

文章编号:1673-5005(2021)02-0087-09 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2021.02.010

微-纳尺度孔隙不同类型流体的赋存状态数学模型

东晓虎¹, 陈掌星^{1,2}, 刘慧卿¹, 刘一杉¹, 罗岐岚¹, 吴克柳¹, 赵斌¹, 郑轶丹³

(1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室,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; 3. 中国石油天然气集团有限公司集团办公室,北京 100027)

摘要:通过考虑微-纳尺度孔隙内流体分子与孔壁间的相互作用势能,引入简化的局部密度函数理论,建立微-纳尺度孔隙不同类型流体的赋存状态数学模型。同时,该模型也考虑微-纳尺度孔隙内流体临界参数随孔隙尺度的变化特征。基于该数学模型,分别对单组分、双组分及三组分流体的赋存状态进行模拟,评价孔隙直径、组分含量及流体组成等对流体赋存特征的影响。结果表明:在微-纳尺度孔隙内流体以吸附相和体相两种形式存在,孔壁处吸附相流体的密度高于孔隙中部的体相流体密度;多组分流体在孔隙内的吸附(液膜)层厚度,大于其中单一轻质组分流体所形成的吸附层厚度,小于单一重质组分流体形成的吸附层厚度;随着孔隙直径及流体碳数的增大,吸附层厚度增大,但增加幅度减小,孔隙直径与吸附层厚度呈近似指数关系。

关键词:微-纳米孔; 页岩; 作用势能; 赋存状态; 吸附

中图分类号:TE 122.3 **文献标志码:**A

引用格式:东晓虎,陈掌星,刘慧卿,等. 微-纳尺度孔隙不同类型流体的赋存状态数学模型[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2021,45(2):87-95.

DONG Xiaohu, CHEN Zhangxing, LIU Huiqing, et al. Mathematical modelling for occurrence state of hydrocarbon in micro/nano-scale pores[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science),2021,45(2):87-95.

Mathematical modeling for occurrence state of hydrocarbon in micro/nano-scale pores

DONG Xiaohu¹, CHEN Zhangxing^{1,2}, LIU Huiqing¹, LIU Yishan¹, LUO Qilan¹,
WU Keliu¹, ZHAO Bin¹, ZHENG Yidan³

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting in China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China;

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

3. General Duty Office, China National Petroleum Corporation, Beijing 100027, China)

Abstract: A mathematical model for the occurrence state of hydrocarbons in micro/nano-scale pores was derived, in which a simplified local density function was introduced considering the interaction between hydrocarbon molecules and pore surface walls. Simultaneously, the behavior of critical shift of fluids in micro/nano-pores was also considered. The occurrence states of hydrocarbon fluid with single component, two components and three components were simulated respectively using the model. The effects of pore size, component fraction and fluid composition were investigated. The simulation results indicate that, due to the effect of pore proximity, the fluids in micro/nano-pores will exist in two states: bulk phase and adsorbed phase. The density of the adsorbed phase around the pore wall is higher than that of the bulk phase in the center of the pore. For hydrocarbon fluid with multi-components, it is found that the thickness of its adsorption film is greater than that of the single light component, but less than that of the single heavy component. As the pore size increases, the thickness of the adsorption film is in-

收稿日期:2020-04-24

基金项目:国家自然科学基金项目(52004303);北京市自然科学基金项目(3212020);中国石油大学(北京)引进人才科研启动基金项目(2462016YJRC035)

第一作者:东晓虎(1986-),男,副教授,博士,研究方向为非常规油气藏开发及稠油热采。E-mail:dongxh@cup.edu.cn。

creased, which appears in an exponential relationship. Furthermore, as the average carbon number of the hydrocarbon fluid increases, the interaction energy between fluid and pore walls is increased, thus the thickness of the adsorption film is increased.

Keywords: micro/nano-pores; shale; interaction potential energy; occurrence state; adsorption behavior

随着致密、页岩油气资源的成功开发,非常规油气勘探与开发已成为目前全球油气行业发展的常态。非常规储层的岩石物性特征与常规储层存在较大差异,主要体现在岩石孔隙类型复杂、尺度小,孔隙截面多样,对于这类孔隙内的流体赋存状态,需要综合考虑多重因素的影响^[1-4]。储层内发育的大量微-纳米级孔隙是制约非常规油气高效开发的关键,如美国 Eagle Ford(鹰滩)页岩储层孔隙直径为 5~2 500 nm,长庆鄂尔多斯盆地延长组致密储层孔喉直径为 30~900 nm,新疆吉木萨尔芦草沟组页岩油典型孔喉直径为 300 nm^[5-7]。弄清楚这类孔隙内流体赋存状态对于提高动用程度、选择合理有效的开发方式具有重要意义。但对于微-纳米尺度孔隙内的流体赋存状态,不但需要考虑流体分子与流体分子间的碰撞还需要考虑流体分子与孔壁间的作用力,此时流体与孔壁间的作用变得不可忽略。这种由于孔隙尺度效应所引起的现象,主要表现为孔隙流体气液相间的毛管压力增大,流体在孔隙内以自由态(体相流体)和吸附态(吸附流体)两种形式存在,以及流体临界参数发生变化等^[8-10]。由于这几方面因素综合制约,导致流体在微-纳米尺度孔隙的赋存状态与常规毫米、十微米级孔隙存在差异^[11-12]。笔者基于微-纳米尺度孔隙内流体分子与孔隙壁面间相互作用的势能理论,建立不同类型流体在微-纳米尺度孔隙内的赋存状态数学模型,探讨不同类型流体在微-纳米尺度孔隙内的赋存特征,分析温度、压力、孔隙尺度及流体组成等对于微小孔隙流体赋存状态的影响。

