

致密多孔介质气体运移机理

刘圣鑫¹, 钟建华^{1,2}, 刘晓光¹, 李勇¹, 邵珠福¹, 刘选¹

(1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 气体在致密多孔介质中的运移受多种因素的影响, 如孔隙结构、气体的赋存方式、温度和压力等。地层压力大, 气体密度高, 应属于稠密气体; 另外, 在页岩、煤岩、致密砂岩等多孔介质中发育了丰富的纳米级孔隙, 使气体的运移机制极为复杂。详细研究了气体在致密多孔介质中的运移机理, 并引入稠密气体理论, 通过计算分子平均自由程, 发现直径大于 2nm 的孔隙中, 压力大于 1.135MPa 时(76.85℃), 气体不会发生 Knudsen 型扩散, Fick 型扩散和表面扩散可能是主要的扩散方式; 并得到 Knudsen 渗透率修正因子随压力增加而减小, 随温度的升高而增加, 随孔隙半径的减小而增加, 在较小孔隙中温度的影响更显著; 气体从小孔扩散至大孔和裂缝系统是多种扩散机制的结果, 孔隙的大小、气体的赋存方式和压力直接关系到气体的运移机理。对比分析 Klinkenberg 渗透率和 Knudsen 渗透率修正因子, 发现 Knudsen 渗透率模型是更精确的渗透率模型, Klinkenberg 渗透率修正因子可以看作是 Knudsen 渗透率修正因子的一级修正。

关键词: Knudsen 数; 渗透率修正因子; Enskog 稠密气体理论; 滑脱效应

中图分类号: TE122.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1926(2014)10-1520-09

引用格式: Liu Shengxin, Zhong Jianhua, Liu Xiaoguang, *et al.* Gas transport mechanism in tight porous media[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(10): 1520-1528. [刘圣鑫, 钟建华, 刘晓光, 等. 致密多孔介质气体运移机理 [J]. 天然气地球科学, 2014, 25(10): 1520-1528.]

0 引言

页岩气、煤层气、致密砂岩气等非常规天然气资源在世界能源格局中扮演了越来越重要的角色。我国煤层气、致密砂岩气产业已经进入商业化生产阶段, 对四川盆地页岩气的勘探也有了重大突破^[1-2]。然而页岩、煤以及致密砂岩皆为致密多孔介质, 其孔隙结构复杂, 多发育微米纳米级孔隙, 造成渗透率极低, 气体运移机理复杂, 给资源评价、可采性以及产能评价带来了很大困难。因此, 渗透率作为储层评价和开发的关键参数, 引起了越来越多科研人员的关注^[3-11]。

致密储层发育了丰富的微米纳米级孔隙, 而微纳通道内气体的流动因其特征尺度减小而表现出与常规尺度条件下不尽相同的流动特性。前人^[12-13]的

研究表明, 传统的适用于稀薄气体流动的模拟和分析方法对于大部分微尺度气体流动的预测和分析是有效的。气体在微纳通道中的运移存在滑移现象, 称之为“滑脱效应”。在 1867 年, Maxwell^[14] 第一次报道了气体分子在固体表面的滑移现象。Knudsen^[15] 指出气体分子的扩散以及与固体表面的碰撞是气体运移最基本形式。直到 1941 年, 气体在多孔介质中的滑移现象和它对渗透率的影响才被 Klinkenberg^[16] 详细阐述, 他指出气体的滑移影响了渗透率并给出气体渗透率与压力倒数之间的关系。研究表明, 只有当气体分子的平均自由程和孔道直径相比拟时, 气体滑移的微观机理才可能表现出来, 滑移所造成的影响也才会突显出来。在 1999 年 Beskok 等^[17] 给出了一个公式严格描述微管中气体体积流量表达式, 可以准确地描述黏性流、滑移

收稿日期: 2013-12-24; 修回日期: 2014-03-24.

基金项目: 中国地质科学院地质力学研究所项目“柴达木盆地东部石炭系页岩气资源潜力评价研究”(编号: 1212011221045)资助.

作者简介: 刘圣鑫(1978-), 男, 山东泰安人, 博士研究生, 主要从事非常规油气勘探开发方面的研究. E-mail: liushengxin2007@sina.com.

流、过渡流以及自由分子流。Javadpour 等^[18]和 Florence^[19]发展了 Beskok 等^[17]的推导公式并给出致密多孔介质气体渗透率表达式。然而,应引起关注的是,气体为稠密气体时,不仅基于连续介质假定和方法不能给出准确的解释和预测,而且理想气体假设也不成立,常规的稀薄气体理论和方法也不再适用^[20-21]。

本文在详细研究致密多孔介质中气体运移机理的基础上,从高压气体的物理性质以及纳米级孔隙结构入手,通过引入 Enskog 稠密气体理论,研究了气体的稠密性对其运移的影响;气体的渗透率修正因子与 Knudsen 数、温度、压力以及孔隙直径等之间的非线性关系;并对比分析了 Klinkenberg^[16]和 Knudsen^[15]渗透率修正因子。另外,在煤和页岩中不仅有游离气还存在吸附气,吸附气沿孔隙表面的运移(表面扩散)可能对气体的运移产生重要的作用,因此本文还对表面扩散的概念和理论模型进行了较为详细的论述和总结。本文对深入研究气体在纳米级孔隙中的运移机理以及页岩气煤层气的高效开发具有一定的指导意义。

1 气体在致密多孔介质中的运移方式

1.1 扩散类型

1.1.1 Knudsen 数的定义

根据气体在多孔介质中的扩散机理的研究,可以用表示孔隙直径和分子运动平均自由程相对大小的 Knudsen 数表示:

$$kn = \frac{\lambda}{D} \quad (1)$$

式(1)中: λ 为分子平均自由程; D 为孔隙的特征长度(直径)。

1.1.2 扩散类型

前人^[22-24]通过对煤层气的扩散研究,将扩散类型划分为 Fick 型扩散、过渡型扩散和 Knudsen 型扩散 3 种。其中,过渡型扩散是指当孔隙直径与孔隙气体分子的平均自由程相近时,分子之间的碰撞和分子与壁面的碰撞同样重要,扩散过程受 Knudsen 型扩散和 Fick 型扩散的制约,扩散介于二者之间。本文从气体的扩散机理出发将扩散类型划分为 Fick 型扩散、Knudsen 型扩散以及表面扩散。

