

天然气运聚动 平衡及其应用

郝石生 黄志龙 杨家琦 著



石油工业出版社



082186

103



中国科学院兰州地质所生物、气体
地球化学开放研究实验室基金项目

天然气运聚动平衡及其应用

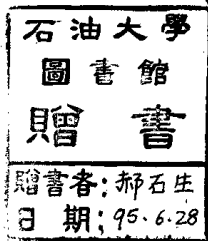
5214/02



郝石生 黄志龙 杨家琦 著



200290844



石油工业出版社

(京)新登字 082 号

内 容 提 要

书中探讨了天然气的扩散、溶解和吸附作用以及在地质剖面上的扩散现象,阐述了天然气运聚动力学理论以及天然气运聚动力学模型,这一模型衔接着沉积史、熟史、生烃史、排烃史、运聚史以及天然气通过盖层的散失史等,并且利用这一模型对川西北平落坝构造进行了天然气圈闭资源量的评价,本书有助于进一步认识天然气的扩散机理及其运聚规律,丰富了天然气地质学理论。

本书可供教学、科研和生产部门的石油天然气地质科技人员、有关大专院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

天然气运聚动力学及其应用 / 郝石生 等著

—北京:石油工业出版社,1994.4

ISBN 7-5021-1218-9

I.天…

II.郝…

III.①油气运移-动平衡-研究 ②油气聚集-动平衡-研究

IV.P618.130.1

石油工业出版社出版

(P0011 北京安定门外安华里 2 区 1 号楼)

北京计量印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 16 开 8 $\frac{5}{8}$ 印张 210 千字 印 1-1000

1994 年 4 月北京第 1 版 1994 年 4 月北京第 1 次印刷

定价: 8.00 元

前 言

近年来,我国天然气勘探及研究工作有了重要进展,天然气储量有了较大幅度的增长。在长期的研究工作中,通过大量实践,作者认识到地下天然气赋存条件与运聚动平衡作用戚戚相关。在此过程中,我们接受了中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室的基金项目——天然气扩散及运聚动平衡研究。根据这个课题所完成的研究内容,结合我们在国家“七五”攻关的一些成果,编写了这本专著,其目的是通过与同行的交流能够引起人们对天然气运聚条件特殊性的重视,以期能在我国找到更多的天然气储量,同时,作者也期望能对天然气地质学理论的发展起到重要的推动作用。

本书主要目的是探讨在地史上天然气运聚及扩散损失的过程,研究天然气藏形成及其变化规律;进一步认识天然气的扩散机理,发展天然气的扩散理论,为天然气勘探及远景评价指明方向,更好地揭示天然气的分布规律。主要包括:

1. 测定了天然气通过岩石的扩散系数。
2. 测定了天然气在水中的溶解度。
3. 建立了烃源岩轻烃扩散、气藏气通过盖层扩散的六种地质模型,这六种模型反映了地下状态天然气扩散的六种形式,在此基础上,建立了相应的六种数学模型。
4. 以川西北地区平落坝构造为对象,研究了天然气在垂向上的扩散作用。利用气体组分及其同位素、吸附烃、罐装气等资料分析了天然气的垂向扩散运移现象。
5. 根据天然气运聚动平衡理论,建立了天然气运聚动平衡模型。这一模型把烃源岩中气的生成、排出,储层或运载体中天然气的二次运移和聚集,成藏后天然气通过盖层的扩散散失,描述为一个动态的连续过程,衔接着沉积史、热史、生烃史、排烃史、运聚史及扩散散失等模型。
6. 用天然气运聚动平衡模型对川西北平落坝构造进行了气藏评价。

作者对中国科学院兰州地质所生物、气体地球化学开放研究实验室所提供的经费和实验条件表示衷心感谢,没有这方面的支持本书是不可能问世的。徐永昌、沈平、王先彬教授以及四川石油管理局王宓君副局长,科技处舒世容处长,研究院谢姚祥总地质师的大力支持和指导也使作者铭记。

在研究过程中,石油大学唐为清讲师、四川石油管理局川西北矿区何军高级工程师和张考松工程师,研究院秦成明、应丹琳工程师也给予了多方面的协助与指导,在此一并致以诚挚的谢意。