1 赋存状态数学模型建立

通过引入流体与孔壁间相互作用的势能理论以解决微-纳米尺度孔隙内流体分子与孔壁分子间的作用问题,在获得吸附相流体与体相流体逸度的基础上联合简化的局部密度函数;通过多组分流体的压力、逸度及逸度系数间的关系,得到微-纳米尺度孔隙内吸附相与体相流体的组分组成及密度特征,据此分析限域空间内的流体吸附特征及赋存状态。数学模型的基本假设条件:①模拟流体为 LJ(Lenard-Jones)流体,通过修改流体分子尺寸参数和能量参数进行相互作用势能计算;②模拟孔隙截面为裂隙孔;③流体分子与孔壁间的相互作用力为范德华力,

不考虑库伦电荷力及氢键的影响。

1.1 流体-孔壁间的相互作用势能

在微-纳米尺度限域空间内,受到流体分子与孔壁分子相互作用能的影响,流体主要以吸附相和体相两种形式赋存于孔隙中,其中吸附相流体靠近孔壁壁面,体相流体靠近孔隙中心位置。而吸附相也称为限域相,流体分子与孔壁间相互作用的程度对于微-纳米尺度孔隙内吸附相流体的密度特征起主导作用,而流体分子间的相互作用则对于体相流体的密度特征起主导作用^[8-9]。在一定的温度、压力条件下,将吸附相流体与体相流体看做一个整体,则该整个系统处于动态平衡状态,吸附相与体相的化学势应符合下列关系^[13-14]:

$$\mu_{bi} = \mu_{ads,i}(z) - \varepsilon_i(z), i = 1, 2, \dots, N. \quad (1)$$

式中, μ_{bi} 为*i*组分体相流体的化学势; $\mu_{ads,i}$ 为*i*组分吸附相流体的化学势,与距离孔壁的距离*z*有关; ε_i 为*i*组分流体与孔壁间的相互作用势能,体现了孔壁对流体分子限域行为的影响。

根据化学势的定义,结合化学势与逸度的关系^[8],可以得到

$$f_{ads,i}(z) = f_{b,i} \exp\left(\frac{\varepsilon_i(z)}{RT}\right). \quad (2)$$

式中, $f_{ads,i}$ 为*i*组分吸附相流体的逸度; $f_{b,i}$ 为*i*组分体相流体的逸度;*R*为气体常数;*T*为温度。

处于裂隙状孔隙内的流体分子,同时受到两个壁面的作用,如图 1 所示。孔隙内的流体分子与孔

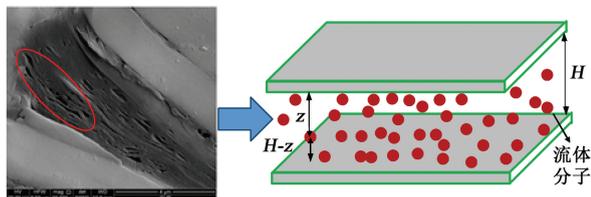


图 1 页岩储层微纳米孔隙内流体分子的状态示意图

Fig. 1 Occurrence state of fluid molecules in micro-nanopores of tight oil reservoir

壁间的相互作用势能可以表示为

$$\varepsilon_i(z) = k_b(u_{sf,i}(z) + u_{sf,i}(H-z)). \quad (3)$$

式中, $u_{sf,i}(z)$ 为距离孔隙壁面*z*处的*i*组分流体分子与单一壁面间的相互作用势能; k_b 为玻尔兹曼常数, $1.3806505 \times 10^{-23}$; *H*为孔壁间距。

将方程(3)代入方程(2),可以得到裂隙状孔隙

内限域相流体的逸度表达式。

对于单一壁面作用下的流体分子与壁面间相互作用势能,采用 Steele 10-4-3 势能函数表征^[15-16],即

$$u_{sf,i}(z) = 2\pi\rho_s\sigma_{sf,i}^2\varepsilon_{sf,i}\Delta\times\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf,i}}{z}\right)^{10}-\left(\frac{\sigma_{sf,i}}{z}\right)^4-\left(\frac{\sigma_{sf,i}^4}{3\Delta(z+0.61\Delta)^3}\right)\right]. \quad (4)$$

其中

$$\sigma_{sf,i} = \frac{\sigma_s + \sigma_{f,i}}{2}, \quad \varepsilon_{sf,i} = \sqrt{\varepsilon_s + \varepsilon_{f,i}}.$$

式中, ρ_s 为单位体积内的原子数, nm^{-3} ; Δ 为孔壁分子层间的距离, nm ; $\sigma_{sf,i}$ 为流体分子与孔壁分子间的碰撞距离, nm ; $\varepsilon_{sf,i}$ 为流体分子与孔壁分子间相互作用的能量参数。

1.2 简化的局部密度函数

通过上述方程得到的微-纳尺度孔隙流体分子与孔壁间的相互作用势能,联合状态方程,可以得到微-纳尺度孔隙流体的密度分布。而对于微-纳尺度孔隙内的流体,通过准确表征流体在孔隙内的密度分布便可以对流体的赋存状态进行分析。局部密度理论是近些年发展起来的一种结合状态方程和势能理论的微尺度孔隙流体密度表征方法^[17-18],基于该方法,通过采用状态方程可以获取方程(2)中的流体逸度,本文中采用立方型 PR 方程研究微-纳尺度孔隙内的流体密度,PR 状态方程的密度表达形式为

$$\frac{p}{\rho RT} = \frac{1}{1-\rho b} - \frac{ap}{RT[1+(1-\sqrt{2})\rho b][1+(1+\sqrt{2})\rho b]}. \quad (5)$$

其中

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{p_c} \exp((2+0.836T_r)(1-$$

$$T_r^{0.134+0.508\omega-0.0467\omega^2})),$$

$$b = 0.0778RT_c/p_c.$$

式中, p 为压力; a 为状态方程的能量参数^[8]; b 为状态方程的共体积参数^[8]; T_c 为临界温度; p_c 为临界压力; T_r 为对比温度; ω 为偏心因子。