(1) Fick 型扩散

从微观上讲,Fick 型扩散的微观机制是孔隙内基于气体分子间的碰撞而产生的流动,气体分子由高浓度区向低浓度区扩散。气体在多孔介质内渗移

时,碰撞不仅发生在气体分子之间,还要发生在气体分子与孔隙壁之间。当分子间的碰撞占绝对优势时,即 kn 远远小于 1 时,分子的扩散遵循 Fick 定律[图 1(a)]。在致密多孔介质中,Fick 型扩散主要发生在较大的孔隙和裂缝中。在地层条件下,随着压力的升高分子平均自由程的减小,Fick 型扩散可在更小的孔隙中发生。

(2) Knudsen 型扩散

当 kn 大于 10 时,Knudsen 型扩散发生,由 Knudsen 型数的定义,可以看出,Knudsen 型扩散只发生在孔隙极小和压力低的多孔介质中。在致密多孔介质中,气体分子的自由运动范围受到孔隙大小的限制,孔隙直径是气体分子在孔隙内自由运动的最大距离,此时分子与孔隙壁之间的碰撞占绝对优势[图 1(b)]。有研究表明微孔隙极其发育的煤层以 Knudsen 型扩散为主^[25-26]。

(3) 表面扩散

所谓表面扩散是指原子、离子、分子以及原子团在固体表面沿表面方向的运动。当固体表面存在化学势梯度场,扩散物质的浓度变化或样品表面的形貌变化时,就会发生表面扩散。用气体测量岩心的渗透率时发现,用吸附气体测得的渗透率会远远大于非吸附气体或液体测量的结果,这种过高的渗透率是由于吸附分子的表面扩散或表面流引起的。例如,在研究多微孔催化剂渗流时发现表面扩散占总流量的 50%^[27-30];在 2009 年,Cui 等^[31]通过对渗透率的压力脉冲实验数据和数值计算发现,不考虑吸附时,会严重低估气体的渗透率,最高误差能达到 62%。对于页岩气和煤层气来讲,不仅有游离气还存在吸附气,大量的气体分子吸附在页岩和煤的内表面。2009 年 Fathi 等^[32]指出表面扩散可能是页岩气重要的运移机制;张登峰等^[33]在 2011 年通过计算煤层气扩散系数指出,甲烷和二氧化碳在不同煤阶煤孔隙内部的扩散以表面扩散为主。表面扩散机理非常复杂,许多研究人员^[34-35]在实验和理论研究中得到了很多有意义的结果。

一般把表面扩散机理分为 3 种类型。①跳跃模型(The Hopping Models),根据跳跃模型,表面扩散被看作是一个激活型传质过程:如果一个吸附粒子获得足够的能量,称为活化能(E_a),它可以克服吸附点位之间的势垒就会跳转到相邻站点[图 1(c)]。②无规行走模型(The Random Walk Model),无规行走模型是菲克定理的二维表示,被广泛应用于扩散研究中。③流体动力学模型(The Hy-

hydrodynamic Model), 流体动力学模型是把吸附相气体看作一层液膜在压力的作用下在固体的表面滑移^[36]。表面扩散不同于气相流和毛细管凝聚, 气相流和毛细管凝聚是发生在大孔和介孔中的输运, 而表面扩散主要在微孔中运移。研究表明影响表面扩散的变量有表面覆盖度、温度、气体种类和孔隙结构等, 温度越低, 孔隙尺度越小, 表面扩散就越明显。

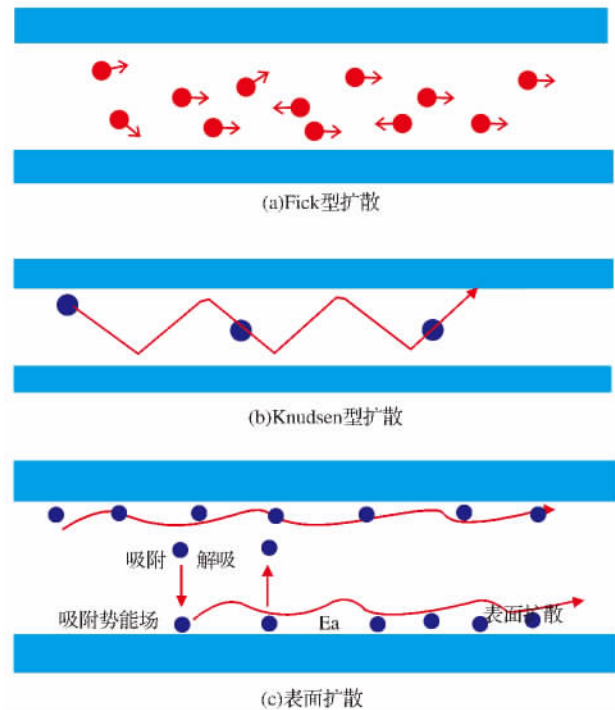


图1 甲烷分子的扩散模式

Fig. 1 Diffusion model of methane molecules

1.2 微尺度流动区域划分

达西定律描述的是流体在多孔介质中的渗流规律, 其微观机制是孔隙内基于气体分子间的碰撞而产生的黏滞流。气体在多孔介质内渗移时, 碰撞不仅发生在气体分子之间, 还发生在气体分子与孔隙壁之间, 气体分子与孔隙壁之间碰撞作用是滑脱流动本质。因此, 气体流量应由基于气体分子与孔隙壁碰撞的滑脱流量和基于气体分子间碰撞、服从达西定律的黏滞流量组成^[8]。气体分子是否与孔隙壁之间发生碰撞, 取决于分子的平均自由程 λ 和孔隙直径 D , 研究者一般根据 kn 数将流动区域划分为黏性流、滑移流、过渡流和自由分子流。

