页岩纳米孔吸附气表面扩散机理和数学模型

吴克柳^{①②*}, 李相方^①, 陈掌星^②

① 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249;

② 加拿大卡尔加里大学化学与石油工程系, 卡尔加里 T2N1N4

* E-mail: wukeliu19850109@163.com

收稿日期: 2014-12-30; 接受日期: 2015-03-19

国家自然科学基金重大项目(批准号: 51490654)、国家自然科学基金(批准号: 51374222)和国家科技重大专项(编号: 2011ZX05030-005-04)资助项目

摘要 页岩富含纳米孔, 且吸附气占总气量可高达 85%, 因此页岩气表面扩散对气体传输具有重要的作用. 页岩气藏压力高, 页岩表面能量非均质性强, 吸附气非等温解吸附等, 均加剧了吸附气表面扩散模拟的复杂性. 基于低压条件下推导的 Hwang 模型, 考虑高压条件下吸附气覆盖度的影响, 建立了页岩吸附气表面扩散模型. 同时, 该模型还考虑了页岩表面能量非均质性、等量吸附热和非等温解吸附对表面扩散的影响. 研究表明: 1) 表面扩散系数随压力的增大而增大, 随温度的升高而增大, 随表面活化能的减小而增大, 随气体分子量的减小而增大; 2) 黏性流动、努森扩散和表面扩散对气体传输的贡献是此消彼长的, 主要受孔隙尺度和压力的控制; 3) 表面扩散在微孔(半径<2 nm)中, 对气体传输贡献大, 可高达 92.95%; 在宏孔(半径>50 nm)中, 贡献低于 4.39%, 可忽略; 在介孔(2<半径<50 nm)中, 表面扩散的贡献介于微孔和宏孔之间.

关键词

页岩气
吸附
解吸附
表面扩散
纳米孔

1 引言

多孔介质中的气体除了体相气体传输, 表面吸附气也发生运移. 体相气体是在压力梯度或浓度梯度作用下发生传输. 当体相气体被表面吸附时, 吸附气分子在吸附势场的作用下发生运移. 气体表面扩散量等于单位时间内吸附气通过单位截面积的气体流量, 可用吸附气浓度和运移速度表达为^[1]

$$J_s = C_s v_s, \quad (1)$$

式中, J_s 为表面扩散质量通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$; C_s 为吸附气浓度, kg/m^3 ; v_s 为吸附气运移速度, m/s .

不论是气-固吸附系统, 还是液-固吸附系统, 表面扩散对多孔介质中流体的质量传输均具有重要作用. Miyabe 和 Guiochon^[2]研究表明, 在液-固吸附系统

中, 体相液体扩散量仅占总传输量的 10%, 表面扩散量占总传输量高达 90%; 而在气-固吸附系统中, 表面扩散的作用甚至更明显^[3]. 当多孔介质表面积很大时, 表面扩散显著^[4,5]. Doong 和 Yang^[6]对活性炭中不同压力下 $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 的分离研究表明, 表面扩散与努森扩散同等重要. 当多孔介质表面对气体具有强吸附能力时, 表面扩散更是不可忽略^[7]. Sloop^[8]研究表明, 在半径高达 350 nm 的孔隙中, 强吸附的 H_2S 气体, 其表面扩散量不可忽略. 即使传统研究认为不发生表面扩散或者表面扩散量可忽略的氦气^[9], 一些实验也已证明, 其存在表面扩散, 且表面扩散量占总传输量的 0.133~0.543^[10~12].

页岩有机质与黏土矿物均能吸附页岩气^[13,14]. 当页岩孔隙直径小于 50 nm, CH_4 在孔隙表面的吸附

引用格式: 吴克柳, 李相方, 陈掌星. 页岩纳米孔吸附气表面扩散机理和数学模型. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 525–540
Wu K L, Li X F, Chen Z X. The mechanism and mathematical model for the adsorbed gas surface diffusion in nanopores of shale gas reservoirs (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 525–540, doi: 10.1360/N092014-00263

开始明显; 当页岩孔隙直径小于 10 nm, 吸附显著^[15]. 页岩吸附气量大, Han 等人^[16]研究中国贵州北部下寒武系页岩 CH₄ 吸附量为 1.09~2.55 m³/t; Yu 和 Sep-ehrnouri^[17]研究 Barnett 页岩 CH₄ 吸附量高达 2.0 m³/t; Lu 等人^[18]研究 24 块 Devonian 页岩样品表明, 吸附气占总气量平均为 61%. 页岩吸附气发生解吸附外, 自身还发生表面扩散, 浓度梯度是表面扩散的驱动力^[19]. 页岩有机质纳米孔壁面吸附气浓度梯度大^[20], 且具有巨大比表面积^[21], 因此, 表面扩散作为重要的传输机理, 不可忽略^[22~24]. 很多学者研究表明, 由于发生表面扩散, 纳米孔表观渗透率预测值是常规水动力学方法预测值的 10 倍^[25], 甚至更高好几个数量级^[26,27]. 由于微尺度效应, 体相气体传输很弱, 尤其在纳米孔网络未充分发育的页岩区域^[28], 表面扩散主宰气体传输^[29]. 页岩有机质纳米孔表面扩散如何描述, 表面扩散对气体传输贡献多大, 是一个关键科学问题.

2 表面扩散机理和影响因素

2.1 表面扩散机理

表面扩散是扩散粒子与孔隙表面持续相互作用的运动形式, 因此, 表面扩散依赖于扩散粒子和孔隙表面. 除与孔隙表面的相互作用, 扩散粒子之间的相互作用也影响表面扩散行为, 比如范德华力、静电力和直接或者间接的相互作用力. 因此, 表面扩散是一种非常复杂的物理现象^[1].

表面扩散是吸附气分子的活化过程, 动力学方法可用来描述这种活化过程^[30,31], 见图 1(a). 表面扩散是扩散粒子在吸附位之间随机跳跃的连续过程, 其中, 每一个跳跃都需要最小的活化能并经历活化过渡态, 见图 1(b). 活化能与扩散粒子和孔隙表面的吸附能有关, 常呈正比关系^[32,33].

表面扩散常与体相气体的黏性流动和努森扩散共存. 页岩宏孔(半径>50 nm)和高压条件下, 气体分子之间碰撞频率远大于气体分子与纳米孔表面的碰撞频率, 气体传输以黏性流动为主; 当气体分子自由程大于纳米孔直径, 气体分子与纳米孔表面的碰撞频率为主时, 气体传输以努森扩散为主; 页岩微孔(半径<2 nm)和强吸附条件下, 气体传输以表面扩散为主^[7]. 页岩纳米孔气体总传输量是由不同传输机理的气体传输量组成的^[1,9,34,35], 见图 2.

图1 多孔介质气体表面扩散示意图

(a) 表面扩散活化过程; (b) 表面势能分布

Burggraaf 和 Cot^[36], Majumder 等人^[37]和 Alla-Nissila 等人^[38]通过实验和理论模型研究也表明, 纳米孔气体传输机理主要包括体相传输和表面扩散. 在低温或者低压条件下, 表面扩散甚至更为重要, 表面扩散量是体相传输量的 20~30 倍^[36,37].

2.2 表面扩散影响因素

表面扩散受页岩气藏压力, 温度, 孔隙表面属性, 气体分子属性, 和气体分子与孔隙表面相互作用的影响.