首先对于单组分流体,PR 状态方程的体相流体逸度表达式为

$$\ln\left(\frac{f_b}{p}\right) = \frac{bp_b}{1-b\rho_b} - \frac{ap_b}{RT(1+2b\rho_b-b^2\rho_b^2)} - \ln\left[\frac{p}{RT\rho_b} - \frac{pb}{RT}\right] - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln\left[\frac{1+(1+\sqrt{2})b\rho_b}{1+(1-\sqrt{2})b\rho_b}\right]. \quad (6)$$

式中, f_b 为体相流体逸度; ρ_b 为体相流体密度。

类似于方程(6)的体相流体逸度,吸附相流体

的逸度表达式为

$$\ln\left(\frac{f_a(z)}{p}\right) = \frac{bp_a(z)}{1-b\rho_a(z)} - \frac{a_{\text{ads}}(z)\rho_a(z)}{RT(1+2b\rho_a(z)-b^2\rho_a(z)^2)} - \ln\left[\frac{p}{RT\rho_a(z)} - \frac{pb}{RT}\right] - \frac{a_{\text{ads}}(z)}{2\sqrt{2}bRT} \ln\left[\frac{1+(1+\sqrt{2})\rho_a(z)b}{1+(1-\sqrt{2})\rho_a(z)b}\right]. \quad (7)$$

式中, $f_a(z)$ 为吸附相流体逸度; $\rho_a(z)$ 为吸附相流体密度; $a_{\text{ads}}(z)$ 为吸附相流体的状态方程能量参数,其计算采用文献[19]的方法,与无因次孔隙直径(H/σ_H)有关^[19-20]。

对于体相流体,在一定温度、压力条件下,参数 a 、 b 是常量,可以直接根据 NIST 标准数据库的流体基础参数计算得到。根据方程(2)的逸度计算结果,并联立方程(6)、(7),通过迭代可以计算得到吸附相流体密度 $\rho_a(z)$ 。

其次,对于微-纳尺度孔隙内的多组分混合流体,其中 i 组分流体的体相与吸附相逸度表达式分别为

$$\ln\left(\frac{f_{b,i}}{x_i p}\right) = \frac{b_i}{b} \left(\frac{p}{RT\rho_b} - 1\right) - \ln\left[\frac{p}{RT\rho_b} - \frac{pb}{RT}\right] - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \times \left(\frac{2\sum_{j=1}^N y_j a_{ij} - b_i}{a} - \frac{b_i}{b}\right) \ln\left[\frac{1+(1+\sqrt{2})b\rho_b}{1+(1-\sqrt{2})b\rho_b}\right]. \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{f_{\text{ads},i}(z)}{x_i(z)p}\right) = \frac{b_i}{b} \left(\frac{p}{RT\rho_a(z)} - 1\right) - \ln\left[\frac{p}{RT\rho_a(z)} - \frac{pb}{RT}\right] - \frac{a_{\text{ads}}(z)}{2\sqrt{2}bRT} \left(\frac{2\sum_{j=1}^N x_j(z)a_{\text{ads},ij}(z) - b_i}{a_{\text{ads}}(z)} - \frac{b_i}{b}\right) \ln\left[\frac{1+(1+\sqrt{2})\rho_a(z)b}{1+(1-\sqrt{2})\rho_a(z)b}\right]. \quad (9)$$

其中

$$a = \sum_i \sum_j y_j a_{ij} a_j, \quad b = \sum_i y_i b_i,$$

$$a_{\text{ads}}(z) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij, \text{ads}}(z),$$

$$a_{\text{ads},ij}(z) = (1 - k_{ij}) \sqrt{(z)(z)}.$$

式中, $f_{b,i}$ 为 i 组分流体的体相逸度; x_i 为 i 组分流体的物质的量分数; $f_{\text{ads},i}(z)$ 为 i 组分流体在位置 z 处的吸附相逸度; $x_i(z)$ 为吸附相流体中 i 组分流体在位置 z 处的物质的量分数; k_{ij} 为 i 组分流体与 j 组分流体的二元相互作用系数, $k_{ij} = k_{ji}$, $k_{ii} = k_{ij} = 0$ 。

最终,基于 PR 状态方程可以获取单组分和多组分流体在微-纳尺度孔隙内的流体组成、密度及逸度分布,从而通过孔隙内流体的密度分布特征可以对流体的赋存状态进行分析。

1.3 限域空间内的流体临界参数转换

对于PR状态方程中的能量参数 a 和共体积参数 b , 是流体临界参数的表达式。在微-纳尺度空间内, 由于孔隙直径小, 导致流体临界温度、临界压力发生变化, 且孔隙直径越小, 影响越大。Zarragoicoechea 与 Kuz 结合实验测试, 理论分析了微纳尺度空间内流体临界参数与孔隙半径的关系^[21-22], 表达式为

$$\Delta T_c^* = \frac{T_{cb} - T_{cp}}{T_{cb}} = 0.9409 \frac{\sigma_{LJ}}{r} - 0.2415 \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^2, \quad (10)$$

$$\Delta p_c^* = \frac{p_{cb} - p_{cp}}{p_{cb}} = 0.9409 \frac{\sigma_{LJ}}{r} - 0.2415 \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^2. \quad (11)$$

其中

$$\sigma_{LJ} = 0.244 \sqrt[3]{T_{cb}/p_{cb}}.$$

式中, T_{cb} 为体相流体临界温度; p_{cb} 为体相流体临界压力; T_{cp} 为限域流体临界温度; p_{cp} 为不限域流体临界压力; σ_{LJ} 为 LJ 流体尺寸参数; r 为孔隙半径。