1.2.1 黏性流($kn \leq 10^{-2}$)

当气体分子在孔径远大于分子平均自由程时, 流体分子之间的碰撞频率远高于流体分子与固体壁面的碰撞频率, 可采用传统无滑移 Navier—Stokes

(N—S)方程来描述流体的流动。可用达西定律描述流体在多孔介质中的渗流规律, 黏性流是指流体在压力作用下的流动。在某一圆管中的流量可以表达为:

$$q = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\mu l} \quad (2)$$

式(2)中: q 为流量; r 为半径; μ 为流体黏度; Δp 为压力差; l 为圆管长度。

1.2.2 滑移流($10^{-2} < kn < 0.1$)

当 $10^{-2} < kn < 0.1$ 时, 流体为滑移流, 流体分子之间的碰撞频率仍然远高于流体分子与固体壁面之间的碰撞频率, 但是流体与固体壁面的界面处会有速度滑移和温度跳跃出现, 需要采用壁面有滑移的 N—S 方程描述。

1.2.3 过渡流($0.1 < kn < 10$)

当 $0.1 < kn < 10$ 时为过渡流, 流体分子之间的碰撞频率与流体分子和固体表面之间的碰撞频率大体位于同一数量级, 以流体分子之间的碰撞占支配地位的连续介质方法不再适用, 该区域问题对于计算模型的要求高, 往往要从考虑碰撞积分项的 Boltzmann 方程出发进行数值计算, 或者采用对流体物理进行直接模拟的 Monte Carlo 方法来描述。

1.2.4 Knudsen 扩散(自由分子流)($kn \geq 10$)

当 $kn \geq 10$ 时为 Knudsen 扩散或称为“自由分子流”, 此区域气体分子与固体壁面之间的碰撞占主导地位, 气体分子之间的碰撞可以忽略, 可采用无碰撞积分的 Boltzmann 方程进行描述。

综上所述, 在多孔介质中存在扩散和渗流 2 种运移方式。其中扩散包括 Fick 型扩散、Knudsen 型扩散和表面扩散, 流动类型包括黏性流 (Darcy, slaw)、滑移流、过渡流和 Knudsen 流 (分子自由流)。可以看出, 气体在致密多孔介质中的流动是多种运移机制的结果, 受到多种因素的影响, 孔隙大小、气体赋存方式以及储层压力是影响气体运移方式的直接因素。

2 稠密性气体的 Enskog 理论

描述气体流动问题的基本方程是 Boltzmann 方程, 在讨论 Boltzmann 方程时, 认为气体是理想气体, 即分子之间的距离远大于分子直径, 分子的大小可以忽略。然而对于储层压力大, 孔隙致密的储层, 特别是微孔发育的煤岩和页岩, 这些假设既不成立也不合理。这是因为气体为稠密气体, 分子体积可以和孔隙直径相比较。因此, 有必要对原有理论做

出修正。

2.1 分子平均自由程

理想气体指的是分子本身的体积和分子间的作用力都可以忽略不计的气体。对于理想气体分子平均自由程可表示为:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P d^2} \quad (3)$$

式(3)中: $k_B = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$,为玻尔兹曼常数; $T(\text{K})$ 为温度; $P(\text{Pa})$ 为压强; $d(\text{m})$ 为分子的直径。

根据 Enskog 稠密气体理论^[37],当考虑气体密度对分子平均自由程的影响时,分子平均自由程可以表示为:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \chi(\eta) P d^2} \quad (4)$$

式(4)中: $\chi(\eta)$ 为碰撞修正因子; d 为分子直径; η 是密度的函数,其表达式为:

$$\eta = \frac{2}{3} \pi n d^3 \quad (5)$$

式(5)中: $n = PN/RT$ ($R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; $N = 6.02 \times 10^{23}$),为分子数密度。

2.2 碰撞修正因子

当气体密度较小时,每个分子均可当作点粒子处理,分子间只考虑二元碰撞,其碰撞几率为 Γ 。当气体密度大到一定程度,气体分子的总体积与系统总体积相比不可忽略时,根据 Enskog 稠密气体理论,气体分子不能简化为点粒子,分子碰撞率需考虑密度对碰撞过程的影响而加以修正:

$$\Gamma' = \Gamma/V' \quad (6)$$

式(6)中: $V' = 1 - 4\pi n d^3/3$ 。

考虑到分子间的三元碰撞及屏蔽作用,实际碰撞率将减小 $(1 - 11\pi n d^3/12)$ 。因此,修正的碰撞率为:

$$\Gamma' = \chi(\eta)\Gamma \quad (7)$$

式(7)中碰撞修正因子:

$$\chi(\eta) = \frac{1 - 11\pi n d^3/12}{1 - 4\pi n d^3/3} = \frac{1 - 11\eta/8}{1 - 2\eta} \quad (8)$$

式(8)是关于 η 的一阶精度表达式,在考虑粒子间四元及四元以上碰撞的影响后,通过数值方法可得更高精度的碰撞修正因子为^[37]:

$$\chi(\eta) = 1 + 0.625\eta + 0.2869\eta^2 + 0.115\eta^3 + 0.0386\eta^4 \quad (9)$$

根据方程式(3)、式(4)、式(8)以及式(9),图 2

给出了在温度为 76.85°C 时,甲烷气体分子平均自由程随压力的变化趋势,对理想状态与实际情况进行对比。可以看出,在压力不高时,理想气体和稠密气体分子的平均自由程之间的差异不大,而随着压力的增加这种差异变的越来越大,因此,储层压力越高稠密气体效应就越明显。另外,由于在煤层和页岩中,发育大量微孔隙,气体分子的直径可以和孔隙直径相比较,因此,气体分子不能作为点粒子来看待而应考虑其体积的大小。

