

式中, τ 为迂曲度因子, 取值 4.3。将式(9)代入式(10)可得

$$\zeta_{mb} = \frac{\varphi_0}{\tau} (p_e/p_a)^{-0.04}. \quad (11)$$

同样地, 对于吸附气的表面扩散也可引入吸附相传输纠偏因子

$$\zeta_{ms} = \zeta_{mb} \frac{S_a}{S} = \zeta_{mb} \left[1 - \left(\frac{r_e}{r_0} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

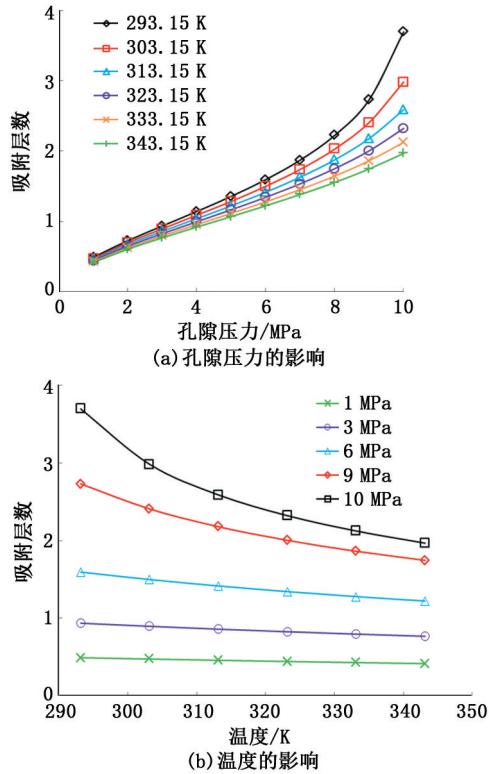


图 2 甲烷吸附层数随孔隙压力和温度的变化

Fig. 2 Variation of adsorption layers with pressure and temperature for methane molecules

2.3 多层吸附表面扩散模型

表面扩散是多孔介质固体表面吸附气体在化学势能梯度作用下, 产生的一种运移传输现象(图 3)。理论研究表明, 当孔径小于 2 nm 时, 表面扩散的传输贡献率高达 90%^[34]。假设纳米孔中体相气体与吸附相气体存在动态平衡, 通过公式推导可将表面扩散通量转化为与浓度梯度相关的表达式^[35], 即

$$J = -D \frac{\zeta_{ms} C dp}{p dl}. \quad (13)$$

式中, D 为表面扩散系数, m^2/s ; C 为纳米孔壁面吸附气体质量浓度, kg/m^3 。

为了得到式(13)中的表面扩散系数 D , 郭亮等^[36]在进行超临界温度下的甲烷-纳米活性炭吸附实验后, 给出以下经验表达式:

$$D_s^0 = 8.29 \times 10^{-7} T^{0.5} \exp\left(-\frac{\Delta H^{0.8}}{RT}\right). \quad (14)$$

式中, D_s^0 为面扩散系数, m^2/s ; $\Delta H = E_1 - E_n$ 为等量吸附热, kJ/mol ; E_1 为第一层吸附的等量吸附热, E_n 为第 n 层吸附的等量吸附热。由于固体表面每一层吸附时的等量吸附热无法通过实验测量得到, 而 ΔH 却可以通过实验测量得到。研究表明, ΔH 与气体吸附量息息相关, 与温度和吸附表面的性质也存在一定关系^[37-38]。

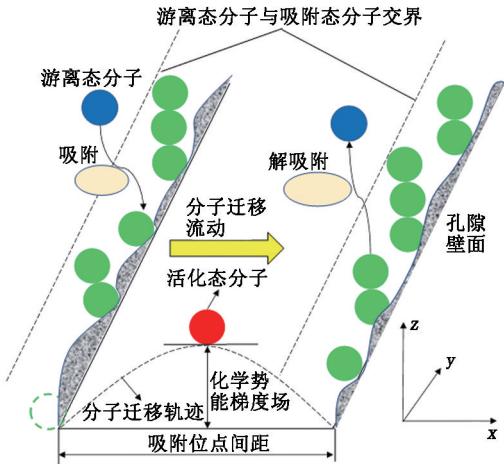


图 3 分子多层吸附的表面扩散传输行为

Fig. 3 Transport behavior of surface diffusion for molecular multi-layer adsorption

通常, 高压条件下的新型表面扩散模型中^[34]的 ΔH 是一常数, 本文中对甲烷超临界吸附条件下的等量吸附热与吸附量实测数据^[38]进行拟合计算, 得出了更加可靠的 ΔH 计算表达式:

$$\Delta H = -3.44 \ln v + 16.365. \quad (15)$$

式中, v 为修正的吸附量, m^3/kg 。

煤体中的甲烷吸附量受煤岩成分、温度和压力等因素影响, 利用 Langmuir 等温吸附模型可以很好地计算出多孔介质内部低压条件下的气体吸附量, 但是 Langmuir 等温吸附模型在估算超临界条件下的气体吸附量时会导致较大的理论偏差^[39]。

为准确计算不同温度和压力环境下的甲烷吸附量, 利用超临界条件下吸附层数计算可得

$$v = nv_m, \quad (16)$$

其中

$$v_m = \frac{V_L p}{p + p_L}. \quad (17)$$

式中, v_m 为理想气体单层吸附量, m^3/kg ; V_L 为 Langmuir 气体体积, m^3/kg ; p_L 为 Langmuir 压力, MPa 。通常来说, V_L 和 p_L 可通过实验测量结果得出, 对于甲烷超临界吸附情况下, 可采用表 1 实验所

