页岩气多尺度传质特征及过程协调机制研究

陈明君^{1,2*}, 康毅力¹, 张廷山¹, 陈掌星³, 吴克柳³

1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500;

2. 西南石油大学博士后科研流动站, 成都 610500;

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

* E-mail: chenmj1026@163.com

收稿日期: 2017-07-01; 接受日期: 2018-01-15; 网络版发表日期: 2018-04-20

国家科技重大专项项目(编号: 2016ZX05061)、非常规油气层保护四川省青年科技创新研究团队项目(编号: 2016TD016)、中国博士后科学基金项目(编号: 2017M623062)和国家自然科学基金项目(批准号: 41772150)资助

摘要 页岩气开发过程中的多尺度传质行为显著, 综合考虑页岩多尺度孔隙结构、多种气体传输机理和多种微尺度效应, 构建了页岩表观等效渗透率数学模型, 分析了实际生产过程中的页岩渗透性变化特征, 明确了页岩气多尺度传质行为主控因素(气-固系统性质、孔隙类型及连通性、温度压力条件)的影响, 提出了页岩气多尺度传质行为评价指标, 即孔隙直径介于50~200 nm孔隙所占比例, 从介科学的角度形成了页岩气多尺度传质行为评价方法, 并结合页岩气开发所面临的主要问题, 凝练了页岩气多尺度传质过程协调机制, 即降低水相圈闭损害、沟通基质纳米孔及纳米孔扩容、促进解吸-扩散。

关键词 页岩气, 多尺度传质, 渗透率, 扩散, 孔隙结构

1 引言

与常规天然气储层相比, 页岩气储层岩石基质孔隙细小且连通性差, 黏土矿物含量较高, 富含有机质, 且非均质性强^[1-4]。目前, 国内外页岩气井普遍面临着稳产期短、产量递减快和采出程度低等问题, 要实现页岩气经济开发, 通常需要实施水力压裂等增产改造措施。因此, 气体在页岩储层中的流动会受到多种孔隙尺度的制约(图1), 致使其渗流特征复杂, 宏观上主要体现为不能简单地用传统线性渗流规律来进行描述^[5,6]。从气体传输机理上讲, 包含了裂缝自由气的黏性流、孔隙自由气的黏性流、滑脱流和过渡流、孔隙

壁面的气体解吸和表面扩散、有机质中溶解气的构型扩散^[7]。多尺度现象普遍存在于各学科当中, 是当前科学研究的热点和难点^[8,9], 在油气开发过程中也存在多尺度效应, 只是以往在开发常规油气时表现得并不明显, 随着页岩气勘探开发的不断深入, 其生产的复杂性逐渐凸显, 多尺度传质行为也日渐受到重视。

在页岩多孔介质中发生的气体流动或传输既包含了体相气体在纳米级和微米级等不同尺度孔隙中的流动, 也包含了吸附相气体在基质表面吸附势作用下的传输, 还包含了溶解气在基质内部浓度梯度作用下的传输。在化工和冶金等领域, 传质这一概念被广泛用于描述混合物中的某一组分在浓度差驱动下的质量传

引用格式: 陈明君, 康毅力, 张廷山, 等. 页岩气多尺度传质特征及过程协调机制研究. 中国科学: 技术科学, 2018, 48:

Chen M J, Kang Y L, Zhang T S, et al. Characteristics of multiscale mass transport and coordination mechanisms for shale gas (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: doi: 10.1360/N092017-00202

图1 (网络版彩图)气体在页岩储层中的多尺度传质行为

递,而就气体在页岩气藏中的传输/流动行为而言,本文认为,无论是将气体传输/流动认为在气体浓度差驱动下进行的,还是认为在气体压力差驱动下进行的,上述气体压力差或浓度差实际上是可以相互转换的,因而本文将传统意义上的传质概念作进一步外延,将上述各种类型的气体流动/传输行为(gas flow/gas transport in shale)统一归纳为在气体压力差或浓度差驱动下的页岩中的气体质量传输,即页岩气传质行为(mass transport of shale gas). 基于页岩岩性、地化、物性和孔隙结构特征,页岩气藏中的气体流动则属于多尺度传质行为(图1),那么,为了实现经济高效开采,就需要有效协调基质孔隙、天然裂缝和人工裂缝等不同尺度流动通道之间的匹配关系,与此同时,如何降低压裂液滞留所引发的水相圈闭损害和加快页岩基质中的吸附气产出也是亟待解决的问题.因此,在深入研究页岩产气机理的基础上,揭示页岩气多尺度传质特征,构建相应的表观等效渗透率模型,形成页岩气多尺度传质行为评价方法,进而提出页岩气多尺度传质过程协调机制,对于高效开发页岩气资源具有重要意义.

2 页岩甲烷表观等效渗透率数学模型

基于对页岩储层特征和气体传输机理的研究可知,气体流动通道为有机孔、无机孔和裂缝,传输机理包括吸附气解吸、构型扩散、表面扩散、努森扩散和黏性流,此外,气体在页岩中的传输还受到吸附层效应、应力敏感性和真实气体效应等微尺度效应的影响.因此,在实际开发过程中,页岩气传输是一种在多

种孔隙尺度条件下发生的、受多种微尺度效应共同影响的和多种气体传输机理共同参与的多尺度传质行为(图2).

由于受实验条件限制,恒定有效应力下的基块岩芯甲烷低速渗流实验在主要流动通道和气体传输机理等方面并没有实际开发过程中的情况那么复杂,因此,本文首先基于前期已经开展的页岩基块岩芯甲烷低速渗流实验结果^[10],分析实验中的气体流动行为,基于此构建相应的表观渗透率模型,然后在此基础上,进一步考虑开发过程中的应力敏感性,得到用于描述实际开发过程中的页岩表观渗透率数学模型.