考虑到微-纳尺度孔隙内流体临界参数随孔隙尺度的变化特征, 在进行状态方程的能量参数 a 和共体积参数 b 计算时, 采用式(10)和(11)中真实的限域流体临界参数。

1.4 流体吸附行为的表征

对于微-纳尺度孔隙发育的非常规致密、页岩储层, 由于孔隙尺度效应及流体与孔壁间相互作用影响, 流体在孔隙内存在吸附解吸, 并且当压力达到一定程度后, 导致吸附相转变为类液相, 使流体在孔

隙内的赋存状态发生变化, 影响储量评估。另外一方面, 吸附膜的存在也会导致孔隙直径减小, 从而流体流动通道半径降低, 毛管压力增大^[23-25]。结合上述流体密度分布结果, 可获取单组分及多组分流体的吸附量。

对于单组分流体, 过量吸附为

$$\Omega = \frac{a_s}{2} \int_{r_c}^{H-r_c} (\rho(z) - \rho_b) dz. \quad (12)$$

多组分流体中 i 组分流体的过量吸附为

$$\Omega_i = \frac{a_s}{2} \int_{r_c}^{H-r_c} (\rho(z) x_i(z) - \rho_b x_{ib}) dz. \quad (13)$$

式中, A_s 为孔隙的比表面积; r_c 为截断距离, $r_c = 0.7\sigma_f$ 。

通过 1.2 部分得到的微-纳尺度孔隙流体密度分布特征, 结合方程(12)、(13), 可以预测微-纳尺度多孔介质内的流体吸附量, 同时也有助于模型的可靠性验证。

2 模型求解流程

基于以上微纳尺度的孔隙流体赋存状态数学模型, 可以求取微-纳米孔隙内的流体赋存状态, 如图 2 所示。计算过程中, 以流体和储层的基础物性、流体分子与孔壁的相互作用势能参数为输入条件, 首先通过状态方程计算获取体相流体的密度及逸度参数, 之后通过耦合离散纳米孔的势能理论, 模拟流体

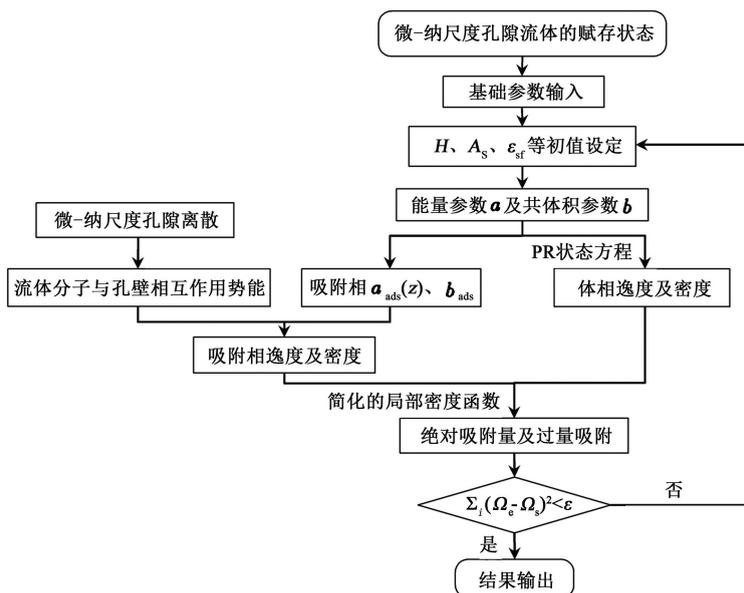


图 2 赋存状态的模拟流程

Fig. 2 Simulated procedure for occurrence state of fluids

与孔壁的相互作用能,可以得到吸附相流体的逸度及密度分布。结合吸附量的表达式,可以获得微纳尺度孔隙的流体吸附量。通过与吸附实验的测试结果进行比对,分别修正孔径 H 、比表面积 A_s 及流体分子与孔壁的相互作用能量参数 ε_{sf} ,进行试验数据拟合,便可以得到正确反映流体与孔壁间相互作用的参数组合。

3 模拟结果分析

3.1 模型验证

活性炭(AC)是一种具有裂隙状纳米级孔隙结

构特征的纳米材料,采用已发表文献中活性炭材料与烃类组分流体的吸附试验结果,包括 CH_4 、 C_2H_6 及 C_3H_8 流体,通过调整理论模型的相关参数,进行试验数据拟合,验证本文中所建理论模型的正确性^[26-27]。表 1 为计算过程中所采用的流体基础参数。在试验结果的拟合过程中,主要调整的可变参量有孔径参数 H 、比表面积 A_s 及能量参数 ε_{sf} ,确定的相关参数如表 2 所示,最终的拟合结果如图 3 所示。拟合平均误差为 4.68%,效果较好。经过参数调整,该数学模型可以较好地反映流体在微-纳米多孔材料中的吸附特征及赋存状态。

表 1 流体基础物性参数

Table 1 Basic properties of fluids

流体	临界压力/ MPa	临界温度/ K	偏心因子	物质的质量/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	分子直径/ nm	二元相互作用系数		
						CH_4	C_2H_6	C_3H_8
CH_4	4.60	190.56	0.0102	16.04	0.3704	0	0.005	0.010
C_2H_6	4.88	305.40	0.1028	30.07	0.3838	0.005	0	0.005
C_3H_8	4.25	369.80	0.1520	44.09	0.3972	0.010	0.005	0

表 2 理论模型与试验测试结果的参数拟合结果

Table 2 Parameter fitting results of theoretical model and experimental test results