测数据^[40]。

表1 中级煤的 Langmuir 压力与 Langmuir 体积

Table 1 Langmuir volume and pressure of middle-rank coal

温度/K	$V_L/(m^3 \cdot kg^{-1})$	p_L/MPa
293.15	0.03845	1.53
303.15	0.03063	2.33
313.15	0.02744	2.14
323.15	0.02630	1.88
333.15	0.02530	1.73

由于经验表达式(14)并未考虑压力的影响,基于单层吸附假设,Chen 等^[41]通过引入不同压力下气体吸附覆盖度的概念,提出以动力学的方法计算表面扩散系数的表达式

$$D_s = D_s^0 \frac{(1-\theta) + \frac{\kappa}{2} \theta (2-\theta) + [M(1-\kappa)](1-\kappa) \frac{\kappa}{2} \theta^2}{\left(1-\theta + \frac{\kappa}{2} \theta\right)^2}, \quad (18)$$

$$M(1-\kappa) = \begin{cases} 0, \kappa \geq 1; \\ 1, 0 \leq \kappa \leq 1. \end{cases} \quad (19)$$

这里,认为单层覆盖度为“0”时的表面扩散系数为 D_s^0 ,单层覆盖度的表达式 $\theta = p/(p+p_L)$, κ 为表面气体分子阻塞系数,取值范围 $0 \sim 1$,无量纲。当 κ 取值 0.5 时,结合式(18)和(19),表面扩散系数公式进一步简化为

$$D_s = D_s^0 \frac{8-4\theta-\theta^2}{8\left(1-\frac{3\theta}{4}\right)^2}. \quad (20)$$

对于 Langmuir 单层吸附而言,以分子覆盖理念推导而来的吸附气体浓度^[24]可表示为

$$C_s = \frac{4\theta M}{\pi \delta_m^3 N_A}. \quad (21)$$

式中, N_A 是阿伏伽德罗常数, 6.02×10^{23} , $1/mol$ 。将式(20)和式(21)代入式(13),可得单层吸附模型假设下的表面扩散通量为

$$J_s = -D_s \frac{4\theta M \zeta_{ms}}{\pi \delta_m^3 N_A} \frac{dp}{dl}. \quad (22)$$

对于多层吸附模型的表面扩散系数求解,以单层吸附理论为基础的表面扩散系数计算式为

$$D_{su} = \begin{cases} \frac{D_s^0(16-8\theta-2\theta^2)}{(4-3\theta)^2}, \theta=n, 0 < n < 1; \\ 6D_s^0, n=1; \\ 6\lceil n \rceil D_s^0 - \frac{D_s^0(16-8\theta-2\theta^2)}{(4-3\theta)^2}, \theta=\lceil n \rceil-n, n>1. \end{cases} \quad (23)$$

式中, $\lceil n \rceil$ 为对数值 n 向上取整数,无量纲。相应

地,多层吸附的吸附气浓度可以表示为

$$C_{si} = \frac{4nM}{\pi \delta_m^3 N_A}. \quad (24)$$

将式(23)和(24)代入式(13)可得多层吸附模型的表面扩散通量表达式:

$$J_{su} = -D_{su} \frac{4n\zeta_{ms} M}{p \pi \delta_m^3 N_A} \frac{dp}{dl}. \quad (25)$$

3 模型验证

3.1 表面扩散系数验证

通过实验手段对纳米孔中的表面扩散通量进行验证难以实现,目前也尚未有相关数据发表出来,因此不能通过实验手段直接对本文中模型进行直接验证。但可以首先通过理论计算验证表面扩散系数的合理性,其次计算表面扩散通量与单层吸附表面扩散通量作对比,间接验证模型的合理性。对吸附气表面扩散系数的验证,图 4 中给出了特定压力范围内单层吸附公式(20)计算得到的理论数据、本文中提出的多层吸附公式(23)计算得到的表面扩散系数和若干实验测试数据。此外,还将已发表文献中的相关实验数据与理论计算取值进行了归纳总结,结果见表 2。

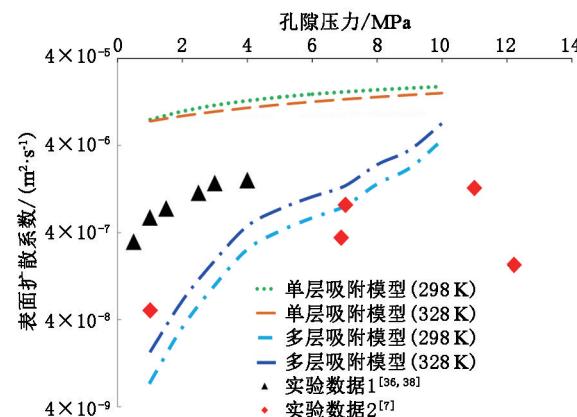


图 4 表面扩散系数的理论计算结果与实验数据比较

Fig. 4 Comparison between theoretical data and experimental data of surface diffusion coefficient

由图 4 比较发现,与单层吸附假设计算得到的表面扩散系数相比,本文中提出的多层吸附模型所计算得到的表面扩散系数与实验数据比较接近。从表 2 中所列详细的相关数据也可以看出,本文中提出的多层吸附表面扩散系数计算结果的数量级区间 ($10^{-9} \sim 10^{-6} m^2/s$) 也更为准确。此外,在全压力 ($1 \sim 10 MPa$) 范围内,利用单层吸附模型所计算得到的表面扩散系数很明显远大于本文中多层吸附模型的计算结果,尤其是在低压力情况下 (小于 $4 MPa$)