基块岩芯甲烷低速渗流实验与实际开发最大的不同在于气体产出的来源,实际页岩气藏中的气体产出是解吸、干酪根构型扩散、表面扩散、努森扩散和黏性流等多种传输机理共同参与的结果,而室内岩芯低速渗流实验则不存在吸附气解吸这一过程,也没有构型扩散对实验结果的影响,甲烷气体在压差作用下从岩芯一端向另一端流动的过程是努森扩散、黏性流和表面扩散综合作用的结果.因此,在推导岩芯低速渗流行为的表观等效渗透率数学模型时,将重点考虑上述三种机理对页岩气微观传输行为的影响.

为了得到岩芯低速渗流实验中的甲烷气体表观等效渗透率,首先,引入等效视渗透率的概念用于评价实验中的各气体传输机理对页岩中的甲烷流动能力的贡献,然后,需要找到一种方法将三者耦合起来,目前国内用于综合描述页岩气传输行为的数学模型主要有两大类,一是基于黏性流并重点修正边界滑脱条件,二是对各传输机理进行叠加.本文认为,将上面分析的三

图2 (网络版彩图)页岩气多尺度传质行为影响机制

种传输机理按照相应的贡献权重进行叠加,能够较好地描述实验中的甲烷流动行为。黏性流和努森扩散属于体相甲烷传输,表面扩散属于吸附相甲烷传输,在岩芯的气体流量达到平衡时,将体相传输流量与吸附相传输流量进行线性叠加即可得到岩芯的总流量^[11],而对于体相传输中的两种机理,则不能用简单线性叠加的方法,努森扩散是气体分子与孔隙壁面固体分子之间碰撞引起的,黏性流是气体分子相互之间碰撞引起的,因此从这个微观角度上讲,可以认为二者是相辅相成的,在较小尺度孔隙或低压条件下,气体分子与壁面固体分子之间的碰撞更为明显,而在相对大尺度的孔隙或相对高的压力条件下,气体分子间的碰撞则变得越发显著。基于上述分析,用下式表示岩芯低速渗流实验中的甲烷气体表观等效渗透率:

$$k_g = k_D + (1 - \omega) \cdot [(1 - \alpha)k_v] + k_s, \quad (1)$$

式中, k_D 为努森扩散等效视渗透率, Chen等人^[12]对 k_D 表达式进行了推导,如式(2)所示; k_v 为黏性流等效视渗透率; k_s 为表面扩散等效视渗透率,基于吴克柳等人^[13]对页岩纳米孔吸附气表面扩散数学模型的推导,进一步考虑真实气体效应,则可得到 k_s 表达式如式(3)所示; α 为努森扩散在体相气体传输中所占比例, ω 为体相气体分子与吸附相气体分子之间碰撞而引起的黏性流等

效视渗透率降低率。

$$k_D = \frac{k_{\infty} \mu Z C}{0.70427 p \sqrt{\frac{k_{\infty}}{\phi}}} \cdot \sqrt{\frac{\pi R T}{2 M}}, \quad (2)$$

$$k_s = -\frac{n_s M \mu / \rho}{dp/dl} = D_s \frac{\xi_s C_s \mu R T Z}{M p^2}. \quad (3)$$

对于式(1)中的 k_v , 将Klinkenberg方法回归得到的岩芯绝对渗透率 k_{∞} 进行修正后,可得到其表达式,这里的修正主要考虑甲烷吸附层效应的影响,需要指出的是,由于岩芯低速渗流实验的有效应力恒定,因而此处暂不考虑应力敏感的影响。由不同气体的岩芯渗流实验可知^[10],页岩中的甲烷吸附层效应不可忽略,由于被吸附的甲烷本身会占据一定空间,孔隙中的有效流动通道被压缩,同时,有机质吸附甲烷后会发生一定程度的膨胀,从而引起渗透率降低,对于富有机质页岩这样的裂缝-基质多孔介质, Wang等人^[14]指出由上述吸附层效应而引起的渗透率减小程度可由下式进行修正:

$$\beta_s = \left[1 - \frac{3}{\phi} \cdot \frac{\varepsilon_L p_L (p - p_0)}{(p + p_L)(p_0 + p_L)} \right]^3, \quad (4)$$

式中, β_s 为吸附层效应引起的渗透率减小系数,无量纲; p_0 为实验初始压力, Pa; p_L 为Langmuir压力, Pa; ε_L 为

Langmuir体积应变常数, 无量纲, 表示由于页岩吸附甲烷而引起的极限应变, 根据Heller和Zoback^[15]对吸附甲烷后的页岩基块膨胀的实验研究, 将该值取为0.0003进行保守计算.

因此, 实验岩芯中的黏性流等效视渗透率表达式为

$$k_v = \beta_s \frac{\phi r_H^2}{8\tau}. \quad (5)$$

式(1)中, α 和 $(1-\alpha)$ 分别表示努森扩散和黏性流在体相气体传输中所占比例, 需要说明的是, 之所以式(1)中 k_D 项前没有乘以 α , 是因为用于计算 k_D 的式(2)的推导过程表明其已经包含了 α 这一项的含义^[12]. 从分子碰撞的角度讲, α 也可表示为气体分子与孔隙壁面固体分子间碰撞在所有体相气体分子碰撞中所占比例, 剩下的碰撞则发生于气体分子之间, 其所占比例则为 $(1-\alpha)$. 基于Reif^[16]和Thompson和Owens^[17]对固体孔隙中单位时间内的气体分子碰撞数量的相关研究, 得到 α 与努森数 Kn 具有如下关系:

$$\alpha = \frac{1}{1+1/Kn}. \quad (6)$$

式(1)中的无因次参数 ω 表示由页岩孔隙中的甲烷体相分子与甲烷吸附相分子之间碰撞而引起的黏性流等效视渗透率降低率. 对于此问题的说明如图3所示, 页岩孔隙中实际有两种类型的气体分子间碰撞, 一类是体相分子间碰撞, 另一类是体相分子与吸附相分子间碰撞, 用于计算黏性流等效视渗透率的式(5)的本质是体相分子之间的碰撞, 但是式(5)并不能反映出体相分子和吸附相分子之间的碰撞, 并且从理论上讲, 由于吸附相气体分子受孔隙壁面吸附势的作用而无法像体相气体分子一样“自由”运动, 因而从等效视渗透率的角度上讲, 式(5)将高估体相气体分子和吸附相气体分子之间碰撞所贡献的等效视渗透率, 因此在式(1)中引用 ω 这一参数来进行相应的校正.

