

doi:10.3799/dqkx.2017.537

煤基质中甲烷扩散特征及其对气井产能的影响

李国庆^{1,2}, 孟召平^{2,3}, 刘金融³

1. 中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 山西晋城无烟煤矿业集团有限责任公司煤与煤层气共采国家重点实验室, 山西晋城 048000

3. 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

摘要: 扩散是煤层甲烷运移的关键环节之一, 而目前有关煤层中甲烷扩散特征的认识并不充分. 以沁水盆地南部高煤阶煤层气藏为例, 应用微纳渗流力学理论分析了煤基质中气体扩散模式及定量表征参数; 应用 Simed 软件开展了扩散性能对不同煤体结构煤层气排采规律的影响数值研究. 结果表明: 煤层甲烷的扩散受化学势梯度的驱动, 产气过程中体相扩散、努森扩散和构型扩散模式并存且呈动态变化; 甲烷扩散性能受气体温度、压力、气体种类、水分以及基质孔隙结构共同影响, 基质孔隙吸附甲烷会改变微孔孔径并影响扩散路径的空间形态; 煤基质中甲烷的扩散是非热力学平衡过程, 扩散系数是吸附量的函数. 基于拟稳态扩散的数值研究表明, 扩散性能强弱对于长期累计产气量几乎没有影响, 而对短期产气速率具有较大的影响; 扩散性能弱的, 产气速率峰值较低, 但峰值之后的一段时间内产气速率相对较高; 与高渗煤层相比, 低渗构造煤层的产气速率对吸附时间常数更敏感.

关键词: 煤层气; 高煤阶煤; 扩散; 产气速率; 煤体结构.

中图分类号: P618.11

文章编号: 1000-2383(2017)08-1356-08

收稿日期: 2017-02-10

Characteristics of Methane Diffusion in Coal Matrix and Its Effect on Gas Production

Li Guoqing^{1,2}, Meng Zhaoping^{2,3}, Liu Jinrong³

1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of the Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Coal and Coal-Bed Methane Simultaneous Extraction, Shanxi Jincheng Anthracite Mining Group Co. Ltd., Jincheng 048000, China

3. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

Abstract: Diffusion is one of the key steps of methane transport in coal seam, yet our understanding of it is still insufficient. Taking the high rank coal bed methane (CBM) reservoir in the southern Qinshui basin, China as the study area, the patterns and quantitative characterization of methane diffusion in coal seam were analyzed based on microflows and nanoflows mechanics theory; the influence of diffusion property on gas production in coal seams of different coal textures was studied by using a numerical simulation software (Simed) in this study. Results show that the diffusion of methane in coal is driven by a chemical potential gradient and the diffusion modes include bulk diffusion, Knudsen diffusion and configurational diffusion. Various diffusion modes coexist and vary during the extraction of coalbed methane; the diffusion coefficient is influenced by temperature, gas pressure, gas type, moisture and pore structure of coal matrix, and the size of micropore varies due to the adsorption of methane and thereby the diffusion path will be transformed; the dynamic adsorption of methane on the coal matrix determines that methane diffusion in coal is a non-equilibrium process and that the diffusion coefficient is a function of adsorbed gas concentration; the results of numerical simulation based on quasi-steady diffusion show that the diffusion property has a slight influence on the long-term cumulative gas production while it exerts a significant effect on the short-term gas rate; if the diffusion coefficient is low, that is, the sorption time constant is relatively high, the peak gas rate will be relatively low while the gas

基金项目: “十三五”国家科技重大专项 (Nos. 2016ZX05067001, 2016ZX05043-001); 国家自然科学基金项目 (No. 41372163); 山西省煤层气联合研究基金资助项目 (Nos. 2015012014, 2014012001); 山西省煤基重点科技攻关项目 (Nos. MQ2014-1, MQ2014-12); 湖北省自然科学基金项目 (No. 2014CFB169).

作者简介: 李国庆 (1980—), 男, 副教授, 主要从事煤层气地质、矿井地质灾害研究. ORCID: 0000-0002-3463-6715. E-mail: ligq@cug.edu.cn

引用格式: 李国庆, 孟召平, 刘金融, 2017. 煤基质中甲烷扩散特征及其对气井产能的影响. 地球科学, 42(8): 1356-1363.

rate will be relatively high in a period of time after reaching the peak gas rate; the gas production is more sensitive to sorption time constant for the low-permeability tectonically deformed coal seam than for the high-permeability one.

Key words: coal bed methane; high rank coal seam; diffusion; gas rate; coal texture.