表面扩散系数就达到了 $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 的数量级,与相关实验数据^[46]有着将近 3 个数量级误差,很明显单层吸附模型的计算结果失真了。由于压力的增加气体吸附量增大,2 种模型的计算数值都出现了不同程度的增大,但是单层吸附模型的表面扩散系数始终没有出现跨数量级的增加,与实际情况不相符。同

时,由于单层吸附模型中假定等量吸附热 ΔH 是不随温度变化的^[32],计算结果显示,温度升高表面扩散系数并未增大,而是出现了减小,这也不符合实际。综上所述,本文中基于多层吸附模型提出的表面扩散系数计算方法更为合理、准确。

表 2 表面扩散系数值

Table 2 Range of surface diffusion coefficient

气体	多孔介质	压力/MPa	温度/K	$D/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	数据来源
CH ₄	页岩		308 ~ 363	$3.1 \times 10^{-7} \sim 4.3 \times 10^{-7}$	文献[42]
CH ₄	页岩	6.9 ~ 21.14	359	$1.55 \times 10^{-7} \sim 6.35 \times 10^{-7}$	文献[43]
CH ₄	页岩	0 ~ 15	423	$1.0 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$	文献[24]
CH ₄	页岩	7.03 ~ 20.45		$8.3 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	文献[7]
CH ₄	5A Zeolite		298 ~ 353	$8.55 \times 10^{-10} \sim 1.52 \times 10^{-9}$	文献[44]
CH ₄	Active carbon		293 ~ 323	$1.3 \times 10^{-8} \sim 2.02 \times 10^{-6}$	文献[45]
CO ₂	Carbolac carbon	0 ~ 0.253	240	$5 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-8}$	文献[46]

3.2 表面扩散通量验证

由于表面扩散通量无法通过实验测得,所以选择合适的表面扩散系数计算表面扩散通量就尤为重要。根据式(22)和(25)分别计算出单层吸附和多层吸附的表面扩散通量,对比结果如图 5 所示。

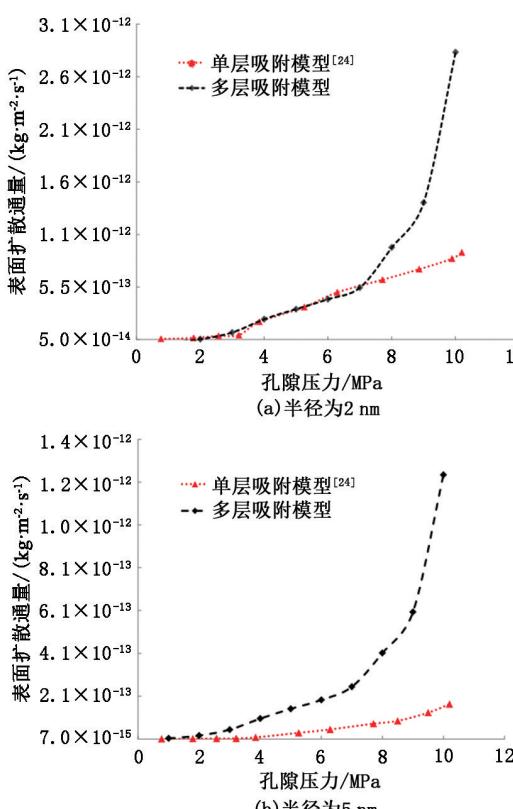


图 5 单层吸附模型^[36]与多层吸附模型表面扩散通量理论数值对比

Fig. 5 Comparison of theoretical prediction between monolayer adsorption model^[36] with multilayer adsorption model

其中温度为 423 K,孔隙压力取 1 ~ 10 MPa。

通过式(22)和(25)的计算结果比较,在图 5(a)中,可看到在压力小于 7 MPa 情况下,单层吸附表面扩散通量与本文中的多层吸附表面扩散通量计算结果吻合很好,但是压力持续增大后,多层吸附的表面扩散通量明显大于单层吸附的表面扩散通量。另外,从图 5(b)中看到,在半径为 5 nm 孔隙中,2 种吸附模型计算得出的扩散通量存在较大差异,单层吸附的表面扩散通量明显小于多层吸附表面扩散通量,且随着压力的增大二者差值越来越大,当压力达到 10 MPa 时,两者计算结果差值达到了一个数量级。随着压力的增大,2 种吸附模型计算得出的扩散通量差值越来越大的原因在于,在多孔介质没有达到气体吸附饱和情况下,压力的持续性增大导致吸附量呈现出非线性的增大趋势,再辅之以高浓度梯度驱动力,导致表面扩散通量出现明显增大。因此,多层吸附表面模型在计算表面扩散通量方面是可行的。同时,通过图 5 也可以发现,2 nm 孔隙内部表面扩散通量是 5 nm 孔隙内部表面扩散通量的 2 ~ 3 倍,说明表面扩散通量对纳米孔径也具有明显的依赖性。

4 压力和温度对表面扩散传输的影响

为研究压力对表面扩散传输机制的影响,以温度为 298 K,孔隙半径为 2 和 5 nm 分别作为研究对象,压力区间范围是 1 ~ 10 MPa,结果如图 6(a)所示。关于温度对表面扩散传输机制的影响,这里以 2 nm 半径的孔隙作为研究对象,压力取值为 3、6 和 9 MPa,温度范围为 293 ~ 333 K,结果如图 6(b)所示。

