

doi:10.3799/dqkx.2014.151

激光拉曼原位观测储层温度压力条件下 乙烷在纯水中的扩散系数

蔺林林¹, 郭会荣^{1*}, 郝璇², 黄忆琦¹

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074

摘要: 乙烷和甲烷是深部天然气藏中的重要组成部分, 精确测量其扩散系数对于正确理解深部页岩储层中的烃类气体的分布运移及其分异具有重要意义。目前乙烷在水中的扩散系数数据局限在低压和 283~333 K 温度范围内, 缺少天然气储层高温高压条件下的数据。本研究利用显微激光拉曼光谱, 在高压透明毛细管中原位观测了 20 MPa 下 273~393 K 温度范围内乙烷在纯水中的扩散, 测定了各温度下的扩散系数, 并用 Speedy-Angell 指数方程拟合出乙烷扩散系数 $D(\text{C}_2\text{H}_6)$ (m^2/s) 与温度 $T(\text{K})$ 之间的关系式: $D(\text{C}_2\text{H}_6) = D_0[(T/T_s) - 1]^\gamma$, 式中: $D_0 = 13.8055 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $T_s = 237.4 \text{ K}$, $\gamma = 1.7397$ 。相同温度压力条件下, 测得的乙烷的扩散系数小于甲烷的扩散系数。据此计算了 2 种气体通过低渗透盖层的扩散量的差异, 发现甲烷和乙烷溶解扩散的分异程度随盖层厚度、扩散时间而显著变化。

关键词: 乙烷; 甲烷; 纯水; 扩散系数; 拉曼光谱; 扩散量。

中图分类号: TE122

文章编号: 1000-2383(2014)11-1584-09

收稿日期: 2014-04-03

Determination of Diffusion Coefficients of Ethane in Water at High Pressure and Temperature with In-Situ Raman Spectroscopy

Lin Linlin¹, Guo Huirong^{1*}, Hao Xuan², Huang Yiqi¹

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Ethane and methane are two main components of natural gas. Accurate diffusion coefficients at high temperature for ethane and methane are the key to calculate the diffusion and fractionation of gases in deep natural gas reservoirs, especially in unfractured shale and other geological materials with low permeability. However, the diffusion coefficients for ethane at pressures and temperatures near the reservoir conditions are scarce in the literature. In this study, diffusive transfer of ethane in water at 20 MPa and from 273 to 393 K was observed in a high-pressure optical capillary cell via Raman spectroscopy. Diffusion coefficients were then determined by the least-square method. The relationship between diffusion coefficients [$D(\text{C}_2\text{H}_6)$ in m^2/s] and temperature (T in K) was derived with Speedy-Angell power-law equation as: $D(\text{C}_2\text{H}_6) = D_0[(T/T_s) - 1]^\gamma$, where $D_0 = 13.8055 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $T_s = 237.4 \text{ K}$, $\gamma = 1.7397$. The diffusion coefficients of ethane are much smaller than those of methane at the same condition. The amount of methane and ethane diffused through some thick low permeability layers are calculated and the results show that such diffusivity difference can cause a significant fractionation of methane and ethane in thick shale layer.

Key words: ethane; methane; pure water; diffusion coefficient; Raman spectroscopy; diffusion amount.

乙烷是天然气藏中仅次于甲烷的重要烃类气体, 其扩散系数是模拟低渗透介质中烃类气体运移

分布的一个重要的参数 (Nelson and Simmons, 1995)。精确测定乙烷在深部储层条件下的扩散系数

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 41102154, 41176047)。

作者简介: 蔺林林 (1989-), 女, 在读硕士, E-mail: linll@2012.cug.edu.cn

* 通讯作者: 郭会荣, E-mail: hrguo@cug.edu.cn

对于分析天然气分子的迁移与浓度时空演化具有重要的意义。

前人主要测定了常温常压下乙烷在水溶液中的扩散系数,方法可分为直接法和间接法。直接法是通过取样直接测量扩散过程中气体在溶液中的浓度随时间的变化,从而由扩散定律获得扩散系数。如 Witherspoon and Saraf(1965)首先利用毛细管结合气相色谱法测定了常压时 24.8~42.6 °C 范围内乙烷在纯水中的扩散系数;Akita(1981)和 Gubbins *et al.* (1996)利用膜池法测得常压下 25~65 °C 范围内 H₂、CH₄、O₂ 在纯水以及电解质溶液中的扩散系数;Frank *et al.* (1996)利用 Taylor-Aris 分散法测得常压下 20~75 °C 范围内 CO₂ 和 NH₃ 在纯水以及甲醇溶液中的扩散系数;Katsanos and Kapalos (1989)通过逆流光相色谱法(RF-GC)测定了常压下 21.2 °C 时乙烷在纯水中的扩散系数。间接法是通过测定扩散过程中气体的体积和压力变化来间接获取浓度变化。如 Baird and Davidson(1962)通过环形射流装置以及湿球装置测量气体体积变化得到常压下 15~25 °C 范围内 O₂、H₂、C₂H₆、N₂ 等气体在纯水中的扩散系数;Wise and Houghton(1966)通过观测脱水气溶液中气泡的破裂速率测得常压下 10~60 °C 范围内乙烷在纯水中的扩散系数;Sachs (1998)则利用时间-压力检测法(TRPD method)测得 8.2~32.5 MPa 时 25~50 °C 范围内 CH₄ 在纯水中的扩散系数。