将式(2), (3)和(5)代入式(1)即可得到用于描述恒定有效应力下的页岩基块岩芯甲烷低速渗流实验中的表观等效渗透率数学模型, 该模型综合考虑了以下因素对页岩渗透性的影响: 真实气体效应、孔隙度、迂曲度、吸附层效应和三种传输机理(努森扩散、黏性流和表面扩散)对页岩渗透性的贡献及相互间的内在联系. 其中, ω 的确定较为复杂, 其与孔隙壁面性质、

图3 (网络版彩图)页岩孔隙内气体分子间碰撞类型示意图

岩石非均质性、温度和压力等相关, 由于 Kn 是与孔隙尺度、气体类型、温度和压力等相关的参数, 同时, 借鉴Thompson和Owens^[17]对于气体分子间碰撞和气-固分子间碰撞的相关研究, 基于本文理论模型的模拟结果和实际岩芯实验数据^[10], 分别计算出每一个实验压力条件下的 Kn 和 ω , 再将两者关联起来, 并用Origin软件进行拟合, 三组岩芯实验数据的拟合结果如表1所示, 其结果也证实不同岩芯的 ω 与 Kn 的关系具有相当程度的一致性. 基于上述实验数据拟合结果, ω 可表示为

$$\omega = e^{-\frac{0.11243}{Kn}}. \quad (7)$$

选取3块岩芯渗透率大小具有一定可比性的低速渗流实验数据进行模型验证, 实验数据^[10]和基于式(1)的模型预测结果如图4所示, 整体上证实了该数学模型的可靠性, 需要指出的是, 在低孔压下的模型预测结果比高孔压下的更接近实验结果, 分析认为主要原因是实验过程中为了保持恒定的有效应力, 在孔隙压力增大过程中会相对地增大围压, 但由于岩芯轴向上的孔压实际上呈复杂的不均匀分布, 并且岩芯实际受到的有效应力大小呈非线性特征, 因此, 简单地认为孔压增大多少, 围压就应该相应地增加多少以保持所谓的恒定有效应力, 会使得岩芯在高孔压条件下受到比计算值更大的净覆压, 即高孔压下的岩芯实际渗透率要比所谓的实验中恒定有效应力下的渗透率更低, 因而在图4中表现为高孔压下的岩芯渗透率测试结果略

表1 基于实验数据的 ω 与 Kn 拟合结果

样品编号	ω 与 Kn 拟合关系式	R^2
LY1-26水平钻2钻	$\omega = e^{-\frac{0.10015}{Kn}}$	0.9311
LY1-4水平钻	$\omega = e^{-\frac{0.12126}{Kn}}$	0.9290
LY1-6水平钻1钻(2)	$\omega = e^{-\frac{0.11588}{Kn}}$	0.9561

图4 (网络版彩图)页岩低速渗流实验数据与表观等效渗透率模型预测结果

小于模型预测值。

3 页岩气多尺度传质主控因素分析

上述页岩气微观传输模型综合考虑了以下因素对页岩渗透性的影响: (1) 孔隙结构, 即孔隙尺度、迂曲度、表面粗糙度及孔隙度; (2) 孔隙动态效应, 此处指吸附层效应, 需要说明的是, 基于岩芯低速渗流实验条件的限制, 上述模型并未考虑应力敏感效应, 但是在开发过程中, 地层压力降低所引发的孔径动态变化是由应力敏感和吸附层效应共同引起的, 本文会在后面专门对此展开讨论; (3) 真实气体效应; (4) 表面扩散对气体总传输能力的贡献; (5) 努森扩散和黏性流在体相气体传输中的贡献比例; (6) 温度和压力。

相比于页岩储层, 实验岩芯的尺度虽然很小, 但这恰好为研究页岩气多尺度传质行为提供了切入点, 因为某一块岩芯所描述的渗透性可对应于储层中某一点的渗透性, 从等效流动的角度上讲, 某块岩芯的渗透性与相同温压条件下的储层中某种类型的等效流动通道及等效流动机制是相对应的。基于此, 本文将分别研究不同孔隙尺度条件下, 上述影响因素对页岩渗透性的影响, 用于分析页岩气多尺度传质行为的主控因素。

首先, 针对研究区页岩储层, 基于大量岩性、地化

和物性测试结果、高温高压条件下的吸附实验结果和实际开发过程中的温压条件^[12,18], 用于模型计算的参数取值如表2所示, 需要指出的是, 研究区页岩孔隙结构测试结果(包括低压氮气吸附、高压压汞、核磁共振、CT、场发射扫描电子显微镜及肉眼观测)均显示出多尺度孔隙结构特征^[12], 进而基于此确定了表2所示的7个平均水力半径值用于模拟不同尺度下的气体传输行为。

在开发过程中, 应力敏感效应不可忽略, 因此, 需要进一步修正式(1)中的黏性流等效视渗透率 k_v 表达式:

$$k_v = \beta_p \beta_s \frac{\phi r_H^2}{8\tau}, \quad (8)$$

式中, β_p 为由应力敏感而引起的渗透率减小系数, 无量纲。不同类型和大小的孔隙/裂缝的 β_p 不尽相同, 对于页岩基质纳米孔, 即水力半径 r_H 不超过100 nm时, Tinni等人^[19]的室内实验表明页岩基质纳米孔随有效应力增大而减小, 且大量文献也证实了页岩有机质强度较弱, 在有效应力增大时容易变形^[20-25], 此处的 β_p 参考Wang等人^[14]提出的关系式。而当 r_H 大于100 nm时, 其主要为无机孔或裂缝, 选取3个有代表性的水力半径值(500, 1000和10000 nm)分别代表原始地层条件下的天然裂缝页岩、人工裂缝页岩和铺砂裂缝页岩的