0 引言

煤基质包含复杂的非均质纳米孔隙系统,而且对甲烷气具有强烈的吸附能力,煤层甲烷主要以吸附态存在于煤基质微孔隙表面.在煤层气井排采过程中,甲烷的运移包括解吸、扩散和渗流 3 个阶段.气体解吸发生在煤基质微孔内壁,受温度、压力、水分等因素影响,服从吸附动力学理论 (Duong, 1998; 聂百胜和段三明, 1998; 聂百胜等, 2014); 扩散发生在煤基质固体、孔隙以及裂隙系统,服从菲克扩散定律 (Saghafi *et al.*, 2007; 石军太等, 2013); 渗流发生在宏孔、裂隙,主要受流体压力梯度、毛细管力等控制,一般服从达西定律,存在应力敏感及基质收缩效应 (蔡建超和郁伯铭, 2012; Cai *et al.*, 2012; Meng and Li, 2013; 李国庆等, 2014; 孟召平等, 2014), 且近井带渗透性易受钻井液污染的影响 (谷穗等, 2015). 气体扩散通常比解吸、粘性层流 (达西流) 要慢 (Karniadakis *et al.*, 2005). 矿井瓦斯灾害防治研究者认为构造煤的瓦斯扩散性能强、瓦斯突出风险高 (Smith and Williams, 1984; Li and Saghafi, 2014). 在煤层气开发领域,前人分别进行了煤样扩散系数的直接测量 (Saghafi *et al.*, 2007) 以及基于等温吸附实验实时数据的模拟研究 (张时音和桑树勋, 2009; 张登峰等, 2011), 取得了许多重要的认识和进展.煤基质扩散系数与煤基质总孔隙、表面积成正相关 (张时音和桑树勋, 2009; 张登峰等, 2011; Liu *et al.*, 2015). 聂百胜等 (2014) 提出瓦斯气体在煤中的 5 种扩散形式, 分别是菲克扩散、努森扩散、表面扩散、过渡扩散和晶体扩散.石军太等 (2013) 提出甲烷从煤基质到裂隙系统的运移是压差驱动的, 并不是分子扩散.赖枫鹏等 (2014) 进行了拟稳态扩散模型的分析, 提出扩散系数大的煤层气井产气速率峰值高, 后期产气量高且稳产时间更长.简星等 (2012) 进行了 CO₂ 在煤中的解吸扩散实验, 发现扩散系数随煤基质中 CO₂ 浓度的下降而下降.孟召平等 (2015) 通过煤和页岩的甲烷吸附扩散实验, 提出甲烷的扩散系数与吸附质浓度、压力正相关, 可以用兰氏方程形式的模型来表示. Pillalamarry *et al.* (2011) 认为煤基质中甲烷的扩散系数在高压下基本不变, 而在压力低于 3.5 MPa 时随压力下

降而快速上升. Guo *et al.* (2016) 发现构造煤的初始扩散系数很高, 然后逐渐降低至稳定值. 李志强等 (2016) 系统分析了吸附扩散模拟实验结果, 提出扩散系数并不是常数, 并建立了扩散系数与时间之间的负指数函数关系. Drazer *et al.* (1999) 进行了活性炭中流体扩散性能实验, 结果显示扩散性能受孔隙的几何形态和吸附性能两方面因素的影响, 扩散性能随溶质浓度升高而升高. Letham and Bustin (2015) 应用气体分子滑脱效应估算了页岩的孔隙直径, 提出孔径大小和迂曲度因素导致滑脱因子和渗透率具有各向异性. Hu *et al.* (2017) 采用分子动力学数值模拟研究了混合气体在煤中的扩散行为, 发现在温度低于 160 °C 时, 混合气体的扩散性能与单种气体的扩散性能存在显著差异, 随着气体浓度的升高, 混合气相互扩散性能增强, 而单种气体分子之间扩散性能降低.

目前, 国内外学者对煤层甲烷扩散模式以及扩散性能对产气规律的影响认识仍不充分. 探讨甲烷的运移行为和煤层气井的产气规律, 有利于制订合理的地面煤层气排采、矿井瓦斯抽采计划. 本文采用分子动力学、微纳渗流力学理论分析了煤基质中甲烷的扩散模式及扩散性能定量指标, 以沁水南部高煤阶煤层气藏为例, 进行了扩散性能对产气规律的影响数值研究, 该结果可为排采规律预测提供借鉴.

1 煤基质中甲烷扩散性能及表征参数

1.1 气体在多孔介质中的运移模式

根据努森数值 Kn 的大小, 气体在多孔介质中的运移模式可分 4 类: 粘性连续介质流动、滑脱流动、过渡型流动和自由分子流动 (表 1) (Karniadakis *et al.*, 2005). Kn 数的定义如下:

$$Kn = \frac{\lambda}{d}, \quad (1)$$

其中, λ 为分子运动平均自由程, m; d 为分子运移

表 1 气体在多孔介质中的运移模式

Table 1 Flow regimes of gas through porous media				
努森数 Kn	<0.001	0.001~0.1	0.1~10	>10
运移模式	粘性连续流动	滑脱流动	过渡型流动	分子自由流动

特征长度,一般为孔隙平均直径, m .

分子运动平均自由程 λ 可由下式计算:

$$\lambda = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d_0^2 p}, \quad (2)$$

其中, K_B 为玻尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; T 为气体温度, K ; d_0 为分子有效直径, nm ; p 为气体压力, MPa .