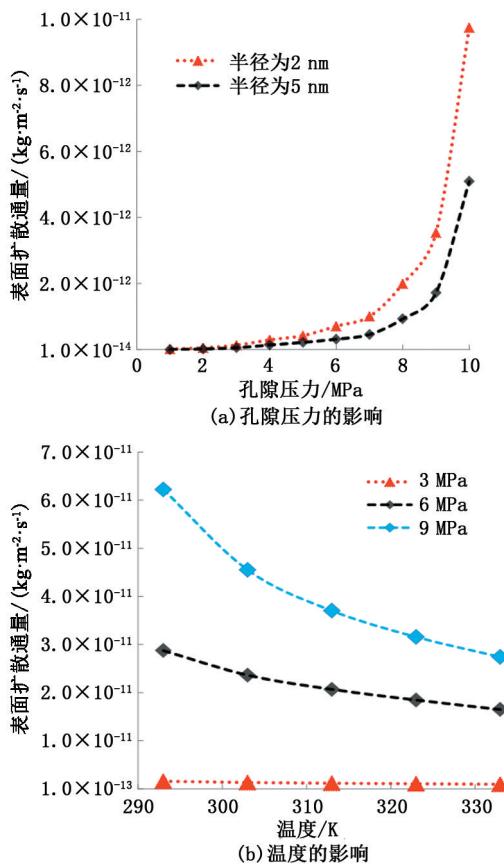


图6 孔隙压力和温度对表面扩散通量的影响

Fig. 6 Effect of nanopore pressure and temperature on surface diffusion flux

从图6(a)看出,当压力从1 MPa增至10 MPa过程中,表面扩散通量随着压力的增大而增大,呈现出指数式增长。经过计算,在同一孔径内部,高压10 MPa下的表面扩散通量比低压1 MPa下的表面扩散通量大了将近两个数量级。其原因为,同一孔隙内部,由于孔隙压力的增加导致气体吸附量明显增大,因而壁面吸附分子浓度增大加之对扩散粒子起到驱动力的高压力梯度,导致表面扩散通量显著增大。同时计算发现,在以表面扩散传输为主导的2 nm孔隙内部,其表面扩散通量是5 nm孔中的2倍。

从图6(b)可以看出,随着温度的增加,表面扩散通量呈现缓慢降低趋势,说明温度的升高阻碍了表面扩散传输。经过计算,当温度从293 K增大到333 K后,在3 MPa压力下,表面扩散的传输通量下降了37.40%;在6 MPa压力下,表面扩散的传输通量下降了42.47%;在9 MPa压力下,表面扩散的传输通量下降了55.84%,平均下降约为45.24%。其原因为,温度升高加速了纳米孔吸附气的解吸,导致孔隙壁面气体吸附量减少,表面扩散系数虽有所增加,但远小于吸附气体浓度的降低幅度,最终导致了

表面扩散通量出现减少趋势。

5 结论

(1)相对于根据Langmuir单层吸附假设所建立的气体表面扩散系数计算公式,在耦合等量吸附热与吸附量的变化关系后,基于多层吸附理论所建立起来的吸附气体表面扩散系数计算公式在描述气体表面吸附方面更加合理、准确。

(2)基于多层吸附理论所建立起来的吸附气体表面扩散新模型比以Langmuir单层吸附假设所建立的传统吸附气体表面扩散模型更具普适性,耦合了温度与压力效应之后的纳米孔吸附气体表面扩散模型不仅适用于低温低压条件,而且适用于高温高压的超临界条件,更加准确全面地反映了吸附气体的表面扩散传输机制。

(3)在未达到吸附平衡之前,吸附气体表面扩散通量随压力的增加而增大,呈现出类指数式增长;恒温条件下,压力升高后,受气体吸附量明显增加的影响,吸附气体表面扩散通量增加显著。吸附气体表面扩散通量随温度的升高而降低,降幅较为缓慢,温度的升高强化了孔隙表面的气体解吸,弱化了气体表面扩散效应。

参考文献:

- [1] YAN F, LIN B, ZHU C, et al. Experimental investigation on anthracite coal fragmentation by high-voltage electrical pulses in the air condition: effect of breakdown voltage [J]. Fuel, 2016, 183: 583-592.
- [2] SALMI E F, NAZEM M, KARAKUS M. The effect of rock mass gradual deterioration on the mechanism of post-mining subsidence over shallow abandoned coal mines [J]. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 2017, 91: 59-71.
- [3] NI G, CHENG W, LIN B, et al. Experimental study on removing water blocking effect (WBE) from two aspects of the pore negative pressure and surfactants [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2016, 31: 596-602.
- [4] International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry, subcommittee on characterization of porous solids: recommendations for the characterization of porous solids [R]. (1994-01-01) <https://www.degruyter.com/view/j/pac.1994.66.issue-8/pac19946081739/pac19946081739.xml>.
- [5] LIU H, MOU J, CHENG Y. Impact of pore structure on gas adsorption and diffusion dynamics for long-flame coal