目 录

第一章 概述	(1)
一、生成环境和成因类型	(1)
二、溶解作用	(1)
三、扩散作用	(1)
四、吸附作用	(2)
五、渗滤作用及封盖条件	(2)
六、天然气藏的分布范围	(2)
第二章 天然气的扩散作用	(3)
一、分子扩散	(3)
二、传质系数方程	(6)
三、扩散系数的测定	(9)
四、影响分子扩散系数的因素	(13)
五、天然气扩散的数学模型	(16)
六、地质剖面上的扩散运移特征	(22)
第三章 天然气的溶解和吸附	(30)
一、天然气的溶解作用	(30)
二、天然气的吸附作用	(49)
第四章 天然气运聚动平衡模型	(54)
一、天然气运聚动平衡的研究现状及意义	(54)
二、基本思想及理论依据	(54)
三、运聚动平衡模型的基本思路	(55)
第五章 天然气的生烃模型	(57)
一、不同类型有机质的生气特征	(57)
二、天然气生成量的计算	(59)
第六章 天然气排烃模型	(72)
一、天然气初次运移的主要机理	(72)
二、烃源岩排烃模型的建立	(74)
三、各种排烃模型的关系及吸附烃的处理	(83)
第七章 天然气二次运移和聚集模型	(85)
一、概述	(85)
二、流体势与油气运移	(85)
三、古水动力场模型	(89)
四、二次运移及聚集模型	(95)
第八章 应用实例 (川西平落坝地区)	(105)
一、评价区块地质简介	(105)

二、模拟阶段划分及模拟区块的确定	(108)
三、评价模型选择及参数确定	(109)
四、评价流程	(115)
五、评价结果及地质意义	(115)
结论	(129)
参考文献	(130)

第一章 概 述

天然气和石油的许多共性和亲缘关系已经被人们所认识,天然气有别于石油的更多特殊性正在不断地引起人们的重视。过去,人们重点是找油,而且将石油和天然气作为一个整体看作单一的有机成因,因此,人们对天然气的生成、运移和分布规律尚无清楚的认识。勘探实践表明,天然气的生成实际上大部分与石油无关。石油和天然气在其生成、运移和聚集过程有许多相似之处,但是,由于它们在物理和化学性质上存在明显的差异,因而,与石油相比,天然气在生成、运移、聚集和保存条件等方面有其独特的特点。

一、生成环境和成因类型

生成天然气的原始物质十分广泛,可以是腐泥型、混合型干酪根,也可以是腐殖型干酪根及煤。天然气生成的温度段宽,演化时间长,从未成熟、成熟到过成熟阶段都可以生气(表 1-1)。从成气地层分布来看,天然气的生成范围大,从浅层到深层,几乎每个地质时代的地层都有天然气的生成和分布。

表 1-1 有机质演化过程成气作用带

镜质体反射率 (R_o), %		0.5 1.3 2.0			
有机质类型	演化阶段 成气作用	未成熟阶段	成熟阶段	高成熟阶段	过成熟阶段
I、II 型		生物气	石油伴生气	凝析油及湿气	热裂解干气
III 型和煤			低成熟凝析油和煤成气	干煤成气	

从成因类型看,既有油型气,又有碳酸盐岩过成熟气,既有煤型气,又有生物成因气,还有非烃类天然气。

二、溶解作用

液态烃特别是 C_{11} 以上重组分烃在水中的溶解度很低,据 Price (1976) 测定,在常温常压下,石油在淡水中的溶解度只有 0.052ppm。近几年来,虽然提出了温度、皂胶束及饱和气(二氧化碳和气态烃)、水等几种增溶作用,但问题仍未完全解决。与石油的情况不同,天然气易溶于水,其溶解度相当高,例如在 100℃、24.5MPa 条件下,1m³ 水可溶解 3m³ 以上的天然气。实验表明,影响天然气溶解度的因素很多,但主要有压力、温度、地层水性质、天然气成分等。

三、扩散作用

由浓度差引起的质量传递称为分子扩散。在地质环境中,只要存在浓度差,就必然发生油气的分子扩散作用。

与石油相比,天然气分子的直径要小得多,因此,天然气的扩散系数要比石油大得多。D.Leythaeuser 对西格陵兰西部岩心井接近地面井段的研究表明,甲烷的扩散系数为 $2.12 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$,而正 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 的扩散系数为 $6.08 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 。两者相差三个数量级,所以,石油的扩散作用比较小,可以不予考虑,而天然气的扩散作用在运移、聚集和散失过程中应予充分重视。