2.2.1 压力的影响

根据 Langmuir 等温吸附, 在低压时, 吸附气表面覆盖度低, 常以单气体分子存在, 发生表面扩散^[38]; 当压力增大, 吸附气表面覆盖度增大, 吸附相密度增大, 吸附相结构也随着气体分子之间的相互作用力和气体分子与孔隙表面的相互作用力的变化而变化, 表面扩散也随之变化^[1]. 因此, 表面扩散受压力和覆盖度的影响^[39]. 众多理论模型定量描述气体覆盖度对表面扩散的影响^[40]. Darken^[41]最早推导了表面扩散与气体覆盖度的关系表达式; HIO 模型描述单层吸附气表面扩散随覆盖度增加而增大^[42]; Yang 等人^[43]通过修正 HIO 模型, 考虑双层吸附, 研究表明表面扩散随覆盖度增加而增大, 但增大幅度变缓; Chen 和 Yang^[44]基于跳跃机理提出的模型也表明, 表面扩散随气体覆盖度增加而增大. 尽管理论上分析, 当气体分子之间作用力大于气体分子与固体表面作用力时, 表面扩散随覆盖度增加将减小^[43]. 但至今, 通过实验

图2 页岩纳米孔气体传输机理示意图

(a) 纳米孔气体传输机理; (b) 不同气体传输机理关系; (c) 黏性流动和努森扩散气体分子运动形式; (d) 表面扩散气体分子运动形式

已观察到的表面扩散均随覆盖度增加而增大^[44]。

2.2.2 温度的影响

页岩纳米孔吸附气解吸附是吸热的过程。当吸附气解吸附, 吸收热量, 储集层温度下降^[1,45]。温度变化影响吸附气表面扩散^[33,46~48], 许多实验结果表明, 表面扩散系数是温度的函数^[33,39,46]。Arrhenius 类型关系式定量描述了表面扩散系数随温度降低而减小的变化规律^[3,38,47,49~51]。

2.2.3 表面非均质性的影响

页岩表面是非均质的, 其中包括能量非均质性。能量非均质性造成表面不同部位吸附气体能力的差异, 同时也造成表面扩散能力的差异^[52]。Zgrablich 等人^[53]和 Horas 等人^[54]基于渗流理论, 假定不同吸附位之间是由随机分布的渗流阻力通道连接, 并推导出考虑能量非均质性影响的表面扩散模型, 该模型形式复杂, 求解困难。Seidel 和 Carl^[55]通过等温吸附曲线拟合实验数据, 获得表面等温吸附能的分布函数, 并推导出考虑能量非均质性影响的表面扩散模型, 然而该模型在低覆盖度条件下推导的, 应用受限。Kapoor 和 Yang^[5,56]也推导出考虑能量非均质性影响的表面扩散模型, 假设表面由不同能量的条带组成, 同一条带的能量是相等的, 该模型能够合理地考虑

能量非均质性对表面扩散的影响。

2.2.4 气体类型的影响

页岩气由大量的 CH_4 , 少量的 CO_2 和 C_2H_6 等气体组成。不同气体, 具有不同的分子结构、极性、大小和质量, 与孔隙表面相互作用也不同, 因此表面扩散受气体类型的影响。许多实验结果表明, 不同类型气体具有不同的扩散系数^[7,9,35]。部分学者理论推导^[9]或者通过实验数据拟合出气体表面扩散模型^[4], 结果均表明表面扩散能力随分子量增大而减小。

2.2.5 气体和孔隙表面相互作用的影响

不同气体和孔隙表面, 具有不同的相互作用力, 因此表面扩散能力不相同。等量吸附热是衡量吸附气体和孔隙表面相互作用强弱的物理参数^[19]。孔隙表面对气体具有强吸附能力时, 等量吸附热大, 表面扩散能力弱。同一孔隙表面, 不同气体具有不同的等量吸附热; 同样的, 同一气体, 不同孔隙表面也具有不同的等量吸附热^[45]。

3 模型建立

3.1 表面扩散基础模型的选择

为了选择出适合页岩纳米孔吸附气表面扩散的

基础模型, 需分析已有模型的假设条件, 并评价模型的适用性. 目前, 众多描述多孔介质流体表面扩散的模型可分为三类.

3.1.1 跳跃模型

跳跃模型假设吸附气分子是从孔隙表面一吸附位跳跃到相邻吸附位, 这也视为吸附气分子的活化过程^[5,42-44,46,57]. 如果吸附气分子获得足够的能量, 并越过两个相邻吸附位之间的能量障碍, 则活化过程发生, 吸附气发生表面扩散(图 1). 跳跃模型仅适用于单层吸附的气体表面扩散.

3.1.2 水动力学模型

水动力学模型假设吸附流体的表面扩散是由于表面液膜黏性流动形成的. 该类模型最早由 Gilliland 等人^[58]提出; Petropoulos^[59]针对介孔($2 < \text{半径} < 50 \text{ nm}$)推导出了新模型; 之后众多学者又将该类的均质表面模型推广到非均质表面模型^[60-62]. 该类模型应用较少, 仅适用于多层吸附的流体表面扩散.

3.1.3 Fickian 模型

Fickian 模型假设多孔介质中流体的表面扩散和体相传输是相互独立的, 则总传输量为

$$J_{\text{tot}} = J_b + J_s, \quad (2)$$

式中, J_{tot} 为总扩散质量通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$; J_b 为体相传输质量通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$.

由(2)式可知, 表面扩散质量通量等于总扩散质量通量减去体相传输质量通量. 其中, 总扩散质量通量和体相传输质量通量均可通过理论或实验获得, 且体相传输质量通量一般是用无吸附的流体实验获得的. 该类模型由于忽略了流体在多孔介质中的“解吸附-体相传输-再吸附”的物理现象, 造成低估了体相传输, 高估了表面扩散^[39].

众多学者研究表明, 页岩吸附气量用单层吸附的 Langmuir 等温式计算更加合理^[63,64]. 因此, 跳跃模型更加适合页岩纳米孔吸附气表面扩散的研究. 其中, 较为经典跳跃模型有: Hwang 和 Kammermeyer^[9]基于活化表面扩散概念推导了低压条件下的表面扩散解析模型, 并用实验数据进行了验证和应用; 郭亮等人^[4]结合实验数据, 应用该解析模型拟合出了甲烷/活性炭系统表面扩散系数的经验表达式. 然而, 该解析模型未考虑压力的影响, 不能应用于页岩高压

条件下吸附气表面扩散的计算. Chen 和 Yang^[44]基于跳跃理论推导了考虑吸附气覆盖度影响的表面扩散模型. Kapoor 和 Yang^[5,56]基于均质跳跃理论模型, 推导了考虑能量非均质性影响的表面扩散模型.

3.2 表面扩散模型

页岩气藏压力高, 页岩表面能量非均质性强, 吸附气非等温解吸附等, 均加剧了页岩纳米孔吸附气表面扩散模拟的复杂性. 本文基于低压条件下推导的 Hwang 模型^[9], 考虑高压条件下吸附气覆盖度的影响, 建立了页岩吸附气表面扩散模型. 同时, 还考虑了页岩表面能量非均质性、等量吸附热和非等温解吸附对表面扩散的影响, 见图 3.