表 2 研究区页岩表观渗透率模型参数

参数名称	数值
孔隙度, ϕ	0.0362
孔隙迂曲度, τ	6.63
气体分子动力学直径, δ (nm)	0.373
气体分子摩尔质量, M (kg mol ⁻¹)	0.016
Langmuir体积应变常数, ϵ_L	0.0003
Langmuir压力, p_L (MPa)	6.33
极限吸附热, ΔH (kJ mol ⁻¹)	30
阻止吸附剂分子活化与促进活化的速度系数的比值, κ	0.5
阿伏伽德罗常数, N_A (mol ⁻¹)	6.0221415×10^{23}
气体常数, R (J (mol K) ⁻¹)	8.314462
微裂缝的Biot系数, α_f	1.0
基质的Biot系数, α_s	0.8
微裂缝的法向刚度, $\overline{Kn}$ (GPa m ⁻¹)	3580
基质的杨氏模量, E_s (GPa)	4
微裂缝初始宽度, b_0 (nm)	57
基质特征长度, s (m)	0.025
初始孔隙压力, p_0 (MPa)	38
最终孔隙压力, p_{final} (MPa)	7
温度, T (°C)	82
平均水力学半径(初始孔压), r_H (nm)	2, 10, 50, 100, 500, 1000, 10000

主要流动通道大小, 通过选取研究区上述三种裂缝类型岩芯开展应力敏感实验, 需要指出的是, 该实验是模拟实际开发过程的, 在实验前首先对岩芯施加等效实际上覆地层压力值的围压和等效原始地层压力值的孔隙压力, 老化12 h后, 恒定围压不便, 通过降低孔隙压力直至开发废弃压力值来改变岩芯有效应力, 测试不同有效应力下的岩芯绝对渗透率, 再拟合岩芯无因次渗透率与有效应力的关系, 即可得到式(9)中的3种不同裂缝类型岩芯的 β_p 表达式。

$$\beta_p = \begin{cases} \left[1 + \frac{\alpha_f - \alpha_s}{1 + \overline{Kn}/E_s} \frac{s(p - p_0)}{b_0 E_s} \right]^3, & r_H = 2, 10, 50, 100 \text{ nm}, \\ 2.5266 \times e^{-0.044(p_0 - p)}, & r_H = 500 \text{ nm}, \\ 3.1414 \times e^{-0.057(p_0 - p)}, & r_H = 1000 \text{ nm}, \\ 1.4775 \times e^{-0.019(p_0 - p)}, & r_H = 10000 \text{ nm}, \end{cases} \quad (9)$$

式中, α_f 为微裂缝的Biot系数, 无量纲; α_s 为基质的Biot系数, 无量纲; $\overline{Kn}$ 为微裂缝的法向刚度, Pa m⁻¹; E_s 为基质的杨氏模量, Pa; b_0 为微裂缝初始宽度, m; s 为微裂缝

基质特征长度, m; p_0 为初始压力, Pa。

3.1 不同气体传输机理的影响

将表2所示的参数取值代入式(1), 可得到在开发过程中, 由于地层压力逐渐衰竭, 不同孔隙尺度条件下的页岩表观渗透率和各气体传输机理所占比重的变化, 如图5所示, 表明在页岩气开发过程中, 不同气体传输机理在不同尺度孔隙/裂缝中的贡献程度不同。总体而言, 在开发初期, 基质孔隙中的表面扩散、努森扩散和黏性流均占有相当比例, 尤其是在水力学半径为2 nm左右的孔隙中, 表面扩散对总传输能力起绝对主导作用, 随孔隙尺度增大, 表面扩散的作用逐渐减弱, 当水力学半径增大至不超过100 nm时, 努森扩散所占比重不可忽略, 但是在小于2 nm和大于100 nm的孔隙/裂缝中, 努森扩散的作用仍非常小, 黏性流的贡献率则随着孔隙尺度增大而明显提高, 初步分析认为水力学半径大于10 nm孔隙中的黏性流所占比重就已经很高了; 而在开发中后期, 表面扩散仍然在水力学半径为2 nm左右的基质孔隙中占绝对主导地位, 但随地层压

图5 (网络版彩图)开发过程中不同气体传输机理所占比重

力降低, 努森扩散所占比重在数百纳米孔隙/裂缝中愈趋明显, 而对于黏性流, 虽然地层压力降低使得其传输能力下降, 但其在100 nm以上的孔隙/裂缝中仍然占有主导地位. 同时, 图5所示的模拟结果还表明, 随地层压力降低, 三种气体传输机理所占比重在水力学半径介于10~100 nm的孔隙中的变化均最为明显, 而在过小或过大的孔隙/裂缝中, 起主导作用的传输机理所占比重都不会发生显著变化. 同时, 从表观渗透率的变化趋势可以看出, 以水力学半径10 nm为分界点, 当孔隙尺度小于该值时, 由于表面扩散起主导作用, 表观渗透率

随地层压力的减小而增大, 当孔隙尺寸位于该分界点附近时, 由于黏性流和努森扩散的作用增强且应力敏感效应逐渐明显, 表观渗透率随地层压力降低呈现出先下降后上升的趋势, 当孔隙尺寸大于该分界点时, 表观渗透率随地层压力降低而减小. 综上所述, 准确认识水力学半径介于10~100 nm范围内的气体传输特征对于评价页岩气多尺度传质行为更具意义.