对于常规油气储层,气体渗透率是气体分子运动平均自由程的函数,尤其在低压状态下,气体滑脱效应十分显著(Klinkenberg, 1941; Zhang *et al.*, 2012; 罗磊等, 2016).多孔介质的气体渗透率和液体渗透率之间的关系为:

$$k_g = k_\infty \left(1 + \frac{b}{p_m}\right), \quad (3)$$

$$p_m = \frac{p_o + p_i}{2}, \quad (4)$$

$$b = \frac{4C\lambda p_m}{r_H}, \quad (5)$$

其中, k_g 为气体渗透率, m^2 ; k_∞ 为液体渗透率或固有渗透率, m^2 ; b 为滑脱因子, Pa ; p_m 为平均压力, Pa ; p_i, p_o 分别为进口和出口压力, Pa ; C 为比例因子,约等于 1; r_H 为孔隙直径, m .

由式(1)及式(3)~(5),可以得到气体渗透率变化系数:

$$\frac{k_g}{k_\infty} = 1 + 4CKn, \quad (6)$$

由式(6)可知,随努森数的增大,滑脱流动对气体运动的贡献越来越大(图 1).

1.2 气体在多孔介质中的扩散模式

气体分子扩散是分子热运动引起的,受化学势梯度控制.分子的扩散按照是否存在浓度梯度(即是否发生质量迁移),分为自扩散和菲克扩散两类.

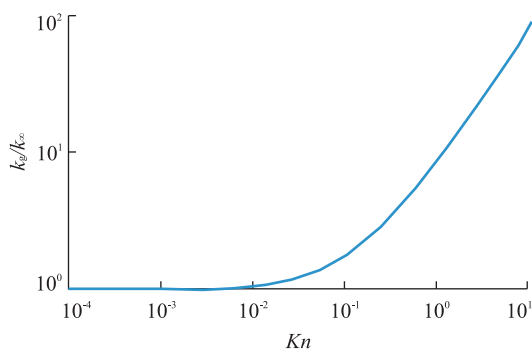


图 1 不同努森数的渗透率变化系数

Fig.1 Variation coefficient of gas permeability at different Knudsen numbers

自扩散指在没有浓度梯度的情况下,分子因为热运动发生迁移的现象.自扩散不涉及质量运移,也称为非运移扩散,一般采用放射性指示剂技术测量自扩散系数(Drazer *et al.*, 1999; Schuring, 2002).

菲克扩散指在一定浓度梯度下,气体分子由高浓度区域向低浓度运移的现象.菲克扩散发生了质量运移,也称为运移扩散.前人一般认为菲克扩散的驱动因素是浓度梯度,但其实际驱动因素为化学势梯度(Schuring, 2002).

根据分子运动平均自由程、孔隙直径以及气体分子直径之间的关系,气体扩散可分为 3 类:体相扩散($Kn < 0.1$)、努森扩散($Kn > 0.1$)和构型扩散.构型扩散指当孔隙直径为 2 nm 以下或孔隙直径与分子直径相近时的扩散.在体相扩散中,气体分子与分子之间的碰撞为主,气体为近似连续状态;而在努森和构型扩散中,气体分子与固体孔隙壁面之间的碰撞占主导,气体分子处于明显稀薄化状态.

分子运动平均自由程是压力和温度的函数,在常温常压下,不同扩散模式对应的扩散系数也不同,体相扩散系数约为 $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$,努森扩散系数为 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$,构型扩散系数为 $10^{-8} \sim 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ (Schuring, 2002; Karniadakis *et al.*, 2005)(图 2).

由式(2)可知,分子运动自由程与压力成反比,与温度成正比.压力越低,温度对分子运动自由程的影响越显著(图 3).在常温下,在较高压力下,分子运动自由程很小,接近于微孔孔径,而压力降低至 2 MPa后,分子运动自由程迅速增加;在一个大气压

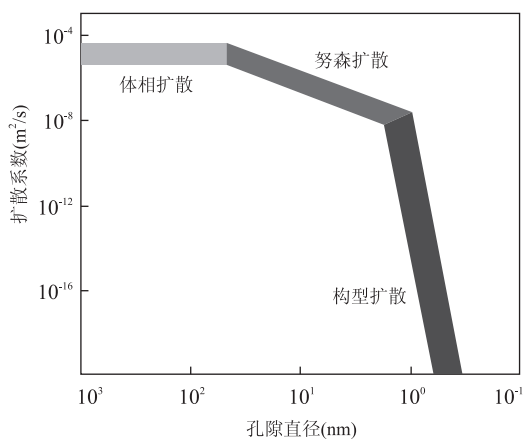


图 2 常温常压下孔隙大小对扩散系数的影响

Fig.2 Influence of pore size on diffusion coefficient at normal temperature-pressure

据 Schuring (2002)

