纳米孔道内，流体流动的主导机制不同。在较低的含水饱和度下，平均流速主要由滑移速度控制。随着含水量增加，滑移速度快速下降，粘性速度逐渐占据主导地位，这对应上述甲烷的速度分布曲线，在高含水饱和度下流速较低，流型为段塞状，没有滑移速度。

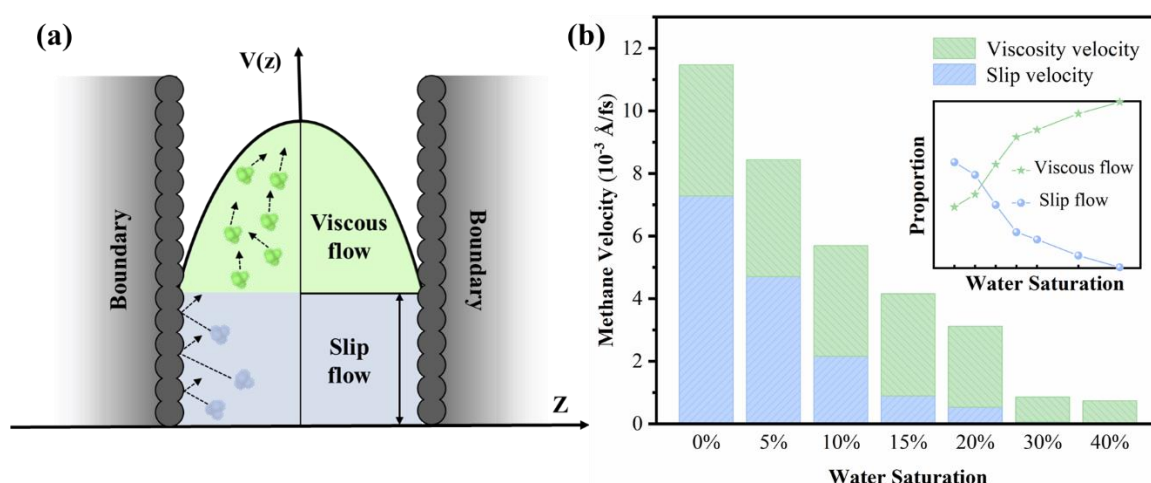


图 3-2 （a）纳米孔中粘性速度和滑移速度的划分依据及气体分子的碰撞行为示意图；（b）不同含水饱和度下粘性速度和滑移速度（插图为二者分别对平均流速的贡献）

Figure 3-2 (a) Schematic diagram of the basis for dividing viscous velocity and slip velocity in nanopores and the collision behavior of gas molecules; (b) The viscous velocity and slip velocity under different water saturation (The insert graph shows their respective contribution to total flow velocity)

进一步的，为揭示随含水饱和度增加甲烷气体滑移速度贡献降低的潜在机制，选择两个代表性的局部分子构型快照，如图 3-3（a）所示。可以观察到，含水饱和度较低时，水分子形成由氢键网络连接的单层水结构，随着含水饱和度增加，水分子在孔壁附近聚集，出现多层水结构特征。在这一过程中，甲烷与孔壁间相互作用将减小，同时随流动

产生的波浪状水膜结构会增强岩石壁面的粗糙度。这里用水分子密度分布曲线沿垂直于孔壁方向的振幅来定量描述界面处粗糙度的变化。如图 3-3(b)所示, 随着含水饱和度增加, 粗糙度急剧增大, 对应滑移速度贡献值急速下降, 这一变化是非线性的。当含水饱和度足够高时, 界面粗糙度基本不变, 且维持在较高水平, 滑移效应基本消失。众所周知, 气体物理特性的产生归结于分子随机运动产生的碰撞, 包括分子间相互碰撞和分子与壁面的碰撞。因此, 当气/水界面粗糙度增加时, 界面处甲烷分子沿流动方向的流速消耗将增加, 这导致滑移速度贡献减少, 粘性速度贡献增加, 流体流型最终转变为连续流。

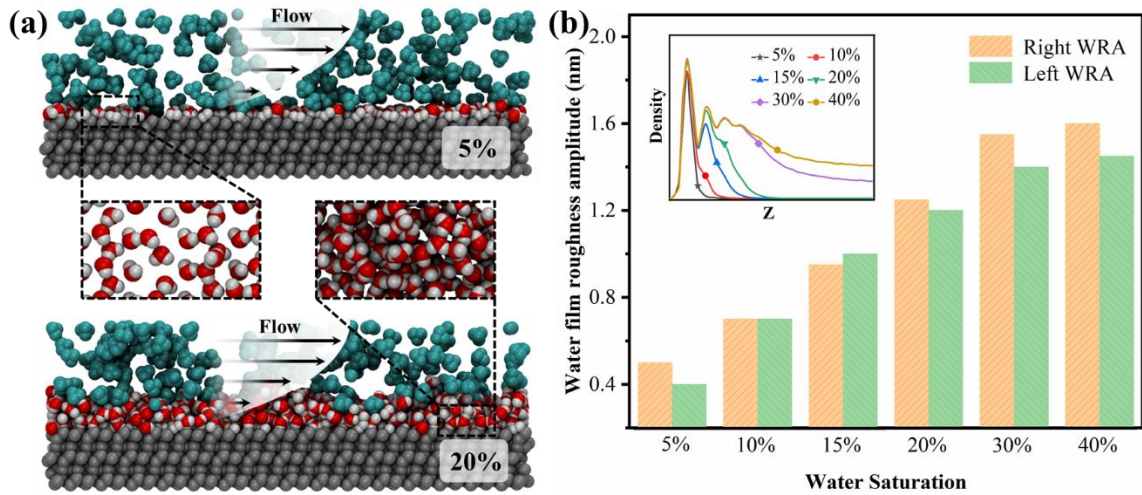


图 3-3 (a) 低含水饱和度和高含水饱和度下局部分子构型快照; 5%代表低含水饱和度; 20%代表高含水饱和度; 灰色, 孔壁; 青色, 甲烷分子; 红色和白色, 水分子; (b) 不同含水饱和度下气/水界面粗糙度 (插图为水分子沿垂直于孔壁方向单侧数密度分布)

Figure 3-3 (a) Snapshots of partial configurations under low and high water saturation; 5% represents low water saturation; 20% represents high water saturation; Gray, the wall of nanochannel; Cyan, methane; Red and white, water; (b) The roughness of gas/water interface under different water saturation (The insert graph shows the unilateral density distribution of water molecules along vertical direction of nanochannel)

除流体流型、流速外, 流体流动的体积通量也是考察含水饱和度对气/水两相运移影响的关键参量。为更加详细的描述水相存在对页岩气在无机纳米孔道中输运的影响, 计算了不同含水饱和度下页岩气和水的体积通量, 如图 3-4 所示。随着含水量增加, 纳米孔道内流体总流量逐渐减少, 当含水饱和度达到较高水平时, 总流量基本保持不变, 且数值低于纯甲烷气体时的 50%, 说明地层水的存在严重阻碍气/水两相流动。对于水相, 水分子与壁面间的强相互作用导致束缚水出现, 因此在低含水饱和度阶段, 水流量极低, 随着含水饱和度增加, 吸附水膜增厚, 水分子距离孔道表面越远, 其吸附稳定性越差,

这对应中等含水饱和度阶段缓慢上升的水流量。在高含水饱和度阶段，吸附水膜饱和，多余的水分子以自由态存在于孔道中央，此时水流量随含水饱和度的增加快速增加。对于甲烷相，当水饱和度达到 10% 时，与纯甲烷在纳米孔内流动相比，其流量下降超过 50%。相比于水流量，甲烷流量变化幅度更大，对总体积通量下降的贡献更大，这不利于页岩气的开采。值得注意的是，甲烷流量随含水饱和度升高而降低的趋势与气/水界面粗糙度的变化趋势恰好相反，吸附水膜表面粗糙度的增加可能是引起甲烷流量降低的主要因素之一。此外，水膜厚度的增加导致无机纳米孔道有效孔径减小，甲烷气体滑移速度减弱，这些因素同样会导致甲烷流量降低。

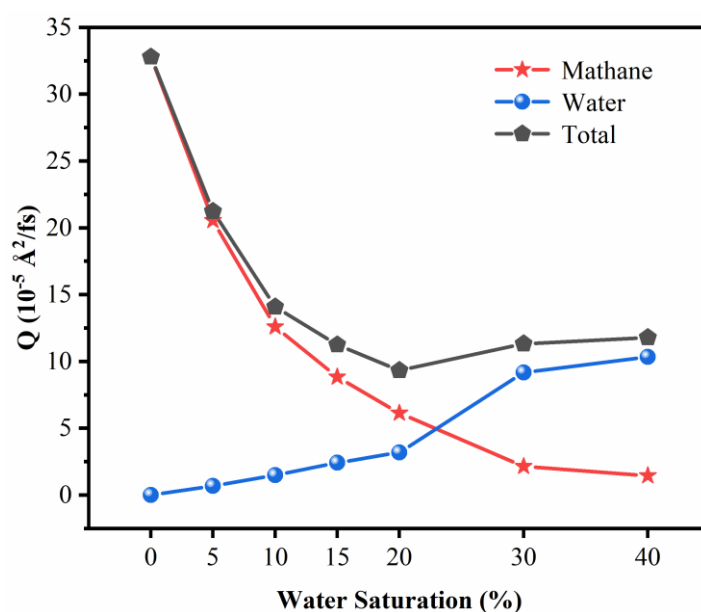


图 3-4 不同含水饱和度下甲烷、水以及孔道内流体的流量

Figure 3-4 The volumetric fluxes of methane, water and fluid under different water saturation