3.2 不同气-固系统的影响

基于上述分析, 以下将讨论水力学半径分别为10,

50和100 nm条件下的气体传输行为对不同气-固系统的响应. 在开发过程中, 无论是体相还是吸附相气体传输, 都可认为是在“甲烷-页岩”这一气-固系统中进行的. 以下因素重点影响着这一气-固系统中的气体传输行为: 气体类型、固体壁面性质、孔隙类型及连通性和温压条件.

就气体类型而言, 页岩气藏中的气体成分主要为甲烷, 开采时通常并不会发生变化, 但某些外因会导致页岩气藏中的气体成分变化, 例如二氧化碳封存, 比甲烷吸附性更强的气体通过竞争吸附促使甲烷吸附气解吸, 虽然该作用对体相气体传输的影响有限, 但吸附气减少势必影响吸附相气体传输, 即表面扩散行为, 此外, 由式(3)可知, 表面扩散能力随着气体相对分子质量的增大而减弱. 而就固体壁面性质而言, 其对于气体传输行为的影响也更多地体现为对吸附相气体进行表面扩散的影响, 具体而言, 不同性质的页岩孔隙壁面吸附气体的能力有所差异, 从而导致表面扩散能力不同. 其实, 在页岩气开发过程中, 以上两方面影响因素的作用是很复杂的, 除了对甲烷吸附/解吸和表面扩散行为的影响最为显著外, 吸附层效应和吸附相气体分子与体相气体分子间作用力的变化等都会随着不同气体(吸附剂)类型和固体(吸附质)类型而产生变化. 基于相关文献中关于气-固系统差异对气体表面扩散影响的研究^[26-29], 由于极限吸附热(ΔH)可用于衡量气-固系统相互作用的强弱程度, 本文将气体类型和固体壁面性质对页岩气传输行为的影响统一归结为 ΔH 对气体传输的影响. 表2中的 ΔH 取值(30 kJ mol^{-1})为研究区页岩储层的估计值, 但就研究区页岩储层而言, ΔH 本身是呈非均匀分布的, 且对于不同的页岩储层, ΔH 也不尽相同, 此外, 在实际开发过程中, 如钻井完井或增产改造后, 固体壁面性质也会发生一定程度变化. 通常来说, 如果孔隙壁面对气体分子的吸附性越强, 则反映为越大的 ΔH , 基于甲烷-活性炭^[30]、甲烷-煤^[31]、甲烷-沸石^[32]和甲烷-玻璃^[33]在低压条件下的等量吸附热或活化能数据, 本文对比讨论了 ΔH 分别为7, 18, 30, 40 kJ mol^{-1} 条件下的不同尺度孔隙/裂缝中的气传输行为, 如图6所示, 表明不同 ΔH 条件下的气-固系统中的气体传输能力及各传输机理的贡献程度都有较明显的变化, 具体而言, 随着 ΔH 减小, 水力学半径为10 nm孔隙的渗透性显著增加, 尤其是地层压力较低时, 表观渗透率升高明显, 而水力学半径为50和100 nm孔隙的渗

透性随着 ΔH 的减小虽有增加, 但增加幅度较小; 在各气体传输机理所占比重方面, 对于不同 ΔH 条件下的10 nm孔隙, 随着地层压力降低, 虽然表面扩散作用仍然趋于主导, 但在开发初期, 表面扩散对总传输能力的贡献随着 ΔH 的减小而明显增加, 努森扩散和黏性流对总传输能力的贡献随着 ΔH 减小则明显减弱, 对于50和100 nm孔隙, 随着 ΔH 减小, 虽然在开发初期各传输机理所占比重几乎没有变化, 但在开发的中后期, 表面扩散的作用明显增强, 努森扩散和黏性流的贡献则相应地被削弱.

就孔隙类型及连通性而言, 其主要影响体相气体传输, 由本文前期所开展的页岩储层特征描述可知^[12], 其孔隙类型多样且连通性差, 基质孔隙形态多为墨水瓶状或狭缝状. 然而上述特征对吸附相气体传输的影响并不显著, 相关文献已证实, 在孔隙网络并不发育的基质中, 表面扩散起到了至关重要的作用^[34,35]. 尽管如此, 在比面不变的条件下, 孔隙形态越偏向于两端开口, 孔隙尺度越大且连通性越好, 则气体传输能力必然越强.

就储层温度和压力而言, 一般认为页岩气开采是一个恒温降压的过程, 但一些施工作业, 如水力压裂或储层高温热处理^[36], 均可改变部分储层的温度. 表2中的温度为研究区原始地层温度(82°C), 鉴于此, 本文对比了 42°C 和 102°C 下的页岩气传输行为, 如图7所示, 表明随温度升高, 气体传输能力明显增强, 尤其是水力学半径为10 nm的孔隙最为明显, 且孔隙越小, 表面扩散传输能力的增长程度就越大, 分析认为主要有两方面原因, 一是这里的温度变化是单因素变化, 没有考虑对孔隙壁面性质的影响(如对气体吸附性能的影响), 所以没有考虑吸附气浓度的变化, 由于温度升高使得气体分子的活化能增大, 使得表面扩散的能力增强, 二是因为体相气体的努森扩散对温度较敏感, 因此温度增大强化了其传输能力. 但总的来说, 温度增加有利于页岩气传输.

4 页岩气多尺度传质行为评价方法

由于页岩储层具有多尺度孔隙结构特征, 通过对页岩气传输机理进行结构性分解, 本文构建了用于描述页岩气传输行为的“关联型”方法模型, 该模型基于多尺度方法建立了“微尺度”和“宏尺度”之间的关系,

图 6 (网络版彩图)开发过程中不同气体类型和固体壁面性质下的各气体传输机理所占比重. (a) $\Delta H=7$ kJ mol⁻¹; (b) $\Delta H=18$ kJ mol⁻¹; (c) $\Delta H=40$ kJ mol⁻¹.