页岩有机质与黏土矿物均能吸附页岩气, 但以有机质纳米孔为主^[13,14]. 页岩纳米孔具有巨大的比表面积^[65,66], 且多为油湿^[67,68], 对气体具有很强的吸附作用. 纳米孔孔隙表面气体吸附量可通过 Langmuir 等温式表达为^[69,70]

$$q_a = \frac{q_L p}{p_L + p}, \quad (3)$$

式中, q_a 为单位质量页岩吸附气体的标准体积, m^3/kg ; q_L 为 Langmuir 体积, m^3/kg ; p_L 为 Langmuir 压力, Pa; p 为地层压力, Pa.

由于 Langmuir 吸附为单层吸附, 因此覆盖度可定义为吸附量占 Langmuir 体积的比例, 则^[71]

$$\theta = \frac{p}{p_L + p}, \quad (4)$$

式中, θ 为平衡态气体在孔隙壁面的覆盖度, 无因次.

图3 页岩吸附气表面扩散示意图

(a) 降压前; (b) 降压后

Langmuir 压力可表达为^[5]

$$p_L = p_{L0} \exp(-\Delta H/RT), \quad (5)$$

式中, p_{L0} 为吸附等温线 Langmuir 压力的常数, Pa; ΔH 为等量吸附热, J/mol, 反映页岩吸附气体的能力; R 为气体常数, J/(mol K); T 为地层温度, K.

结合(4)式, Langmuir 单层吸附气的浓度为

$$C_s = \frac{4\theta M}{\pi d_M^3 N_A}, \quad (6)$$

式中, M 为气体摩尔质量, kg/mol; d_M 为分子直径, m; N_A 为阿伏伽德罗常量, 6.0221415×10^{23} /mol.

依据 Maxwell-Stefan 方法, 表面扩散的驱动力是化学势能梯度^[7]

$$J_s = -L_m \zeta_{ms} C_s \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right), \quad (7)$$

式中, L_m 为迁移率, mol s/kg; ζ_{ms} 为页岩表面气体扩散修正系数, 无因次, 具体推导过程及表达式见附录 A 与 B; u 为化学势, J/mol; x 为页岩吸附气扩散方向, m.

假设气体为理想气体, 化学势可表达为^[7,35]

$$u = u_0 + RT \ln p, \quad (8)$$

式中, u_0 为参考状态的化学势, J/mol.

如果表面扩散远小于气体吸附和解吸附速率, 可假设纳米孔中体相气体与吸附相气体之间存在动态平衡^[1,9]. 则结合(8)式, (7)式改写为

$$J_s = -D_s^0 \frac{\zeta_{ms} C_s}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right), \quad (9)$$

其中

$$D_s^0 = L_m RT, \quad (10)$$

式中, D_s^0 为气体覆盖度为“0”的表面扩散系数^[4,19], m^2/s .

根据 Hwang 模型, 表面扩散系数还可表达式为^[4,9,19]

$$D_s^0 = \Omega T^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (11)$$

式中, Ω 是与分子量相关的常数, $m^2/(s K^{0.5})$; m 为常数, 无因次; E 为气体活化能, J/mol.

(11)式 Hwang 模型表明, 表面扩散系数受气体类型、温度、气体和孔隙表面相互作用的活化能影响, 但未反映出压力的影响.

表面扩散气体活化能是气体等量吸附热的函数, 且小于等量吸附热^[5,9]. 根据实验结果, 可表达为^[4]

$$E = \Delta H^{0.8}. \quad (12)$$

等量吸附热与温度无关^[45,72], 与吸附剂和吸附质有关^[45]. 等量吸附热随表面气体覆盖度的增加而降低, 但覆盖度即使很大, CH_4 的等量吸附热也始终大于发生毛管凝聚现象的凝析热 8.8 kJ/mol ^[4,45].

结合(11)和(12)式, 通过甲烷/活性炭吸附的实验数据进行拟合, 得到表面扩散系数为^[4]

$$D_s^0 = 8.29 \times 10^{-7} T^{0.5} \exp\left(-\frac{\Delta H^{0.8}}{RT}\right). \quad (13)$$

(11)和(13)式的表面扩散系数是在低压条件下分别通过理论和实验获得的, 仅是气体分子量、温度和气体活化能/等量吸附热的函数, 而与压力无关^[4,9]. 因此, 仅适用于低压条件下的气体表面扩散计算.

由于甲烷/活性炭系统与甲烷/页岩系统的物理化学性质相似, 因此以(13)式的计算值作为页岩气覆盖度为“0”时的表面扩散系数.

3.3 气体覆盖度影响

为了描述高压条件下的气体表面扩散, 考虑气体覆盖度对表面扩散的影响, Chen 和 Yang^[44]利用动力学的方法推导了表面扩散系数为

$$D_s = D_s^0 \frac{(1-\theta) + \frac{\kappa}{2} \theta (2-\theta) + \{H(1-\kappa)\} (1-\kappa) \frac{\kappa}{2} \theta^2}{\left(1-\theta + \frac{\kappa}{2} \theta\right)^2}, \quad (14)$$

$$H(1-\kappa) = \begin{cases} 0, & \kappa \geq 1, \\ 1, & 0 \leq \kappa \leq 1, \end{cases} \quad (15)$$

$$\kappa = \frac{\kappa_b}{\kappa_m}. \quad (16)$$

式中, D_s 为气体表面扩散系数, m^2/s ; κ 为表面气体分子阻塞系数, 无因次; $H(1-\kappa)$ 为 Heaviside 函数, 无因次; κ_m 为表面气体分子前进速度常数, m/s ; κ_b 为表面气体分子阻塞速度常数, 即表面气体分子前进过程中由于其他气体分子的存在而退回原地的速度常数, m/s .

(15)式表明, 当 $\kappa_m > \kappa_b$, 不论运动前方的位置是否已被分子占据, 都将发生表面扩散; 当 $\kappa_b > \kappa_m$, 气体分子被堵塞, 表面扩散停止, 而且堵塞现象不会造成气体分子的逆扩散.

当气体分子在无限大的表面发生扩散时, 阻塞现象不发生, 此时阻塞系数 $\kappa=0$, 则(14)式简化为

$$D_s = D_s^0 \frac{1}{1-\theta}, \quad (17)$$

(17)式表明, Chen 和 Yang 模型可退化为 HIO 模型^[42].

3.4 表面非均质性影响

假设非均质性表面由一组互相平行的条带组成, 同一条带的活化能相等, 但不同条带的活化能不相等. 则非均质表面气体覆盖度可表达为^[1]

$$\theta_s^{\text{Het}} = \int_{\Delta H_{\min}}^{\Delta H_{\max}} \theta_s^{\text{Hom}} f(\Delta H) d\Delta H, \quad (18)$$

式中, θ_s^{Het} 为平衡态气体在非均质表面的覆盖度, 无因次; θ_s^{Hom} 为平衡态气体在均质表面的覆盖度, 无因次; $\Delta H_{\max}$ 为最大等量吸附热, J/mol; $\Delta H_{\min}$ 为最小等量吸附热, J/mol; $f(\Delta H)$ 为等量吸附热分布函数, 无因次.