世界大型气田的埋藏深度为 600~5 000 m 不等,埋藏温度范围为 40~150 °C(张子枢,1990)。而用上述方法一般只能测得常压下低于 80 °C 范围内气体在溶液中的扩散系数,无法克服高温下由于密度和热变化引起的对流问题。因此高温高压下烃类气体在水中的扩散系数数据非常少,实验得到的乙烷的扩散系数大多集中在低压下 10~60 °C 温度范围内,缺乏深层天然气储存条件相对应的高温高压时的扩散系数。根据实验数据进行拟合得到的经验、半经验公式无法精确预测高温高压下的扩散系数(Witherspoon and Bonoli, 1969; Akgerman and Gainer, 1972; Oelkers, 1991)。

鉴于以上方法的不足,近年来有人提出用显微激光拉曼原位观测高压下气体的扩散过程而获得准确的扩散系数(Lu *et al.*, 2006),其原理是通过计算拉曼光谱的峰强度比值来获取流体中溶解气体相对浓度,因为在相同的测试条件下流体中各组分的拉曼光谱的谱峰强度与溶液中溶解的气体浓度有着

很好的线性关系。笔者改进了实验装置和观测流程,把此方法拓展到较为广阔的温度压力区间,并测定了 5~40 MPa 下 0~200 °C 范围内甲烷在纯水中的扩散系数(Guo *et al.*, 2013)。为定量分析深盆气藏中由于扩散差异导致的气体时空分异规律,本文用同样的方法测定了 20 MPa 下 0~120 °C 范围内乙烷在纯水中的扩散系数,计算分析了甲烷、乙烷 2 种气体通过低渗透盖层的扩散量和分异趋势。

1 实验装置与步骤

高压下乙烷在纯水中的扩散观测实验装置如图 1 所示,包括透明高压毛细管、控制样品温度的冷热台、加压系统及显微激光拉曼观测系统(HORIBA 公司生产的 LabRAM HR 拉曼光谱仪)。为避免扩散过程中密度差引起的垂向对流,实验时毛细管水平安放在 Linkam CAP500 冷热台内,冷热台控温范围为 74~773 K,温度在 253~373 K 范围内精度为 ±0.1 K,在 373~573 K 范围内精度为 ±0.3 K。压力由 Setra 204D 数字压力传感器测量(量程为 69 MPa,精度为 ±0.14%)。实验所用的水样为电阻率 1.824 Ω·m 的二次去离子水,乙烷气体纯度为 99.99%。

实验在教育部构造与油气重点实验室高压拉曼实验室完成,步骤如下:

(1)装样:在两端开口的毛细管中装入 1.5 cm 左右的纯水,用氢氧焰焊封一端,通过离心机将纯水离心至管尾,将装好纯水的透明高压毛细管水平插入冷热台,冷热台连接 X-Y-Z 控制台和显微激光拉曼观测系统。

(2)抽真空、洗气:将毛细管通过高压阀门与进样、加压系统连接,抽真空后通入乙烷气体洗气,重复 2 次洗气过程后,将干净的乙烷气体通入纯水样品。

(3)加压、设定温度:在盐水段管线中注入一段饱和盐水,通过压力泵对甲烷气体进行加压,该压力传递到盐水对乙烷进行加压。待压力达到目标压力后,调整冷热台参数使样品温度迅速达到目标温度。

(4)观测扩散过程:加压后气液界面附近的乙烷开始溶解于水中,因而水柱两端产生浓度梯度,扩散作用开始,记录升温完成时间作为扩散的起始时间。观测时,在气液界面和管尾之间沿着扩散路径选取 5 个标记点 A、B、C、D、E 作为拉曼采集的位置(图 2),采集拉曼光谱(图 3)。

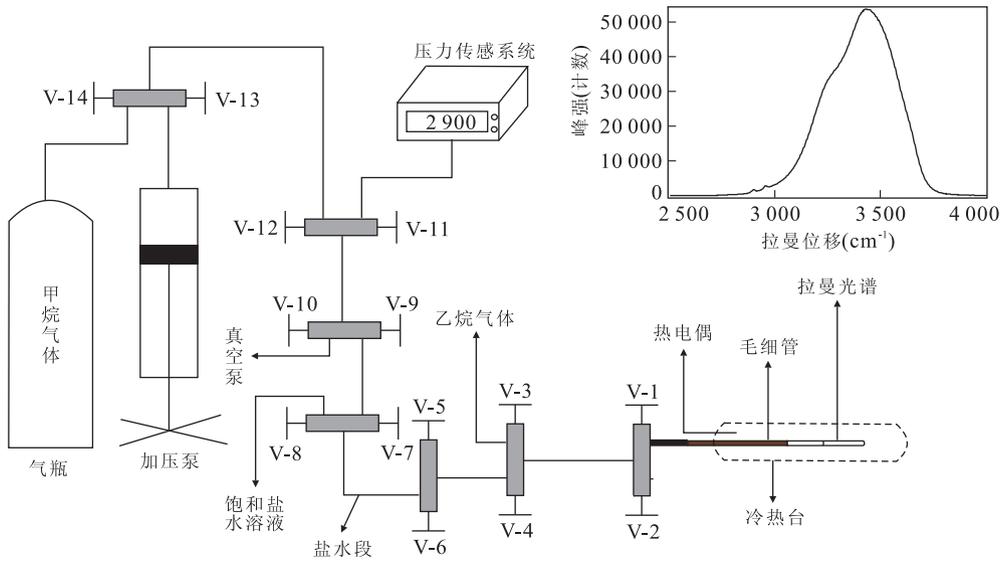


图 1 高压广阔温度下乙烷在纯水溶液中的扩散观测实验装置

Fig. 1 A schematic diagram of system for study of diffusion of ethane in pure water at wide temperature and high-pressure 实验中所需阀门(阴影部分)均为 HIP 耐高压三通阀门,右上图为采集到的纯水和乙烷的拉曼光谱