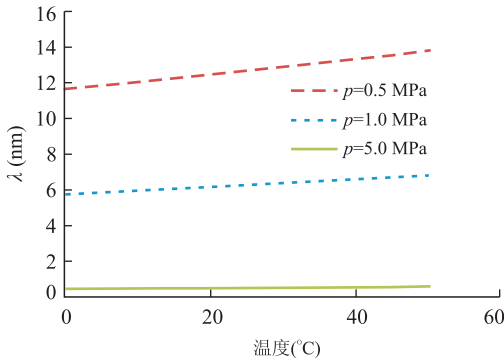


图 3 甲烷分子运动平均自由程随温度的变化

Fig.3 Variation of mean free path of methane over temperature

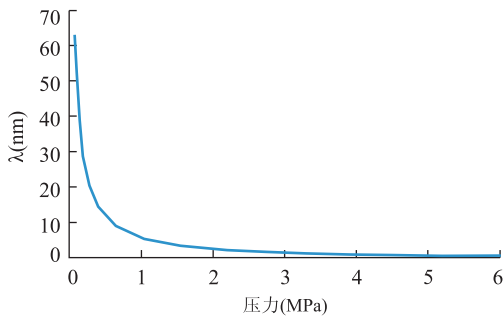


图 4 20 °C 下甲烷分子运动自由程随压力的变化

Fig.4 Variation of mean free path of methane over pressure at 20 °C

和 20 °C 时,甲烷分子运动自由程约 63 nm(图 4)。因此,在实际煤层气生产过程中,煤层甲烷气的运移方式随地层压力的变化而动态变化。

在宏孔及以上尺度的多孔介质中,只有在低压下、分子运动自由程达到几十个纳米以上时,才可观察到滑脱效应,即努森扩散。而对于纳米孔隙系统,即使在较高压力下,分子运动自由程也可小于孔隙尺寸,因此,努森扩散对纳米孔隙介质中流体的运移发挥着重要的作用。

煤基质中纳米孔隙发育,微孔尺寸与甲烷分子尺寸相近,此时煤基质微孔中甲烷的运移为构型扩散模式;在介孔和宏孔中,在高压下甲烷的运移模式为体相扩散,在低压下为努森扩散或构型扩散模式;而在孔径超过 1 μm 的孔隙或裂隙中,扩散模式一般为体相扩散。

1.3 扩散性能的定量表征

不同模式扩散系数的理论计算模型是不同的,根据 Chapman-Enskog 理论,多孔介质中气体的体相扩散系数计算公式为(Duong, 1998; Karniadakis *et al.*, 2005):

$$D = \frac{1.86 \times 10^{-3} \varphi T^{3/2} (1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{\xi p \sigma_{12}^2 \Omega}, \quad (7)$$

其中, D 为扩散系数, cm^2/s ; φ 为多孔介质孔隙率,无量纲; ξ 为多孔介质的曲折因数,无量纲; M_1 、 M_2 为气体分子摩尔质量, g/mol ; $\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$, 其中 σ_1 、 σ_2 分别为两种分子的直径, 10^{-10} m ; $\Omega = f\left(\frac{K_B T}{\epsilon_{12}}\right)$, 是分子碰撞的积分函数,无量纲, ϵ_{12} 为两个气体分子能量 ϵ_1 和 ϵ_2 的几何平均值 $\sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$, J; p 为压力,标准大气压(atm)。

努森扩散系数计算公式为(Duong, 1998; Karniadakis *et al.*, 2005):

$$D = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8R}{\pi M}}, \quad (8)$$

其中, R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; r 为有效孔隙直径,m。

在煤层气藏数值模拟中,常常用吸附时间常数来定量表达煤基质中甲烷的扩散性能(骆祖江等, 1999)。假设在某一个时间段内,煤基质中的甲烷含量是不变的,扩散为稳态扩散,符合菲克扩散定律:

$$q_m = \frac{V_m [C_m - C(p)]}{\tau}, \quad (9)$$

$$\tau = \frac{1}{D\sigma}, \quad (10)$$

其中, q_m 为从基质扩散出的气体流量, m^3/s ; V_m 为基质体积, m^3 ; C_m 为煤基质中甲烷的平均浓度, m^3/m^3 ; $C(p)$ 为煤基质块体与裂隙交界面的甲烷浓度, m^3/m^3 ; τ 为吸附时间常数,s; σ 为煤基质块体的形状系数, cm^{-2} ; D 为扩散系数, cm^2/s ; p 为游离气体压力,MPa。吸附时间常数与扩散系数成反比例关系(式(10))。

对于概化为立方体的基质块体,形状系数为:

$$\sigma = \frac{8}{s_f^2}, \quad (11)$$

其中, s_f 为割理间距,m。

由式(10)和式(11)可以得到:

$$\tau = \frac{s_f^2}{8D}, \quad (12)$$

由式(12)可以看出,割理间距与吸附时间常数呈正相关关系。

2 高煤阶煤基质中甲烷扩散性能对煤层气井产能的影响

如式(10)所示,吸附时间常数是一个反映扩散系数与形状系数大小的综合参数,可以由解吸实验

直接测定(骆祖江等,1999),因此,数值模拟中常用吸附时间常数定量表征甲烷在煤中的扩散性能。为了考察煤基质中甲烷扩散性能对产气规律的影响,以沁水南部煤层气藏为例,进行了不同渗透率储层产气特征对吸附时间常数的敏感性数值研究。Simed是一款由澳大利亚联邦科学与工业研究院与新南威尔士大学共同开发的高级煤层气藏数值模拟软件,该软件采用全耦合隐式求解法,可以模拟煤层双孔隙介质特征、有效应力效应、基质收缩与膨胀效应、多组分气体吸附以及气井排采控制等。本次数值研究应用 Simed 软件,采用 S-D 渗透率模型,考虑了应力敏感效应与基质收缩效应以及气体滑脱效应(李国庆等,2014; Li and Saghafi, 2014)。