同理, 非均质表面气体的表面扩散系数可表达为^[5]

$$D_s^{\text{Het}} = \int_{\Delta H_{\min}}^{\Delta H_{\max}} D_s^{\text{Hom}} f(\Delta H) d\Delta H, \quad (19)$$

式中, D_s^{Het} 为非均质表面气体的表面扩散系数, m^2/s ; D_s^{Hom} 为均质表面气体的表面扩散系数, m^2/s .

为了计算的简便, 假设表面等量吸附热是均匀分布的, 则

$$f(\Delta H) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta H_{\max} - \Delta H_{\min}}, & (\Delta H_{\min} < \Delta H < \Delta H_{\max}), \\ 0, & (\Delta H < \Delta H_{\min}; \Delta H > \Delta H_{\max}). \end{cases} \quad (20)$$

3.5 等量吸附热影响

假定等量吸附热不随温度变化, 且具有不同温度下的吸附等温线, 则等量吸附热可表达为

$$\Delta H = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{q_a}. \quad (21)$$

由(3)~(5)和(21)式可知, 气体等量吸附热是气体覆盖度的函数^[1,4,45,71,72], 依据 Nodzeriski 的计算结果, 等量吸附热和覆盖度具有很好的线性相关^[35], 可表达为

$$\Delta H = \gamma \theta + \Delta H(0), \quad (22)$$

式中, γ 为等量吸附热拟合系数, 一般为负数, J/mol; $\Delta H(0)$ 为覆盖度“0”时的等量吸附热, J/mol.

结合(13), (19)和(22)式表明, 气体覆盖度引起等量吸附热变化, 从而影响了气体表面扩散系数.

3.6 非等温解吸附影响

页岩吸附气解吸附是一个吸热的过程, 储集层

温度下降, 造成气体解吸附能力下降. 温度和吸附气量可通过线性关系表达为^[45,72]

$$T = T^s \left[1 + \beta (q_a - q_a^s) \right], \quad (23)$$

式中, T^s 为初始温度, K; q_a^s 为单位质量页岩初始吸附气体的标准体积, m^3/kg ; β 是温度拟合系数, kg/m^3 .

结合(13), (19)和(23)式表明, 吸附气的非等温解吸附降低了气体表面扩散能力.

结合(13), (14), (19), (22)和(23)式, 建立了高压条件下的页岩吸附气表面扩散模型, 该模型考虑了表面能量非均质性、等量吸附热和非等温解吸附对表面扩散的影响.

4 模型验证

由于气体覆盖度为“0”的表面扩散系数 D_s^0 是基于理论推导和实验数据拟合得出, 因此, 根据(13)式计算的 D_s^0 是可靠的.

为了验证高压条件下, 考虑吸附气覆盖度影响的表面扩散系数模型的可靠性, 将(14)式变形为

$$D_s/D_s^0 = \frac{(1-\theta) + \frac{\kappa}{2}\theta(2-\theta) + \{H(1-\kappa)\}(1-\kappa)\frac{\kappa}{2}\theta^2}{\left(1-\theta + \frac{\kappa}{2}\theta\right)^2}. \quad (24)$$

根据(24)式计算的结果与实验数据进行对比, 模型解析解与实验数据吻合较好, 见图 4, 表明该模型是可靠的, 可以应用于高压条件下页岩纳米孔吸附气的表面扩散. 其中模型计算参数和实验条件见表 1.

图 4 $D_s/D_s^0 \sim \theta$ 关系曲线

表 1 验证吸附气表面扩散模型所需的计算和实验参数表

解析解		实验数据				
曲线号	κ 值	数据点	气体类型	吸附剂	温度(K)	参考文献
1	0	1	SO ₂	耐热耐蚀玻璃	288	Gilliland 等人 ^[73]
2	0.193	2	C ₂ H ₆	4A 沸石	323	Yeh ^[74]
3	0.305	3	C ₃ H ₈	5A 沸石	323	Ruthven 和 Loughlin ^[75]

5 结果与讨论

为了阐述页岩纳米孔吸附气表面扩散的重要性, 将其与纳米孔体相气体的黏性流动和努森扩散对气体传输的贡献进行对比分析并讨论. 为了对比方便, 进行单位转换, 将表面扩散系数转化为等效的表观渗透率:

$$k_s = -\frac{J_s V_{std} \eta}{M dp/dx} = \zeta_{ms} D_s \frac{C_s V_{std} \eta}{pM}, \quad (25)$$

式中, k_s 为表面扩散气体表观渗透率, m²; V_{std} 为标准温度与压力下的气体摩尔体积, 22.414×10⁻³ m³/mol; η 为气体黏度, Pa s.

页岩纳米孔体相气体的黏性流动和努森扩散表观渗透率分别表达为^[76,77]

$$k_{vs} = \zeta_{mb} r^2 \frac{p V_{std}}{8RT} \frac{(1 + \alpha K_n)}{(1 + K_n)} \left(1 + \frac{6K_n}{1 - bK_n} \right), \quad (26)$$

$$k_k = \frac{2}{3} \zeta_{mb} r \delta^{D_f-2} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{0.5} V_{std} \eta \frac{1}{(1 + 1/K_n)}. \quad (27)$$

式中, k_{vs} 为黏性流动气体表观渗透率, m²; k_k 为努森扩散气体表观渗透率, m²; K_n 为努森数, 是分子自由程与孔隙直径比值, 无因次; ζ_{mb} 为气体在多孔介质中传输时的修正系数, 表达式和具体推导过程见附录 A, 无因次; r 为孔隙半径, m; α 为稀有效应系数, 无因次, 是努森数 K_n 的函数, 见图 5; b 为气体滑脱常数, 无因次. 边界为一阶滑脱条件, 则 $b=0$; 边界为二阶滑脱边界条件, 则 $b=-1$; σ 为分子直径与局部孔隙直径的比值, 无因次; D_f 为孔隙表面分形维数, 无因次. 孔隙表面分形维数可以定量表征孔隙表面的粗糙程度, 当 $D_f=2$ 时, 代表光滑表面; 当 $D_f=3$ 时, 代表粗糙表面^[78,79].

计算参数见表 2, 计算结果和讨论如下.

5.1 敏感性分析

5.1.1 压力

压力影响吸附气覆盖度, 从而影响空吸附位与吸附气分子数量的比例, 进而影响表面气体传输能力. 图 6(a)表明, 1) 压力减小, 吸附气覆盖度减小, 发生扩散的吸附气分子数量减少, 则扩散系数减小; 2) 相同压力, 阻塞系数越大, 扩散系数越小; 3) 考虑覆盖度影响的扩散系数 D_s 大于零覆盖度的扩散系数 D_s^0 , 且增大幅度随压力增大而增大. 图 6(b)表明, 1) 表面扩散等效渗透率随着压力降低而增大, 这是由于扩散系数虽然随压力降低而降低, 但由于表面浓度与压力比值的增大幅度更大($\kappa=0$ 除外, 这是由于阻塞系数为“0”代表气体分子是在无限大表面发生扩散, 其扩散系数随压力降低而降低的幅度很大, 甚至超过表面浓度与压力比值的增大幅度); 2) 相同压力, 阻塞系数越大, 表面扩散等效渗透率越小; 3) 考虑覆盖度影响的表面扩散等效渗透率 k_s 大于零覆盖度的表面扩散等效渗透率 k_{so} .