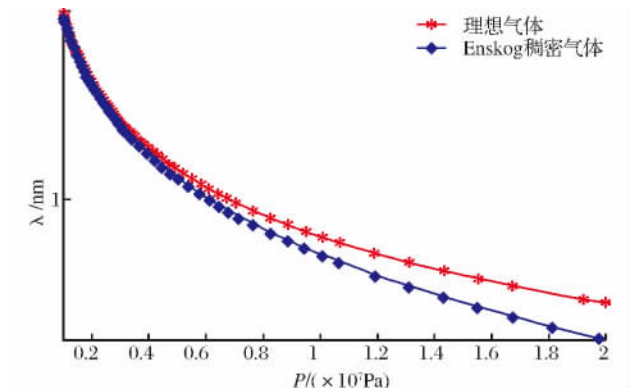


图 2 考虑稠密气体效应时甲烷分子平均自由程的变化 ($T=76.85^\circ\text{C}$)

Fig. 2 Consider dense gas effect, methane molecules mean free path as function of pressure ($T=76.85^\circ\text{C}$)

图 3 给出了温度为 76.85°C ,相对于直径分别为 2nm 、 4nm 、 6nm 、 8nm 的孔隙的 Knudsen 数随压力的变化趋势。由图 3 可以看出,Knudsen 数随压力的增加而减小;在相同的压力下,孔隙直径越小 Knudsen 数越大。在直径为 2nm 的孔隙中,当压力为 1.135MPa 时,Knudsen 数为 10.09 ,说明当压力大于 1.135MPa 时,在直径大于 2nm 的孔隙中,不会发生 Knudsen 型扩散 ($kn \geq 10$)。储层压力一般会远远高于 1.135MPa ,因此,气体在储层中是否发生 Knudsen 型扩散还有待进一步的验证。对于直径小于 2nm 的微孔,从吸附的分子模拟研究可知,恰能容纳单个吸附质分子的小孔的吸附位能最高。随着孔径增大,表面位能迅速下降。Kaneko 等^[38]和 Bekyarova 等^[39]认为超临界气体很难在中孔或大孔的表面发生吸附,而微孔由于相邻孔壁吸附势能的叠加,使得微孔内气固分子间相互作用大大增强,微孔内聚集大量的气体分子,气体分子间的相互作用也得到了增强。因此,在微孔中,吸附在孔壁表面的气体分子在压力或浓度发生变化时,可能沿着孔壁表面运移,发生表面扩散。

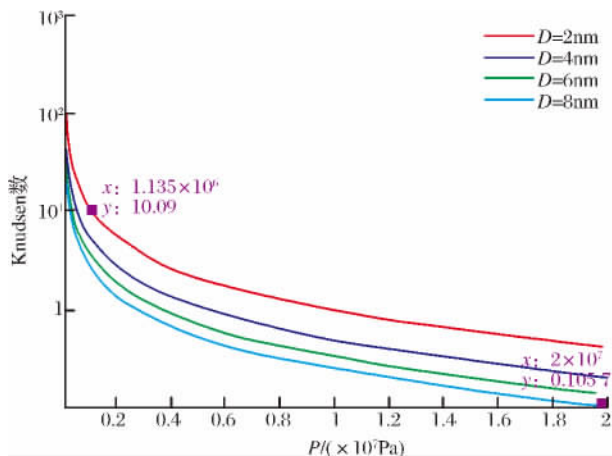


图3 Knudsen数 kn 随压力的变化 ($T=76.85^{\circ}\text{C}$)
 Fig. 3 Knudsen number (kn) versus pressure at assumed ($T=76.85^{\circ}\text{C}$)

3 多孔介质中气体渗透率模型

早在 1941 年, Klinkenberg^[16] 就给出了考虑滑脱效应的气测渗透率的数学表达式, 并在研究致密砂岩气和煤层气的渗透率时得到广泛应用, 其表达式为:

$$k_a = k_0 \left(1 + \frac{b_k}{\bar{p}} \right) \quad (10)$$

式(10)中: k_a 为表观渗透率; k_0 为绝对渗透率; $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2$ (实验样品进口压力与出口压力的平均值); b_k 为滑脱因子, 可以表示为:

$$b_k = \frac{4c\lambda\bar{p}}{D} \approx 4\bar{p}kn \quad (11)$$

式(11)中: λ 为分子平均自由程, m ; D 为孔隙的特征长度, m ; $c \approx 1$ 为近似等于 1 的比例常数。由式(11)可得:

$$k_a = k_0 (1 + 4kn) \quad (12)$$

Beskok 等^[17] 通过大量的实验在 1999 年给出可以描述气体流动区域的模型, 在一维圆管中气体体流量的表达式为:

$$q = f(kn) \frac{\pi r^4}{8\mu} \frac{\Delta p}{l} \quad (13)$$

式(13)中: $f(kn)$ 为渗透率修正因子, 只与无量纲数 kn 的大小有关; r 为微圆管半径; l 为微管长度。

$$\begin{aligned} f(kn) &= [1 + akn] \left[1 + \frac{4kn}{1 + kn} \right] \\ &= 1 + akn + \frac{4kn}{1 + kn} + \frac{4akn^2}{1 + kn} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{128}{15\pi^2} \tan^{-1}[4.0kn^{0.4}] \quad (15)$$

式(14)–(15)中: α 为稀薄系数。当 $kn < 0.1$ 时,

$$\alpha \approx \frac{128}{15\pi^2} \left[4.0kn^{0.4} + \frac{1}{3} (4.0kn^{0.4})^3 \right] \quad (16)$$

$$\frac{kn}{1 + kn} \approx kn (1 - kn + kn^2)$$

将式(16) 带入式(14) 可得:

$$\begin{aligned} f(kn) &= 1 + 4kn + 3.548kn^{1.4} - 4kn^2 - \\ &4.6kn^{2.2} + 6.9kn^{2.4} + o(kn^3) \end{aligned} \quad (17)$$