- [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2015, 22:203-213.
- [6] JI H, LI Z, PENG Y, et al. Pore structures and methane sorption characteristics of coal after extraction with tetrahydrofuran [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2014, 19(7):287-294.
- [7] AKKUTLU I Y, FATHI E. Multiscale gas transport in shales with local kerogen heterogeneities [J]. SPE Journal, 2011, 17(4):1002-1011.
- [8] SHINDO Y, HAKUTA T, YOSHITOME H, et al. Gas diffusion in microporous media in Knudsen's regime [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006, 16(2): 120-126.
- [9] KLINKENBERG L J. The permeability of porous media to liquid and gas [J]. API Drilling and Production Practices, 1941;200-213.
- [10] ZIARANI A S, AGUILERA R. Knudsen's permeability correction for tight porous media [J]. Transport in Porous Media, 2012, 91(1):239-260.
- [11] WANG L, ZENG Z, ZHANG L, et al. A new boundary scheme for simulation of gas flow in kerogen pores with considering surface diffusion effect [J]. Physica A Statistical Mechanics & Its Applications, 2018, 495: 180-190.
- [12] LÜ Q, CHEN Z, WANG M. An improved elastic-tubes model for the correlation of permeability and stress with correction for the Klinkenberg effect [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2017, 48:24-35.
- [13] JAVADPOUR F, FISHER D, UNSWORTH M. Nanoscale gas flow in shale gas sediments [J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2007, 46(10):55-61.
- [14] JAVADPOUR F. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (shales and siltstone) [J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2009, 48(8):16-21.
- [15] 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.
- [16] WANG D K, LIU S M, WEI J P, et al. A research study of the intra-nanopore methane flow law [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(29): 18607-18613.
- [17] 王洪磊,王登科,姚邦华. 不同机制条件下的煤层瓦斯流动方程研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2016, 12(4):20-24.
WANG Honglei, WANG Dengke, YAO Banghua. Study on flow equation of coal seam gas under different mechanisms [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2016, 12(4):20-24.
- [18] 王登科,王洪磊,魏建平. 颗粒煤的多扩散系数瓦斯解吸模型及扩散参数反演研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2016, 12(7):10-15.
WANG Dengke, WANG Honglei, WEI Jianping. Multi-diffusion coefficient model and diffusion parameter inversion of gas desorption for coal particles [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2016, 12(7):10-15.
- [19] HOLT J K, PARK H G, Wang Y, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes [J]. Science, 2006, 312(5776):1034-1037.
- [20] MIAO Y, LI X, LEE J, et al. A new rate-decline analysis of shale gas reservoirs: coupling the self-diffusion and surface diffusion characteristics [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2018, 163:166-176.
- [21] HWANG S T, KAMMERMEYER K. Surface diffusion in microporous media [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1966, 44(2):82-89.
- [22] CHEN Y D, YANG R T. Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion [J]. AIChE Journal, 1991, 37(10):1579-1582.
- [23] WANG J, KANG Q, CHEN L, et al. Pore-scale lattice Boltzmann simulation of micro-gaseous flow considering surface diffusion effect [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 169:62-73.
- [24] WU K L, CHEN Z X, LI X F, et al. A model for multiple transport mechanisms through nanopores of shale gas reservoirs with real gas effect-adsorption-mechanic coupling [J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2016, 93:408-426.
- [25] BERGER F, DÉKÁNY I. Multilayer adsorption on solid surfaces: calculation of layer thickness on the basis of the athermal parallel layer model [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 243(1):37-45.
- [26] CHOI J, DO D D, DO H D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(19):4005-4031.
- [27] 李冬冬,张艳玉,孙晓飞,等. 考虑表面扩散的实际状态页岩气表观渗透率新模型 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2018, 42(4):87-95.
LI Dongdong, ZHANG Yanyu, SUN Xiaofei, et al. A new model for assessing apparent permeability of shale gas at real gas condition considering surface diffusion [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018, 42(4):87-95.

- [28] OKAZAKI M, TAMON H, TOEI R. Interpretation of surface flow phenomenon of adsorbed gases by hopping model [J]. AIChE Journal, 1981, 27(2):262-270.
- [29] SLADEK K J, GILLILAND E R, BADDOUR R F. Diffusion on surfaces (II): correlation of diffusivities of physically and chemically adsorbed species [J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1974, 13(2):100-105.
- [30] CHENG, Z M, ZHOU Z M, YUAN W K. Determination of catalyst wetting fraction on the molecular level [J]. AIChE Journal, 2010, 53(3):741-745.
- [31] LI, Z Z, MIN T, KANG Q, et al. Investigation of methane adsorption and its effect on gas transport in shale matrix through microscale and mesoscale simulations [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 98:675-686.
- [32] DONG J J, HSU J Y, WU W J, et al. Stress-dependence of the permeability and porosity of sandstone and shale from TCDP Hole-A [J]. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 2010, 47(7):1141-1157.
- [33] WU K L, CHEN Z X, LI X F. Real gas transport through nanopores of varying cross-section type and shape in shale gas reservoirs [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281(281):813-825.
- [34] 吴克柳,李相方,陈掌星.页岩气纳米孔气体传输模型[J].石油学报,2015,36(7):837-848,889.
WU Keliu, LI Xiangfang, CHEN Zhangxing. A model for gas transport through nanopores of shale gas reservoirs [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(7):837-848, 889.
- [35] 吴克柳,李相方,陈掌星.页岩纳米孔吸附气表面扩散机制和数学模型[J].中国科学:技术科学,2015,45(5):525-540.
WU Keliu, LI Xiangfang, CHEN Zhangxing. The mechanism and mathematical model for the adsorbed gas surface diffusion in nanopores of shale gas reservoirs [J]. Sci Sin Tech, 2015, 45(5):525-540.
- [36] 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[J].化工学报,2008,59(11):2726-2732.
GUO Liang, PENG Xiaofeng, WU Zhansong. Dynamical characteristics of methane adsorption on monolith nanometer activated carbon (in Chinese) [J]. Journal of Chem Ind Eng, 2008, 59(11):2726-2732.
- [37] 解晨,郑青榕.甲烷在活性炭上的超临界温度吸附实验及理论分析[J].天然气化工(C1化学与化工),2012,37(1):40-44.
- XIE Chen, ZHENG Qingrong. Experiment and theoretical analysis of methane adsorption on activated carbon under supercritical temperature [J]. The Natural Gas Chemical Industry (C1 Chemistry and Chemical Engineering), 2012, 37(1):40-44.
- [38] 郭亮,吴占松.超临界条件下甲烷在纳米活性炭表面的吸附机制[J].物理化学学报,2008,24(5):737-742.
GUO Liang, WU Zhansong. Mechanism of methane's adsorption on nanometer active carbon at supercritical state [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24(5):737-742.
- [39] 刘圣鑫,钟建华,马寅生,等.柴东石炭系页岩微观孔隙结构与页岩气等温吸附研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2015,39(1):33-42.
LIU Shengxin, ZHONG Jianhua, MA Yinsheng, et al. Study of microscopic pore structure and adsorption isothermal of carboniferous shale, Eastern Qaidam Basin [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(1):33-42.
- [40] 傅雪海,秦勇,权彪,等.中煤级煤吸附甲烷的物理模拟与数值模拟研究[J].地质学报,2008,82(10):1368-1371.
FU Xuehai, QIN Yong, QUAN Biao, et al. Study of physical and numerical simulations of adsorption methane content on middle-rank coal [J]. Acta Geological Sinica, 2008, 82(10):1368-1371.
- [41] CHEN Y D, YANG R T, Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion [J]. AIChE Journal, 2010, 57(10):1579-1582.
- [42] XIONG X, DEVEGOWDA D, MICHEL VILLAZON G G, et al. A Fully-coupled free and adsorptive phase transport model for shale gas reservoirs including non-darcy flow effects [R]. SPE 159758, 2012.
- [43] DENNEY, DENNIS. Carbon dioxide storage capacity of organic-rich shales [J]. SPE Journal, 2011, 16(4):842-855.
- [44] YEH Y. Diffusion and adsorption of tases in molecular sieves [D]. Buffalo: State University of New York, 1989.
- [45] DO D D. Dynamics of adsorption in heterogeneous solids [J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 1997, 104(97):777-835.
- [46] CARMAN P C, RAAL F A. Diffusion and flow of gases and vapours through micropores (III): surface diffusion coefficients and activation energies [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1951, 209(1096):38-58.