压力除了影响吸附气覆盖度, 还影响等量吸附

图 5 α - K_n 关系曲线

Tison 的实验数据[80]

表2 计算参数表

参数名称	符号	单位	数值
页岩平均孔隙度	Φ	decimal	0.05
孔隙半径	R	m	$2.00 \times 10^{-9}/5.00 \times 10^{-9}/10.00 \times 10^{-9}/25.00 \times 10^{-9}/50.00 \times 10^{-9}/100.00 \times 10^{-9}$
毛细管半径	r_t	m	$2.00 \times 10^{-9}/5.00 \times 10^{-9}/10.00 \times 10^{-9}/25.00 \times 10^{-9}/50.00 \times 10^{-9}/100.00 \times 10^{-9}$
初始压力	P_{int}	Pa	1.73×10^7
最终压力	P_{final}	Pa	1.78×10^3
孔隙迂曲度	τ	dimensionless	4.3
气体黏度	η	Pa s	1.75×10^{-5}
气体常数	R	J/(mol k)	8.3144621
初始温度	T^s	K	423
气体摩尔质量	M	kg/mol	$1.60 \times 10^{-2}(\text{CH}_4)/3.00 \times 10^{-2}(\text{C}_2\text{H}_6)/4.40 \times 10^{-2}(\text{CO}_2)$
气体分子直径	d_M	m	$3.80 \times 10^{-10}(\text{CH}_4)/5.20 \times 10^{-10}(\text{C}_2\text{H}_6)/4.50 \times 10^{-10}(\text{CO}_2)$
标准温度与压力下的气体摩尔体积	V_{std}	m^3/mol	0.022414
孔隙壁面分形维数	D_f	dimensionless	2.5
Langmuir 压力常数	p_{Lo}	Pa	8.45×10^7
Langmuir 体积	q_L	m^3/kg	0.005
阿伏伽德罗常量	N_A	mol^{-1}	6.02214×10^{23}
气体壁面扩散阻塞系数	κ	dimensionless	0.5
气体滑脱常数	b	dimensionless	-1
稀有效应系数	α	dimensionless	见图 5
覆盖度“0”时的等量吸附热	$\Delta H(0)$	J/mol	12000/13000/14000/15000/16000
等量吸附热拟合系数	γ	J/mol	-4186
温度拟合系数	β	Kg/m^3	4.61

图6 不同阻塞系数的气体传输能力对比($r=5$ nm)

(a) $D_s \sim p$; (b) $k_s \sim p$

热, 进而影响表面气体传输能力. 图 7 表明, 当压力增大时, 等量吸附热减小, 吸附气变得易解吸附. 因此考虑等量吸附热影响的表面扩散系数和表面扩散等效表观渗透率(实线)均大于未考虑等量吸附热影响

的表面扩散系数和表面扩散等效表观渗透率(虚线).

5.1.2 温度

初始温度影响表面气体传输能力. 图 8 表明, 初

图 7 等量吸附热对表面气体传输能力的影响($r=5$ nm)(a) $D_s \sim p$; (b) $k_s \sim p$ 图 8 初始温度对表面气体传输能力的影响($r=5$ nm)(a) $D_s \sim p$; (b) $k_s \sim p$

始温度越高, 气体表面扩散系数和表面扩散等效表面渗透率越大, 传输能力越强, 且表面扩散系数的增大幅度随着压力的增大而增大。

吸附气解吸附是一个吸热的过程, 系统温度下降, 从而影响表面气体传输能力。图 9(a)~(b)表明, 考虑非等温解吸附影响的气体传输能力小于未考虑系统温度变化的气体传输能力, 且这种差异程度随着压力的降低而增大, 见图 9(c)。

5.1.3 表面非均质性

表面非均质性造成表面不同部位吸附气解吸附所需的活化能不同, 从而影响表面气体传输能力。图 10 表明, 1) 活化能越高, 吸附气体能力越强, 表面气体传输能力就越弱; 2) 非均质表面(由 5 个条带组成, 活化能依次为 12, 13, 14, 15 和 16 kJ/mol, 平均活化能为 14 kJ/mol)的气体传输能力(D_s -Het 和 k_s -Het)与均质表面(活化能为 14 kJ/mol)气体传输能力不同。

5.1.4 气体类型

页岩气由大量的 CH_4 , 少量的 CO_2 和 C_2H_6 等气体组成。不同气体具有不同的分子形状、质量和等量吸附热, 因而具有不同的表面传输能力。图 11 表明, 分子量最小的 CH_4 具有最强的传输能力; 分子量最大的 CO_2 传输能力最弱, C_2H_6 居中。

5.2 不同传输机理对比

页岩纳米孔气体传输机理包括体相的黏性流动和努森扩散, 以及吸附相的表面扩散。不同传输机理对孔隙尺度和压力的敏感性是不同的, 为了揭示不同传输机理在不同页岩储集层中开发过程的变化规律, 对比分析了不同传输机理的传输能力。

5.2.1 黏性流动

在宏孔(半径 > 50 nm)和高压条件下, 气体分子之间碰撞频率远大于气体分子与固体表面的碰撞频率,

图9 非等温解吸附对表面气体传输能力的影响($r=5$ nm)
(a) D_s - p ; (b) k_s - p ; (c) Deviation- p

图10 不同活化能表面气体传输能力对比($r=5$ nm)
(a) D_s - p ; (b) k_s - p

气体传输以黏性流动为主. 图 12(a)表明, 气体黏性流动表观渗透率随着压力的降低而减小, 随着孔隙半径的减小而减小; 图 12(b)表明, 在介宏孔(半径 >2 nm)和高压条件下, 气体黏性流动对气体传输贡献大, 可高达 99.72%; 在微孔(半径 <2 nm)条件下, 气体黏性流动低于 2.23%, 可忽略.

5.2.2 努森扩散

当气体分子自由程大于孔隙直径, 气体分子与固体表面的碰撞频率为主时, 体相的气体传输以努森扩散为主. 图 13(a)表明, 气体努森扩散表观渗透率随着压力的降低而增大, 随着孔隙半径的减小而减小; 图 13(b)表明, 在介宏孔(半径 >2 nm)和低压条件下, 气体努森扩散对气体传输贡献大, 可高达 88.12%; 在微孔(半径 <2 nm)和高压条件下, 气体努森扩散低于 6.62%, 可忽略.

5.2.3 表面扩散

微孔(半径 <2 nm)和强吸附条件下, 气体传输以表面扩散为主. 图 14(a)表明, 气体表面扩散表观渗透率随着压力的降低而先增大后减小, 这是由于表面扩散表观渗透率不仅与表面扩散系数有关, 还和吸附气浓度与压力比值 C_s/p 有关, 而 C_s/p 随压力减小是持续增大的. 综合考虑表面扩散系数和 C_s/p 就可以解释在一定条件下表面扩散表观渗透率出现极值的现象; 另外表面扩散表观渗透率随着孔隙半径的减小而增大, 这是由于在相同孔隙度下, 孔隙半径越小, 孔隙数量越多, 吸附气截面积占孔隙总截面积份额越大, 表面扩散传输量就越大; 图 14(b)表明, 在微孔(半径 <2 nm)条件下, 气体表面扩散对气体传输

图 11 不同气体表面传输能力对比($r=5$ nm)(a) $D_s \sim p$; (b) $k_s \sim p$

图 12 黏性流动随压力变化曲线

(a) $k_v \sim p$; (b) k_v 份额 $\sim p$

图 13 努森扩散随压力变化曲线

(a) $k_k \sim p$; (b) k_k 份额 $\sim p$

贡献大, 可高达 92.95%; 在宏孔(半径 >50 nm)条件下, 气体表面扩散低于 4.39%, 可忽略; 表面扩散传输份额随压力的变化, 存在极值, 在介孔($2 < \text{半径} < 50$ nm)

中更为明显. 原因是, 除了表面扩散传输能力本身存在极值外, 在高压条件下, 以黏性流动为主, 在低压条件下, 以努森扩散为主.