山西组 3 号煤层是沁水盆地南部矿井主采煤层之一,煤种为无烟煤,煤层埋深在 400~700 m,原地含气量高,矿井瓦斯涌出量大,需要通过地面或井下抽采消除煤层瓦斯突出风险。研究区内各种煤体结构煤层均有发育,原生结构、碎裂结构煤层硬度大、渗透率较高,地面煤层气井产气效果好,直井产气速率可达 4 000 m³/d;而碎粒煤、碎粉煤区渗透性差,产气不理想。根据文献数据及实验结果,本次数值研究的主要输入参数见表 2,相对渗透率采用该软件推荐的参数(李国庆等,2014),采用地面施工直井进行定压排采,降压速率为 2.5 m/d,最小井底流压设定为 150 kPa。

表 2 煤层气藏数值模拟输入参数

Table 2 Parameters used in numeric simulation of coal bed methane reservoirs

参数	指标
煤层埋深(m)	500
煤层厚度(m)	5
绝对渗透率(10 ⁻¹⁵ m ²)	5 ^A 、0.2 ^B
渗透率各向异性	1:2:2
滑脱因子(kPa)	13.8
割理压缩系数(1/MPa)	0.25
基质收缩系数	0.012
兰氏体积(m ³ /t)	40
兰氏压力(kPa)	1 500
原地含气量(m ³ /t)	18
吸附时间常数(d)	10、1、0.1
裂缝半长(m)	50 ^A 、30 ^B
裂缝导流系数(μm ² ·m)	2
排采范围(m×m)	300×200

注:上角标 A、B 代表两次模拟的参数。

3 结果

数值模拟结果如图 5 和表 3 所示:(1)对于渗透

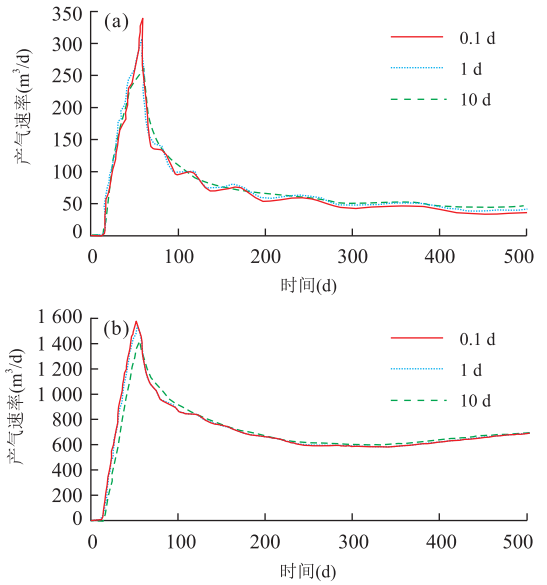


图 5 不同吸附时间常数煤层产气速率

Fig.5 Gas rate of a CBM well at different sorption time constants

a.渗透率为 $0.2 \times 10^{-15} \text{ m}^2$; b.渗透率为 $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$

表 3 模拟结果统计

Table 3 Results of numerical simulation

渗透率 (10 ⁻¹⁵ m ²)	吸附时间常数 (d)	产气速率峰值 (m ³ /d)	累计产气量 (m ³)
0.2	10	257.89	131 086.6
	1	306.99	131 428.5
	0.1	335.31	131 575.7
5	10	1 403.12	1 871 920.4
	1	1 543.16	1 882 621.3
	0.1	1 579.93	1 882 613.9

率 k 为 $0.2 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 的低渗煤层,吸附时间常数分别为 10、1 和 0.1 d 时,产气速率峰值的比例依次为 100.00:119.04:130.02,而累计产气量的比例依次为 100.00:100.26:100.37;(2)对于渗透率为 $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 的高渗煤层,吸附时间常数分别为 10、1 和 0.1 d 时,产气速率峰值比例依次为 100.00:109.98:112.60,累计产气量比例依次为 100.00:100.57:100.57。

这表明,吸附时间常数值大的煤层,气体扩散性强,煤层产气速率峰值高,但吸附时间常数对于累计产气量影响不显著。

4 讨论

4.1 数值模拟假设条件的讨论

在应用 Simed 软件进行数值模拟时,反映扩散

性能的参数是吸附时间常数 τ , 使用该参数的假设条件是:(1)扩散过程是拟稳态的非克型体相扩散模式;(2)扩散系数与时间、吸附质浓度无关,即扩散系数是常数。而实际上,对于微纳孔隙介质,由于气体的努森扩散、构型扩散模式的存在,扩散系数受到气体温度、压力、气体分子形态、孔隙表面粗糙度、迂曲度、孔径大小以及固相内表面对气体分子的物理吸附作用的影响,而这些影响因素会随着排采的进行而发生变化。因此,扩散系数是与吸附质浓度有关的变量,扩散过程是非稳态扩散过程。但拟稳态扩散假设扩散系数为常数,不随时间、吸附质浓度的变化而变化,这给数值模拟求解带来了极大的便利,其结果也可以反映产气规律,对实际生产仍有一定的参考价值。