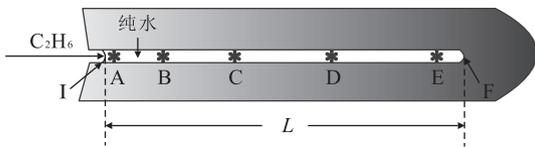


图 2 高压毛细管中乙烷由气液界面向水柱末端扩散示意

Fig. 2 A schematic diagram of diffusion of ethane from the interface to the end of water in the high-pressure optical cell

I. 气液界面; F. 水柱末端; A~E. 拉曼光谱采集位置; L. 扩散路径总长

强度比与乙烷在水中的浓度成正比,从而乙烷与水的拉曼峰强度比值代表着相对浓度,从而获得扩散路径各标记点上乙烷在水中的相对浓度随时间的变化值(图 4)。

2 计算扩散系数的数值方法

实验中乙烷在水中的扩散可以近似成一维方向的扩散作用,溶解乙烷的浓度 C 随时间 t 的变化,满足 Fick 定律:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D \frac{\partial C}{\partial z} \right\}, \quad (1)$$

式中 D 为扩散系数, z 为扩散方向的距离(Cussler, 1984)。

上述方程中,初始条件即(扩散前)乙烷在水中的浓度为零:

$$C_i^0 = 0, 0 \leq i \leq S. \quad (2)$$

因实验中同时观测了若干个位置上乙烷浓度随时间变化,所以可以选择包括气液界面在内的靠左的任意测点为方程的左边界,表示为:

$$C_0^0 = C(j), j > 0. \quad (3)$$

在毛细管的尾端(即水柱的末端)乙烷不可能再向右扩散,即该点上向右的通量为 0,因此右边界为零通量边界,此时在右边界 E 处

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=E} = 0. \quad (4)$$

基于这些初始条件和边界条件,如果给定一个

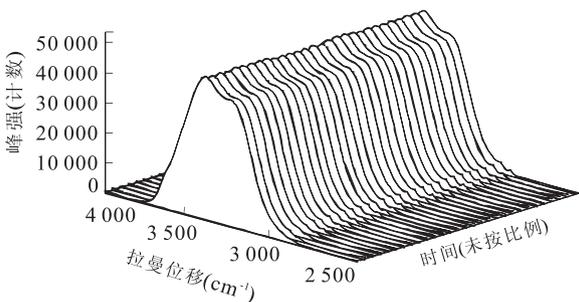


图 3 20 MPa, 25 °C 时 B 点处乙烷浓度随时间变化光谱

Fig. 3 Time-dependent Raman spectra of ethane collected at the spot of B, at different time after the water was pressurized by ethane to 20 MPa at 298 K

3 400⁻¹ cm 附近为水的拉曼峰; 2 900⁻¹ cm 附近为乙烷的拉曼峰

对采集到的拉曼谱图进行积分,纯水的峰选取峰位移 2 650~3 900 cm⁻¹ 之间积分,乙烷为 2 860~2 915 cm⁻¹ 之间积分,得到积分数据后,求乙烷峰和水峰的强度比 $HR(C_2H_6)/HR(H_2O)$ 。因为拉曼峰