图 7 (网络版彩图)开发过程中不同温度下的各气体传输机理所占比重. (a) $T=42^\circ\text{C}$; (b) $T=102^\circ\text{C}$

具体而言是将“微尺度”上的传输机理与“宏尺度”上的表观渗透性有效地关联了起来. 基于上述思路, 本文将进一步揭示不同孔隙尺度条件下, 受多种气体传输机理影响的页岩气多尺度传质这一复杂系统行为的实质, 并将该思路归结为具有普适性的介科学范畴, 这是因为通过上述分析可知, 页岩气多尺度传质行为具有介尺度现象的共性物理原理, 即主导机制之间在竞争中的协调^[9].

就页岩孔隙中的气体传输行为而言, 在“微尺度”上可分为黏性流、努森扩散和表面扩散三种主导机制, 本文所分析的各主控因素的影响是不同条件下的上述三种传输行为发生变化的外因或内因, 页岩渗透性则是三个主导机制相互竞争协调的结果, 同时, 本文在构建相关数学模型的时候, 也充分考虑了各气体传输机理之间的竞争关系. 基于对页岩气多尺度传质机理、微观传输模型及其主控因素(气-固系统性质、孔隙类型及连通性、温压条件)的分析可知, 对于表2所列的7个有代表性的水力学半径值, 水力学半径介于10~100 nm孔隙中的气体传输行为对各气体传输主控因素最为敏感, 结合研究区页岩多尺度流动通道的定量表征结果^[12], 可知页岩孔径呈明显多峰分布特征, 其中, 孔隙直径在10 nm以内最为发育(主峰为3~4 nm), 50 nm~1 μm 范围内的宏孔均有一定分布, 5~15 μm 范围内的微裂缝也较发育. 因此, 从孔隙尺度的角度上讲, 孔隙直径介于50~200 nm属于研究页岩气多尺度传质行为的“介科学”问题.

以上从“介科学”角度分析了页岩气多尺度传质行为, 可归纳为两点: 一是不同的气体传输主导机制及其对总传输量的影响, 二是某一孔隙尺度范围内的气体传输行为对具有多尺度孔隙结构特征的页岩气总传输能力的影响. 具体而言, 在确定的孔隙尺度、气-固系统性质和温压条件下, 页岩气传输行为是三种气体传输主导机制相互竞争协调的结果, 可通过相应的“关联型”方法模型进行描述, 同时, 由于页岩具有多尺度孔隙结构特征, 本文通过一系列的分析表明在相对过小或过大的孔隙中, 主导气体传输的机制都不会发生明显变化, 而在孔隙直径介于50~200 nm的孔隙中, 不仅各气体传输机理对页岩气渗透性的贡献在开发过程中的变化最为明显, 而且各个页岩气传输行为主控因素的影响也最大, 因此, 从这个角度上讲, 在评价页岩气多尺度传质行为时, 应重点研究这一孔隙尺度范围内的气体传输行为.

综上所述, 基于介科学方法的页岩气多尺度传质行为评价示意图如图8所示, 基于微尺度上的三种气体传输主导机制, 通过粗化和关联的方法建立了用于体现页岩表观渗透性的宏尺度数学模型, 同时, 基于该模型所考虑的页岩气多尺度传质行为影响因素(图2), 凝练出了气体传输的三大主控因素, 即气-固系统性质、孔隙类型及连通性、温度压力条件, 并在此基础上分析了三种尺度孔隙空间(微尺度、介尺度和宏尺度)的气体传输行为及其对各主控因素的响应, 表明孔隙直径为50~200 nm的孔隙所占比例是页岩气多尺

图8 (网络版彩图)基于介科学方法的页岩气多尺度传质行为评价

图9 (网络版彩图)页岩气多尺度传质过程协调机制

度传质行为的重要评价指标, 即该孔径范围所占比例越大的页岩, 其多尺度传质行为就越显著。最后, 形成了页岩气多尺度传质行为评价方法, 即在50~200 nm 孔径范围内评价气-固系统性质、孔隙类型及连通性、温压条件对气体传输行为的影响。

5 页岩气多尺度传质过程协调机制

页岩气多尺度传质过程的实质是不同尺度孔隙中的各气体传输机理相互竞争协调的结果, 由上述页岩气多尺度传质行为评价方法可知, 气-固系统性质、孔隙类型及连通性和温压条件是页岩气多尺度传质行为的三大主控因素, 需要指出的是, 页岩气多尺度传质行为评价是针对页岩气多尺度传质行为本身开展的研究, 其对象是页岩气传输行为的“多尺度性”这一科学现象, 虽然可以反映但是并非直接用于评价页岩气藏中的气体渗流能力大小, 从另一个角度来讲, 多尺度传质行为更显著的页岩并不一定具有更大的气体传输能力, 例如, 一块孔隙直径介于50~200 nm的孔隙占主导地位的页岩与另一块微米级孔隙/裂缝为主的岩石相比, 该块页岩的多尺度传质行为更为明显, 但其总渗透性并不会更强。

那么, 如何将页岩气多尺度传质行为评价方法进一步升华并服务于页岩气高效开发就显得尤为重要, 其核心问题就是页岩气多尺度传质过程的协调机制,

这里的协调指的是对页岩中各个尺度上的气体传输能力进行合理的人为调节和优化, 基础是页岩气多尺度传质行为评价方法, 目的则是为提高页岩气采收率奠定相应的理论基础。

由页岩气开发过程中不同孔隙尺度条件下的各气体传输机理等效渗透性及其对页岩总渗透性的贡献程度可知, 孔隙尺度越大、连通性越好、极限吸附热越小且温度越高时, 气体传输能力就越强。而在页岩气开发过程中, 当前普遍面临的问题主要有:

(1) 基质孔隙之间及基质纳米孔与人工裂缝之间的连通性差, 不利于基质孔隙中的气体传输^[37]。为了达到经济开采页岩气的目的, 必须人为地在页岩储层中形成复杂裂缝网络, 以增加页岩气有效泄流体积。当前的开发实践表明, 页岩气产能与压裂形成的裂缝网络直接相关^[38], 当前美国约85%的页岩气井采用了水平井分段压裂技术, 其能大幅度提高裂缝网络与基质的接触面积^[39], 因此该技术已经成为页岩气经济开发的前提和核心技术, 但需要指出的是, 该方法对于基质孔隙的改造还具有一定局限性^[36]。