从煤体结构的角度看,原地的构造煤裂隙不发育,往往处于压应力集中状态,渗透率低,但扩散路径短,因而扩散性能好(式(9)~式(12))。因此,构造煤中不易实现降压,其泄压面积小、产气速率低且衰减快;但一旦构造煤体被充分卸压,应力被解除,甲烷会迅速扩散释放。原生结构煤往往裂隙系统发育,渗透率高,排水泄压范围大,但基质块体较大,扩散路径较长,扩散性能相对较弱(式(12)),因此,其产气速率高且衰减较慢。这可以部分解释为何构造煤分布区带容易发生煤与瓦斯突出,但其煤层气井的产气效果不理想,而原生结构煤区产气效果较好。

从渗流的角度看,数值模型中采用 Darcy 定律描述渗流,并考虑了气体滑脱效应。Klinkenberg (1941)在提出考虑气体滑脱效应的渗透率模型时,假设流体为粘性连续介质流体,采用的多孔介质为耶拿玻璃滤器,其液体异辛烷测试的渗透率值最低为 $2.36 \times 10^{-15} \text{ m}^2$,在平均压力为 2.1 kPa 下的空气渗透率变化系数达 27.4。而实际煤层往往非常致密,液体渗透率通常低于 $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2$,甚至 $0.01 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 。煤基质微纳孔隙发育,根据多孔介质中流体流动模式分类(表 1),甲烷在基质孔隙中的流动模式包括滑脱流动、过渡流动及努森流动模式,粘性连续介质流动规律并不成立。

4.2 吸附浓度对扩散性能的影响

分子运动论中扩散系数计算公式的假设条件是分子与固体孔隙表面的作用是动态平衡的,没有考虑气体分子与煤基质纳米孔隙表面之间强烈的非平衡吸附作用对扩散的影响,因此,该公式仅适于描述无吸附作用下的扩散过程或吸附平衡条件下的自扩散过程。经典的基于热力学平衡过程的扩散系数估

算公式(式(7)和式(8))没有考虑煤基质吸附作用的影响,存在一定的局限性。

甲烷在煤基质中的运移是一个非热力学平衡过程,吸附质浓度是动态变化的,基于平衡扩散过程的扩散系数估算公式不适用于评价甲烷在煤基质中的扩散行为。扩散是分子热运动的结果,受化学势梯度控制,基于化学势梯度驱动的扩散方程为(Schuring, 2002):

$$J = -L \frac{\partial \mu}{\partial x}, \quad (13)$$

其中, J 为扩散流量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; L 为 Onsager 系数, $\text{mol}/(\text{J} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$; x 为扩散路径坐标, m ; μ 为化学势, J/mol 。化学势的理论计算公式为:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (14)$$

其中, μ^0 为标准状态下化学势, J/mol ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K ; p 为气体压强, Pa ; p_0 为标准状态下气体压强, Pa 。

由式(13)和式(14),结合菲克扩散定律,可以得到非平衡运移扩散系数与平衡自扩散系数之间的关系:

$$D_i = RTL \frac{d \ln \frac{p}{p_0}}{dC} = D_0 \Gamma(p, c), \quad (15)$$

其中, C 为基质中甲烷浓度, mol/m^3 ; D_i 为运移扩散系数, m^2/s ; D_0 为自扩散系数, m^2/s ; $\Gamma(p, c)$ 为热力学校正因子,无量纲,是压力和浓度的函数。

由式(15)可以看出,在吸附作用影响下,气体的运移扩散系数是自扩散系数、吸附质浓度及压力的函数,与吸附质浓度呈非线性关系。

4.3 混合气体之间相互作用对扩散性能的影响

在注气增产过程中, N_2 、 CO_2 或两者的混合气首先通过裂缝快速进入煤层,然后在煤基质孔隙中扩散,最终到达煤基质微孔,并与煤层甲烷分子发生置换。二元或三元气体在煤基质中的扩散性能是决定注气增产效果的关键因素之一。不同分子的直径不同,能够进入的煤基质孔隙直径大小也不同,相应的基质孔隙连通性和迂曲度也不同。气体在煤基质中吸附、解吸会引起煤基质微孔孔径的变化,不同气体的吸附容量不同,其影响程度也不同。在体相扩散或滑脱流动中,不同类型分子的碰撞也会在一定程度上影响其流动性;而且在实际注气增产过程中,气体扩散是非平衡扩散过程,扩散性能受到吸附质浓度变化的影响。这些因素均会对气体扩散性能造成

影响,值得深入探讨。

5 结论

(1)煤基质微孔中甲烷的运移模式为构型扩散;在介孔和宏孔中,高压条件下甲烷的运移模式为体相扩散,低压条件下甲烷的运移模式为努森扩散或构型扩散模式;而在孔径超过 $1\ \mu\text{m}$ 的孔隙或裂隙中,扩散模式一般为体相扩散。在体相扩散中气体处于连续状态,而在努森扩散和构型扩散中,气体处于明显稀薄的状态;产气过程中多种扩散模式并存且呈动态变化。