(编辑 刘为清)

文章编号:1673-5005(2020)01-0124-07

doi:10.3969/j. issn. 1673-5005. 2020. 01. 014

石油树脂悬浮体调剖剂性能及其堵水机制

蒋 平^{1,2}, 郑 超³, 葛际江^{1,2}, 张贵才^{1,2}, 裴海华^{1,2}, 孙铭勤^{1,2}

(1. 非常规油气开发教育部重点实验室(中国石油大学(华东)), 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580; 3. 海洋石油工程股份有限公司设计院, 天津 300451)

摘要:针对传统冻胶类调剖体系在高温高盐油藏中稳定性差、封堵效率低、无机类调剖剂油水选择性差的问题,采用不同软化点的石油树脂,制备石油树脂悬浮体调剖体系,分别通过物模驱替实验考察该体系对油、水两相的选择性封堵性能,进而通过高温流变性实验和高温高压下的微观形貌分析验证其堵水机制。结果表明:石油树脂悬浮体调剖体系具有良好的油水选择性,对于渗透率大于 $8 \mu\text{m}^2$ 的水层具有较好的封堵性能,封堵率大于 80%,而对油层伤害率仅为 5.29%;对于级差为 3.0 的填砂管,随着石油树脂悬浮体注入量的增加高、低渗层的流量比逐渐降低,当注入 $0.5V_p$ (V_p 为孔隙体积) 调剖剂后高、低渗层的分流量比小于 1,发生反转;当环境温度大于树脂软化点后,石油树脂转变为牛顿流体,其黏度随着温度的升高而降低,但在 150 °C 下整体黏度仍然大于 $2.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,石油树脂可以通过吸附在多孔介质表面依靠其黏滞力起到堵水的作用。

关键词:高温高盐油藏; 调剖堵水; 流变性; 石油树脂; 油水选择性

中图分类号:TE 357 **文献标志码:**A

引用格式:蒋平,郑超,葛际江,等. 石油树脂悬浮体调剖剂性能及其堵水机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2020,44(1):124-130.

JIANG Ping, ZHENG Chao, GE Jijiang, et al. Water plugging mechanism of petroleum resin suspension profile modification and its performance[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2020,44(1):124-130.

Water plugging mechanism of petroleum resin suspension profile modification and its performance

JIANG Ping^{1,2}, ZHENG Chao³, GE Jijiang^{1,2}, ZHANG Guicai^{1,2}, PEI Haihua^{1,2}, SUN Mingqin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Unconventional Oil and Gas Development, Ministry of Education
(China University of Petroleum(East China)), Qingdao 266580, China;

2. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China;
3. Designing Institute of Offshore Oil Engineering Company Limited, Tianjin 300451, China)

Abstract: The conventional organic gels present poor stability, low plugging efficiency, and weak oil-water selectivity of the inorganic agents in the high-temperature and high-salinity conditions. In this paper, the petroleum resin suspension with different softening points was prepared. And the plugging efficiency and oil-water selectivity were evaluated with core-flooding experiments. Furthermore, the rheological property and the suspension morphology were conducted to investigate the plugging mechanism at high temperature and pressure. The results show that this petroleum resin system has good oil-water selectivity. When the permeability is over $8 \mu\text{m}^2$, the plugging efficiency is more than 80% for the water channel, whereas the reservoir formation damage is only 5.29%. For the sand packs with the permeability ratio of 3.0, it is found that the fractional flow ratio of the high permeability layer decreases gradually with injecting the petroleum resin suspension. And the reversal flow is observed after injecting $0.5V_p$ solutions, since the fractional flow ratio between the high and low permeability layers is below than 1. The petroleum resin changes to

收稿日期:2019-03-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51474234);霍英东高等院校青年教师基金基础性研究课题项目(151049);中央高校基本科研业务费专项(19CX02017A)

作者简介:蒋平(1982-),男,副教授,博士,研究方向为油田化学和提高采收率。E-mail:jiangping@upc.edu.cn。

Newtonian fluid once the temperature is over than its softening point and the viscosity decreases obviously with higher temperature. However, the viscosity is still over 2.2 Pa·s at 150 °C. When the temperature is over the softening point, the viscous force could account for the firm adsorption at sand surface, which plays the key role in the plugging process.