图 14 表面扩散随压力变化曲线

 (a) $k_s \sim p$; (b) k_s 份额 $\sim p$

图 15 不同传输机理表观渗透率对比

 (a) $r=2$ nm; (b) $r=50$ nm

5.2.4 不同传输量对比

图 15(a)表明, 纳米孔半径为 2 nm 时, 在全压力范围内, 表面扩散始终站主导地位; 在低压条件下, 努森扩散作用逐渐增大, 不可忽略; 而黏性流动始终很微弱, 可忽略不计. 图 15(b)表明, 当纳米孔半径增大至 50 nm 时, 在全压力范围内, 表面扩散作用始终微弱, 可忽略不计; 在高压条件下, 黏性流动为主; 在低压条件下, 努森扩散为主.

6 结论

1) 建立了页岩吸附气表面扩散数学模型. 该模型可描述高压条件下页岩吸附气表面扩散的动力学行为, 同时还考虑了页岩表面能量非均质性、等量吸附热和非等温解吸附对气体表面扩散的影响.

2) 进行了页岩吸附气表面扩散能力影响因素的敏感性分析. 表面扩散系数随压力的增大而增大, 随温度的升高而增大, 随页岩表面活化能的减小而增大, 随气体分子量的减小而增大.

3) 揭示了不同传输机理对页岩纳米孔气体传输贡献的变化规律. (1) 黏性流动、努森扩散和表面扩散对气体传输的贡献是此消彼长的, 主要受孔隙尺度和压力的支配; (2) 黏性流动在介宏孔和高压条件下, 对气体传输贡献大, 可高达 99.72%; 在微孔条件下, 贡献低于 2.23%, 可忽略; (3) 努森扩散在介宏孔和低压条件下, 对气体传输贡献大, 可高达 88.12%; 在微孔和高压条件下, 贡献低于 6.62%, 可忽略; (4) 表面扩散在微孔中, 对气体传输贡献大, 可高达 92.95%; 在宏孔中, 贡献低于 4.39%, 可忽略.

参考文献

- 1 Medved I, Cerny R. Surface diffusion in porous media: A critical review. *Micropor Mesopor Mat*, 2011, 142: 405–422
- 2 Miyabe K, Guiochon G. Measurement of the parameters of the mass transfer kinetics in high performance liquid chromatography. *J Sep Sci*, 2003, 26: 155–173
- 3 Miyabe K, Guiochon G. Surface diffusion in reversed-phase liquid chromatography. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 1713–1734
- 4 郭亮, 彭晓峰, 吴占松. 甲烷在成型纳米活性炭中的吸附动力学特性. *化工学报*, 2008, 59: 2726–2732
- 5 Kapoor A, Yang R T. Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces. *AIChE J*, 1989, 35: 1735–1738
- 6 Doong S J, Yang R T. Bulk separation of multicomponent gas mixtures by pressure swing adsorption: Pore/surface diffusion and equilibrium models. *AIChE J*, 1986, 32: 397–410
- 7 Krishna R, Wesselingh J A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chem Eng Sci*, 1997, 52: 861–911
- 8 Slood H J. A non-permselective membrane reactor for catalytic gas phase reactions. Dissertation for the Doctoral Degree. Enschede: University of Twente, 1991
- 9 Hwang S T, Kammermeyer K. Surface diffusion in microporous media. *Can J Chem Eng*, 1966, 44: 82–89
- 10 Steele W A, Halsey G D J. The interaction of gas molecules with capillary and crystal lattice surfaces. *J Phys Chem*, 1955, 59: 57–65
- 11 Steele W A, Halsey G D J. The interaction of rare gas atoms with surfaces. *J Chem Phys*, 1954, 22: 979–984
- 12 Springer C. The adsorption of helium and other gases on microporous solids. Dissertation for the Doctoral Degree. Ann Arbor: University Microfilms, 1964
- 13 闫建萍, 张同伟, 李艳芳, 等. 页岩有机质特征对甲烷吸附的影响. *煤炭学报*, 2013, 38: 805–811
- 14 张寒, 朱炎铭, 夏筱红, 等. 页岩中有机质与黏土矿物对甲烷吸附能力的探讨. *煤炭学报*, 2013, 38: 812–816
- 15 Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, et al. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations. In: *Unconventional Gas Conference*. Pittsburgh, 2010. SPE 131772
- 16 Han S, Zhang J, Li Y, et al. Evaluation of lower cambrian shale in northern Guizhou province, south China: Implications for shale gas potential. *Energ Fuel*, 2013, 27: 2933–2941
- 17 Yu W, Sepehrnoori K. Simulation of gas desorption and geomechanics effects for unconventional gas reservoirs. *Fuel*, 2014, 116: 455–464
- 18 Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in devonian shales. *Fuel*, 1995, 74: 599–603
- 19 盛茂, 李根生, 黄中伟, 等. 考虑表面扩散作用的页岩气瞬态流动模型. *石油学报*, 2014, 35: 347–352
- 20 Yi J, Akkutlu I Y, Karacan C Ö, et al. Gas sorption and transport in coals: A poroelastic medium approach. *Int J Coal Geol*, 2009, 77: 137–144
- 21 Clarkson C R, Solano N, Bustin R M, et al. Pore structure characterization of north American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion. *Fuel*, 2013, 103: 606–616
- 22 Kang S M, Fathi E, Ambrose R J, et al. Carbon dioxide storage capacity of organic-rich shales. *SPE J*, 2011, 16: 842–855
- 23 Xiong X, Devegowda D, Michel G, et al. A fully-coupled free and adsorptive phase transport model for shale gas reservoirs including non-darcy flow effects. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. San Antonio, 2012. SPE 159758
- 24 Fathi E, Akkutlu I Y. Multi-component gas transport and adsorption effects during CO₂ injection and enhanced shale gas recovery. *Int J Coal Geol*, 2014, 123: 52–61
- 25 Darabi H, Ettehad A, Javadpour F, et al. Gas flow in ultra-tight shale strata. *J Fluid Mech*, 2012, 710: 641–658
- 26 Majumder M, Chopra N, Andrews R, et al. Nanoscale hydrodynamics: enhanced flow in carbon nanotubes. *Nature*, 2005, 438: 44–46
- 27 Holt J K, Park H G, Wang Y, et al. Fast mass transport through Sub-2-nanometre carbon nanotubes. *Science*, 2006, 312: 1034–1037
- 28 Akkutlu I Y, Fathi E. Multiscale gas transport in shales with local kerogen heterogeneities. *SPE J*, 2012, 17: 1002–1011
- 29 Do D D, Wang K. A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon. *Carbon*, 1998, 36: 1539–1554
- 30 Riekert L. Rates of sorption and diffusion of hydrocarbons in zeolites. *AIChE J*, 1971, 17: 446–454
- 31 Yeh Y T, Yang R T. Diffusion in zeolites containing mixed cations. *AIChE J*, 1989, 35: 1659–1666
- 32 Gilliland E R, Baddour R F, Perkinson G P, et al. Diffusion on surfaces. I. Effect of concentration on the diffusivity of physically adsorbed gases. *Ind Eng Chem Fund*, 1974, 13: 95–100
- 33 Sladek K J, Gilliland E R, Baddour R F. Diffusion on surfaces. II. Correlation of diffusivities of physically and chemically adsorbed species. *Ind Eng Chem Fund*, 1974, 13: 100–105
- 34 Rao M B, Sircar S. Nanoporous carbon membrane for gas separation. *Gas Sep Purif*, 1993, 7: 279–284
- 35 Do H D, Do D D, Prasetyo I. On the surface diffusion of hydrocarbons in microporous activated carbon. *Chem Eng Sci*, 2001, 56:

- 4351–4368
- 36 Burggraaf A J, Cot L. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. New York: Elsevier, 1996
- 37 Majumder M, Chopra N, Hinds B J. Mass transport through carbon nanotube membranes in three different regimes: Ionic diffusion and gas and liquid flow. *ACS Nano*, 2011, 5: 3867–3877
- 38 Alla-Nissila T, Ferrando R, Ying S C. Collective and single particle diffusion on surfaces. *Adv Phys*, 2002, 51: 949–1078
- 39 Kapoor A, Yang R T, Wong C. Surface diffusion. *Cat Rev Sci Eng*, 1989, 31: 129–214
- 40 Yang R T. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Boston: Butterworth, 1987
- 41 Darken L S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans Aime*, 1948, 175: 184–201
- 42 Higashi K, Ito H, Oishi J. Surface diffusion phenomena in gaseous diffusion: I. Surface diffusion of pure gas. *J Atom Energ Soc Jpn*, 1963, 5: 846–853
- 43 Yang R T, Fenn J B, Haller G L. Modification to the higashi model for surface diffusion. *AIChE J*, 1973, 19: 1052–1053
- 44 Chen Y D, Yang R T. Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion. *AIChE J*, 1991, 37: 1579–1582
- 45 Nodzeński A. Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures. *Fuel*, 1998, 77: 1243–1246
- 46 Okazaki M, Tamon H, Toei R. Interpretation of surface flow phenomenon of adsorbed gases by hopping model. *AIChE J*, 1981, 27: 262–270
- 47 Ross J W, Good R J. Adsorption and surface diffusion of n-Butane on spheron 6 (2700°) carbon black. *J Phys Chem*, 1956, 60: 1167–1171
- 48 Tamon H, Okazaki M, Toei R. Flow mechanism of adsorbate through porous media in presence of capillary condensation. *AIChE J*, 1981, 27: 271–277
- 49 Barth J V. Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors. *Surf Sci Rep*, 2000, 40: 75–149
- 50 Naumovets A G. Collective surface diffusion: An experimentalist's view. *Phys A*, 2005, 357: 189–215
- 51 Choi J G, Do D D, Do H D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: Monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 4005–4031
- 52 Myers A L, Belfort G. *Fundamentals of Adsorption*. New York: Engineering Foundation, 1984
- 53 Zgrablich G, Pereyra V, Ponzi M, et al. Connectivity effects for surface diffusion of adsorbed gases. *AIChE J*, 1986, 32: 1158–1168
- 54 Horas J A, Saitúa H A, Marchese J. Surface diffusion of adsorbed gases on an energetically heterogeneous porous solid. *J Colloid Interf Sci*, 1988, 126: 421–431
- 55 Seidel A, Carl P S. The concentration dependence of surface diffusion for adsorption on energetically heterogeneous adsorbents. *Chem Eng Sci*, 1989, 44: 189–194
- 56 Kapoor A, Yang R T. Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces—an effective medium approximation approach. *Chem Eng Sci*, 1990, 45: 3261–3270
- 57 Chen Y D, Yang R T. Surface and mesoporous diffusion with multilayer adsorption. *Carbon*, 1998, 36: 1525–1537
- 58 Gilliland E R, Baddour R F, Russell J L. Rates of flow through microporous solids. *AIChE J*, 1958, 4: 90–96
- 59 Petropoulos J H. Model evaluation of adsorbate transport in mesoporous media in the multilayer adsorption region. *Langmuir*, 1996, 12: 4814–4816
- 60 Kainourgiakis M E, Stubos A K, Konstantinou N D, et al. A network model for the permeability of condensable vapours through mesoporous media. *J Membrane Sci*, 1996, 114: 215–225
- 61 Kikkinides E S, Tzevelekos K P, Stubos A K, et al. Application of effective medium approximation for the determination of the permeability of condensable vapours through mesoporous media. *Chem Eng Sci*, 1997, 52: 2837–2844
- 62 Kainourgiakis M E, Kikkinides E S, Stubos A K, et al. Adsorption-desorption gas relative permeability through mesoporous media—Network modelling and percolation theory. *Chem Eng Sci*, 1998, 53: 2353–2364
- 63 Ambrose R J, Hartman R C, Diaz-Campos M, et al. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations. In: *Unconventional Gas Conference*. Pittsburgh, 2010. SPE 131772
- 64 Swami V, Settari A, Javadpour F. A numerical model for multi-mechanism flow in shale gas reservoirs with application to laboratory scale testing. In: *EAGE Annual Conference & Exhibition Incorporating SPE Europec*. London, 2013. SPE 164840
- 65 Shabro V, Torres-Verdin C, Sepehrmoori K. Forecasting gas production in organic shale with the combined numerical simulation of gas diffusion in kerogen, Langmuir desorption from kerogen surfaces, and advection in nanopores. In: *2012 SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. San Antonio, 2012. SPE 159250
- 66 Shabro V, Torres-Verdin C, Javadpour F. Numerical Simulation of shale-gas production: From pore-scale modeling of slip-flow, knudsen diffusion, and Langmuir desorption to reservoir modeling of compressible fluid. In: *Unconventional Gas Conference*. Woodlands, 2011.