四、吸附作用

由于物理吸附作用,地层岩石中的孔隙表面、有机颗粒都对油气有一定的吸附能力。这种吸附能力一般随烃类分子量和分子极性的增大而增大,而且与岩石的润湿性和有机质的数量也有密切关系。一般来说,亲油岩石比亲水岩石更容易吸附油气,有机质颗粒比无机颗粒更容易吸附油气。在相同介质条件下,天然气的分子量和分子极性比石油小得多,所以天然气在其运移过程中的吸附损失量比石油小得多。在天然气资源评价中,吸附是一种必需考虑的因素,但与天然气的溶解和扩散比较来看,吸附作用相对要小得多。

五、渗滤作用及封盖条件

从分子大小来看,天然气比石油有效分子直径小。天然气主要成分之一的甲烷,其有效分子直径为 $3.8 \text{\AA}$,而石油主要成分中的正构烷烃、杂环结构和沥青的有效分子直径分别约为 $4.8 \text{\AA}$ 、 $10 \sim 30 \text{\AA}$ 和 $50 \sim 100 \text{\AA}$,因而天然气通过孔隙地层的能力更强些。从密度大小来看,石油密度一般为 $0.8 \sim 0.9 \text{g/cm}^3$;而天然气的密度更小,甲烷在常温常压下的密度为 $0.00073 \sim 0.00093 \text{g/cm}^3$,即使在 68.95MPa 高压下,也只有 0.5g/cm^3 。

天然气分子小、密度小、粘度小,它比石油的活动性更大,因而天然气的渗滤作用比石油强得多,对封闭天然气的盖层条件要求更高。

六、天然气藏的分布范围

由于天然气比石油有更大的渗滤作用和更强的扩散能力,因此导致它的移动能力要比石油大得多,天然气可以由气源区通过很厚的地层,或通过多个不整合面及断裂带,比较容易地运移到几十公里,乃至百余公里以外的地区而聚集起来。

天然气的来源广泛,成气带宽,无论在广度还是在深度上,都比石油广泛的多。如我国工业性天然气藏最浅的为柴达木盆地盐湖气田,深度仅 88.8m ,最深的在四川盆地老关庙构造上,深度为 $7153.5 \sim 7175 \text{m}$ 。大致上可以说,凡是有石油的地层中基本上有不同含量的天然气,而含天然气的地层却不一定有石油。

天然气除部分与石油共生外,大部分呈单独的气藏和气田存在,在地层纵向层位上,天然气比石油更具明显的分带性,因此寻找天然气和寻找石油是两种不同的体系。

天然气的这些特性决定了天然气在运移机制和成藏模式上有其自身的特点。本书将探讨天然气的扩散运移机理、溶解和吸附特性,并从“天然气运聚动平衡”的基本思想出发研究天然气的运聚特征。

第二章 天然气的扩散作用

油气在地下的扩散是一种普遍存在的现象。人们很早就注意到在油气藏上方的沉积层及土壤内有微量烃类气体的存在并形成气体晕。实际上,这些烃类气体就是在漫长的地质历史过程中从油气藏内向上方扩散并最终到达地表的。尽管人们很早就注意到这种现象,但长期以来对油气扩散在油气运移、油气藏的形成及其破坏过程中的作用未给予足够的重视。

近年来,随着油气运移理论研究的不断深入,人们开始认识到油气在地下沉积岩层中的扩散作用是油气运移的重要机理之一,同时,油气的扩散作用在油气藏(尤其是气藏)的破坏过程中起着重要作用,并开始从不同角度对油气在地下沉积岩中的扩散作用进行研究。如 D.Leythaeuser 等对西格陵兰及德国西部地质剖面中烃类扩散作用的研究, Krooss 等在实验室的不同条件下对气体在沉积岩中扩散参数的测定等,为人们进一步认识扩散在油气运移、油气藏形成和破坏过程中的作用提供了重要的依据。

然而,对天然气在形成和分布中的扩散作用,国内外的研究仍是肤浅的,对于分子扩散的作用,不同学者仍有争议。为了研究天然气在地质体中的扩散作用,我们应首先了解分子扩散的一些基本概念。

一、分子扩散

分子扩散(或称分子传质)是物质传递的一种方式。

1915年普朗定性地分析了分子扩散原理,他指出:无论何时,一个系统含有两种或多种组分的混合气体,若各处组分的浓度不同时,则有一自发过程能导致任一组分的浓度趋向一致。

在气体中可用分子运动论的观点来分析分子的扩散过程,如图 2-1 所示,在常温下,气体分子具有一定的能量,处于不停的运动状态,在运动中各个分子相互碰撞,在碰撞过程中分子间发生能量和动量交换,产生不规则运动。若混合气体的浓度到处均匀,则某一数目的溶质分子沿着一定方向运动,必然有相同数目的溶质分子沿着相反方向运动,其结果并未发生传质作用。若混合气体中存在浓度梯度,则分子的随机运动使高浓度区(点(1)周围)的溶质(A分子)向低浓度区(点(2)周围)扩散,即有净的A分子流动,从而发生质量传递,直至整个混合气体达到均匀状态为止。因此,在静止的系统中,由于浓度梯度而产生的质量传递称为分子扩散。