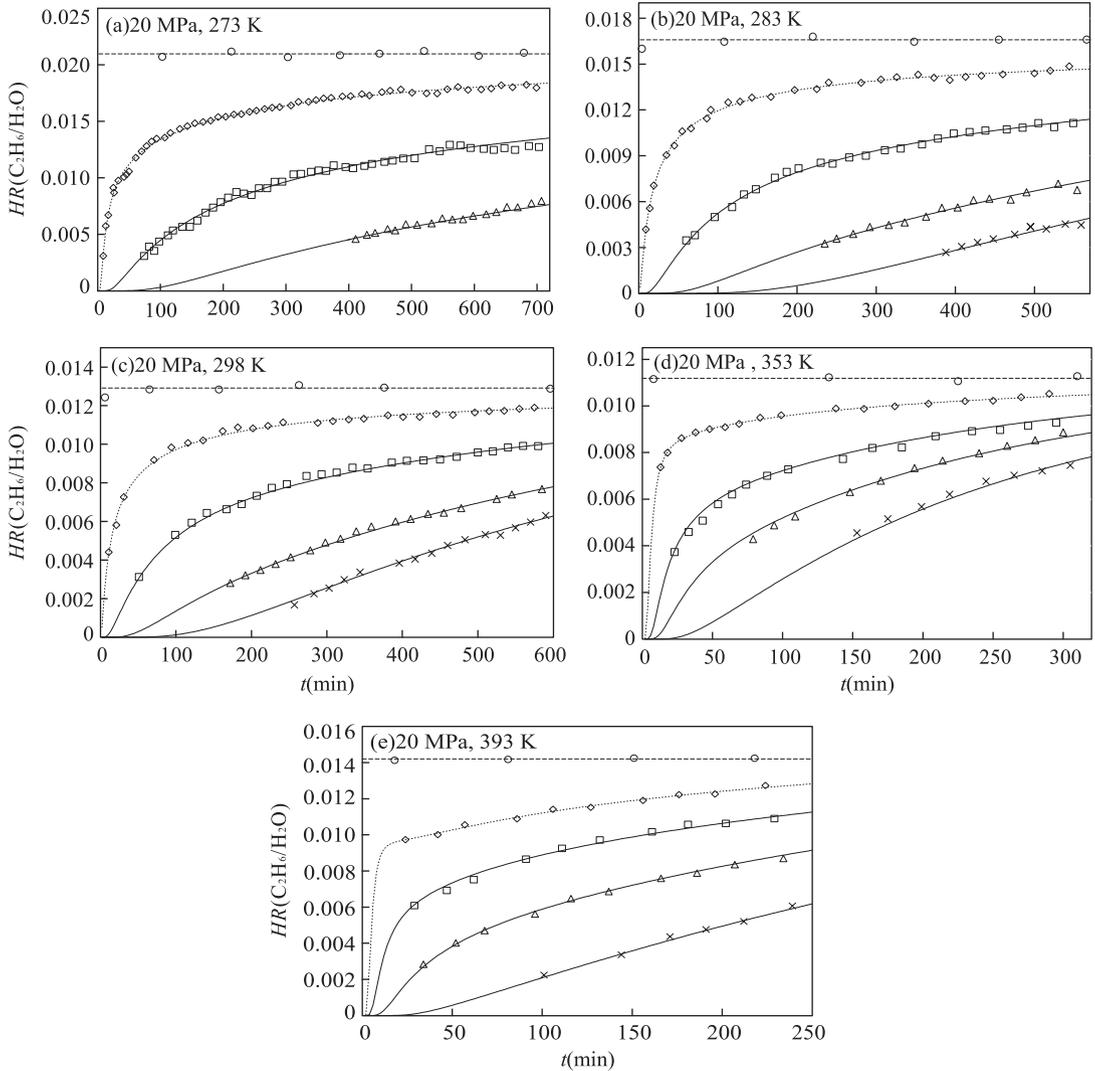


图 4 20 MPa 不同温度下各测点上峰强度比实测值与计算值随时间的变化

Fig. 4 Measured values and calculated values of Raman peak intensity ratio $HR(C_2H_6/H_2O)$, as a function of time after water was pressurized by ethane at different temperatures at specific pressure of 20 MPa

圆圈代表 A 点(距离气液界面 20 μm), 乘号代表管尾附近的 E 点, 菱形、四边形、三角形分别代表 B、C、D 三点. 虚线代表 A 点处峰强度比的平均值, 点线代表通过最小二乘法拟合得到的 B 点处的峰强度比, 实线代表 C、D、E 三点处通过扩散系数计算结果得到的拟合曲线

扩散系数 D , 那么扩散过程中任意 $j+1$ 时刻水柱水平方向上任意位置 i 处乙烷的浓度可以用上一时刻 j 相邻结点 $i-1$ 和 $i+1$ 上的浓度叠代求解获得(直接差分法):

$$C_i^{j+1} = rC_{i-1}^j + (1-2r)C_i^j + rC_{i+1}^j, \quad (5)$$

式中 $r = D\tau/h^2$, 而右边界 E 上的浓度可以用下式计算:

$$C_E^j = rC_{E-1}^j + (1-r)C_E^j. \quad (6)$$

从上述分析可知, 通过尝试一组扩散系数、对比不同扩散系数获得的计算值与实测浓度值之间的总均方差, 就可以求得对应于最小均方差的扩散系数 D .

3 实验结果与讨论

3.1 乙烷扩散系数的计算结果及分析

实验观测了压力为 20 MPa, 温度分别为 273 K、283 K、298 K、353 K、393 K 时乙烷在纯水中的扩散. 图 4 是不同温度下乙烷在扩散路径不同标记点的峰强度比 $HR(C_2H_6/H_2O)$ 随时间的变化. 在气液界面处, 乙烷浓度很快稳定, 浓度值等于该温度、压力条件下乙烷在纯水中的溶解度, 其他各测点上随着远离气液界面乙烷浓度慢慢增加至接近平衡浓度.

通过实测不同点处浓度随时间的变化关系, 用

表 1 压力 20 MPa, 各温度下甲烷、乙烷在纯水中的扩散系数及置信度 95% 时的误差

Table 1 Diffusion coefficients (D) of ethane and methane in pure water measured at different temperatures (T) at specific pressure (P) of 20 MPa and the deviation of diffusion coefficients

P (MPa)	T (K)	$D(\text{C}_2\text{H}_6)$ ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	误差 (%)	$D(\text{CH}_4)$ ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	误差 (%)
20	273	0.517	14.89	0.702	9.97
20	283	0.793	8.20		
20	298	1.230	5.69	1.640	6.10
20	353	4.150	10.84	4.980	6.83
20	393	6.350	8.50	8.680	7.60

注:表中甲烷的扩散系数及其误差值引自 Guo *et al.* (2013).

最小二乘法拟合求得扩散系数(表 1). 不同温度条件下得出的乙烷扩散系数及其误差值如表 1 所示, 该误差值计算方法为在 95% 的置信区间中, 扩散系数 D 的正负偏差与扩散系数 D 之间的百分比. 另外表 1 中还列出 Guo *et al.* (2013) 中用同样方法测得的甲烷在相同温压条件下的扩散系数及其误差值.

与前人实验数据相比(图 5), 本实验测得的扩散系数数值与文献中扩散系数值较为一致, 而 Wise and Houghton(1966)的数据普遍偏大; 与各模型计算所得的数据相比, 本实验获得的扩散系数值在温度小于 333 K 时与文献中扩散系数值较为一致, 温度大于 333 K 时实验数据稍大于模型计算所得的数据, 可能因为由低温下数据拟合得到的各计算模型, 不能精确的预测高温下的变化趋势.