3.3.2 岩石类型对页岩气/水两相流动的影响

上一小节的讨论中多次提到分子-壁面相互作用，由此可见，甲烷以及地层水与矿物表面之间的相互作用对纳米孔道内页岩气/水两相流动的影响同样不可忽略。本研究在 2.3.2 节的基础上，通过对稳定赋存构型中的流体施加一定压差获得稳态流，研究矿物表面亲水性对页岩气/水两相流动的影响。第二章中已经通过相互作用能与氢键数目论证了三种矿物表面的亲水性顺序依次为石英>方解石>高岭石。在亲水性较弱的无机纳米孔道中，甲烷和水分子达到稳态流动时的模拟构型与稳定赋存结构存在明显差异，这与方解石孔道中含水饱和度递增条件下气/水稳定流动结构类似于气/水稳定赋存结构的情况不同。因此，图 3-5 展示了含水量相同、亲水性不同的纳米孔道内流体的稳态流构型。

如图所示,在一定压力梯度驱动下,亲水性较强的方解石和石英表面连续水膜出现波浪状结构,流动过程中并没有暴露矿物表面。亲水性较弱的高岭石表面水团簇在流动过程中沿壁面逐渐伸展,在靠近下表面的位置上形成接触角较小的团簇结构,在靠近上表面的位置上则完全展开,形成连续分布的膜状结构,这与初始稳定赋存结构中上下表面的水分子数不均匀分布有关。

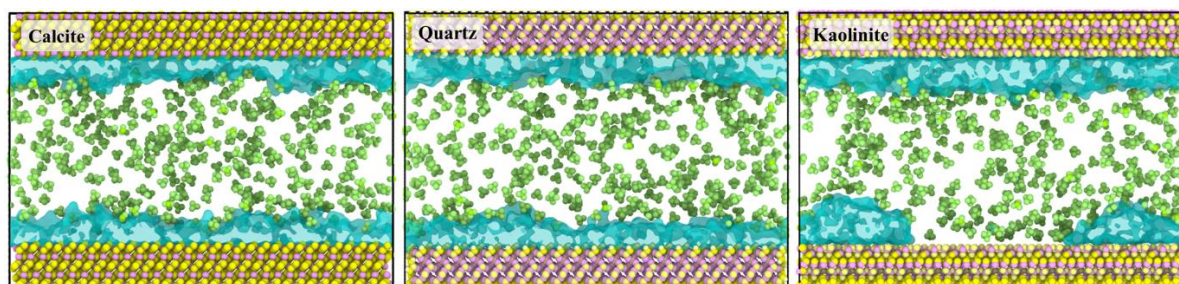


图 3-5 20%典型储层含水饱和度下方解石、石英、高岭石纳米孔道中甲烷和水稳定流动构型
Figure 3-5 The Stable flow configuration of methane and water in calcite, quartz and kaolinite nanochannel with typical formation water saturation of 20%

为了定量描述不同亲水性无机纳米孔道中的页岩气/水两相流动行为,同样计算了水分子和甲烷沿流动方向的速度分布并拟合速度剖面。图 3-6 (a) 中拟合后的甲烷速度分布曲线均呈现抛物线型,这说明三种类型岩石纳米孔道中甲烷的流体流型相同,其流动都符合泊肃叶流动规律。具体的,在方解石和石英孔道中甲烷的平均速度差异不大,且均低于高岭石孔道中甲烷的平均流速。对于边界滑移速度,同样表现出高岭石>石英 $\approx$ 方解石的顺序。结合各稳态流模拟快照可以发现,水分子在高岭石孔道中流动时并未完全覆盖矿物表面,因此对甲烷和壁面间相互作用的屏蔽效果最小,这为高岭石孔道中甲烷流动的边界滑移速度最大提供了合理的解释。图 3-6 (b) 展示了不同亲水性纳米孔道中水分子的速度分布,结果显示高岭石孔道中水分子平均流速最快,方解石孔道中水分子流速次之,石英纳米孔道中水分子平均流速最慢,这一结果与三种岩石表面亲水性顺序恰好相反。在 20%储层含水饱和度下,三种类型岩石表面均未达到吸附水的饱和状态,因此水的流体流型表现为不完整的抛物线型,对应稳态模拟构型快照中水相在垂直于壁面方向上的不连续分布。

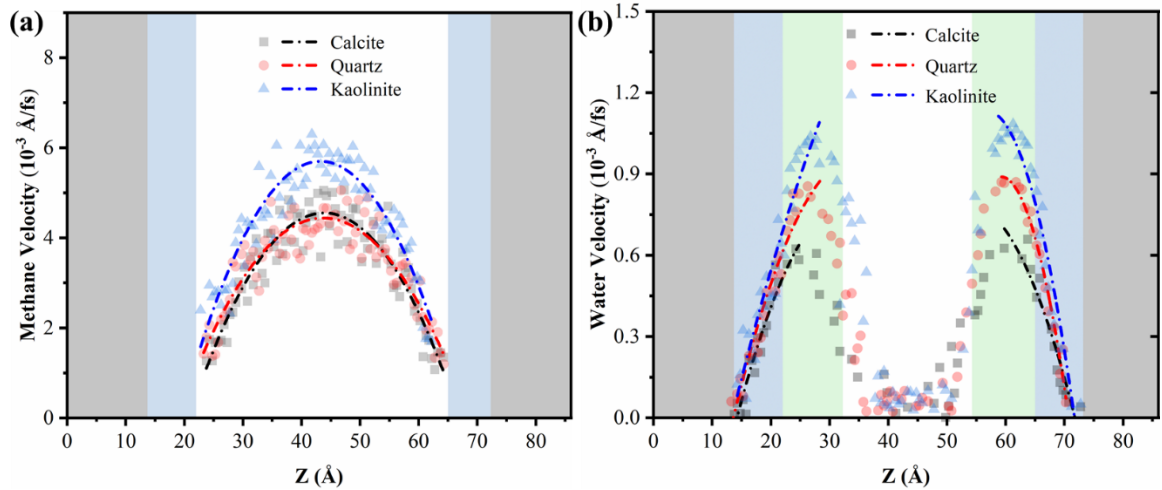


图 3-6 不同岩石类型孔道中 (a) 甲烷和 (b) 水沿平行于纳米孔道方向流动的速度分布 (蓝色区域, 稳定水结构; 绿色区域, 气/液界面)

Figure 3-6 Velocity distribution of (a) methane and (b) water flowing parallel to the nanopore under different mineral (The blue area is stable water structure; The green area is gas/liquid interface)

通过对不同岩石类型孔道中两相流体平均流速及流型的详细描述可以发现, 矿物表面亲水性对纳米孔道中甲烷气体流动模式的影响同样不可忽略。上一节的讨论中提到, 纳米受限空间中流体流动行为主要受到分子-分子间碰撞和分子-壁面间碰撞两种作用主导, 为探究表面亲水性不同的无机纳米孔道中甲烷流速变化的微观机制, 依据 3.3.1 中对粘性速度和滑移速度的划分方法, 统计了两种速度对平均流速的贡献, 如图 3-7 (a) 所示。由不同矿物类型构成的纳米孔道中流体流动的主导机制不同, 在高岭石纳米孔道中, 滑移速度对平均流速的贡献超过 50%, 说明亲水性较弱的纳米孔道中甲烷流动主要受分子-壁面间相互作用影响, 气/水界面区域混合流体存在“气-液滑移”现象。在方解石和石英纳米孔道中, 粘性速度对平均流速的贡献更大, 因此在亲水性较强的纳米孔道中甲烷流动主要受分子-分子间相互作用影响。这一现象的潜在机制可以归结于稳态流动过程中水结构的变化。

图 3-7 (b) 展示了不同岩石类型条件下水分子单侧密度分布以及气/水界面粗糙度的变化, 以量化水在流动过程中的结构变化。高岭石两侧表面水的不均匀分布导致水分子密度分布曲线左右峰宽不同, 这里以两侧密度分布峰宽度的平均值表示高岭石表面的等效粗糙度。结果表明, 等效粗糙度由大到小的顺序依次为石英>方解石>高岭石。对于高岭石孔道, 由于其表面亲水性较弱, 对水分子的束缚作用小, 因此在水相流动过程中不

容易产生波浪状表面结构，界面处的甲烷分子沿流动方向的速度消耗低，这导致甲烷在高岭石孔道中流动时滑移速度对平均流速的贡献度大。相比而言，亲水性强的方解石和石英表面的水分子则会在流动过程中产生波浪状结构，此时超出平衡位置的水分子碰撞甲烷，抵消部分靠近壁面处的甲烷分子沿流动方向流速，此时粘性速度贡献占主导地位。

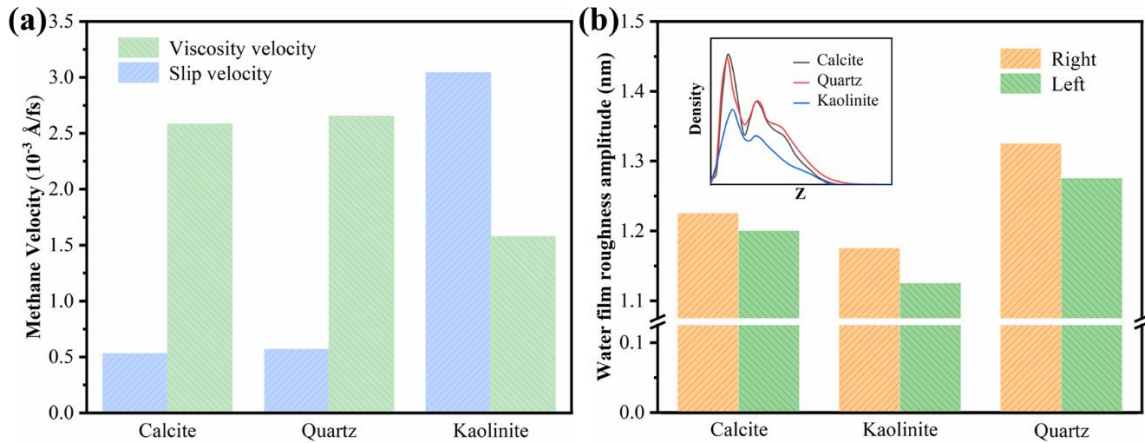


图 3-7 (a) 不同岩石类型孔道中粘性速度和滑移速度；(b) 不同岩石类型孔道中气/水界面粗糙度及水分子的单侧密度分布（插图水分子沿垂直于孔壁方向单侧数密度分布）