Keywords: high-temperature and high-salinity oil reservoir; profile modification and water shut off; rheological property; petroleum resin; oil-water selectivity

水驱油藏调剖主要分为 2 种工艺^[14]: 对于油水层存在有效隔层的情况可以采用机械封堵的方法, 主要使用封隔器和配水器分隔高含水层; 对于油水同层的情况主要采用化学方法, 通过向高吸水层注入化学剂, 降低其水相渗透率, 从而降低高吸水层位吸水量, 改善吸水剖面。具有油水选择性的调剖堵水体系, 如泡沫、冻胶、可动凝胶、CDG、乳化沥青、水玻璃、烷基苯酚乙醛树脂等, 取得了较好的现场应用效果^[5-12], 但是传统的调剖剂如冻胶、泡沫等体系的耐温抗盐性较差, 难以用于高温高盐地层, 而无机沉淀类堵剂又不具有油水选择性。石油树脂因其原料丰富、价格低廉, 且具有油溶性好、耐水、固体表面黏合性好等特点^[13], 用其改性物制备的乳液在胶黏剂、涂料、橡胶、造纸等行业中都存在广泛的应用^[14-21]。由于其具有溶于油而不溶于水的特点可以实现调剖过程中的选择性堵水, 但在常温下为油溶性固体颗粒, 常规方法难以将其输送至井底并到达地层中去。笔者制备一种石油树脂悬浮体调剖剂, 考察其封堵性能、选择性堵水性能, 研究其封堵机制。

1 实验

1.1 实验药品和材料

实验药品: 阳离子聚丙烯酰胺(P832), 阳离子度为 32%, 工业品; 两性表面活性剂 AB-12, 质量分数为 50%, 工业品; 石油树脂(C9), 工业品。

实验材料: 高矿化度盐水为塔河模拟地层水, 其总矿化度 220 g/L, Na⁺质量浓度为 73 g/L, Ca²⁺质量浓度为 11 g/L, Mg²⁺质量浓度为 1.5 g/L, Cl⁻质量浓度为 137 g/L, HCO₃⁻质量浓度为 0.18 g/L。

1.2 实验仪器

实验中用到的主要仪器有 MCR 92 流变仪(厂家德国 Anton Paar); 电子分析天平(精度分别为 0.001 g 和 0.0001 g); 粉碎机; Winner 2000 激光粒度分析仪(济南微纳颗粒技术有限公司); JJ-1 精密增力电动搅拌器; 数显油浴锅、水浴锅; 平流泵; 精密压力表(0~0.1 MPa); 六通阀; 中间容器; 高温高压仓; 显微镜; 恒温烘箱; 填砂管(长度为 20.0 cm, 管径为 2.5 cm)等驱替设备。

1.3 实验方法

1.3.1 石油树脂的基本物理性质

按《石油沥青比重和密度测定法》(SH/T 8928-1988) 测定石油树脂在 25 °C 的密度, 按《环球法》(GB/T2294) 测定石油树脂的软化点, 按《石油沥青溶解度测定法》(CB/T 11148-1989) 测定石油树脂在柴油(130 °C) 和水(130 °C) 中的溶解度。

利用 MCR 92 流变仪测量石油树脂的高温流变性, 主要步骤为: ① 将流变仪设置固定温度(110、120、130、140、150 °C); ② 流变仪初始化设置零间隙; ③ 称取 0.5 g 石油树脂颗粒装入高温样品槽中使其完全软化; ④ 调节转子高度至与石油树脂样品间隙 1 mm, 刮样; ⑤ 以恒定剪切速率(7.34 s^{-1}) 测量不同时间下石油树脂的黏度, 以不同剪切速率测量石油树脂黏度, 测量剪切应力随剪切速率变化关系, 测量石油树脂的黏弹模量及黏性模量。

1.3.2 石油树脂悬浮体的制备方法

利用粉碎机将石油树脂颗粒粉碎, 然后在塔河模拟水中加入稳定剂配置成水基的石油树脂悬浮体, 悬浮体中石油树脂的质量分数为 10%, 稳定剂为 0.2% AB-12+0.2% P832(均为质量分数, 下同), 以 500 r/min 的转速搅拌 2 h 制得稳定的悬浮体。

1.3.3 石油树脂的耐温性能分析方法

将制备好的石油树脂悬浮体分别放入不同温度的油浴锅中, 利用 Winner 2000 激光粒度分析仪测量其粒径分布并比较不同温度下石油树脂的粒径分布。

将制备好的石油树脂悬浮体放入 130 °C 高温油浴中, 放置不同的时间(1、2、5 h) 后用 Winner 2000 激光粒度分析仪测量其粒径分布并比较放置不同时间石油树脂的粒径分布。