3.2 温度对乙烷扩散系数的影响

液体传输性能与温度的关系十分复杂, 尤其对于粘性液体来说(Angell and Smith, 1982). Vogel (1921)提出了一个经验公式来描述两者之间的函数关系, Fulcher(1925)则将其用在了熔融氧化物体系. 本文用 Vogel-Tamann-Fulcher(VTF)方程来拟合乙烷在水中的扩散系数(图 6):

$$D(\text{C}_2\text{H}_6) = \exp\left[\frac{-500.025}{T-168.2} - 16.623\right], \quad (7)$$

该方程与实验数据的最大的误差在 1% 以下.

Speedy and Angell(1976)通过研究及理论验证发现 Speedy-Angell Power-Law 方程也能很好的描述扩散系数与温度的函数关系. 本文拟合获得的公式如下:

$$D(\text{C}_2\text{H}_6) = D_0[(T/T_s) - 1]^\gamma, \quad (8)$$

式中: $D_0 = 13.8055 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $T_s = 237.4 \text{ K}$, $\gamma = 1.7397$. 该方程与实验数据的最大的误差在 0.5% 以下, 拟合效果相对于其他拟合方程最好, 可用来很好的表示温度对扩散系数的影响.

3.3 压力对乙烷扩散系数的影响

本文测得的 20 MPa 下的数据比同温度下 Baird and Davidson(1962)、Witherspoon and Saraf (1965)等在近于常压下测得的扩散系数略小. 从先前类似实验观测结果(Guo *et al.*, 2013)来看, 在同温度条件下, 压力的变化对水中气体分子扩散系数的影响很小, 压力增大扩散系数有降低的趋势, 但 5 MPa 和 40 MPa 下的扩散系数的偏差小于 5%. 因

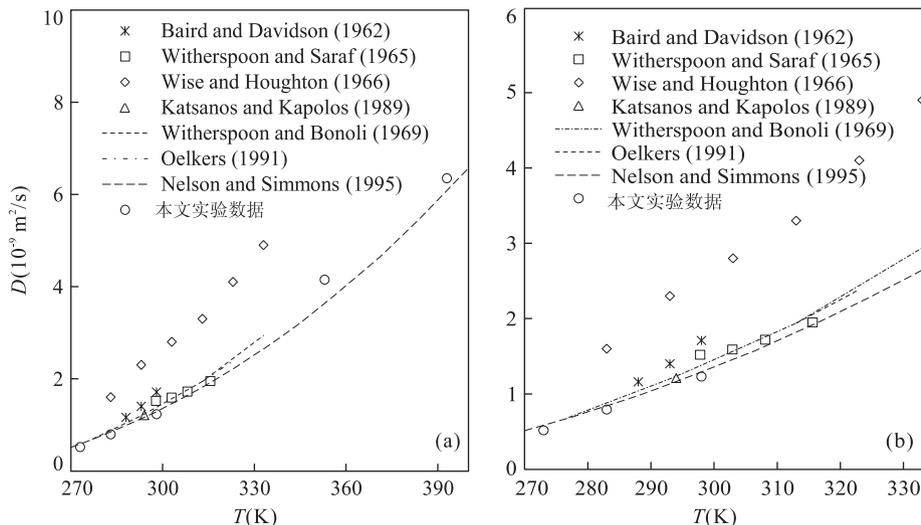


图 5 本文实验所得扩散系数与前人实验或计算所得扩散系数随温度变化的对比

Fig. 5 Comparison of our results with previously measured or calculated data on the diffusion coefficients of ethane in water
a. 温度范围 270~400 K; b. 温度范围 270~335 K; 乘号、四边形、菱形、三角形为实验数据; 点线、虚线为模型计算数据

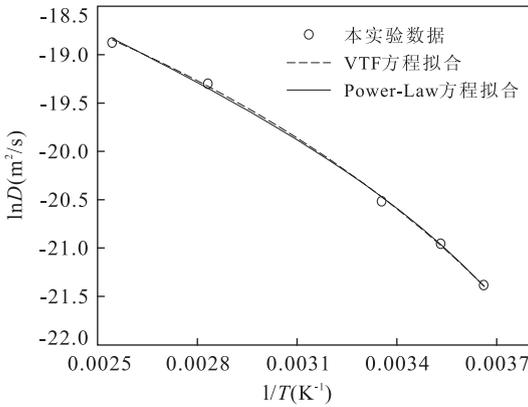


图 6 乙烷在纯水中扩散系数的对数与温度倒数的函数关系
Fig. 6 Logarithms of ethane diffusion coefficients in water as a function of reciprocal absolute temperature

圆圈代表的数据为本研究测定的扩散系数;虚线是根据实验数据利用 VTF 方程进行拟合得到;实线是由 Power-Law 方程拟合实验数据得到

此,可以推测乙烷等气体在纯水中的扩散系数随压力变化也较小,压力小于 50 MPa 时可以用公式(8)计算乙烷在水中的扩散系数。

3.4 乙烷与甲烷扩散系数的比较

将测得的乙烷在纯水中扩散系数与甲烷的进行比较(表 1),在相同的温压条件下,甲烷在纯水中的扩散系数大于乙烷在纯水中的扩散系数,该结果对于研究深盆气中扩散引起的烃类气体分异具有重要的意义。天然气在不同输导层运移过程中均存在甲烷富集和乙烷减少的趋势,这种分异主要是因为扩散系数的差异引起。随着运移距离的增加,天然气中甲烷所占的比例逐渐增高,乙烷以及其他重烃的比例逐渐降低,使天然气逐渐变成干气。