对于黏性流和滑移流, $kn < 0.1$, 渗透率修正因子的二级和高级修正可以被忽略, 只保留一级修正, 演变为式(12)。因此, Klinkenberg 渗透率可以看作 Knudsen 渗透率的一级修正。

Florence 等^[19] 发展了 Beskok 等^[17] 的推导公式, 得到在温度和压力不高的情况下, 气体在多孔介质中的表观渗透率表达式:

$$k_a = k_0 f(kn) \quad (18)$$

式(18)中: $k_0 = \pi r^4/8A$ (A 为多孔介质的横截面积), Givan^[40-41] 在 2010 年给出了致密多孔介质中稀薄系数 α 的另一种表达式:

$$\alpha = \frac{1.358}{1 + 0.170/kn^{0.4348}} \quad (19)$$

根据公式(12)、式(16)、式(19), 图 4 给出了渗透率修正因子各种模型随 Knudsen 数变化趋势。

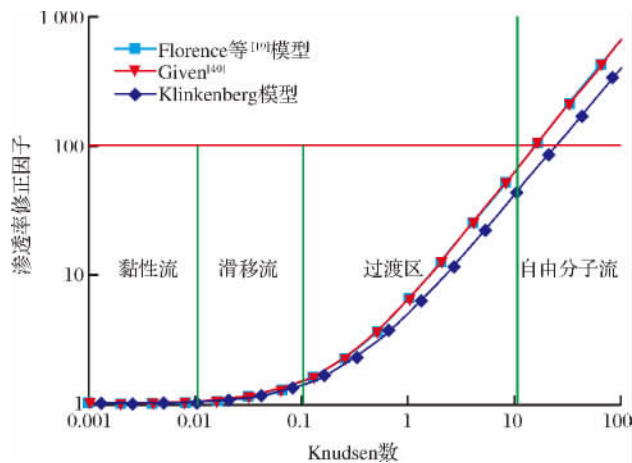


图4 渗透率修正因子随 Knudsen 数变化趋势^[16,19,40]
 Fig. 4 Knudsen's correction factor versus Knudsen number for all flow regimes

由图 4 可以看出, Florence 等^[19] 给出的方程可以描述气体在致密孔隙中的连续流、滑移流、过渡流以及自由分子流等所有流动区域的表现渗透率。Bravo^[42] 证明无论在高 Knudsen 数还是在低 Knudsen 数, 方程式(14) 都与实验符合的很好。1941 年 Klinkenberg^[16] 通过实验给出的气测渗透率可以看

作式(14)的一级近似。如图 4 所示, Klinkenberg 模型和 Florence 模型在低 Knudsen 数符合的比较 好,随着 Knudsen 数的增加差异会变的越来越大, 但变化趋势是一样的。根据公式(16)和式(19),图 5 给出了 2 种稀薄系数随 Knudsen 数的变化趋势。 由图 5 可以看出,当 Knudsen 数小于 10 时,Knudsen 数越小差异就越大,在高 Knudsen 数没有差别。 Givan^[40]对稀薄系数修正后的模型与 Florence 模型 相比几乎重合,没有较大的差别。

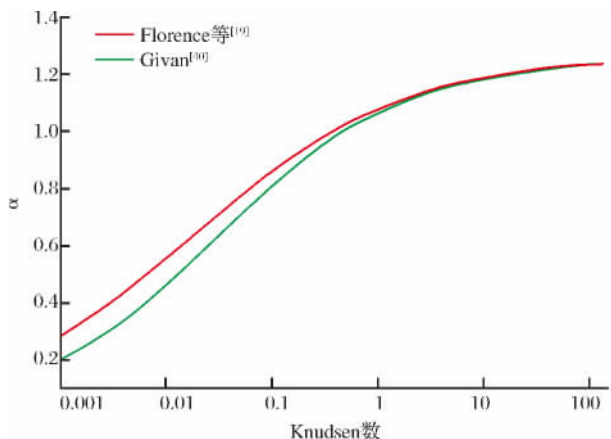


图 5 稀薄系数随 Knudsen 数的变化趋势^[19,40]

Fig. 5 Dimensionless rarefaction coefficient versus Knudsen number^[19,40]

4 气体压力、孔隙直径及温度对运移的影响

图 6 给出了甲烷气体温度为 76.85℃ 时,渗透率修正因子随压力的变化趋势。由图 6 可以看出,随着压力的增加,渗透率修正因子变的越来越小,随孔隙直径的增加而减小。当压力高于 10MPa 时,直径为 2nm 的孔隙修正因子都小于 10;对于 1000nm 的直径,压力为 1MPa 时修正因子已接近于 1,可以忽略不记;压力为 10MPa 时,100nm 的孔隙中修正因子可以忽略不记。所以,相对于不同的孔隙,渗透率修正因子接近于 1 时的压力是不同的,孔隙越小需要的压力就越大。Klinkenberg 渗透率和 Knudsen 渗透率修正因子都随压力的增加而减小,Knudsen 渗透率修正因子要高于 Klinkenberg 渗透率修正因子,但压力越高它们之间的差异越小。

图 7 给出了不同的压力下,渗透率修正因子随孔隙直径的变化趋势。由图 7 可以看出,孔隙直径越大修正因子越小,渗透率修正因子与孔隙直径呈负相关性,随孔隙直径的增加而减小,说明随着孔隙直径的增加气体的表观渗透率接近绝对渗透率,在

较大孔隙和裂缝中滑脱现象并不明显,而且同图 6 描述的一样,压力越高,渗透率修正因子越小。对比分析 Klinkenberg 渗透率和 Knudsen 渗透率修正因子可以看出,随着孔隙直径的增加,它们之间的差异越来越小。通过图 6 和图 7 分析说明,储层越致密,孔隙压力越小,渗透率修正因子越大。