编号	烃类 流体	吸附 材料	试验条件		试验 吸附量/ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	拟合结果			模拟 吸附量/ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	拟合误 差/%	数据来源
			温度/ K	最大压力/ kPa		孔径 H/nm	能量参数 (ε_{sf}/k)/K	比表面积 A_s / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			
1	CH_4	PCB-AC	293	1500	4.26	1.12	94	104	4.36	2.5	Choi 等 ^[26]
2	CH_4	PCB-AC	313	1500	3.46	1.12	94	104	3.80	5.3	Choi 等 ^[26]
3	C_2H_6	PCB-AC	293	1500	6.03	1.12	118	128	6.14	1.7	Choi 等 ^[26]
4	C_2H_6	PCB-AC	293	1500	5.50	1.12	118	128	5.47	0.5	Choi 等 ^[26]
5	C_3H_8	Ajax-AC	283	130	5.72	1.08	136	212	5.88	2.8	Hu 和 Do ^[27]
6	C_3H_8	Ajax-AC	333	130	4.48	1.08	136	212	4.96	10.6	Hu 和 Do ^[27]

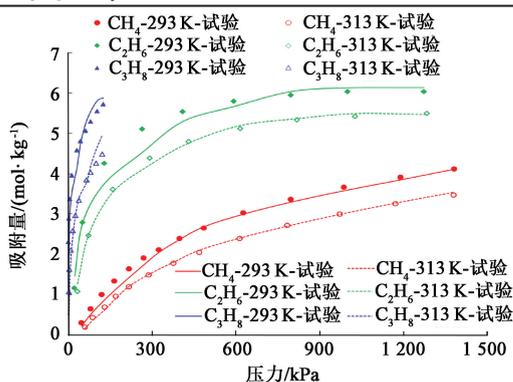


图 3 不同组分流体在活性炭模拟材料中的吸附试验结果及模拟结果

Fig. 3 Experimental results and simulation results of different fluids in activated carbon materials

3.2 单组分流体的赋存状态

3.2.1 不同压力下的单组分流体赋存状态

基于表 1 的基础物性,分别模拟温度 373.15 K、不同压力(1~10 MPa)条件下单组分 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 在 10 nm 孔中的密度分布,结果如图 4 所

示。可以看到不同单组分流体在纳米级孔隙内的密度分布具有类似特征,由于孔隙尺度效应,纳米孔内流体主要以吸附相(膜的形式赋存于孔壁)与体相形式存在,孔壁处的吸附相流体密度高于孔隙中部的体相流体密度。随压力升高,流体在孔隙内的吸附量增大,即体相与吸附相的流体密度均逐渐增大,并且随着流体碳数增加,压力对密度分布的影响更为显著。从图 4(c)可以看出,当压力从 1 MPa 升至 10 MPa 时, C_3H_8 的吸附相和体相密度变化程度较 CH_4 更显著。在同一温度、压力下,随碳数增大,流体分子尺寸增大,与孔壁的相互作用能增大,从而吸附层厚度逐渐增大。对比图 4(a)和(c),对于高碳数流体,当压力高于一定水平后,易发生毛细凝聚现象(IV 型吸附曲线),流体在孔隙内以类液相存在,即体相与吸附相密度差异较小。此外,基于图 4 的模拟结果,随着压力降低,不同类型流体的体相流体密度降低幅度较吸附相流体显著,特别是对于高碳数流体的 C_3H_8 。该结果在一定程度上揭示了致密、

页岩油气藏降压开发过程中,孔隙内动用的流体以体相流体为主。

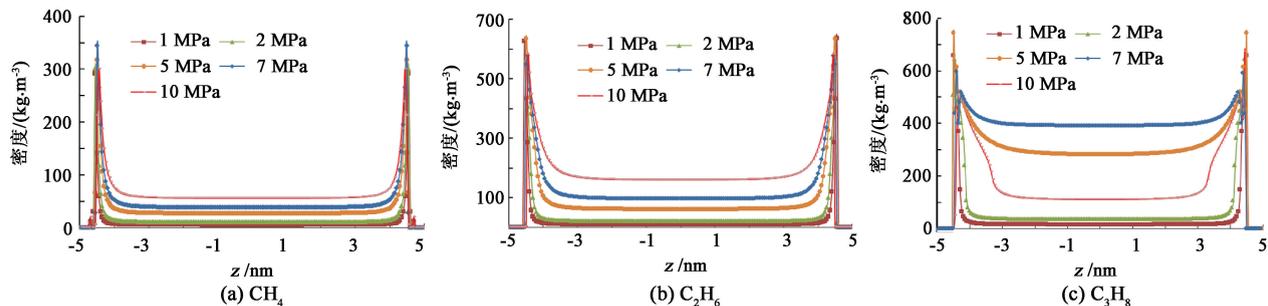


图4 不同压力条件下的单组分流体的密度分布

Fig. 4 Density distribution of single component fluid under different pressure condition

3.2.2 不同孔隙直径下的单组分流体赋存状态

分别模拟温度 373.15 K、压力 20 MPa 条件下不同组分流体在不同尺度孔隙内(直径为 50~500 nm)的赋存状态,结果如图 5 所示。微-纳尺度孔隙内流体吸附层的存在主要与流体与孔壁间的相互作用势能有关,孔隙直径越小,流体与孔壁间相互作用对流体微观赋存状态的影响程度越大,贡献率越高。从图 5 可以看出,不同孔隙直径下所形成的吸附层

厚度不同,随着孔隙直径的增大,膜厚度逐渐增大,但增加幅度逐渐减小。在同一孔径下,随流体物质的量质量(碳数)增大,流体分子-孔隙壁面间的相互作用能增大,导致吸附层厚度增大。对于 500 nm 的孔隙, C₂H₆ 的膜厚度约为 4 nm, C₃H₈ 的膜厚度约为 5 nm。进一步统计不同类型流体在不同尺度孔隙内所形成的吸附层厚度,如图 6 所示,吸附层的膜厚度与孔隙直径间约呈近似的对数关系。