4 地质应用

4.1 深部天然气藏中气体有效扩散系数的估算

甲烷和乙烷在深部天然气藏中的扩散迁移受孔隙大小、弯曲程度等因素的影响。烃类气体在多孔介质中的有效扩散系数 D_e 与其在水中的扩散系数 D_{aq} 存在如下函数关系(姜元勇等,2011):

$$D_e = \frac{D_{aq}\varphi}{\tau}, \quad (9)$$

式中: φ 为介质孔隙度, τ 为介质曲折度。曲折度无法实地测量得到,孔隙度 φ 比较容易得到,所以工程实践中常采用如下经验公式来确定有效扩散系数(Grathwohl, 1998):

$$D_e = D_{aq}\varphi^m, \quad (10)$$

式中: m 为经验参数,该研究中 m 取值为 2.2。孔隙度 φ 随深度的变化可由下式计算(Bethke *et al.*, 1993):

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-bh) + \varphi_1, \quad (11)$$

不同岩性上式的参数不同,对于页岩来说, $\varphi_0 = 0.55$, $\varphi_1 = 0.05$, $b = 0.85(\text{km}^{-1})$ (Crank, 1979)。

水中扩散系数 D_{aq} 和温度 T 之间的关系式(公式 8)中的温度 T 可由深度 h 和地温梯度(下例中取 0.03 K/m)、地表温度 T_0 (下例中取 298 K)计算:

$$T = T_0 + \frac{\Delta T}{\Delta h} h, \quad (12)$$

$$\Delta T/\Delta h = 0.03(\text{K/m}), \quad (13)$$

联立方程(8),(12),(13)得:

$$D_{aq} = 13.8055 \times 10^{-9} \left[\frac{0.03h + 60.6}{237.4} \right]^{1.7397}. \quad (14)$$

结合盖层的具体条件,可由公式(9)、(10)、(11)和(14)求得乙烷在盖层岩石中的有效扩散系数 D_e 。同样,甲烷在盖层岩石中的有效扩散系数可根据 Guo *et al.* (2013)甲烷在纯水中扩散系数公式计算。

4.2 甲烷、乙烷通过盖层扩散量的计算

烃类气体通过盖层扩散,可描述为非稳态条件下通过平面的扩散过程(图 7)。通过盖层平面的气体浓度为(Busch *et al.*, 2008):

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos(n\pi) - C_1 \sin(n\pi x/l)}{n} e^{-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{l^2}} + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \sin\left[\frac{(2m+1)\pi x}{l}\right] e^{-D_e(2m+1)^2 \pi^2 t/l^2}. \quad (15)$$

式中: C_1 为气相与盖层接触面 $x=0$ 处的气体浓度, C_2 为盖层上边界 $x=l$ 处的气体浓度, C_0 是盖层内的气体初始浓度。

经过 t 时间后烃类气体透过盖层扩散出来的量 Q_{out} :

$$Q_{out} = D_e(C_1 - C_2) \frac{t}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_1 \cos(n\pi) - C_2}{n^2} (1 - e^{-D_e n^2 \pi^2 t/l^2}) + \frac{4C_0 l}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty}$$



图 7 甲烷、乙烷通过盖层扩散示意

Fig. 7 A schematic diagram for study of diffusion of methane and ethane through the cap rocks

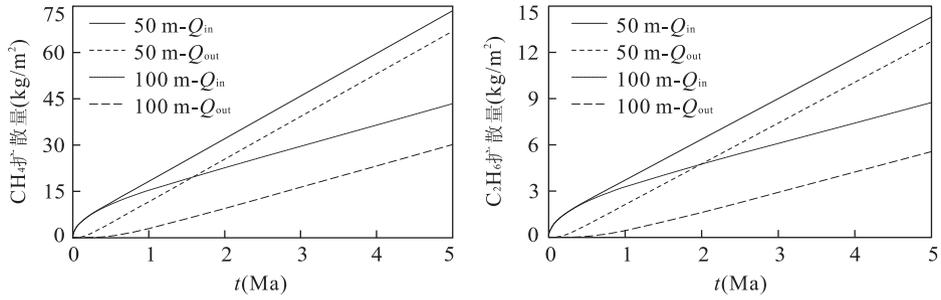


图 8 甲烷、乙烷通过不同厚度盖层岩石的扩散量

Fig. 8 Diffusion amount of methane and ethane through cap rocks of different thickness

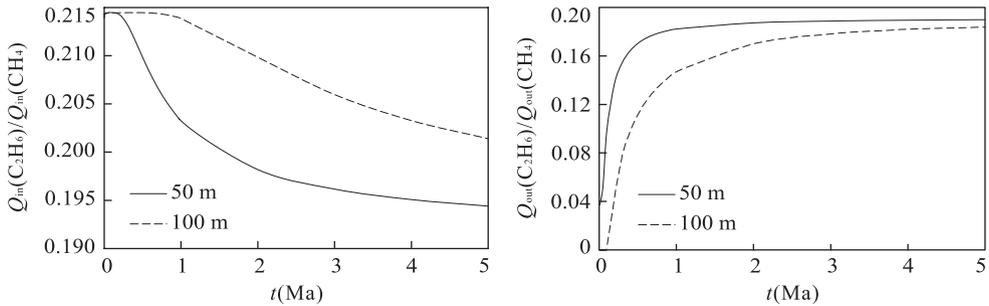


图 9 不同厚度盖层岩石中乙烷、甲烷气体扩散量的比值

Fig. 9 Ratio of diffusion amount of methane and ethane through cap rocks of different thickness

$$\frac{1}{(2m+1)^2} (1 - e^{-D_e(2m+1)^2 \pi^2 t/l^2}), \quad (16)$$

$$C_1 = C_{aq} \varphi. \quad (17)$$

式中: C_1 为烃类气体在多孔介质中的溶解度(单位: mol/m^3), C_{aq} 为烃类气体在纯水中的溶解度, φ 为相应深度页岩的孔隙度.