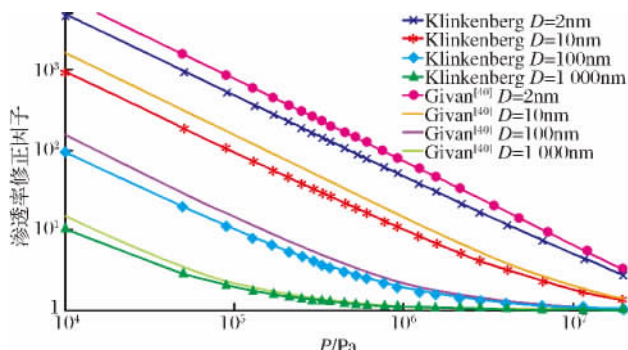


图 6 对于不同孔隙中渗透率修正因子随压力的变化(T=76.85℃)

Fig. 6 Knudsen and Klinkenberg's correction factor versus pressure for methane at various average pore-fadius at T=76.85℃

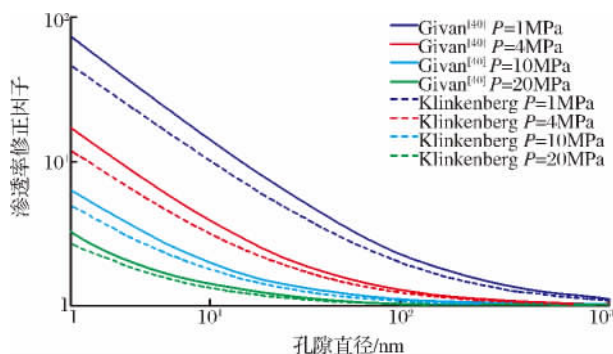


图 7 渗透率修正因子随孔隙直径的变化趋势(T=76.85℃)

Fig. 7 Knudsen and Klinkenberg's correction factor versus pore-fadius for methane at various average pressure at T=76.85℃

根据公式(14)和式(19),图 8 给出了压力 P=15MPa 时,渗透率修正因子随孔隙半径、温度的变化趋势。由图 8 可以看出,渗透率修正因子随着温度升高而增加,随孔隙直径的增大而减小。这是由于温度高分子热运动更加剧烈,孔隙直径减小增加了气体分子与孔隙壁面的碰撞频率。孔隙直径为 2nm 时,气体的温度由 26.85℃ 升高至 126.85℃,渗透率修正因子由 63.67 升高至 85.81;温度为 126.85℃ 时,孔隙直径由 2nm 增加到 57nm,渗透率修正因子由 85.81 变为 3.445,说明与温度相比,孔

隙直径对渗透率的影响更为明显。

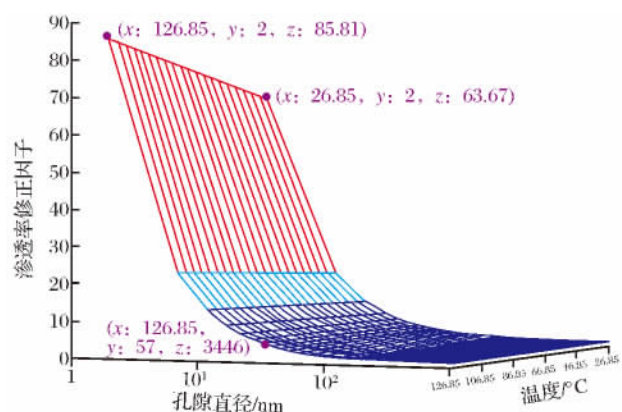


图8 渗透率修正因子随温度和孔隙半径的变化趋势($P=15\text{MPa}$)

Fig. 8 Knudsen and Klinkenberg's correction factor versus pore radius and temperature for methane at various average pressure at $P=15\text{MPa}$

5 结论

(1) 气体在致密多孔介质中的运移受到多种因素的影响,如气体的压力和温度、岩石的孔隙结构、气体在多孔介质中的赋存形式等。随着压力的增加,气体的密度越来越大,使分子之间的碰撞频率增加,分子的平均自由程减小,在孔隙直径一定时,Knudsen数变小。随着孔隙直径的减小,气体密度的增加,气体的稠密效应越来越显著,这时孔隙中气体分子不应被视为点粒子,而应考虑其体积对分子运移的影响,要准确描述气体流动问题,需要对原有的理论做出修正。温度越高,分子热能越大,气体的黏度越小,越有利于气体的运移。因此,气体在致密多孔介质中的运移是多种因素共同作用的结果。

(2) 前人在研究煤层气和页岩气的渗流机理时,将Knudsen型扩散作为一种渗流类型,本文研究发现,在直径大于2nm的孔隙中,当压力高于1.135MPa(76.85°C)时,气体不会发生Knudsen型扩散,而在地层条件下,压力一般会远远高于1.135MPa,因此,在地层压力大于1.135MPa时,不会发生Knudsen型扩散,而应以Fick型扩散为主。对于直径小于2nm的孔隙,由于其内部势能场的叠加,气体分子以吸附的形式存在,气体分子的运移应以表面扩散为主。因此,地层条件下,Fick型扩散(或黏性流)和表面扩散可能为气体的主要运移方式。

(3) 通过Klinkenberg修正因子与Knudsen修正因子对比分析发现,Klinkenberg修正因子可以

作为渗透率修正的一级修正。

参考文献(References):