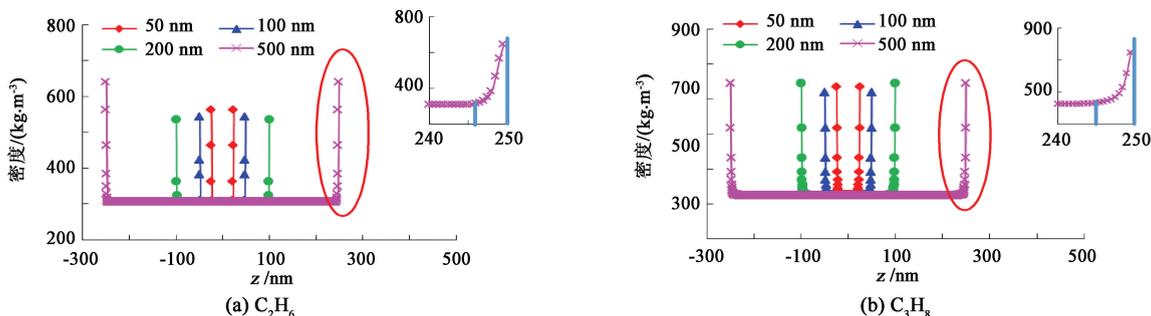


图5 不同孔隙直径条件下的单组分流体赋存特征

Fig. 5 Occurrence characteristics state of single-component fluids with different pore sizes

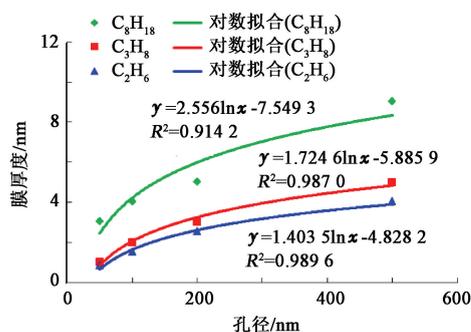


图6 吸附层厚度与孔隙直径间的关系

Fig. 6 Relationship between adsorption layer thickness and pore size

3.3 双组分流体的赋存状态

3.3.1 不同孔径下的双组分流体物质的量组成及密度

基于上述理论模型,模拟了孔壁间距 50~500 nm、温度 373.15 K、压力 20 MPa 条件下, CH₄-C₃H₈

双组分流体在体相物质的量组成 50% : 50% 时,不同孔径条件下的流体密度分布和物质的量组成分布,结果如图 7 所示。与单组分流体不同,微-纳尺度孔隙内多组分流体的赋存状态具有非均匀分布特征,即孔隙中心位置的流体物质的量组成与壁面处的流体物质的量组成不同。其中轻质组分流体在孔隙壁面的物质的量分数小,而重质组分流体在孔隙壁面的物质的量分数高,这主要是由于重质组分流体与孔壁间的相互作用能量高导致的。根据图 7 (b),可以看到对于 CH₄-C₃H₈ 双组分流体,在 500 nm 的孔隙中流体吸附膜的厚度约为 2.5 nm。该双组分混合流体的吸附膜厚度小于图 5 中纯 C₃H₈ 在 500 nm 孔隙中的厚度,但大于 500 nm 孔隙中纯 CH₄ 的膜厚度。即在不考虑流体分子间相互缠绕形成网状结构的情况下,双组分混合流体的吸附层厚度要小于其中高分子量纯流体形成的吸附层厚度,

而大于低分子量纯流体形成的吸附层厚度。

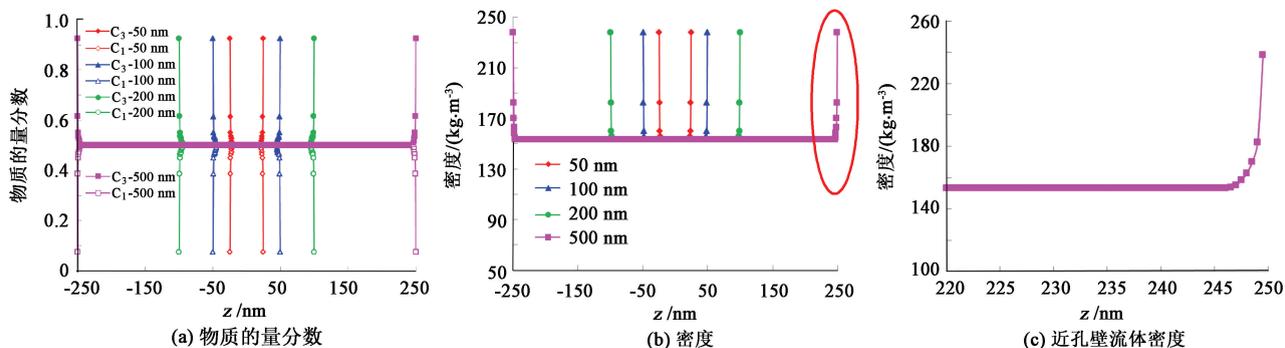


图 7 不同孔隙直径条件下的 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 双组分流体赋存特征

Fig. 7 Occurrence characteristics state of $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ binary mixture under different pore sizes

3.3.2 不同组分含量下的双组分流体物质的量组成及密度

由于不同类型流体与孔隙壁面间相互作用势能的差异,导致具有不同组分含量的双组分混合流体在微-纳尺度孔隙内的流体组成及密度分布不同。分别模拟壁间距 500 nm、压力 20 MPa、温度 373.15 K 时, $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 双组分流体不同体相物质的量组成条件下,流体在孔隙内的物质的量组成与密度分

布特征,结果如图 8 所示。 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 双组分混合流体中, CH_4 的物质的量分数由孔隙壁面到孔隙中部逐渐增大,而 C_3H_8 的物质的量分数由孔隙壁面到孔隙中部逐渐降低。图 8(b) 结果显示,混合流体中轻质组分流体的含量越高,混合流体密度越小。图 8(c) 结果显示,随着混合流体中重质组分流体物质的量分数增大,混合流体与孔壁间的相互作用势能增大,从而吸附层厚度增大。