Figure 3-7 (a) The viscous velocity and slip velocity in channels under different mineral; (b) The roughness of gas/water interface under different mineral (The insert graph shows the unilateral density distribution of water molecules along vertical direction of nanochannel)

为更加详细的描述亲水性不同的岩石表面对页岩气在无机纳米孔道中运输的影响，计算了不同矿物类型条件下甲烷和水分子的流量，结果如图 3-8 所示。可以发现流体总流量表现出高岭石>方解石>石英的趋势，各类型孔道中流体总流量的差值小于不同水饱和度和度影响下流体总流量的差值，这说明相比于含水量，矿物表面亲水性对页岩气运输的影响更小。对于水相，水分子与壁面间的相互作用是导致水流量变化的主要因素。随矿物表面亲水性增加，孔壁对水分子的束缚作用增强，因此水流量表现出高岭石>方解石>石英的顺序，与矿物表面亲水性排序相反。对于甲烷相，甲烷分子在三种矿物孔道中的整体流量均大于水，其中高岭石孔道中的甲烷流量最大，石英和方解石孔道中的甲烷流量近似相等，这与甲烷流速的变化趋势相同。根据之前的讨论，甲烷流量受界面粗糙度、有效孔径等因素的影响。在亲水性较差的高岭石孔道中，气/水界面粗糙度最小，两相流体在流动过程中存在“气-液滑移”现象，甲烷平均流速最大；同时高岭石孔道中岩石表面未被完全覆盖，有效孔径大。在亲水性较强的方解石和石英孔道中，虽然气/水界面粗糙度不同，但两种情况下甲烷流动都由粘性速度主导，甲烷平均流速差别不大。此外，

由于水含量一致，稳态流动过程中两侧厚度均匀的吸附水膜导致二者有效孔径近似相等。因此，三种亲水性不同的岩石孔道内甲烷流量的顺序为高岭石>方解石≈石英。

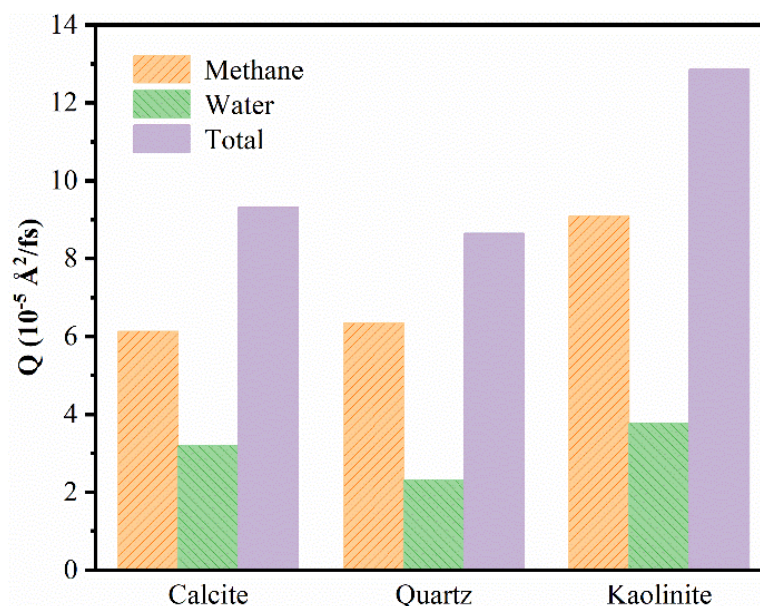


图 3-8 不同岩石类型纳米孔道中甲烷、水以及孔道内流体的流量

Figure 3-8 The volumetric fluxes of methane, water and fluid under different mineral

3.4 本章小结

本章在不同条件下页岩气赋存稳定构型的基础上，通过对体系流体施加恒定的压力梯度，从流体流型、流速、流量等方面研究了页岩无机纳米孔道内甲烷和水的流动机制，探索了储层含水饱和度和矿物表面亲水性对甲烷流动的影响。

模拟结果表明，水相的存在极大的改变了纳米孔中甲烷气体的流动模式。在较低含水饱和度下，水相流速远小于甲烷流速，甲烷在纳米孔道内的流动符合泊肃叶流动规律，其平均流速主要由滑移速度控制；在较高含水饱和度下，水相流速连续分布且呈现抛物线形状，甲烷以气柱或气泡的形式在孔道中央流动，流动规律符合段塞流。随着含水饱和度由低到高变化，水相流速增加，甲烷流速减小。此时水波浪状流动导致气/水界面粗糙度增加，消耗甲烷沿流动方向的动量，滑移速度贡献度逐渐减少，达到较高含水饱和度时完全消失。在针对各体系流体流量的研究中发现，随着含水饱和度增加，孔道内流体总流量先减少后基本保持不变，其中甲烷流量减少，对总流量降低的贡献大，水相流量增加，不利于页岩气运移。

此外，在亲水性依次减弱的石英、方解石、高岭石三种无机矿物纳米孔道中，甲烷

平均流速大小依次为高岭石>石英 $\approx$ 方解石，水相平均流速大小依次为高岭石>方解石>石英，其中高岭石纳米孔道中甲烷流动由滑移速度主导，界面区域存在“气-液滑移”现象，石英和方解石纳米孔中甲烷流动由粘性速度主导；同样考察了不同体系流体流量，研究表明流体总流量的顺序为高岭石>方解石>石英，水相流量的顺序为高岭石>方解石>石英，甲烷流量的顺序为高岭石>方解石 $\approx$ 石英。综合评价可知，在岩石类型相同、含水饱和度不同的条件下，含水量越低越有利于页岩气开采；在含水饱和度相同、岩石类型不同的情况下，亲水性较弱的高岭石矿物含量越高，越有利于页岩气开采。

第 4 章 超临界 CO₂ 模拟开采含水孔道页岩气研究

4.1 引言

上一章节基于不同含水饱和度和亲水性不同的矿物表面条件，研究了含水纳米孔道中页岩气的流动特性，并详细讨论了不同情况下甲烷气体的流量。上述针对甲烷在纳米多孔介质中的赋存状态及流动特性的研究有利于评估页岩气开采效果。在关于页岩气/水赋存状态的研究中发现，随着地层含水饱和度增加，游离态甲烷占比增加，吸附态甲烷占比减少，此外对于三种亲水性不同的矿物类型，高岭石孔道中游离态和吸附态甲烷的占比最高；在关于页岩气/水两相流动的研究中发现，随着储层含水饱和度增加，甲烷流量减少，水相流量增加，此外对于三种无机矿物，高岭石孔道中甲烷流量最高。以往的研究表明，三种赋存状态甲烷开采的难易程度依次为游离态>吸附态>溶解态，而甲烷流量与页岩气采收率直接相关。结合两部分的研究可以推测，储层含水饱和度越低，亲水性较弱的高岭石矿物含量越高，越有利于提高页岩气的开采效率。

超临界 CO₂ 的粘度低且表面张力几乎为零，这使得其很容易扩散到页岩孔隙中，以实现页岩气的高效开采，同时完成 CO₂ 的地质封存，符合“双碳”目标。因此，二氧化碳提高页岩气采收率（CO₂-ESGR）技术是目前研究的热点。本章选取 CO₂ 作为注入流体，模拟不同储层条件下页岩气开采，评价驱替效果，统计页岩气采收率，验证上述含水饱和度和矿物表面亲水性对页岩气开采效率影响的推测。

4.2 模型及模拟方法

4.2.1 模型构建及模拟方法

为减少体系平衡所需时间，本章节以 2.2.1 章节获得的稳定赋存构型为基础，在体系左侧添加足够多的 CO₂ 分子，气体初始密度根据美国国家标准技术研究院（National Institute of Standards and Technology, NIST）确定。为方便控制储层压力以及施加驱替动力，在模型左右两侧分别放置单层原子氦板作为活塞，模拟过程中保持活塞为刚性，以保证在施加外力的过程中不会形变。在活塞两侧预留真空区域，以保证驱替过程不受周期性边界条件的影响。模拟体系的初始构型如图 4-1（a）所示。

模拟过程中在左右两侧活塞上施加等大反向的恒力 $F1$ 和 $F2$ 以控制流体压力。力

与压强的转换公式如下：

$$P = \frac{F \times N \times 4.184 \times 10^{13}}{S \times N_A} \quad (4-1)$$

式中 F 为施加在活塞每个原子上的力，单位为 $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ， N 为单个活塞中的原子数， S 为活塞垂直于驱动方向的面积，单位为 m^2 ， N_A 为阿伏伽德罗常数，其值为 6.02×10^{23} 。采用拉伸分子动力学（Steered Molecular Dynamics）方法模拟页岩气开采中所需驱动力。该方法的原理是在左侧活塞的质心位置施加一个从零逐渐增加的弹簧力 F ，方向与 $F1$ 相同，直至相对平衡，模拟过程施加力的示意图如图 4-2（b）。拉伸分子动力学模拟的弹簧力表达式如下：

$$F = K(Z_0 + Vt) - Z_{com} \quad (4-2)$$

式中 F 为弹簧力， K 为弹簧精度系数，在本节模拟中设置为 $0.001 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ ， Z_0 为左侧活塞沿 Z 轴方向的初始位置， V 是虚拟点沿 Z 轴正方向的恒定移动速度，模拟中设置为 $4.6 \times 10^{-5} \text{ nm} \cdot \text{ns}^{-1}$ ，以确保在规定模拟时间内虚拟点恰好移动至孔道边缘。 t 是模拟时间， Z_{com} 是左侧活塞质心的实时位置。