- [1] Zou Caineng, Tao Shizhen, Zhang Xiangxiang, *et al.* Geologic characteristics, controlling factors and hydrocarbon accumulation mechanisms of China's large gas provinces of low porosity and permeability [J]. Science in China: Series D, 2009, 52(8): 1068-1090. [邹才能, 陶士振, 张响响, 等. 中国低孔渗大气区地质特征、控制因素和成藏机制 [J]. 中国科学: D 辑, 2009, 39(11): 1607-1624.]
- [2] Zou Caineng, Dong Dazhon, Wang Shejiao, *et al.* Geological characteristics formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641-753. [邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 我国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力 [J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 641-753.]
- [3] Yao Tongyu, Huang Yanzhang, Li Jishan. Flow regime for shale gas in extra low permeability porous media [J]. Acta Mechanica Sinica, 2012, 44(6): 990-995. [姚同玉, 黄延章, 李继山. 页岩气在超低渗介质中的渗流行为 [J]. 力学学报 2012, 44(6): 990-995.]
- [4] Li Xiaoqiang, Zhou Zhiyu, Feng Guang. The impact of shale matrix diffusion flow on shale gas capacity [J]. Progress in Exploration Geophysics, 2011, 1(5): 67-70. [李晓强, 周志宇, 冯光. 页岩基质扩散流动对页岩气产能的影响 [J]. 油气藏评价与开发, 2011, 1(5): 67-70.]
- [5] Li Jianqiu, Cao Jianhong, Duan Yonggang. Shale gas seepage mechanism and deliverability decline in gas wells [J]. Natural Gas Exploration and Development, 2011, 34(2): 34-37. [李建秋, 曹建红, 段永刚. 页岩气井渗流机理及产能递减分析 [J]. 天然气勘探与开发, 2011, 34(2): 34-37.]
- [6] Duan Yonggang, Wei Mingqiang, Li Jianqiu, *et al.* Shale gas seepage mechanism and fractured wells production evaluation [J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2011, 34(4): 62-66. [段永刚, 魏明强, 李建秋, 等. 页岩气藏渗流机理及压裂井产能评价 [J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2011, 34(4): 62-66.]
- [7] Gao Shusheng, Yu Xinghe, Liu Huaxun. Impact of slippage effect on shale gas well productivity [J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(4): 55-58. [高树生, 于兴河, 刘华勋. 滑脱效应对页岩气井产能影响的分析 [J]. 天然气工业, 2011, 31(4): 55-58.]
- [8] Chen Daixun. Gas slippage phenomenon and change of permeability when gas flows in tight porous media [J]. Acta Mechanica Sinica, 2002, 34(1): 96-101. [陈代殉. 渗流气体滑脱现象与渗透率变化的关系 [J]. 力学学报 2002, 34(1): 96-101.]
- [9] Li Zhiping, Li Zhifeng. Dynamic characteristics of shale gas flow in nanoscale pores [J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(4): 50-53. [李治平. 页岩气纳米级孔隙渗流动态特征 [J]. 天然气工业, 2012, 32(4): 50-53.]
- [10] Chen Qiang, Kang Yili, You Lijun, *et al.* Micro-pore structure

- of gas shale and its effect on gas mass transfer[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(6): 1298-1304. [陈强, 康毅力, 游利军. 页岩微孔结构及其对气体传质方式影响[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(6): 1298-1304.]
- [11] Li Zhifeng, Li Zhiping, Miao Lili, *et al.* Gas Flow characteristics in nanoscale pores of shale gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(5): 1042-1047. [李智锋, 李治平, 苗丽丽, 等. 页岩气藏纳米孔隙气体渗流特征分析[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(5): 1042-1047.]
- [12] Kauzmann W, Kinetic. Theory of Gas[M]. New York: Benjamin Inc., 1976.
- [13] Tsien H S. Superaerodynamics, mechanics of rarefied gases [J]. *Journal of Aeronautical Sciences*, 1946, (12): 653-664.
- [14] Maxwell J C. On stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1867, 170: 231-256.
- [15] Knudsen M. Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Rohren[J]. *Ann. der Phys.*, 1909, 28: 75-130.
- [16] Klinkenberg L J. The Permeability of Porous Media to Liquid and Gases[C]. *API Drilling and Production Practice*, 1941: 200-213.
- [17] Beskok A, Karniadakis G E. A model for flows in channels, pipes, and ducts at micro and nano scales *Microscale* [J]. *Thermophysical Engineering*, 1999, 3(1): 43-77.
- [18] Javadpour F. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (shales and siltstone) [J]. *Journal of Canada Petroleum Technology*, 2009, 48(8): 16-21.
- [19] Florence F A, Rushing J A, Newsham K E, *et al.* Improved Permeability Prediction Relations for Low Permeability Sands [R]. SPE-107954, 2007.
- [20] Karniadakis G E, Beskok A. *Micro Flows: Fundamentals and Simulation* [M]. New York: Springer, 2002.
- [21] Wang M R, Li Z X. Similarity of ideal gas flow at different scales[J]. *Scienc in China: Series E*, 2003, 46: 661-670.
- [22] He Xueqiu, Nie Baisheng. Diffusion mechanism of porous gases in coal seams[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2001, 30(1): 29-32. [何学秋, 聂百胜. 孔隙气体在煤层中扩散的机理[J]. *中国矿业大学学报*, 2001, 30(1): 29-32.]
- [23] Li Xiaoyan. Effect of pore Structure on CBM transport: Taking Qinshui Basin as the example[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(4): 341-344. [李小彦. 孔隙结构在煤层气运移过程中的作用——以沁水盆地为例[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(4): 341-344.]
- [24] Yang R T. *Gas Separation by Adsorption Processes* [M]. London: Imperial College Press, 1997.
- [25] Nie Baisheng, He Xueqiu, Wang Enyuan. Diffusion mode of methane gas in coal pores[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2000, 27(5): 14-16. [聂百盛, 何学秋, 王恩元. 瓦斯气体在煤孔隙中的扩散模式[J]. *矿业安全与环保*, 2000, 27(5): 14-16.]
- [26] Ju Yiwen, Jiang Bo, Wang Guiliang, *et al.* *Tectonic Coals: Structures and Physical Properties of Reservoirs* [M]. Xu Zhou: China University of Mining and Technology Press, 2005: 165-171. [据宜文, 姜波, 王桂梁, 等. *构造煤结构及储层物性* [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005: 165-171.]
- [27] Schneider P, Smith J M. Chromatographic study of surface diffusion[J]. *AIChE Journal*, 1968, 14, 886-895.
- [28] Reed E M, Butt J B. Surface diffusion of single sorbate at low and intermediate surface coverage[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1971, (75): 133.
- [29] Uhlhorn R J R. *Ceramic Membranes for Gas Separation: Synthesis and Transport Properties* [D]. Enschede, The Netherlands: University of Twente, 1990.
- [30] Haraya K, Shindo Y, Hakuta T, *et al.* Separation of H₂-CO₂ mixtures with porous glass membranes in the intermediate flow region[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1986, (19): 186.
- [31] 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: 208-223.
- [32] Fathi E, Akkutlu I Y. Nonlinear Sorption Kinetics and Surface Diffusion Effects on Gas Transport in Low-Permeability Formations[C]. SPE-124478-MS, 2009.
- [33] Zhang Dengfeng, Cui Yongjun, Li Songgeng, *et al.* Adsorption and diffusion behaviors of methane and carbon dioxide on various rank coals[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, (10): 1693-1698. [张登峰, 崔永君, 李松庚, 等. 甲烷和二氧化碳在不同煤阶煤内部的吸附扩散行为[J]. *煤炭学报* 2011, (10): 1693-1698.]
- [34] Okazaki M, Tamon H, Toei R. Interpretation of surface flow phenomenon of adsorbed gases by hopping model[J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 1981, (27): 262.
- [35] Shindo Y, Hakuta T, Yoshitome H, *et al.* Separation of gases by means of a porous glass membrane at high temperature[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1984, (17): 650.
- [36] Jeong-Gil Choi, Do D D, Do H D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: Monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40: 4005-4031.
- [37] Chapman S, Cowling T G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1970.
- [38] Kaneko K, Murata K. An analytical method of micropore filling of a supercritical gas[J]. *Adsorption*, 1997, (3): 197-208.
- [39] Bekyarova, Kaneko K. Adsorption of supercritical N₂ and O₂ on pore-controlled carbon aerogels[J]. *Colloid and Interface Science*, 2001, 238: 357-361.
- [40] Givan F. Effective correlation of apparent gas permeability in tight porous media[J]. *Transport in Porous Media*, 2010, 82(2): 375-384.
- [41] Miche G, Givan F, Sigal R F, *et al.* Parametric Investigation of