经过 t 时间后进入到盖层岩石中的量 Q_m 为:

$$\frac{Q_m}{C_1} = \frac{D_e t}{l^2} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} (1 - e^{-D_e n^2 \pi^2 t/l^2}). \quad (18)$$

本文以松辽盆地朝长地区青山口组天然气盖层(吕延防等, 1993)为例, 选取地下 2 000 m(温度约为 358 K、压力 20 MPa)、盖层厚度分别为 50 m 和 100 m 时计算甲烷和乙烷气体的扩散量. 由公式(11~14)估算得到上覆盖层页岩的孔隙度为 15.5%、甲烷和乙烷的有效扩散系数分别为 $D_e(\text{CH}_4) = 8.27 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $D_e(\text{C}_2\text{H}_6) = 6.59 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. 假设气源中甲烷、乙烷的初始浓度比为 9:1(唐蒙和迟永杰, 2002), 该温压条件下混合气体中甲烷、乙烷在水中的溶解度分别为 $C_{aq}(\text{CH}_4) = 110.08 \text{ mol}/\text{m}^3$ 、 $C_{aq}(\text{C}_2\text{H}_6) = 14.11 \text{ mol}/\text{m}^3$ (Duan and Mao, 2006). 则盖层底部气液界面甲烷、乙烷的浓度为 $C_1(\text{CH}_4) = 16.564 \text{ mol}/\text{m}^3$; $C_1(\text{C}_2\text{H}_6) = 2.123 \text{ mol}/\text{m}^3$. 由此可计算出甲烷、乙烷在盖层厚度分别为 50 m 及 100 m 时进入盖层岩石的通量 Q_m

和通过盖层岩石的扩散量 Q_{out} (图 8)、乙烷与甲烷扩散量的比值随时间的变化(图 9).

可以看出, 在其他条件相同的情况下, 天然气通过盖层岩石的扩散量随盖层厚度的增大而减少, 初期乙烷与甲烷扩散量比值小, 随着时间延长, 比值变大且趋于稳定, 说明扩散差异由大变小. 这种溶解扩散差异引起天然气在盖层中扩散时存在明显分异, 导致扩散前后甲烷和乙烷在不同的储层含量不同.

5 结论

本文用显微激光拉曼光谱测定了 20 MPa 下 273~393 K 温度范围内乙烷在纯水中的扩散系数, 基于 Speedy-Angell 指数方程拟合了扩散系数随温度的变化关系式, 进而应用于求取深部地层中的有效扩散系数, 计算了一定盖层条件下甲烷和乙烷通过低渗透盖层的扩散量. 研究表明, 盖层厚度越大烃类气体透过盖层岩石的扩散量越小, 甲烷和乙烷扩散的差异可以导致气体在一些时空范围内出现较为显著的分异.