- SPE 144355
- 67 Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S, et al. Micro-structural studies of gas shales. In: Unconventional Gas Conference. Pittsburgh, 2010. SPE 131771
- 68 Passey Q R, Bohacs K M, Esch W L, et al. From oil-prone source rock to gas-producing shale reservoir: Geologic and petrophysical characterization of unconventional shale-gas reservoirs. In: Chinese Petroleum Society/ Society of Petroleum Engineers International Oil and Gas Conference and Exhibition. Beijing, 2010. SPE 131350
- 69 Lancaster D E, Hill D G. A multi-laboratory comparison of isotherm measurements of Antrim shale samples. In: SCA Conference Paper Number 9303. Otsego County, 1993
- 70 Ross D, Bustin R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs. *Fuel*, 2007, 86: 2696–2706
- 71 崔永君, 张庆玲, 杨锡禄. 不同煤的吸附性能及等量吸附热的变化规律. *天然气工业*, 2003, 23: 130–131
- 72 Jagiełło J, Lasoń M, Nodzeński A. Thermodynamic description of the process of gas liberation from a coal bed. *Fuel*, 1992, 71: 431–435
- 73 Gilliland E R, Baddour R F, Perkinson G P, et al. Diffusion on surfaces. I. Effect of concentration on the diffusivity of physically adsorbed gases. *Ind Eng Chem Fundam*, 1974, 13: 95–100
- 74 Yeh Y T. Diffusion and Adsorption of Gases in Molecular Sieves. Dissertation for the Doctoral Degree. Buffalo: State University of New York, 1989
- 75 Ruthven D M, Loughlin K F. Correlation and interpretation of Zeolitic diffusion coefficients. *Trans Faraday Soc*, 1971, 67: 1661–1671
- 76 Wu K, Li X, Wang C, et al. Apparent permeability for gas flow in shale reservoirs coupling effects of gas diffusion and desorption. Paper SPE-1921039-MS was presented at the SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference. Denver, 2014
- 77 Wua K, Li X, Guo C, et al. Adsorbed gas surface diffusion and bulk gas transport in nanopores of shale reservoirs with real gas effect-adsorption-mechanical coupling. Paper SPE-173201-MS was presented at the SPE Reservoir Simulation Symposium. Houston, 2015
- 78 Coppens M O, Dammers A J. Effects of heterogeneity on diffusion in nanopores—From inorganic materials to protein crystals and ion channels. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 241: 308–316
- 79 Coppens M O. The effect of fractal surface roughness on diffusion and reaction in porous catalysts—from fundamentals to practical applications. *Catal Today*, 1999, 53: 225–243
- 80 Karniadakis G, Beskok A, Aluru N R. Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation. New York: Springer Verlag, 2005

附录 A: 页岩纳米孔气体渗透率修正系数推导

页岩发育大量的纳米孔, 将纳米孔假设为毛细管模型, 则页岩由毛细管和基质组成. 假设页岩为一长方体, 孔隙度为 ϕ , 渗透率为 k_a , 截面积为 A_b , 长度为 l_b , 含有 n 个纳米孔, 假设为 n 支毛细管, 毛细管平均渗透率为 k_{it} , 平均半径为 r_t , 平均长度为 l_t , 平均截面积为 A_t .

不考虑吸附气, 由 n 支毛细管组成的页岩气体流量可表达为

$$q_b = n \frac{k_{it} A_t}{\eta} \frac{dp}{dl_t}, \quad (A1)$$

页岩气体流量还可表达为

$$q_b = \frac{k_a A_b}{\eta} \frac{dp}{dl_b}, \quad (A2)$$

由(A1)与(A2)式对比可得

$$k_a = \frac{n A_t k_{it}}{A_b} \frac{dl_b}{dl_t}. \quad (A3)$$

页岩中毛细管(纳米孔)大小和个数的关系可表达为

$$n = \frac{\phi A_b}{A_t} = \frac{\phi A_b}{\pi r_t^2}. \quad (A4)$$

页岩孔隙迂曲度 τ 可表达为

$$\tau = \frac{l_t}{l_b}, \quad (A5)$$

其中, 页岩迂曲度可通过扩散实验测试.

结合(A4)与(A5)式, 则(A3)式整理为

$$k_a = \frac{\phi}{\tau} k_{it}, \quad (A6)$$

则气体在多孔介质中流动时气体渗透率修正系数 ξ_{mb} 可表达为

$$\xi_{mb} = \frac{\phi}{\tau}. \quad (A7)$$

(A7)式表明, 页岩的孔隙度与迂曲度显著影响传输效率.

附录 B: 页岩纳米孔隙表面气体扩散修正系数推导

假设条件与附录 A 一样. 页岩纳米孔隙表面吸附气为 Langmuir 单层吸附, 设吸附层厚度等于单个气体分子直径 d_M , 则纳米孔中体相气体流动截面积 A_a 为

$$A_a = \pi(r_t - d_M)^2. \quad (B1)$$

纳米孔吸附层气体扩散截面积 A_s 为

$$A_s = \pi r_t^2 - \pi(r_t - d_M)^2. \quad (B2)$$

结合(B1)和(B2)式, 纳米孔吸附层气体扩散截面积与体相气体流动截面积的比值 A_{s-a} 为

$$A_{s-a} = \frac{A_s}{A_a} = \left(1 - \frac{d_M}{r}\right)^{-2} - 1. \quad (B3)$$

纳米孔中体相气体流量为

$$q_b = A_a \frac{k_u}{\mu} \frac{dp}{dl_t}, \quad (B4)$$

纳米孔吸附层气体扩散流量为

$$q_s = A_s \frac{k_s}{\mu} \frac{dp}{dl_t}. \quad (B5)$$

结合(B3)式, 则(B5)式变形为

$$q_s = A_a \frac{A_{s-a} k_s}{\mu} \frac{dp}{dl_t}. \quad (B6)$$

结合(B4)和(B6)式, 则纳米孔体相气体流量和表面气体扩散量之和为

$$q_{b-s} = q_b + q_s = A_a \frac{(k_u + A_{s-a} k_s)}{\mu} \frac{dp}{dl_t}. \quad (B7)$$

结合(A7), (B3)和(B7)式可知, 气体在多孔介质中流动时, 表面气体扩散修正系数 ζ_{ms} 可表达为

$$\zeta_{ms} = \zeta_{mb} A_{s-a} = \frac{\phi}{\tau} \left[\left(1 - \frac{d_M}{r}\right)^{-2} - 1 \right]. \quad (B8)$$

The mechanism and mathematical model for the adsorbed gas surface diffusion in nanopores of shale gas reservoirs

WU KeLiu^{1,2}, LI XiangFang¹ & CHEN ZhangXing²

¹ School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

² Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Calgary T2N1N4, Canada

Surface diffusion plays a key role in gas mass transfer of shale reservoirs, due to the majority of gas is adsorbed gas in shale reservoirs with abundant nanopores of organic matter, up to 85%. The surface diffusion simulation is very complex as a result of high reservoir pressure, nanopore wall energy heterogeneity and non-isothermal desorption of adsorbed gas in shale reservoirs. In this paper, a new model of surface diffusion for adsorbed gas in shale reservoirs is established, which is based on Hwang model derived under low pressure, and considers the effect of adsorbed gas coverage under high pressure. In addition, new model also considers the effects of nanopore wall energy heterogeneity, isosteric sorption heat and adsorbed gas non-isothermal desorption on surface diffusion. Results show that: 1) the surface diffusion coefficient increases with pressure, temperature, decreasing activation energy and decreasing gas molecular weight; 2) contributions of viscous flow, Knudsen diffusion and surface diffusion to gas mass transfer are varying while the development of shale reservoirs, which is mainly controlled by nanopore-scale and gas pressure; 3) in micropores (nanopore radius <2 nm), the contribution of surface diffusion to the gas mass transfer is dominant, up to 92.95%; in macroporous (nanopore radius > 50 nm), less than 4.39%, can be ignored; in mesoporous (2 < nanopore radius < 50 nm), the contribution between micropores and macropores.

shale gas reservoirs, adsorption, desorption, surface diffusion, nanopores

doi: 10.1360/N092014-00263