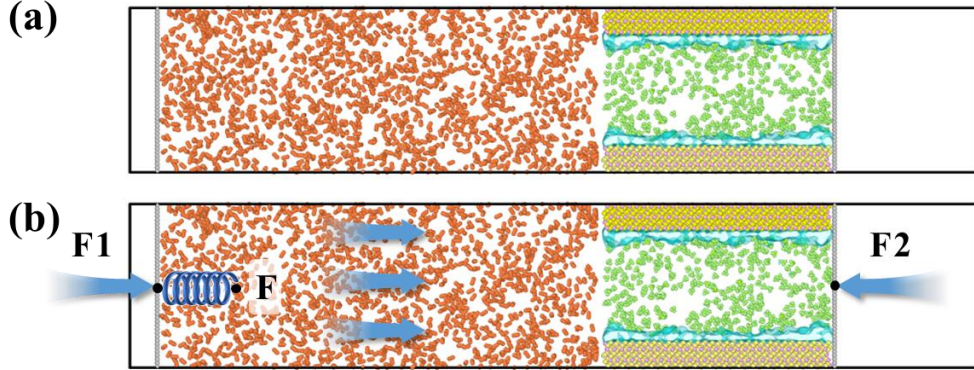


图 4-1 （a）模拟体系初始构型；（b）模拟体系平衡分子动力学构型及拉伸分子动力学模拟示意

Figure 4-1 (a) Snapshots of the initial system configuration; (b) Simulation configuration of equilibrium molecular dynamics and the steered molecular dynamics simulation

4.2.2 模拟参数设置

本章研究在 LAMMPS 软件中进行，模拟结果的可视化输出使用 Ovito 软件，模拟过程中采用的基础参数与前两章基本保持一致。采用三维周期性边界条件，截断半径为 $10 \text{ \AA}$ ，时间步长为 1 fs ，每隔 1 ps 进行一次数据收集。模拟温度为 353 K ，选取 Nosé-Hoover 热浴法进行温度控制， 10 MPa 的压强条件由模拟过程中施加的恒力 $F1$ 和 $F2$ 控

制，系综选择 NVT 系综。所有模型均采用 12-6 Leonard-Jones 势和 Coulomb 势分别描述 vdW 和静电相互作用，采用 PPPM 求和法计算长程静电相互作用。由于初始构型为平衡 5 ns 后的页岩气/水稳定赋存构型，因此在进行拉伸分子动力学模拟前，只需要对体系进行 2 ns 的平衡分子动力学模拟，以确保 CO₂ 相达到平衡状态，最终对体系执行 5 ns 的拉伸分子动力学模拟。

在力场选择方面，CO₂ 采用 EPM2 力场，其他分子的力场选择与前述一致。Li 等人^[104]使用分子动力学模拟方法计算了 EPM2 力场下 CO₂ 的扩散系数，并与实验数据进行对比，验证了 EPM2 力场的准确性。该力场能够精确刻画 CO₂ 的相互作用以及扩散性质，这是本研究中影响驱替的关键。关键力场参数已列举在表 4-1 中。

表 4-1 分子动力学模拟中 CO₂ 各原子的 LJ 参数和电荷分布
Table 4-1 The LJ parameters and charge distribution of CO₂ atoms in MD simulation

原子类型	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
C (CO ₂)	0.0559	2.7570	0.6500
O (CO ₂)	0.1600	2.5650	-0.3250

4.3 结果与讨论

4.3.1 水饱和度对气体驱替行为的影响

与前述对应，本节研究以方解石纳米孔道为例，探究不同含水饱和度下超临界 CO₂ 对于气体驱替行为的影响。图 4-2 (a) 展示了模拟最终构型的快照，通过模拟结果发现，在较低含水饱和度下，随着含水量增加，孔道外输出端气体体积增加，CO₂ 与甲烷分子混合均匀，水分子包裹无机矿物表面；在较高含水饱和度下，由于水桥结构的封堵作用，CO₂ 与甲烷分子未充分混合，孔道内气体以 CO₂ 为主，随着含水量增加，水桥结构更稳定，突破所需驱替压力变大。为定量分析 CO₂ 和甲烷分子的空间分布状态，计算了二者沿驱替方向的数密度分布。如图 4-2 (b-c) 所示，CO₂ 在与 CH₄ 的竞争吸附中处于优势地位，因此在孔道两端存在明显 CO₂ 吸附峰，且这一吸附峰的峰值随含水饱和度增加逐渐降低。同时，孔道内 CO₂ 密度高于孔道外，这表明无机矿物储层对 CO₂ 具有一定的封存作用。对于甲烷分子，孔道外甲烷分子数明显高于孔道内，这是甲烷扩散以及 CO₂ 驱替双重作用导致的结果。此外，对比不同含水饱和度下甲烷的数密度分布曲线可以发现，

随着含水量增加，孔道内外甲烷数密度差值减小。当含水量增加到一定程度时，伴随着水桥结构的分隔作用，甲烷在孔道内外的数密度差值变大，同时其沿驱替方向的分布范围变小，这可以反映不同条件下甲烷的采收率变化。

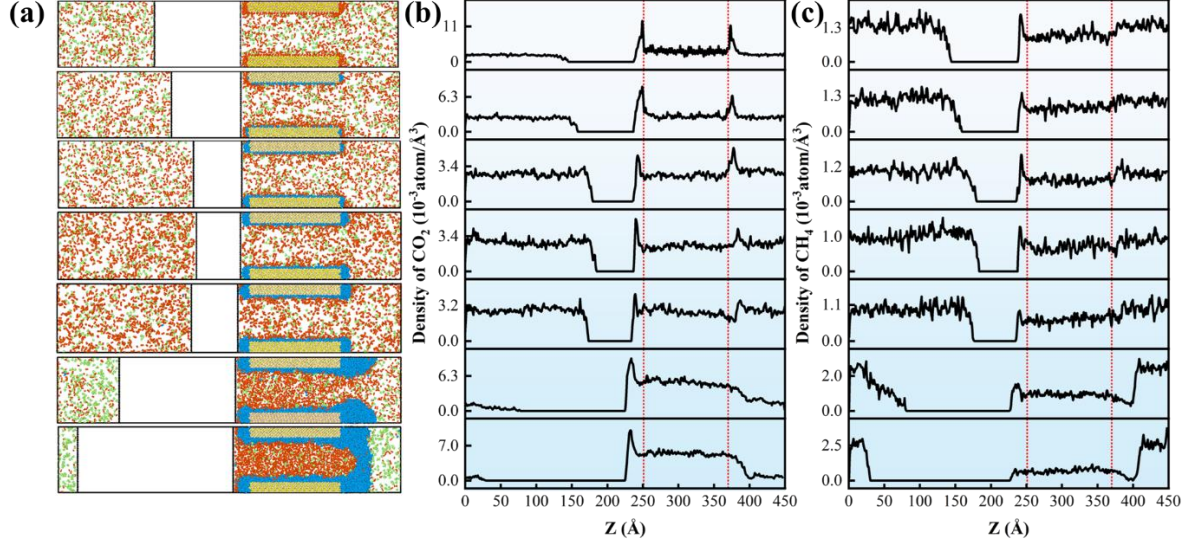


图 4-2 (a) 不同含水饱和度下模拟最终构型；(b) CO₂ 和 (c) CH₄ 沿驱替方向数密度分布（从上到下含水饱和度依次为 0%、5%、10%、15%、20%、30%、40%）

Figure 4-2 (a) Snapshots of the final system configuration under different water saturation; The number density distribution of (b) CO₂ and (c) CH₄ along the displacement direction (Water saturation from top to bottom is 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, and 40%)

在初始建模过程中，为控制不同含水饱和度下的流体压力相同，对孔道内各流体分子数进行调整，这导致只统计孔道内外甲烷和 CO₂ 分子数密度难以有效表征 CO₂ 封存效率及页岩气采收效率。鉴于此，在这里提出 CO₂ 气体滞留系数与 CH₄ 回收系数来反应驱替过程中孔道内外气体比例变化特点。CO₂ 滞留系数 $R_{retention}$ 定义为孔道内 CO₂ 分子数 $N_{in_CO_2}$ 与体系内 CO₂ 分子总数 $N_{total_CO_2}$ 的比值，CH₄ 回收系数 $R_{recovery}$ 定义为孔道外 CH₄ 分子数 $N_{out_CH_4}$ 与体系内 CH₄ 分子总数 $N_{total_CH_4}$ 的比值，公式如下：

$$R_{retention} = \frac{N_{in_CO_2}}{N_{total_CO_2}} \quad (4-3)$$

$$R_{recovery} = \frac{N_{out_CH_4}}{N_{total_CH_4}} \quad (4-4)$$

图 4-3 展示了不同含水饱和度下 CO₂ 滞留系数与 CH₄ 回收系数随时间变化的曲线。对于 CO₂ 气体滞留系数，低含水饱和度下， $R_{retention}(t)$ 在驱替前期随模拟时间增加迅速增大，并在约 2 ns 后逐渐趋于稳定，这表明在驱替前期不断有 CO₂ 分子进入孔道内部，2 ns 后 CO₂ 分子贯穿孔道，此时进入孔道和离开孔道的 CO₂ 分子数达到动态平衡；高含

水饱和度下, $R_{retention}(t)$ 在整个模拟过程中都呈现随时间增加迅速增大的趋势, 结合模拟快照分析, 稳定的水桥结构阻碍流体流动, CO_2 在孔道入口和出口处的通量不同, 导致其不断在孔道内聚集。 CH_4 气体回收系数在不同含水饱和度条件下呈现相同的趋势。驱替前期由于 CH_4 本身的扩散和 CO_2 分子的溶解作用, 孔道两侧均有 CH_4 分子分布, 这对应 $R_{recovery}(t)$ 的快速上升阶段; 随着驱替的进行, 孔道左侧甲烷分子与 CO_2 混合后重新进入孔道, 孔道内 CO_2 置换甲烷并达到饱和状态, 被置换的甲烷分子由孔道右侧流出孔道, 完成页岩气驱替, 这对应 $R_{recovery}(t)$ 的平衡稳定阶段。