(2)基于拟稳态扩散的数值模拟研究表明,扩散性能强弱对于高煤阶煤层气井长期累计产气量几乎没有影响,而对短期产气速率具有较大的影响。扩散性能弱的气井,吸附时间常数较大,产气速率峰值较低,但峰值之后的一段时间内产气速率相对较高。与高渗煤层相比,低渗构造煤层的产气速率对吸附时间常数更敏感。

(3)煤基质中气体扩散性能受基质孔隙度、孔径、迂曲度、温度、游离气体压力、气体分子类型以及气体分子与煤基质微孔表面之间的吸附作用影响,扩散系数是吸附量的函数。

References

Cai, J. C., You, L. J., Hu, X. Y., et al., 2012. Prediction of Effective Permeability in Porous Media Based on Spontaneous Imbibition Effect. *International Journal of Modern Physics C*, 23 (7): 1250054. doi: 10.1142/S0129183112500544

Cai, J. C., Yu, B. M., 2012. Advances in Studies of Spontaneous Imbibition in Porous Media. *Advances in Mechanics*, 42 (6): 735—754 (in Chinese with English abstract).

Drazer, G., Chertcoff, R., Bruno, L., et al., 1999. Concentration Dependence of Diffusion-Adsorption Rate in Activated Carbon. *Chemical Engineering Science*, 54 (19): 4285—4291. doi: 10.1016/S0009-2509(99)00088-3

Duong, D. D., 1998. Adsorption Analysis; Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London.

Gu, S., Cai, J. H., Chang, D. W., et al., 2015. Reducing Formation Damage to Low-Porosity and Low-Permeability CBM Reservoirs Using Calcium Carbonate Nanoparticles. *Earth Science*, 40(6): 1093—1100 (in Chinese with English abstract).

Guo, H., Cheng, Y., Ren, T., et al., 2016. Pulverization Characteristics of Coal from a Strong Outburst-Prone Coal Seam and

Their Impact on Gas Desorption and Diffusion Properties. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 33: 867—878. doi: 10.1016/j.jngse.2016.06.033

Hu, H., Du, L., Xing, Y., Li, X., et al., 2017. Detailed Study on Self- and Multicomponent Diffusion of $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ Gas Mixture in Coal by Molecular Simulation. *Fuel*, 187: 220—228. doi: 10.1016/j.fuel.2016.09.056

Jian, X., Guan, P., Zhang, W., 2012. Carbon Dioxide Sorption and Diffusion in Coals: Experimental Investigation and Modeling. *Science in China (Series D)*, 42(4): 492—504 (in Chinese).

Karniadakis, G. E., Beskok, A., Aluru, N., 2005. *Microflows: Fundamentals and Simulation*. Springer, Berlin.

Klinkenberg, J. L., 1941. The Permeability of Porous Media to Liquids and Gases. *Socarr Proceedings*, 2(2): 200—213.

Lai, F. P., Li, Z. P., Liu, X. Y., et al., 2014. Dynamic Model of Coal-Bed Methane Well under Pseudo-Steady Diffusion and Its Application. *Journal of China Coal Society*, 9 (9): 1820—1825 (in Chinese with English abstract).

Letham, E. A., Bustin, R. M., 2015. Klinkenberg Gas Slippage Measurements as a Means for Shale Pore Structure Characterization. *Geofluids*, 16(2): 264—278. doi: 10.1111/gfl.12147

Li, G. Q., Meng, Z. P., Wang, B. Y., 2014. Diffusion and Seepage Mechanisms of High Rank Coal-Bed Methane Reservoir and Its Numerical Simulation at Early Drainage Rate. *Journal of China Coal Society*, 39(9): 1919—1926 (in Chinese with English abstract).

Li, G. Q., Saghafi, A., 2014. Comparing Potentials for Gas Outburst in a Chinese Anthracite and an Australian Bituminous Coal Mine. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24(3): 391—396. doi: 10.1016/j.ijmst.2014.03.018

Li, Z. Q., Liu, Y., Xu, Y. P., et al., 2016. Gas Diffusion Mechanism in Multi-Scale Pores of Coal Particles and New Diffusion Model of Dynamic Diffusion Coefficient. *Journal of China Coal Society*, 41(3): 633—643 (in Chinese with English abstract).

Liu, H. H., Mou, J. H., Cheng, Y. P., 2015. Impact of Pore Structure on Gas Adsorption and Diffusion Dynamics for Long-Flame Coal. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22: 203—213. doi: 10.1016/j.jngse.2014.11.030

Luo, L., Tang, D. Z., Tao, S., et al., 2016. Pore Structure and Its Influence on Gas Mass Transfer of Low Rank Coal in Eastern Junggar Basin, Xinjiang. *Journal of China Coal Society*, 41(4): 941—947 (in Chinese with English abstract).