(2) 压裂液的低返排率和钻井完井过程中的工作液侵入所造成的水相圈闭损害^[40,41], 一定程度上制约了页岩气的最终产出能力。刘洪林和王红岩^[42]研究表明, 四川盆地的高产页岩气井往往与其储层的超低含水饱和度特征相对应, 但是在钻井完井和水力压裂等施工过程中, 页岩的超低含水饱和度特性会加快工作

液侵入速度. 根据Gallegos等人^[43]对2014年美国数千口页岩气水平井的统计, 水力压裂过程中进入储层中的平均液量为19425 m³, Horn等人^[44]的统计表明, 美国页岩气井的压裂液返排率通常介于35%~62%, 而Chekani等人^[45]的分析认为页岩气井的返排率更低, 通常为10%~40%, 相关资料显示, 中石油长宁威远页岩示范区大部分气井6个月内压裂液返排率仅为12%~55%. 所以, 大量的压裂液滞留, 以及钻井完井过程中发生的工作液侵入, 都会造成严重的储层损害, 影响页岩气产出能力.

(3) 如何最大程度地提高气体解吸-扩散能力. 水力压裂法通过形成人工裂缝网络, 提高了气体流动的有效泄流体积, 也在一定程度上使得吸附气更易解吸, 但页岩气的解吸-扩散能力还有进一步提升的空间, 主要表现为以下两方面的因素仍然在一定程度上制约着基质中的吸附气产出, 一是滞留储层的工作液, 二是基质中的吸附气通过解吸等过程传输到缝网中依然是一个相对缓慢的过程. 因此, 如果既能够消除外来液体的影响, 又能在水力压裂缝网的基础上形成更为密集的裂缝网络, 或者甚至直接降低孔隙壁面的表面自由能以从根本上提高气体解吸效率, 将大为提升吸附气产出能力.

因此, 为了进一步提高页岩气采收率, 从协调页岩气多尺度传质过程的角度上讲, 需要做到以下几点(图9), 一是降低储层中滞留工作液所引起的水相圈闭损害; 二是沟通基质纳米孔, 甚至使纳米孔扩容, 增加较

大尺度孔隙所占比例, 尽量扩大页岩气扩散运移通道, 缩短基质气体扩散距离; 三是促进气体解吸和扩散, 提高开发中后期产能.

6 结论

(1) 通过分析页岩孔隙结构特征、气体传输机理和微尺度效应的影响, 建立了页岩气表观等效渗透率数学模型.

(2) 模拟研究了开发过程中各气体传输机理在不同尺度孔隙中的传输能力和对气体总传输能力的贡献, 明确了气体类型、孔隙壁面性质、孔隙类型及连通性和温压条件等主控因素对页岩不同尺度孔隙中气体传输行为的影响.

(3) 基于介科学方法揭示了页岩气多尺度传质行为的实质, 提出了页岩气多尺度传质行为评价指标, 即孔隙直径为50~200 nm孔隙所占比例, 形成了页岩气多尺度传质行为评价方法, 即在50~200 nm孔径范围内评价气-固系统性质、孔隙类型及连通性、温压条件对气体传输行为的影响.

(4) 在页岩气多尺度传质行为评价方法及其主控因素分析的基础上, 结合页岩气开发所面临的主要问题, 提出了页岩气多尺度传质过程协调机制, 即降低水相圈闭损害、沟通基质纳米孔及纳米孔扩容、促进解吸-扩散.

参考文献

- 1 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: The International Oil and Gas Conference and Exhibition in China. Beijing, 2010. 8–10
- 2 Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S, et al. Micro-structural studies of gas shales. In: The SPE Unconventional Gas Conference. Pittsburgh, 2010. 23–25
- 3 王金杰, 于龙, 苑庆旺, 等. 干酪根对页岩基质中甲烷运移规律的影响. 地球科学——中国地质大学学报, 2017, 42: 1386–1393
- 4 Curtis M E, Sondergeld C H, Ambrose R J, et al. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging. *AAPG Bull*, 2012, 96: 665–677
- 5 Javadpour F, Fisher D, Unsworth M. Nanoscale gas flow in shale gas sediments. *J Can Pet Tech*, 2007, 46: 55–61
- 6 Le T D, Murad M A, Pereira P A. A new matrix/fracture multiscale coupled model for flow in shale-gas reservoirs. *SPE J*, 2017, 22: 265–288
- 7 吴克柳, 陈掌星. 页岩气纳米孔气体传输综述. 石油科学通报, 2016, 1: 91–127
- 8 郭雷, 张纪峰, 杨晓光. 系统科学进展. 北京: 科学出版社, 2017
- 9 李静海, 黄文来. 探索介科学: 竞争中的协调原理. 北京: 科学出版社, 2014
- 10 Kang Y, Chen M, Li X, et al. Laboratory measurement and interpretation of nonlinear gas flow in shale. *Int J Mod Phys C*, 2015, 26: 1550063