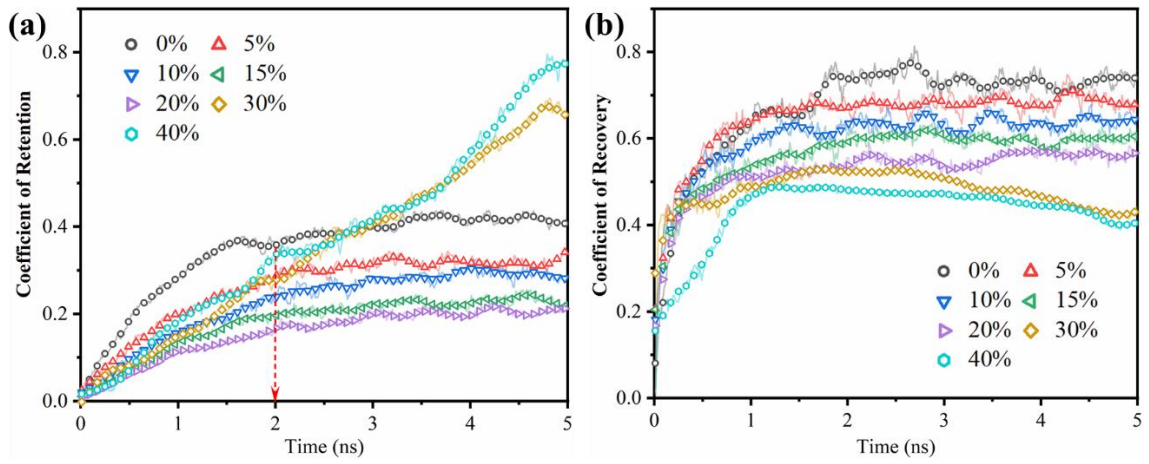


图 4-3 不同含水饱和度下 (a) CO_2 滞留系数与 (b) CH_4 回收系数随模拟时间变化关系
Figure 4-3 Relationship between (a) CO_2 retention coefficient and (b) CH_4 recovery coefficient with simulation time under different water saturation

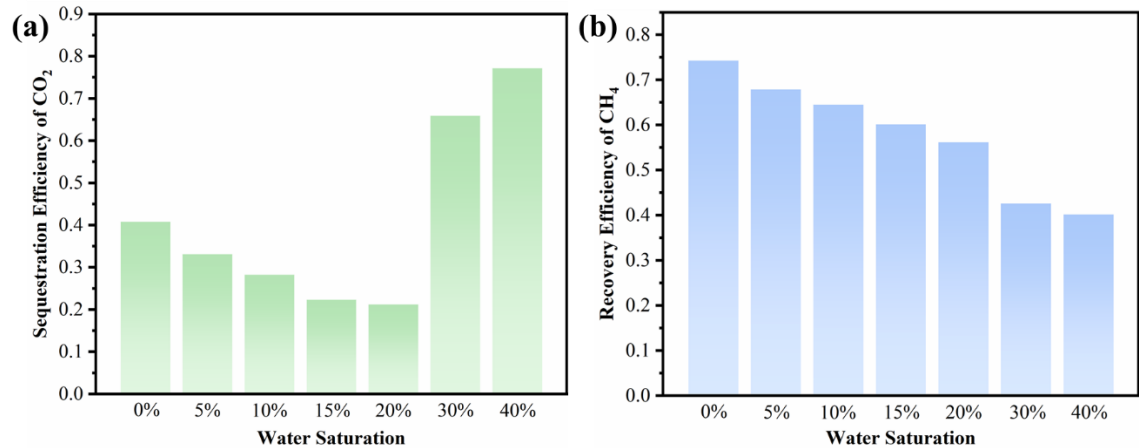


图 4-4 不同含水饱和度条件下 (a) CO_2 封存率和 (b) CH_4 采收率
Figure 4-4 (a) CO_2 sequestration rate and (b) CH_4 recovery rate under different water saturation conditions

上述分析阐明了驱替过程中甲烷和 CO_2 在孔道内外分子数占比的变化, 为了更加清

晰的反应驱替结束后 CO₂ 封存以及页岩气开采效率，计算了最终的 CO₂ 封存率和 CH₄ 采收率，如图 4-4 所示。结果表明，在低含水饱和度下，随着含水量增加，CO₂ 封存率降低；在较高含水饱和度下，随着含水量增加，CO₂ 封存率反而增加。高低含水饱和度下的差异可归因于特殊水结构的形成，这在前文已有描述。对于 CH₄ 采收率，整体表现出随着含水饱和度增加逐渐降低的趋势，这说明储层水的存在不利于页岩气开采。

4.3.2 岩石类型对气体驱替行为的影响

上一节验证了储层含水饱和度与页岩气开采效率之间的关系，本节将继续讨论三种不同亲水性矿物表面对页岩气开采的影响。图 4-5 (a) 展示了各体系模拟最终构型，可以发现，由于矿物表面亲水性不同，水分子构型存在显著差异。在亲水性最强的石英纳米孔中，水分子均匀分布在孔壁四周；在亲水性相对较弱的方解石纳米孔中，膜状水的结构稳定性较低，受 CO₂ 气体驱替行为影响较大，因此水分子主要分布在孔壁两侧；在亲水性最弱的高岭石纳米孔中，水分子沿驱替方向梯度分布，并在孔道末端聚集成簇。水相分布的差异性会改变有效孔径，对 CO₂ 封存及 CH₄ 采收产生直接影响。进一步计算 CO₂ 和 CH₄ 分子沿驱替方向的数密度分布，从而定量分析二者的空间分布状态，如图 4-5 (b-c)。结果表明，不同类型矿物条件下均存在 CO₂ 密度峰，孔道内 CO₂ 密度与孔道外差别不明显，而对于甲烷，孔道外分子数密度明显高于孔道内。

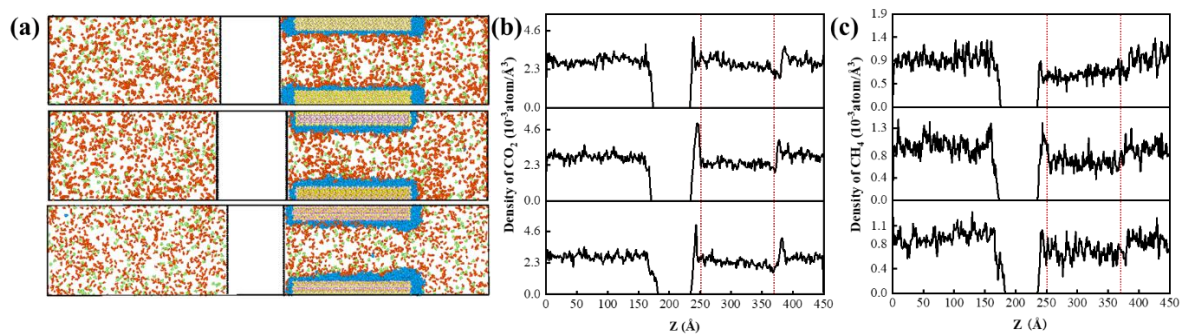


图 4-5 (a) 不同岩石类型模拟最终构型；(b) CO₂ 和 (c) CH₄ 沿驱替方向数密度分布（从上到下岩石类型依次为方解石、石英、高岭石）

Figure 4-5 (a) Snapshots of the final system configuration under different mineral; The number density distribution of (b) CO₂ and (c) CH₄ along the displacement direction (The mineral from top to bottom is calcite, quartz and kaolinite)

为了更加直观的展示不同岩石类型孔道中 CO₂ 封存效率及 CH₄ 采收效率，图 4-6 统计了驱替过程中 CO₂ 滞留系数与 CH₄ 回收系数随模拟时间的变化关系曲线。如图所示，驱替前期 CO₂ 滞留系数的顺序为高岭石>石英>方解石，驱替后期 CO₂ 滞留系数的顺序

为高岭石>方解石>石英，这表明在驱替过程中，高岭石孔道中 CO_2 扩散最快，且由于孔道末端的有效孔径小， CO_2 在孔道中的聚集程度最高，从而实现更有效地封存。对于 CH_4 回收系数，驱替前期的顺序为高岭石>方解石>石英，驱替后期的顺序为高岭石>方解石 $\approx$ 石英。进一步计算最终的 CO_2 封存率和 CH_4 采收率，如图 4-7 所示。 CO_2 封存率的顺序为高岭石>方解石>石英， CH_4 采收率的顺序为高岭石>方解石 $\approx$ 石英，这表明相同含水饱和度下，亲水性弱的高岭石孔道中页岩气驱替效果最佳。

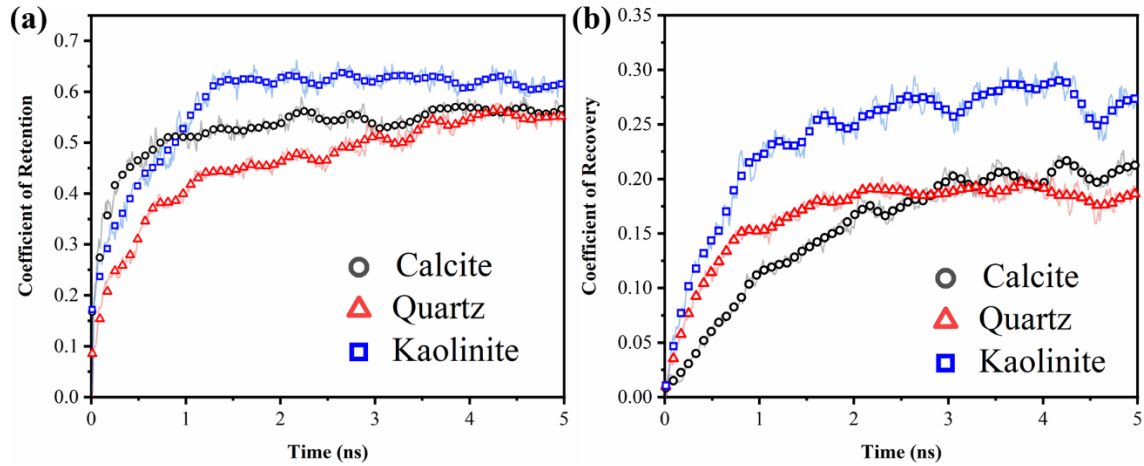


图 4-6 不同岩石类型条件下 (a) CO_2 滞留系数与 (b) CH_4 回收系数随模拟时间变化关系

Figure 4-6 Relationship between CO_2 retention coefficient (a) and CH_4 recovery coefficient (b) with simulation time under different mineral