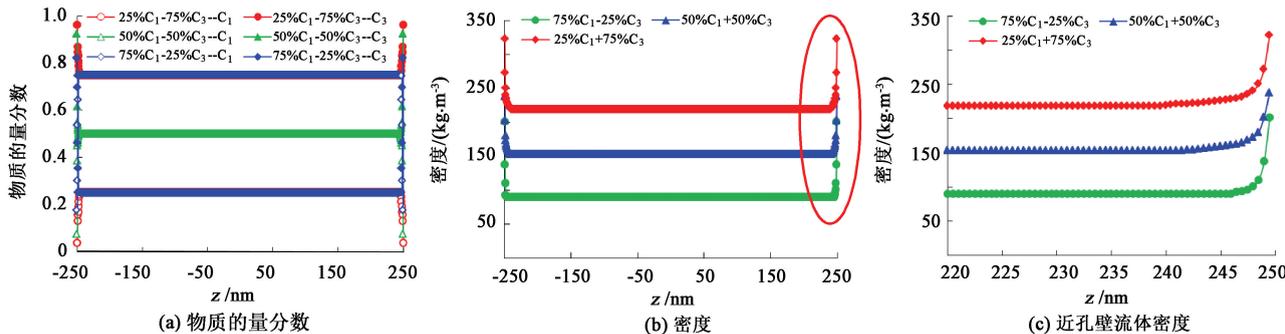


图 8 不同组分含量下的 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 双组分流体赋存特征

Fig. 8 Occurrence characteristics state of $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ binary mixture under different component content conditions

3.4 三组分流体的赋存状态

模拟壁间距 50~500 nm、温度 373.15 K、压力 20 MPa 条件下, $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ 三组分流体在不同直径孔隙中的赋存状态,体相物质的量组成为 $z(\text{CH}_4) : z(\text{C}_2\text{H}_6) : z(\text{C}_3\text{H}_8) = 70\% : 20\% : 10\%$,结果如图 9 所示。与单组分、双组分流体结果类似,在孔隙中部,主要以体相形式存在,物质的量组成和密度均表现为体相流体特征,在靠近孔隙壁面位置处,以吸附相形式存在。另一方面,由于流体分子与孔隙壁面间相互作用的势能与流体分子构型及平均自由程等参数有较大关系,高碳数(高分子量)分子与孔壁间的相互作用势能更大,如表 1 中

的 ε_{sf} 。因此在靠近孔隙壁面的位置,重质组分流体与孔壁间的作用力强,物质的量分数较高,而轻质组分流体物质的量分数较低。根据图 9(a) 的模拟结果,对于 50 nm 的孔隙,孔隙壁面处的流体组成为: $z(\text{CH}_4) : z(\text{C}_2\text{H}_6) : z(\text{C}_3\text{H}_8) = 26.7\% : 26.5\% : 46.8\%$,与体相流体的物质的量组成 $z(\text{CH}_4) : z(\text{C}_2\text{H}_6) : z(\text{C}_3\text{H}_8) = 70\% : 20\% : 10\%$ 差别较大。根据图 9(c),三组分流体在孔隙壁面的吸附层厚度,大于相同条件下其中最轻质组分流体所形成的吸附层厚度,而小于相同条件下最重质组分流体所形成的吸附层厚度。

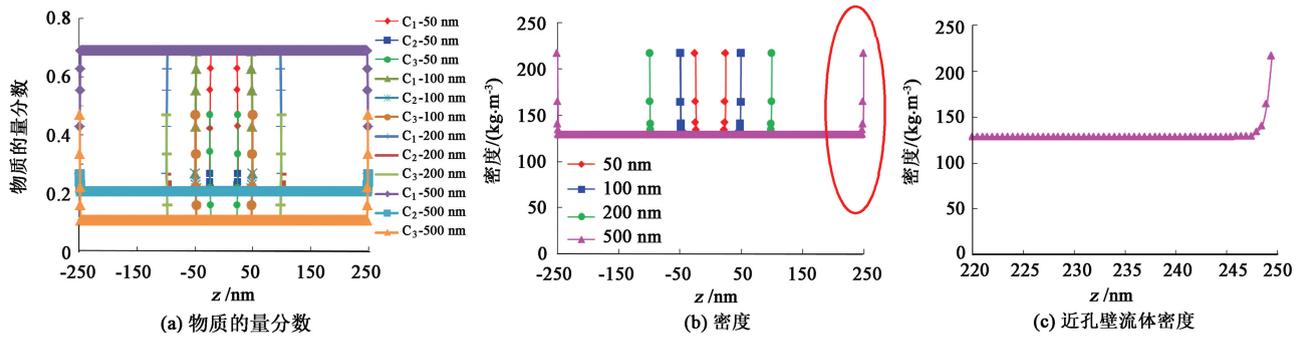


图9 不同孔径条件 $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ 三组分流体赋存特征

Fig. 9 Occurrence characteristics state of $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ ternary mixture with different pore sizes

4 结论

(1) 由于尺度效应影响,在微-纳米级孔隙内,流体主要以吸附相与体相两种形式赋存在孔隙中,其中吸附相密度高于孔隙中位置的体相密度,沿孔隙截面方向,密度呈双峰分布。

(2) 对于单组分流体,随压力升高,体相与吸附相流体密度均逐渐增大,压力对高碳数(分子量)流体的影响较低碳数流体更大。随着流体碳数增大,流体与孔壁间相互作用的势能增大,导致吸附层厚度增大。随着孔隙直径的增大,吸附层厚度逐渐增大,增加幅度逐渐减小,二者呈近似的对数关系。