Shale Gas Production Considering Nano-Scale Pore Size Distribution, Formation Factor, and Non-Darcy Flow Mechanisms[C]. SPE-147438-PP, 2011.

[42] Bravo M C. Production of Natural Gas and Fluid Flow in Tight Sand Reservoirs[C]. Department of Energy Publication No. DE-FG26-04NT42132, 2006.

Gas Transport Mechanism in Tight Porous Media

LIU Sheng-xin¹, ZHONG Jian-hua^{1,2}, LIU Xiao-guang¹, LI Yong¹, SHAO Zhu-fu¹, LIU Xuan¹

(1. College of Earth Science and Technology, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Geochemistry Institute of Guangzhou, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Gas transport mechanism in tight porous media is influenced by many factors, such as the pore structure and gas occurrence form, temperature and pressure, etc. In addition, the shale, coal, tight sandstone are enriched in nanopores, which makes the gas transport mechanism very complex. This study investigated the migration mechanism of gases in density of porous medium, and introduced the dense gas that is under great formation pressure and has high gas density. By calculating the molecular average free path, it is found that free path Fick diffusion and surface diffusion may be the main ways of gas when the pressure is greater than 1.135MPa (76.85°C). The Knudsen correction factors of permeability decreased with increasing pressure increased, or with increasing pore radius, but increased with increasing temperature. Gas spreads from pore to hole and fracture system is a result of various diffusion. Pore size and gas occurrence mechanism directly affect gas diffusion mechanism. Knudsen permeability model is a more accurate permeability model though the comparison between Klinkenberg and Knudsen permeability correction factor, and Klinkenberg permeability correction factor can be regarded as the Knudsen permeability correction factor's first-order correction.

Key words: Knudsen number; Knudsen correction factor; Enskog gas dense theory; Slippage effects

会讯

鄂尔多斯盆地非常规油气地质理论与勘探开发技术研讨会在西安召开

2014年9月27—29日,由陕西省石油学会、西安石油大学主办,陕西省石油学会非常规油气勘探与开发专业委员会、西安石油大学地球科学与工程学院承办,以及以《天然气地球科学》编辑部、《石油与天然气地质》编辑部、《地球科学进展》编辑部为媒体合作单位的“鄂尔多斯盆地非常规油气地质理论与勘探开发技术研讨会”在陕西省西安市顺利召开,来自全国各地的业内专家和知名高校的教授、学者及研究生共130余人参加了此次研讨会。与会人员围绕鄂尔多斯盆地非常规油气资源潜力及勘探开发对策、鄂尔多斯盆地致密油气地质理论与勘探开发技术、鄂尔多斯盆地页岩油气地质理论与勘探开发技术、鄂尔多斯盆地煤层气地质理论与勘探开发技术等4方面内容进行学术交流。

鄂尔多斯盆地非常规油气资源十分丰富,是中国非常规油气勘探开发的重点盆地之一,目前该盆地的致密油气已成油气增储上产的主要领域,煤层气已成功进入商业开发,页岩油气也初步显示了良好的勘探开发前景。这次研讨会的召开,进一步加强了鄂尔多斯盆地非常规油气勘探开发领域的学术交流,深化了对鄂尔多斯盆地非常规油气勘探开发的认识,对推动我国非常规油气地质理论发展和勘探开发技术进步具有重要意义。

(本刊通讯员)