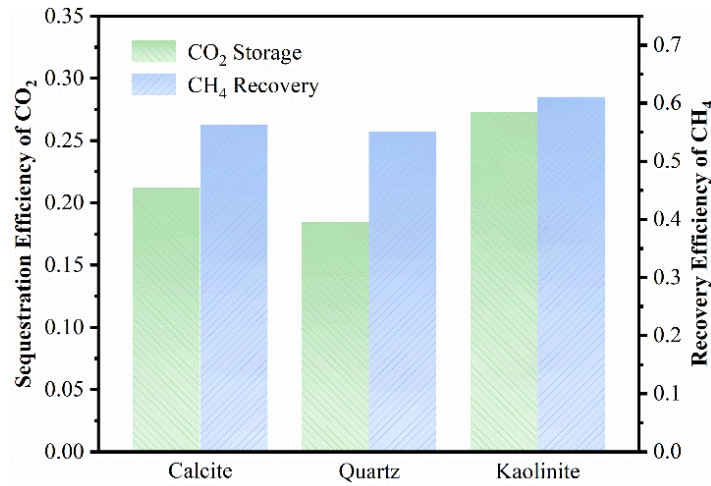


图 4-7 不同岩石类型条件下 (a) CO_2 封存率和 (b) CH_4 采收率

Figure 4-7 (a) CO_2 sequestration rate and (b) CH_4 recovery rate under different mineral

4.4 本章小结

本章在不同条件页岩气/水赋存稳定构型的基础上，添加 CO_2 作为驱替介质模拟驱

替,通过驱替过程中 CH₄ 回收系数以及最终采收率验证前文含水饱和度和矿物表面亲水性度页岩气开效率影响的推测,同时结合 CO₂ 滞留系数以及最终封存率综合评价驱替效果。

模拟结果表明,随着含水饱和度增加,甲烷采收率逐渐下降,CO₂ 封存率先下降后上升,因此水的存在不利于页岩气开采以及 CO₂ 封存,当水含量足够高导致特殊水桥结构的形成时,反而有利于 CO₂ 封存。此外,在亲水性依次减弱的石英、方解石、高岭石三种无机矿物纳米孔道中,CO₂ 滞留系数的顺序为高岭石>方解石>石英,CH₄ 回收系数的顺序为高岭石>方解石≈石英。驱替完成后,CO₂ 封存率的顺序为高岭石>方解石>石英,CH₄ 采收率的顺序为高岭石>方解石≈石英,这符合前两章对于含水饱和度和矿物表面亲水性对页岩气开采效率影响的推测,即在岩石类型相同、含水饱和度不同的条件下,含水量越低越有利于页岩气开采;在含水饱和度相同、岩石类型不同的情况下,亲水性较弱的高岭石矿物含量越高,越有利于页岩气开采。

第5章 结论

本论文针对页岩无机含水孔道中甲烷赋存和流动的微观机制做了深入研究。采用了分子动力学模拟的方法，研究了含水饱和度、矿物表面亲水性对甲烷赋存、流动的影响，进一步分析其对页岩气开采效率的影响并以超临界 CO_2 为例进行模拟开采验证。本论文的主要结论如下：

(1) 首先，研究了页岩无机纳米孔道内甲烷和水的赋存情况。研究表明，在未出现地层水的情况下，甲烷吸附在矿物表面形成致密的吸附层，并呈现出自由态和吸附态两种赋存状态。一旦地层水出现，水分子会优先吸附在矿物表面形成水膜。部分甲烷分子吸附在水膜表面，少量甲烷分子溶于水相。随着地层含水饱和度的增加，游离态和溶解态甲烷所占比例增加，吸附态甲烷所占比例减小。此外，在亲水性依次减弱的石英、方解石、高岭石三种无机矿物纳米孔道中，吸附态甲烷的占比依次为高岭石>方解石>石英，溶解态甲烷的占比依次为石英 $\approx$ 方解石>高岭石，游离态甲烷的占比依次为高岭石 $\approx$ 石英>方解石。

(2) 其次，研究了页岩无机纳米孔道内甲烷和水的流动机制。研究表明，水相的存在极大的改变了纳米孔中甲烷气体的流动模式。在较低含水量下，甲烷在纳米孔道内的流动符合泊肃叶流动规律，其平均流速主要由滑移速度控制；在较高含水量下，甲烷以气柱或气泡的形式在孔道中央流动，流动规律符合段塞流，平均流速由粘性速度主导。随着含水饱和度增加，甲烷流速和流量减少。此外，在三种无机矿物纳米孔道中，甲烷平均流速大小依次为高岭石>石英 $\approx$ 方解石，其中高岭石纳米孔道中甲烷流动由滑移速度主导，界面区域存在“气-液滑移”现象，石英和方解石纳米孔中甲烷流动由粘性速度主导；甲烷流量的顺序为高岭石>方解石 $\approx$ 石英。

(3) 最后，验证了含水饱和度和矿物表面亲水性度页岩气开效率影响的推测。模拟结果表明，随着含水饱和度增加，甲烷采收率逐渐下降， CO_2 封存率先下降后上升。在亲水性依次减弱的石英、方解石、高岭石三种无机矿物纳米孔道中， CO_2 封存率的顺序为高岭石>方解石>石英， CH_4 采收率的顺序为高岭石>方解石 $\approx$ 石英。综合评价可知，在岩石类型相同、含水饱和度不同的条件下，含水量越低越有利于页岩气开采；在含水饱和度相同、岩石类型不同的情况下，亲水性较弱的高岭石矿物含量越高，越有利于页岩

岩气开采。

基于上述模拟结果我们可以推测，较低的含水饱和度与较高的弱亲水性矿物含量条件下，页岩气的赋存状态和流动特征更有利于提高页岩气采收率。本文深入研究了含水饱和度、孔道亲水性对页岩气赋存流动的影响，为提高页岩气开采效率提供了理论指导。

参考文献

- [1] Bowker K A. Barnett Shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 523-533.
- [2] Wang M, Wilkins R W T, Song G, et al. Geochemical and geological characteristics of the Es3L lacustrine shale in the Bonan sag, Bohai Bay Basin, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 138: 16-29.
- [3] Cardott B J. Thermal maturity of Woodford Shale gas and oil plays, Oklahoma, USA[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 103: 109-119.
- [4] Ross D J K, Bustin R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian–Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation[J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(1): 87-125.
- [5] Li S, Zhou Z, Nie H, et al. Distribution characteristics, exploration and development, geological theories research progress and exploration directions of shale gas in China[J]. China Geology, 2022, 5(1): 110-135.
- [6] Dai J, Dong D, Ni Y, et al. Some essential geological and geochemical issues about shale gas research in China[J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(6): 745-760.
- [7] Zou C, Zhao Q, Cong L, et al. Development progress, potential and prospect of shale gas in China[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(1): 1-14.
- [8] Hao F, Zou H, Lu Y. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China[J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(8): 1325-1346.
- [9] Zeng X, Wang W, Cao Q, et al. Evaluation of the Accumulation Conditions and Favorable Areas of Shale Gas in the Upper Palaeozoic Marine-Continental Transitional Facies in the Daning-Jixian Area, Ordos Basin[J]. Geofluids, 2022, 2022: 1-16.
- [10] Zhao W, Jia A, Wei Y, et al. Progress in shale gas exploration in China and prospects for future development[J]. China Petroleum Exploration, 2020, 25(1): 31.
- [11] Gao S, Dong D, Tao K, et al. Experiences and lessons learned from China's shale gas development: 2005–2019[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 85: 103648.

- [12] Cai J, Tian Z, Wood D A. Pore-scale characterization and fractal analysis for gas migration mechanisms in shale gas reservoirs[M]//Sustainable Geoscience for Natural Gas Subsurface Systems. Gulf Professional Publishing, 2022: 1-27.
- [13] Liu K, Sun J, Zhang H, et al. A new method for calculation of water saturation in shale gas reservoirs using VP-to-VS ratio and porosity[J]. Journal of Geophysics and Engineering, 2018, 15(1): 224-233.
- [14] Zhao J, Ren L, Jiang T, et al. Ten years of gas shale fracturing in China: Review and prospect[J]. Natural Gas Industry B, 2022, 9(2): 158-175.
- [15] Wang M, Huang K, Xie W, et al. Current research into the use of supercritical CO₂ technology in shale gas exploitation[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2019, 29(5): 739-744.
- [16] Liu D, Li Y, Yang S, et al. CO₂ sequestration with enhanced shale gas recovery[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2021, 43(24): 3227-3237.
- [17] Wu K, Chen Z, Li X, et al. Methane storage in nanoporous material at supercritical temperature over a wide range of pressures[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 33461.
- [18] Okamoto N, Kobayashi K, Liang Y, et al. Slip velocity of methane flow in nanopores with kerogen and quartz surfaces[J]. SPE Journal, 2017, 23(01): 102-116.
- [19] Mehana M, Kang Q, Nasrabadi H, et al. Molecular modeling of subsurface phenomena related to petroleum engineering[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(4): 2851-2869.
- [20] Xu J, Yuan Y, Xie Q, et al. Research on the application of molecular simulation technology in enhanced oil-gas recovery engineering[J]. E3S Web of Conferences, 2021, 233: 01124.
- [21] Wang H, Qu Z, Yin Y, et al. Review of molecular simulation method for gas adsorption/desorption and diffusion in shale matrix[J]. Journal of Thermal Science, 2019, 28(1): 1-16.
- [22] Etiope G. Natural gas[M]. Encyclopedia of Geochemistry. Springer. 2017.
- [23] Jin Z, Zhang J, Tang X. Unconventional natural gas accumulation system[J]. Natural Gas Industry B, 2022, 9(1): 9-19.