- Luo, Z. J., Fu, Y. L., Wang, Z. H., 1999. Determination of Coal-bed Methane Desorption Time. *Coal Geology & Exploration*, 27(4): 28–29 (in Chinese with English abstract).
- Meng, Z. P., Li, G. Q., 2013. Experimental Research on the Permeability of High-Rank Coal under a Varying Stress and Its Influencing Factors. *Engineering Geology*, 162(14): 108–117. doi: 10.1016/j.enggeo.2013.04.013
- Meng, Z. P., Liu, J. R., Li, G. Q., 2015. Experimental Analysis of Methane Adsorption-Diffusion Property in High-Maturity Organic-Rich Shale and High-Rank Coal. *Natural Gas Geoscience*, 26(8): 1499–1506 (in Chinese with English abstract).
- Meng, Z. P., Zhang, J. X., Liu, H., et al., 2014. Productivity Model of CBM Wells Considering the Stress Sensitivity and Its Application Analysis. *Journal of China Coal Society*, 39(4): 593–599 (in Chinese with English abstract).
- Nie, B. S., Duan, S. M., 1998. The Adsorption Essence of Gas on Coal Surface. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 29(4): 417–421 (in Chinese with English abstract).
- Nie, B. S., Li, X. C., Cui, Y. J., et al., 2014. Theory and Application of Gas Migration in Coal Seam. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Pillalamarry, M., Harpalani, S., Liu, S. M., 2011. Gas Diffusion Behavior of Coal and Its Impact on Production from Coalbed Methane Reservoirs. *International Journal of Coal Geology*, 86(4): 342–348. doi: 10.1016/j.coal.2011.03.007
- Saghafi, A., Faiz, M., Roberts, D., 2007. CO₂ Storage and Gas Diffusivity Properties of Coals from Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 70(1–3): 240–254. doi: 10.1016/j.coal.2006.03.006
- Schuring, D., 2002. Diffusion in Zeolites: Towards A Microscopic Understanding (Dissertation). Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 14–18.
- Shi, J. T., Li, X. F., Xu, B. X., et al., 2013. Review on Desorption-Diffusion-Flow Model of Coal-Bed Methane. *Science in China (Series G)*, 43(12): 1548–1557 (in Chinese with English abstract).
- Smith, M. D., Williams, L. F., 1984. Diffusion Effects in the Recovery of Methane from Coalbeds. *SPE*, 24(24): 529–535. doi: 10.2118/10821-PA
- Zhang, D. F., Cui, Y. J., Li, S. G., et al., 2011. Adsorption and Diffusion Behaviors of Methane and Carbon Dioxide on Various Rank Coals. *Journal of China Coal Society*, 36(10): 1693–1698 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, S. Y., Sang, S. X., 2009. Adsorption-Diffusion Coefficient Analysis of Coal-Bed Methane in Different Rank Coals. *Coal Geology of China*, 21(3): 24–27 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, W. M., Meng, G., Wei, X. Y., 2012. A Review on Slip Models for Gas Microflows. *Microfluidics and Nanofluidics*, 13(6): 845–882. doi: 10.1007/s10404-012-1012-9

附中文参考文献

- 蔡建超, 郁伯铭, 2012. 多孔介质自发渗吸研究进展. 力学进展, 42(6): 735–754.
- 谷穗, 蔡记华, 常德武, 等, 2015. 使用纳米碳酸钙降低低孔低渗煤层气储层伤害. 地球科学, 40(6): 1093–1100.
- 简星, 关平, 张巍, 2012. 煤中 CO₂ 的吸附和扩散: 实验与建模. 中国科学(D辑), 42(4): 492–504.
- 赖枫鹏, 李治平, 刘晓燕, 等, 2014. 拟稳态扩散的煤层气井动态模型及应用. 煤炭学报, 9(9): 1820–1825.
- 李国庆, 孟召平, 王宝玉, 2014. 高煤阶煤层气扩散—渗流机理及初期排采强度数值模拟. 煤炭学报, 39(9): 1919–1926.
- 李志强, 刘勇, 许彦鹏, 等, 2016. 煤粒多尺度孔隙中瓦斯扩散机理及动扩散系数新模型. 煤炭学报, 41(3): 633–643.
- 罗磊, 汤达祯, 陶树, 等, 2016. 准东低阶煤孔隙特征及对气体传质方式的影响. 煤炭学报, 41(4): 941–947.
- 骆祖江, 付延玲, 王增辉, 1999. 煤层气解吸时间的确定. 煤田地质与勘探, 27(4): 28–29.
- 孟召平, 刘金融, 李国庆, 2015. 高演化富有机质页岩和高煤阶煤中甲烷吸附—扩散性能的实验分析. 天然气地球科学, 26(8): 1499–1506.
- 孟召平, 张纪星, 刘贺, 等, 2014. 考虑应力敏感性的煤层气井产能模型及应用分析. 煤炭学报, 39(4): 593–599.
- 聂百胜, 段三明, 1998. 煤吸附瓦斯的本质. 太原理工大学学报, 29(4): 417–421.
- 聂百胜, 李祥春, 崔永君, 等, 2014. 煤体瓦斯运移理论及应用. 北京: 科学出版社.
- 石军太, 李相方, 徐兵祥, 等, 2013. 煤层气解吸扩散渗流模型研究进展. 中国科学(G辑), 43(12): 1548–1557.
- 张登峰, 崔永君, 李松庚, 等, 2011. 甲烷及二氧化碳在不同煤阶煤内部的吸附扩散行为. 煤炭学报, 36(10): 1693–1698.
- 张时音, 桑树勋, 2009. 不同煤级煤层气吸附扩散系数分析. 中国煤炭地质, 21(3): 24–27.