(3) 对于双组分及三组分流体,混合流体中较重质组分流体在孔壁处的物质的量分数更高,而轻质组分流体在孔壁处的物质的量分数小。混合流体在孔壁形成的吸附层厚度大于相同条件下其中最轻质流体所形成的吸附层厚度,而小于相同条件下最重质组分流体形成的吸附层厚度。另外一方面,随着混合流体中重质组分物质的量分数的增大,吸附层的厚度也逐渐增大。

参考文献:

[1] AHMED U, MEEHAN D N. Unconventional oil and gas resources exploitation and development [M]. USA: CRC Press, 2016: 1-19.
 [2] 邹才能. 非常规油气地质 [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 73-88.
 [3] MA Y Z, HOLDITCH S A. Unconventional oil and gas resources handbook [M]. Netherlands: Gulf Professional Publishing, 2016: 127-150.
 [4] BAI B, SALEHI S, NYGAARD R. Optimizing the development of tight oil formations [R]. SPE 167742, 2014.
 [5] DONG X, LIU H, HOU J, et al. Phase equilibria of confined fluids in the nanopores of tight and shale rocks

considering the effect of capillary pressure and adsorption film [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(3): 798-811.

[6] 蒋宜勤, 向宝力, 杨召, 等. 准噶尔盆地致密油实验分析技术与应用 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2015: 48-55.
 [7] 代全齐, 罗群, 张晨, 等. 基于核磁共振新参数的致密油砂岩储层孔隙结构特征: 以鄂尔多斯盆地延长组 7 段为例 [J]. 石油学报, 2016, 37(7): 887-897.
 DAI Quanqi, LUO Qun, ZHANG Chen, et al. Pore structure characteristics of tight-oil sandstone reservoir based on a new parameter measured by NMR experiment: a case study of seventh member in Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(7): 887-897.
 [8] DONG X, LIU H, GUO W, et al. Study of the confined behavior of hydrocarbons in organic nanopores by the potential theory [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 429: 214-226.
 [9] PITAKBUNKATE T, BALBUENA P B, MORIDIS G J, et al. Effect of confinement on PVT properties of hydrocarbons in shale reservoirs [R]. SPE 170685, 2014.
 [10] TEKLU T W, ALHARTHY N, KAZEMI H, et al. Phase behavior and minimum miscibility pressure in nanopores [J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2014, 17: 396-403.
 [11] 公言杰, 柳少波, 朱如凯, 等. 松辽盆地南部白垩系致密油微观赋存特征 [J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(3): 294-299.
 GONG Yanjie, LIU Shaobo, ZHU Rukai, et al. Micro-occurrence of Cretaceous tight oil in southern Songliao Basin, NE China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(3): 294-299.
 [12] HAN J. Enhanced oil recovery from a low pressure tight oil reservoir in Ordos Basin [D]. Calgary: University of Calgary, 2016.
 [13] GUSEV V, O'BRIEN J A, JENSEN C R C, et al. The

- ory for multicomponent adsorption equilibrium multi-space adsorption model [J]. *AICHE Journal*, 1996,42: 2773-2783.
- [14] TAN S P, PIRI M. Equation-of-state modeling of confined-fluid phase equilibria in nanopores [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015,393:48-63.
- [15] DO D D, DO H D. Effects of adsorbate-adsorbate interaction in the description of adsorption isotherm of hydrocarbons in micro-mesoporous carbonaceous materials [J]. *Applied Surface Science*, 2002,196:13-29.
- [16] MONSALVO M A, SHAPIRO A A. Modeling adsorption of liquid mixtures on porous materials [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009,333:310-316.
- [17] FITZGERALD J E. Adsorption of pure and multi-component gases of importance to enhanced coalbed methane recovery: measurements and simplified local-density modeling [D]. Oklahoma: Oklahoma State University,2005.
- [18] MOHAMMAD S A, CHEN J S, ROBINSON J R R L, et al. Generalized simplified local-density peng-robinson model for adsorption of pure and mixed gases on coals [J]. *Energy & Fuels*, 2009,23:6259-6271.
- [19] CHEN J H, WONG D S H, TAN C S, et al. Adsorption and desorption of carbon dioxide onto and from activated carbon at high pressures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997,36:2808-2815.
- [20] MA Y, JAMILI A. Modeling the effects of porous media in dry gas and liquid rich shale on phase behavior [R]. SPE 169128, 2014.
- [21] ZARRAGOICOECHEA G J, KUZ V A. Critical shift of a confined fluid in a nanopore [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004,220:7-9.
- [22] ZARRAGOICOECHEA G J, KUZ V A. van der Waals equation of state for a fluid in a nanopore [J]. *Phys Rev E*, 2002,65:021110.
- [23] SHAPIRO A A, STENBY E H. High pressure multi-component adsorption in porous media [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1999,158/159/160:565-573.
- [24] DONG X, LIU H, WU K, et al. Confined behavior of CO₂/hydrocarbon system in nanopores of tight and shale rocks [R]. URTEC-2019-116, 2019.
- [25] 王晓琦,翟增强,金旭,等. 地层条件下页岩有机质孔隙内 CO₂ 与 CH₄ 竞争吸附的分子模拟[J]. *石油勘探与开发*,2016,43(5):772-779.
- WANG Xiaoqi, ZHAI Zengqiang, JIN Xu, et al. Molecular simulation of CO₂/CH₄ competitive adsorption in organic matterpores in shale under certain geological conditions [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016,43(5):772-779.
- [26] CHOI B U, CHOI D K, LEE Y W, et al. Adsorption equilibria of methane, ethane, ethylene, nitrogen, and hydrogen onto activated carbon[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2003,48:603-607.
- [27] HU X, DO D D. Comparing various multicomponent adsorption equilibrium models [J]. *AICHE Journal*, 1995,41:1585-1592.

(编辑 李志芬)