- 11 Cunningham R E, Williams R J J. Diffusion in Gases and Porous Media. New York: Plenum Press, 1980
- 12 Chen M, Kang Y, Li X, et al. Investigation of multi-scale gas transport behavior in organic-rich shale. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 36: 1188–1198
- 13 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
- 14 Wang S, Elsworth D, Liu J. A mechanistic model for permeability evolution in fractured sorbing media. *J Geophys Res*, 2012, 117: B06205
- 15 Heller R, Zoback M. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples. *J Unconvent Oil Gas Resour*, 2014, 8: 14–24
- 16 Reif F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. New York: McGrawHill Book Company, 1965
- 17 Thompson S L, Owens W R. A survey of flow at low pressures. *Vacuum*, 1975, 25: 151–156
- 18 康毅力, 陈益滨, 李相臣, 等. 页岩粒径对甲烷吸附性能影响. *天然气地球科学*, 2017, 28: 272–279
- 19 Tinni A, Fathi E, Agarwal R, et al. Shale permeability measurements on plugs and crushed samples. In: The SPE Canadian Unconventional Resources Conference. Calgary, 2012. 30
- 20 Tan J, Horsfield B, Fink R, et al. Shale gas potential of the major marine shale formations in the Upper Yangtze Platform, South China, Part III: Mineralogical, lithofacial, petrophysical, and rock mechanical properties. *Energy Fuels*, 2014, 28: 2322–2342
- 21 Wu Y S, Li J, Ding D, et al. A generalized framework model for the simulation of gas production in unconventional gas reservoirs. *SPE J*, 2014, 19: 845–857
- 22 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. *Int J Rock Mech Min Sci*, 2010, 47: 1141–1157
- 23 Liu H H, Rutqvist J. A new coal-permeability model: Internal swelling stress and fracture-matrix interaction. *Transp Porous Media*, 2010, 82: 157–171
- 24 Wu K, Chen Z, Li X, et al. A model for multiple transport mechanisms through nanopores of shale gas reservoirs with real gas effect-adsorption-mechanic coupling. *Int J Heat Mass Transfer*, 2016, 93: 408–426
- 25 Aljamaan H, Alnoaimi K, Kovscek A R. In-depth experimental investigation of shale physical and transport properties. In: The Unconventional Resources Technology Conference. Denver, 2013
- 26 Zgrablich G, Pereyra V, Ponzi M, et al. Connectivity effects for surface diffusion of adsorbed gases. *Aiche J*, 1986, 32: 1158–1168
- 27 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
- 28 Seidel A, Carl P S. The concentration dependence of surface diffusion for adsorption on energetically heterogeneous adsorbents. *Chem Eng Sci*, 1989, 44: 189–194
- 29 Kapoor A, Yang R T. Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces—An effective medium approximation approach. *Chem Eng Sci*, 1990, 45: 3261–3270
- 30 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
- 31 Nodzeński A. Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures. *Fuel*, 1998, 77: 1243–1246
- 32 Yeh Y T. Diffusion and adsorption of gases in molecular sieves. Doctoral Dissertation. Buffalo: State University of New York, 1989
- 33 Barrer R M, Barrie J A. Sorption and surface diffusion in porous glass. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 1952, 213: 250–265
- 34 Akkutlu I Y, Fathi E. Multiscale gas transport in shales with local kerogen heterogeneities. *SPE J*, 2012, 17: 1002–1011
- 35 Do D D, Wang K. A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon. *Carbon*, 1998, 36: 1539–1554
- 36 Kang Y, Chen M, Chen Z, et al. Investigation of formation heat treatment to enhance the multiscale gas transport ability of shale. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 35: 265–275
- 37 Bustin A M M, Bustin R M, Cui X J. Importance of fabric on the production of gas shales. In: The SPE Unconventional Reservoirs Conference. Keystone, 2008. 10–12
- 38 Economides M J, Wang X L. Differences and similarities in the stimulation and production of shale gas reservoirs and other tight formations. In: The Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference. Calgary, 2010. 19–21
- 39 王红岩, 刘玉章, 董大忠, 等. 中国南海相页岩气高效开发的科学问题. *石油勘探与开发*, 2013, 40: 574–579
- 40 Vidic R D, Brantley S L, Vandenbossche J M, et al. Impact of shale gas development on regional water quality. *Science*, 2013, 340: 1235009
- 41 Xu C, Kang Y, You Z, et al. Review on formation damage mechanisms and processes in shale gas reservoir: Known and to be known. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, 36: 1208–1219

- 42 刘洪林, 王红岩. 中国南方海相页岩超低含水饱和度特征及超压核心区选择指标. 天然气工业, 2013, 33: 140–144
- 43 Gallegos T J, Varela B A, Haines S S, et al. Hydraulic fracturing water use variability in the United States and potential environmental implications. *Water Resour Res*, 2015, 51: 5839–5845
- 44 Horn A D. Breakthrough mobile water treatment converts 75% of fracturing flowback fluid to fresh water and lowers CO₂ emissions. In: The SPE Americas E&P Environmental and Safety Conference. San Antonio, 2009. 23–25
- 45 Chekani M, Bagherpour M H, Alavi M F, et al. Novel approach to mitigate gas production in a high GOR carbonate reservoir with drilled wells-case study. In: The SPE Production and Operations Conference and Exhibition. Tunis, 2010. 8–10

Characteristics of multiscale mass transport and coordination mechanisms for shale gas

CHEN MingJun^{1,2}, KANG YiLi¹, ZHANG TingShan¹, CHEN ZhangXing³ & WU KeLiu³

¹ State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

² Postdoctoral Research Station, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

³ Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Calgary T2N1N4, Canada

Multiscale mass transport behavior is obvious during shale gas development. Considering multiscale pore structure, multiple gas transport mechanisms and multiple micro effects, a unified mathematical model of shale equivalent permeability was constructed. Then the characteristics of shale permeability during a real production process was analyzed. The main impacts of multiscale mass transport of shale gas was investigated, including gas-solid properties, pore geometry and its connectivity, and temperature and pressure conditions. An evaluation index of multiscale mass transport behavior of shale gas was then put forward, which was the proportion of pores with diameter between 50 and 200 nm. A specific methodology on evaluating multiscale mass transport of shale gas was presented based on mesoscience. Considering the main problems in shale gas development, the coordination mechanisms for multiscale mass transport processes was put forward, which includes controlling water phase trapping damage, enlarging and connecting nanopores in matrix, and accelerating gas desorption-diffusion.

shale gas, multiscale mass transport, permeability, diffusion, pore structure

doi: [10.1360/N092017-00202](https://doi.org/10.1360/N092017-00202)