- [24] Liu R. Features of the first great shale gas field in China[J]. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2016, 1(2): 109-118.
- [25] Zou C, Dong D, Wang S, et al. Geological characteristics and resource potential of shale gas in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(6): 641-653.
- [26] Zhang L, Shan B, Zhao Y, et al. Comprehensive seepage simulation of fluid flow in multi-scaled shale gas reservoirs[J]. *Transport in Porous Media*, 2018, 121(2): 263-288.
- [27] Wenbiao L I, Shuangfang L U, Junqian L I, et al. Research progress on isotopic fractionation in the process of shale gas/coalbed methane migration[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(5): 1069-1084.
- [28] Wang Q, Chen X, Jha A N, et al. Natural gas from shale formation—the evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30: 1-28.
- [29] Sheng M, Li G, Tian S, et al. A fractal permeability model for shale matrix with multi-scale porous structure[J]. *Fractals*, 2016, 24(01): 1650002.
- [30] Zhang Y, Li D, Sun X, et al. A new model for calculating the apparent permeability of shale gas in the real state[J]. *Natural Gas Industry B*, 2018, 5(3): 245-252.
- [31] Freeman C M, Moridis G J, Blasingame T A. A numerical study of microscale flow behavior in tight gas and shale gas reservoir systems[J]. *Transport in Porous Media*, 2011, 90(1): 253-268.
- [32] Tan J, Weniger P, Krooss B, et al. Shale gas potential of the major marine shale formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part II: Methane sorption capacity[J]. *Fuel*, 2014, 129: 204-218.
- [33] Xie W, Chen S, Vandeginste V, et al. Review of the effect of diagenetic evolution of shale reservoir on the pore structure and adsorption capacity of clay minerals[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(9): 4728-4745.
- [34] Liu D, Li Z, Jiang Z, et al. Impact of laminae on pore structures of lacustrine shales in the southern Songliao Basin, NE China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 182: 103935.

- [35] Tang X, Zhou X, Peng Y. Molecular simulation of methane adsorption within illite minerals in the Longmaxi Formation shale based on a grand canonical Monte Carlo method and the pore size distribution in southeastern Chongqing, China[J]. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2019, 4(2): 111-119.
- [36] Zhu H, Ju Y, Huang C, et al. Pore structure variations across structural deformation of Silurian Longmaxi Shale: An example from the Chuandong Thrust-Fold Belt[J]. *Fuel*, 2019, 241: 914-932.
- [37] Zhang P, Lu S, Li J, et al. Characterization of shale pore system: A case study of Paleogene Xin'gouzui Formation in the Jiangnan basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 79: 321-334.
- [38] Iqbal M A, Rezaee R, Smith G, et al. Shale lithofacies controls on porosity and pore structure: An example from Ordovician Goldwyer Formation, Canning Basin, Western Australia[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 89: 103888.
- [39] Guo H, He R, Jia W, et al. Pore characteristics of lacustrine shale within the oil window in the Upper Triassic Yanchang Formation, southeastern Ordos Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 91: 279-296.
- [40] Saidian M, Godinez L J, Prasad M. Effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks)[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 33: 1095-1106.
- [41] Yang W, Zuo R, Jiang Z, et al. Effect of lithofacies on pore structure and new insights into pore-preserving mechanisms of the over-mature Qiongzhusi marine shales in Lower Cambrian of the southern Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 98: 746-762.
- [42] Yang F, Ning Z, Wang Q, et al. Pore structure characteristics of lower Silurian shales in the southern Sichuan Basin, China: Insights to pore development and gas storage mechanism[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 156: 12-24.
- [43] Fu J, Guo S, Liao G. Pore characterization and controlling factors analysis of organic-rich shale from Upper Paleozoic marine-continental transitional facies in western Ordos Basin

- p>of China[J].
- Energy Procedia*
- , 2019, 158: 6009-6015.
- [44] Guo H, Jia W, He R, et al. Distinct evolution trends of nanometer-scale pores displayed by the pyrolysis of organic matter-rich lacustrine shales: Implications for the pore development mechanisms[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 121: 104622.
- [45] Li Y, Li X, Wang Y, et al. Effects of composition and pore structure on the reservoir gas capacity of Carboniferous shale from Qaidam Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 62: 44-57.
- [46] Curtis M E, Sondergeld C H, Ambrose R J, et al. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(4): 665-677.
- [47] Liu D, Cheng L, Sun J, et al. Pan-connected characteristics and occurrence modes of gas in shale reservoirs[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, 42(9): 1192-1201.
- [48] Alafnan S, Yucel Akkutlu I. The transport mechanisms and dynamics of shale via multiscale multiphysics Pore network modeling[J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2020, 142(9): 093003.
- [49] Foroozesh J, Abdalla A I M, Zhang Z. Pore network modeling of shale gas reservoirs: gas desorption and slip flow effects[J]. *Transport in Porous Media*, 2019, 126(3): 633-653.
- [50] Yu H, Fan J, Chen J, et al. Pressure-dependent transport characteristic of methane gas in slit nanopores[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 123: 657-667.
- [51] Kadkhodaie A, Rezaee R. A new correlation for water saturation calculation in gas shale reservoirs based on compensation of kerogen-clay conductivity[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 146: 932-939.
- [52] Wu K, Chen Z, Li X. Real gas transport through nanopores of varying cross-section type and shape in shale gas reservoirs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 813-825.
- [53] Sondergeld C H, Newsham K E, Comisky J T, et al. Petrophysical considerations in evaluating and producing shale gas resources[Z]. *SPE Unconventional Gas Conference*. 2010: SPE-131768-MS.10.2118/131768-MS.
- [54] Li X, Horita J. Kinetic and equilibrium reactions on natural and laboratory generation of

- thermogenic gases from Type II marine shale[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 333: 263-283.
- [55] Engle M A, Reyes F R, Varonka M S, et al. Geochemistry of formation waters from the Wolfcamp and “Cline” shales: Insights into brine origin, reservoir connectivity, and fluid flow in the Permian Basin, USA[J]. *Chemical Geology*, 2016, 425: 76-92.
- [56] Wu Z, Cui C, Jia P, et al. Advances and challenges in hydraulic fracturing of tight reservoirs: A critical review[J]. *Energy Geoscience*, 2022, 3(4): 427-435.
- [57] Liu Y, Wang F, Wang Y, et al. The mechanism of hydraulic fracturing assisted oil displacement to enhance oil recovery in low and medium permeability reservoirs[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(4): 864-873.
- [58] Chalmers G R, Bustin M R. The effects and distribution of moisture in gas shale reservoir systems[J]. GR Chalmers, MR Bustin, 2010.
- [59] Vidic R D, Brantley S L, Vandenbossche J M, et al. Impact of shale gas development on regional water quality[J]. *Science*, 2013, 340(6134): 1235009.
- [60] Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, et al. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations[Z]. SPE Unconventional Gas Conference. 2010: SPE-131772-MS.10.2118/131772-MS.
- [61] Cheng P, Tian H, Xiao X, et al. Water distribution in overmature organic-rich shales: implications from water adsorption experiments[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12): 13120-32.
- [62] Amani M J, Gray M R, Shaw J M. Volume of mixing and solubility of water in Athabasca bitumen at high temperature and pressure[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, 358: 203-211.
- [63] Li J, Li X, Wu K, et al. Thickness and stability of water film confined inside nanoslits and nanocapillaries of shale and clay[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 179: 253-268.
- [64] Wu L, Hu D, Lu Y, et al. Advantageous shale lithofacies of Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Fuling gas field of Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(2): 208-217.

- [65] Guo P, Zhou R, Tian Z, et al. Gas and water distribution characteristics of water-driven gas process in tight sandstone gas reservoirs: A microscale study by molecular simulation and experiment[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 7025-7036.
- [66] Zhu D, Jiang Z, Jiang S, et al. Water-bearing characteristics and their influences on the reservoir capacity in terrestrial shale reservoirs: A case study of the lower Jurassic Ziliujing Formation in the Northeast Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, 123: 104738.
- [67] Kumari N, Mohan C. Basics of clay minerals and their characteristic properties[J]. *Clay Clay Miner*, 2021, 24: 1-29.
- [68] Wang P, Tang T, Su J, et al. Review of Application of Molecular Simulation in Inhibiting Surface Hydration Expansion of Clay Minerals[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, 58(1): 63-76.
- [69] Ormerod E C, Newman A C D. Water sorption on Ca-saturated clays: II. Internal and external surfaces of montmorillonite[J]. *Clay Minerals*, 2018, 18(3): 289-299.
- [70] Gao P, Xiao X, Hu D, et al. Water distribution in the ultra-deep shale of the Wufeng–Longmaxi formations from the Sichuan Basin[J/OL] 2022, 15(6):10.3390/en15062215.
- [71] Yang R, Jia A, He S, et al. Experimental investigation of water vapor adsorption isotherm on gas-producing Longmaxi shale: Mathematical modeling and implication for water distribution in shale reservoirs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 125982.
- [72] Devegowda D, Perez F. Application of molecular dynamics simulations for shale gas systems[M]//*Unconventional Shale Gas Development*. Gulf Professional Publishing. 2022: 323-343.
- [73] Yong W, Zhou Y. 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.
- [74] Xu K, Chen S, Lu J, et al. Molecular simulation analysis of methane adsorption micromechanisms and the impact of water saturation on methane adsorption in transitional shale[J]. *Lithosphere*, 2022, 2022(1): 8195502.