1.3.4 封堵性能评价方法

(1) 采用单填砂管模型评价石油树脂悬浮体对注入水的封堵效果, 为了保证不同填砂实验的重复性, 采用粒径范围 0.55~0.83 mm 的玻璃微珠充填长度为 20 cm, 截面积为 4.906 cm² 的填砂管, 液测渗透率, 在不同温度下注入 $1V_p$ (V_p 为孔隙体积, 注入速度为 1 mL/min) 石油树脂悬浮体后继续注塔河模拟水并测量驱替压力, 计算封堵前后的渗透率。

封堵率(R_{II})计算方程为

$$R_{II} = \left(1 - \frac{k_{w2}}{k_{w1}} \right). \quad (1)$$

式中, k_{w1} 为封堵前渗透率, μm^2 ; k_{w2} 为封堵后渗透率, μm^2 。

残余阻力系数(R_{ff})计算方程为

$$R_{ff} = k_{w1}/k_{w2}. \quad (2)$$

采用上述粒径玻璃珠与填砂管。在 130 °C 下将填砂管饱和柴油后测量驱替压力并计算其渗透率, 注石油树脂分散体 $1V_p$ 封堵后, 用柴油进行驱替, 驱替至 $10V_p$ 后, 测量驱替压力并计算渗透率及对油相伤害率。

(2) 采用双填砂管模型研究石油树脂悬浮体对非均质储层的调剖效果, 实验中采用 2 种粒径范围 ($0.55 \sim 0.83 \text{ mm}$ 、 $0.18 \sim 0.25 \text{ mm}$) 的玻璃珠分别填充两根长度为 20 cm, 截面积为 4.906 cm^2 的填砂管, 得到渗透率级差为 3 的平行管模型, 在 130 °C 高温下向平行管中注入不同孔隙体积的石油树脂悬浮体后用塔河模拟水驱替, 计算封堵后的渗透率并测量注入水分流量。

1.3.5 高温高压形态

通过高温高压仓(加温加压到 130 °C 和 20 MPa)模拟地层盐水石油树脂吸附后的形貌, 并通过显微镜进行观察。

2 结果分析

2.1 石油树脂悬浮体粒径分布

2.1.1 室温

首先利用激光粒度分析仪测定石油树脂悬浮体的粒径分布的情况, 实验结果见图 1。可以看出, 室温下该石油树脂悬浮体 D_{50} (中值粒径)为 21.3 μm, D_{90} 为 39.5 μm, 其粒径分布较宽, 粒径较大, 适用于高渗地层或是大孔道的封堵。

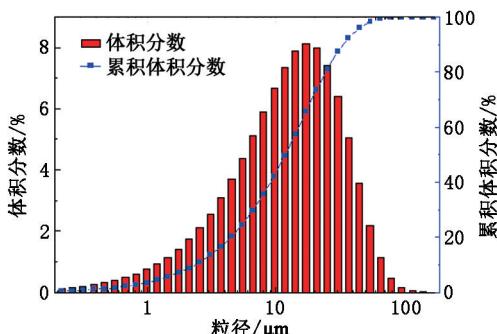


图 1 石油树脂悬浮体粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of petroleum resin suspensions

2.1.2 温度为 60 ~ 90 °C

将该石油树脂悬浮体放置在不同温度下热处理 5 h 后, 测量其粒径分布, 粒径分析结果见图 2。

由图 3 可知, 随着温度的升高, 石油树脂的粒径有所增大, 当温度从 25 °C 升高到 130 °C 后, 石油树脂悬浮体粒径 D_{50} 从 21.3 μm 变为 23.3 μm, D_{90} 从 39.5 μm 变为 43.5 μm, 但聚结程度较弱, 粒径变化较小, 说明其在高温高盐条件下具有较好的稳定性。

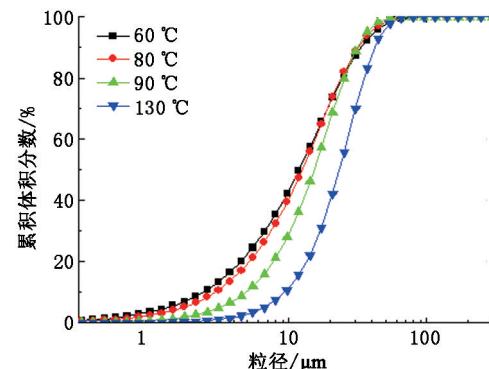


图 2 不同温度下石油树脂粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of petroleum resin at different temperatures

2.1.3 温度为 130 °C

将该石油树脂悬浮体放置在 130 °C 油浴锅中, 放置不同时间, 分别测量其粒径分布, 粒径分析结果见图 3。

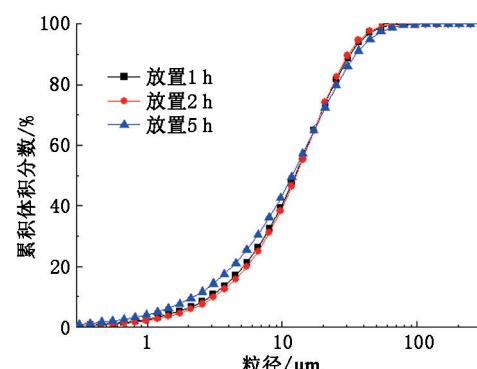


图 3 130 °C 时不同时间石油树脂粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of petroleum resin in different time at 130 °C

由图 3 可知, 放置 5 h 以内其粒径分布几乎未发生变化, 该石油树脂悬浮体具有较好的聚结稳定性, 可满足现场施工中的注入稳定性要求。

2.2 石油树脂封堵性能评价

2.2.1 不同温度对封堵性能的影响

石油树脂的软化点反映了石油树脂软化或液化的温度, 当温度超过软化点后石油树脂从固体转变为具有流动性的黏性体系。当地层温度小于树脂软