References

Akgerman, A., Gainer, J. L., 1972. Diffusion of Gases in Liq-

- uids, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11(3): 373—379. doi:10.1021/i160043a016
- Akita, K., 1981. Diffusivities of Gases in Aqueous Electrolyte Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 20(1): 89—94. doi:10.1021/i100001a017
- Angell, C. A., Smith, D. L., 1982. Test of the Entropy Basis of the Vogel-Tammann-Fulcher Equation, Dielectric Relaxation of Polyalcohols near T_g. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(19): 3845—3852. doi:10.1021/j100216a028
- Baird, M. H. I., Davidson, J. F., 1962. Annular Jets- II: Gas Absorption. *Chemical Engineering Science*, 17(6): 473—480. doi:10.1016/0009-2509(62)85016-7
- Bethke, C. M., Lee, M. K., Park, J., 1993. Basin Modeling with Basin2. A Guide to Using Basin2, B2plot, B2video, and B2view, Hydrogeology Program. University of Illinois, Urbana.
- Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., et al., 2008. Carbon Dioxide Storage Potential of Shales. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(3): 297—308. doi:10.1016/j.ijggc.2008.03.003
- Crank, J., 1979. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford. doi:10.1016/0306-4549(77)90072-x
- Cussler, E. L., 1984. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1(2): 9. doi:10.1002/aic.690310333
- Duan, Z. H., Mao, S. D., 2006. A Thermodynamic Model for Calculating Methane Solubility, Density and Gas Phase Composition of Methane-Bearing Aqueous Fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2 000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(13): 3369—3386. doi:10.1016/j.gca.2006.03.018
- Fulcher, G. S., 1925. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6): 339—355. doi:10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x
- Frank, M. J. W., Kuipers, J. A. M., Van Swaaij, W. P. M., 1996. Diffusion Coefficients and Viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH Liquid Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(2): 297—302. doi:10.1021/je950157k
- Gubbins, K. E., Bhatia, K. K., Walker, R. D., 1966. Diffusion of Gases in Electrolytic Solutions. *AIChE Journal*, 12(3): 548—552. doi:10.1002/aic.690120328
- Grathwohl, P., 1998. *Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport Sorption-Desorption and Dissolution Kinetics (POD)*. Kluwer Academic Publishers, Boston. doi:10.1007/978-1-4615-5683-1
- Guo, H. R., Chen, Y., Lu, W. J., et al., 2013. In Situ Raman Spectroscopic Study of Diffusion Coefficients of Methane in Liquid Water under High Pressure and Wide Temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 360: 274—278. doi:10.1016/j.fluid.2013.09051
- Jiang, Y. Y., Xu, Z. H., Cao, J. L., 2011. Research on the Relationship between Solute Diffusion in Porous Media and Buoyed Weight of Porous Media. *Mining Research and Development*, 31(5): 30—34, 53 (in Chinese with English abstract).
- Katsanos, N. A., Kapalos, J., 1989. Diffusion Coefficients of Gases in Liquids and Partition Coefficients in Gas-Liquid Inter Phases by Reversed-Flow Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, 61(20): 2231—2237. doi:10.1021/ac00195a004
- Lu, W. J., Chou, I. M., Burruss, R. C., et al., 2006. In Situ Study of Mass Transfer in Aqueous Solutions under High Pressures via Raman Spectroscopy: A New Method for the Determination of Diffusion Coefficients of Methane in Water near Hydrate Formation Conditions. *Applied Spectroscopy*, 60(2): 122—129. doi:10.1366/000370206776023276
- Lü, Y. F., Chen, Z. M., Fu, G., 1993. A Study on the Sealing Property and the Effectiveness of Qingshankou Formation as a Gas Cap Rock in Chaochang Area, Songliao Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 20(1): 55—61 (in Chinese with English abstract).
- Nelson, J. S., Simmons, E. C., 1995. Diffusion of Methane and Ethane through the Reservoir Cap Rock: Implications for the Timing and Duration of Catagenesis. *AAPG Bulletin*, 79(7): 1064—1073.
- Oelkers, E. H., 1991. Calculation of Diffusion Coefficients for Aqueous Organic Species at Temperatures from 0 °C to 350 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12): 3515—3529. doi:10.1016/0016-7037(91)90052-7
- Sachs, W., 1998. The Diffusional Transport of Methane in Liquid Water: Method and Result of Experimental Investigation at Elevated Pressure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 21(3): 153—164. doi:10.1016/S0920-4105(98)00048-5
- Speedy, R. J., Angell, C. A., 1976. Isothermal Compressibility of Supercooled Water and Evidence for a Thermodynamic Singularity at 45 °C. *The Journal of Chemical Physics*, 65(3): 851—858. doi:10.1063/1.433153
- Tang, M., Chi, Y. J., 2002. Tailored Analysis of Natural Gas Composition and Related Standardization. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 31(Suppl.): 64—70 (in Chi-

nese with English abstract).

Vogel, H. , 1921. The Temperature Dependence Law of the Viscosity of Fluids. *Phys. Z.*, 22: 645—646.

Witherspoon, P. A. , Bonoli, L. , 1969. Correlation of Diffusion Coefficients for Paraffin, Aromatic, and Cycloparaffin Hycrocarbons in Water. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* , 8 (3): 589 — 591. doi: 10. 1021/i160031a038

Witherspoon, P. A. , Saraf, D. N. , 1965. Diffusion of Methane, Ethane, Propane, and N-Butane in Water from 25 °C to 43 °C. *The Journal of Physical Chemistry* , 69 (11): 3752—3755.

Wise, D. L. , Houghton, G. , 1966. The Diffusion Coefficients of Ten Slightly Soluble Gases in Water at 10 °C to 60 °C. *Chemical Engineering Science* , 21 (11): 999 —

1010. doi:10. 1016/0009—2509(66)85096—0

Zhang, Z. S. , 1990. Big Gas Fields in the World. Petroleum Industry Press, Beijing, 246—272 (in Chinese).

附中文参考文献

姜元勇,徐曾和,曹建立,2011. 多孔介质中的溶质扩散与浮重关系研究. *矿业研究与开发*, 31(5): 30—34, 53.

吕延防,陈章明,付广,1993. 松辽盆地朝长地区青山口组天然气盖层封闭特征及封闭有效性研究. *石油勘探与开发*, 20(1): 55—61.

唐蒙,迟永杰,2002. 天然气组成常规分析方法及其标准化. *石油与天然气化工*, 31(增刊): 64—70.

张子枢,1990. 世界大气田概论. 北京:石油工业出版社, 246—256.

(上接 1554 页)

吴起鑫,韩贵琳,2012. 三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究. *环境科学*, 33(7): 2145—2150.

夏星辉,吴琼,牟新利,2012. 全球气候变化对地表水环境质量影响研究进展. *水科学进展*, 23(1): 124—133.

夏学齐,杨忠芳,王亚平,等,2008. 长江水系河水主要离子化学特征. *地学前缘*, 15(5): 194—202.

肖红伟,肖化云,龙爱民,等,2011. 贵阳大气降水硫同位素地球化学特征. *地球化学*, 40(6): 559—565.

乐淑葵,潘家永,陈益平,等,2007. 南昌市雨水和湖水硫同位素特征的研究. *地球与环境*, 35(4): 297—302.

张东,黄兴宇,李成杰,2013. 硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源. *水科学进展*, 24(3): 418—426.

张凤娥,卢耀如,殷密英,等,2012. 埋藏环境中硫酸盐岩生物岩溶作用的硫同位素证据. *地球科学——中国地质大学学报*, 37(2): 357—364.