- [75] Wang S, Feng Q, Zha M, et al. Supercritical methane diffusion in shale nanopores: effects of pressure, mineral types, and moisture content[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1): 169-180.
- [76] Zhou J, Jin Z, Luo K H. The role of brine in gas adsorption and dissolution in kerogen nanopores for enhanced gas recovery and CO₂ sequestration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125704.
- [77] Hu Y, Devegowda D, Sigal R. A microscopic characterization of wettability in shale kerogen with varying maturity levels[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 33: 1078-1086.
- [78] Hao Y, Jia X, Lu Z, et al. Water film or water bridge? Influence of self-generated electric field on coexisting patterns of water and methane in clay nanopores[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(36): 22656-22664.
- [79] Xiong H, Devegowda D, Huang L. Water bridges in clay nanopores: mechanisms of formation and impact on hydrocarbon transport[J]. *Langmuir*, 2020, 36(3): 723-733.
- [80] Liu B, Qi C, Zhao X, 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.
- [81] Ho T A. Water and methane in shale rocks: flow pattern effects on fluid transport and pore structure[M]//HO T A. *Nanoscale Fluid Transport: From Molecular Signatures to Applications*. Cham; Springer International Publishing. 2017: 53-64.
- [82] Ho T A, Wang Y. Enhancement of oil flow in shale nanopores by manipulating friction and viscosity[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(24): 12777-12786.
- [83] Xu H, Yu H, Fan J, et al. Two-phase transport characteristic of shale gas and water through hydrophilic and hydrophobic nanopores[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(4): 4407-4420.
- [84] Yang Y, Narayanan Nair A K, Sun S. Adsorption and diffusion of carbon dioxide, methane, and their mixture in carbon nanotubes in the presence of water[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(30): 16478-16487.
- [85] Sampath K H S M, Perera M S A, Ranjith P G, et al. CH₄CO₂ gas exchange and supercritical CO₂ based hydraulic fracturing as CBM production-accelerating techniques: A review[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 22: 212-230.

- [86] Sun H, Yao J, Gao S-h, et al. Numerical study of CO₂ enhanced natural gas recovery and sequestration in shale gas reservoirs[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 19: 406-419.
- [87] Zhang X, Lu Y, Tang J, et al. Experimental study on fracture initiation and propagation in shale using supercritical carbon dioxide fracturing[J]. Fuel, 2017, 190: 370-378.
- [88] Wang H, Li G, Shen Z. A feasibility analysis on shale gas exploitation with supercritical carbon dioxide[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2012, 34(15): 1426-1435.
- [89] Bullen R, Lillies A. Carbon dioxide fracturing process[J]. 1982.
- [90] Schepers K C, Nuttall B, Oudinot A Y, et al. Reservoir modeling and simulation of the devonian gas shale of eastern kentucky for enhanced gas recovery and CO₂ storage[Z]. SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization. 2009: SPE-126620-MS.10.2118/126620-MS.
- [91] Kim T H, Cho J, Lee K S. Evaluation of CO₂ injection in shale gas reservoirs with multi-component transport and geomechanical effects[J]. Applied Energy, 2017, 190: 1195-1206.
- [92] Kalantari-Dahaghi A, Mohaghegh S, He Q. CO₂-Driven enhanced gas recovery and storage in depleted shale reservoir-A numerical simulation study; proceedings of the Carbon Management Technology Conference Proceedings, c, F, 2013[C].
- [93] Qin C, Jiang Y, Zhou J, et al. Effect of supercritical CO₂ extraction on CO₂/CH₄ competitive adsorption in Yanchang shale[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128701.
- [94] Lu T, Zeng K, Jiang P, et al. Competitive adsorption in CO₂ enhancing shale gas: Low-field NMR measurement combined with molecular simulation for selectivity and displacement efficiency model[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 440: 135865.
- [95] Kang S M M, Fathi E, Ambrose R J J, et al. Carbon dioxide storage capacity of organic-rich shales[J]. SPE Journal, 2011, 16(04): 842-855.
- [96] Aljamaan H, Al Ismail M, Kovscek A R. Experimental investigation and Grand Canonical Monte Carlo simulation of gas shale adsorption from the macro to the nano scale[J].

- Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 48: 119-137.
- [97] Ortiz Cancino O P, Pino Pérez D, Pozo M, et al. Adsorption of pure CO₂ and a CO₂/CH₄ mixture on a black shale sample: Manometry and microcalorimetry measurements[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 159: 307-313.
- [98] Liu Y, Ma X, Li H A, et al. Competitive adsorption behavior of hydrocarbon(s)/CO₂ mixtures in a double-nanopore system using molecular simulations[J]. Fuel, 2019, 252: 612-621.
- [99] Pathak M, Huang H, 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.
- [100] Wang Q, Huang L. Molecular insight into competitive adsorption of methane and carbon dioxide in montmorillonite: Effect of clay structure and water content[J]. Fuel, 2019, 239: 32-43.
- [101] Li X, Chen S, Wu J, et al. Microscopic occurrence and movability mechanism of pore water in deep shale gas reservoirs: A typical case study of the Wufeng-Longmaxi Formation, Luzhou block, Sichuan Basin[J]. Marine and Petroleum Geology, 2023, 151: 106205.
- [102] Mu Y, Hu Z, Guo Q, et al. Water distribution in marine shales: based on two-dimensional nuclear magnetic resonance and low-temperature nitrogen adsorption[J]. Energy & Fuels, 2023.
- [103] Li S, Hao X, Yu S, et al. Influence of injected gas type and reservoir conditions on the oil migration in calcite nanoslits[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208: 109754.
- [104] Tao S, Pan Z, Tang S, et al. Current status and geological conditions for the applicability of CBM drilling technologies in China: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 2019, 202: 95-108.
- [105] Chen S, Tang D, Tao S, et al. Characteristics of in-situ stress distribution and its significance on the coalbed methane (CBM) development in Fanzhuang-Zhengzhuang

- Block, Southern Qinhui Basin, China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 161: 108-120.
- [106]Jorgensen W L, Tirado-Rives J. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin[J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(6): 1657-1666.
- [107]Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Interaction models for water in relation to protein hydration[M]//Intermolecular forces: proceedings of the fourteenth jerusalem symposium on quantum chemistry and biochemistry held in jerusalem, Israel, April 13–16, 1981. Dordrecht; Springer Netherlands. 1981: 331-342.
- [108]Tan R, Shao J. Structures and properties of SPC, SPC/E, TIP3P water[J]. Mod Mach, 2011, 4: 92-94.
- [109]Cygan R T, Liang J-J, Kalinichev A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(4): 1255-1266.
- [110]Zhu W, Li H, Deng Q, et al. Review on mesoscopic flow theory in porous media[J]. Chinese Journal of Engineering, 2022, 44(5): 951-962.

攻读硕士学位期间取得的研究成果

(1) 攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] **Xishun Hao**, Zehao Jia, Lilai Zhang, et al. Molecular Insight into The Methane Occurrence Inside Shale Nanochannel with Formation Water[J]. Energy & Fuels. 2023, 37(2), 1207-1215.
- [2] Yuqi Wang‡, **Xishun Hao**‡, Yuan Kang, et al. Enhanced Ion Conductivity of Water-in-Salt Electrolytes by Nanochannel Membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A. 2023, 11, 1394-1402. (‡:共同一作)
- [3] Shujun Li, **Xishun Hao**, Shunchang Yu, et al. Influence of Injected Gas Type and Reservoir Conditions on the Oil Migration in Calcite Nanoslits[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering. [J]. 2022, 208: 109754.
- [4] Jun Zhang, Kuiyuan Zhang, **Xishun Hao**, et al. Molecular Insights into the CO₂ separation mechanism of GO supported deep eutectic solvent membrane[J]. Journal of Molecular Liquids. 2022, 366: 120248.

(2) 攻读硕士学位期间参与的主要科研项目

- [1] 国家自然科学基金面上项目“致密砂岩水膜厚度厘定及其在储层物性下限确定中的应用”(项目编号: 4217020401), 位次: 9/9。
- [2] 山东省自然科学基金-面上项目“深层碳酸盐储层原油赋存特征的分子模拟研究”(项目编号: ZX20230090), 位次: 2/4

致 谢

追风赶月莫停留，平芜尽处是春山。行文至此，落笔为终，凡是过往，皆为序章，凡是未来，皆有可能！四年本科、三年硕士的求学生涯如白驹过隙，有幸这一路所遇之人，不偏不倚。值此论文付梓之际，对陪伴鼓励我的人、最爱我的人和我最爱的人致以最真诚的祝福和感谢。

“明师之恩，诚为过于天地”。感谢我的导师燕友果教授三年以来对我学习生活中的关心，并给予了悉心的指导，使我受益匪浅。从恩师身上我体味到了丰富的学养、严谨的作风、求实的态度、勤奋的精神，这都成为我不断前行的动力和标杆，同时也感谢燕老师为我创造的许多机会，尽可能让我得到完整的培养，这将是我一生的财富。感谢张军老师和王晓老师在我迷茫于论文选题时提供的支持和引导，感谢钟杰老师、李振老师前沿而精髓的学术造诣、国际化的视野角度对我求学态度潜移默化的影响，五位老师的教导学生将铭记于心。祝愿老师们喜乐常在，岁月安康。

“十月胎恩重，三生报答轻”。不知不觉竟已二十有五，从牙牙学语到远行深思，父母教会了我很多。生在农村，长在农村，不繁华也不富裕，甚至可以用最近爆火的网络文学“鼠鼠”自称，但我坚信站在父母的肩膀上，我可以离开“浪浪山”，去看更广阔的远方。我的姐姐在我的成长过程中一直扮演着“妈妈”一样的角色，会教我要努力，会教我明事理。感谢他们给我这么温暖的成长环境，在他们老去之前，我希望成为他们心中的骄傲。祝我的父母、我的姐姐万事顺遂，健康快乐。

“初见乍相欢，久处亦砒然”。感谢我的女朋友郝丽琴，今天是我们在一起的第 3161 天，我们一起经历了彼此每个重要的时刻，她就是我的白月光，我不吝将最美的词汇留给她。感谢她的善解人意、通情达理让我在枯燥的科研中更进一步，感谢她的耐心开导和鼓励让我在进退维谷时能砥砺前行，感谢她的真诚和专一让我坚信所爱隔山海，山海皆可平！希望未来的我们能够相濡以沫，相伴到老！

“相知无远近，万里尚为邻”。感谢在我科研起步阶段用心指导我的张立来、李淑军、于顺昌、王俊峰师兄，感谢贾泽昊、韦欣如、梁栋、刘冰冰、杨立龙师弟在平日工作中对我的积极协助，感谢课题组所有的同门。

最后感谢平凡的自己，我不优秀，但也绝不放弃，所有经历，于我皆是努力。加油，少年！