1. 斐克第一定律

在浓度扩散条件下,物质的扩散通量数学表达式是由斐克(Fick, 1855)根据热流类比求得的。斐克确定了稳态下双组分混合物中物质的分子扩散通量与扩散方向上的浓度梯度成正比,组分A沿X方向上的分子扩散可表示为

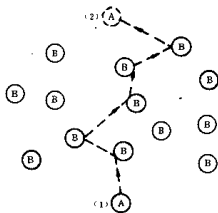


图 2-1 分子扩散过程示意图

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dX} \quad (2-1)$$

这就是斐克第一定律的数学表达式。

式中 J_A ——由分子扩散所引起的组分 A 在 X 方向上的摩尔通量, $\text{Kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$;

C_A ——组分 A 的摩尔浓度, Kmol/m^3 ;

X ——扩散方向上的距离, m ;

D_{AB} ——组分 A 在组分 B 中的扩散系数, m^2/s 。

式 (2-1) 表示在总浓度 C 不变的情况下, 由于组分 A 的浓度梯度 dC_A/dX 所引起的分子扩散通量, 负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反, 即分子扩散朝着浓度降低的方向进行。

2. 分子扩散系数

分子扩散系数表示物质的扩散能力。根据斐克定律, 分子扩散系数可以理解为由扩散方向, 在单位时间内每单位浓度降的情况下, 通过单位面积所扩散的某物质质量, 即

$$D_{AB} = \frac{J_A}{dC_A/dX} \quad (2-2)$$

分子扩散系数取决于压力、温度和系统的组成。

(1) 气体通过液相的扩散

液相扩散不仅与物系的种类、温度有关, 且随溶质的浓度而变化。只有稀溶液的扩散系数才可视作常数。

爱因斯坦假设扩散粒子是半径为 r_A 的刚球质点, 以恒定速度 v_A 在一个粘度为 μ_B 的连续介质中移动。按照斯托克斯定律, 层流中一个以稳态速度运动的球其所受的力是

$$F_A = 6\pi r_A \mu_B v_A \quad (2-3)$$

式中 F_A ——溶质分子所受到的阻力;

μ_B ——溶剂的粘度;

v_A ——溶质分子的运动速度;

r_A ——溶质分子的半径。

在稀溶液中可导得

$$D_{AB} = k T \frac{v_A}{F_A} \quad (2-4)$$

式中 $\frac{v_A}{F_A}$ ——在单位力作用下, 溶质 A 的分子运动速度;

k ——玻尔兹曼常数;

D_{AB} ——溶质 A 在稀溶液 B 中的扩散系数;

T ——绝对温度。

将式 (2-3) 代入式 (2-4) 使得

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi r_A \mu_B} \quad (2-5)$$

这就是斯托克斯—爱因斯坦方程式, 它表示液体的粘度和扩散系数之间的关系。

(2) 多孔介质中的扩散

气体或液体进入固态物质孔隙的扩散, 取决于固态物质的物理结构或孔隙特性。气体通过多孔介质的扩散机制主要有两种, 即通常的麦克扩散和努森 (Knudsen) 扩散。

1) 麦克扩散 一个扩散过程, 究竟是以麦克扩散为主, 还是以努森扩散为主, 决定于介质孔隙的大小。如果孔隙直径相对来说大于气体平均自由行程, 则属于麦克扩散, 反之, 则属于努森扩散。

多孔介质的孔隙是不规则的, 其截面积是多孔介质的自由截面积。在多孔介质内, 组分 A 是在曲折的毛细孔中进行扩散, 因此, 组分 A 在多孔介质内的分子扩散系数应采用有效扩散系数

$$D_{A, \text{eff}} = \frac{D_{AB} \varphi}{\tau} \quad (2-6)$$

式中 $D_{A, \text{eff}}$ ——有效扩散系数;

D_{AB} ——双组分混合物的分子扩散系数;

φ ——多孔介质的空隙率, 即孔隙度;

τ ——曲折因数, 即曲折度。

曲折因数用来校正扩散方向所增加的距离, 实际的扩散路程曲折多变, 不仅与曲折路程长度有关, 并且受固体中小孔复杂结构的影响, 所以, 此值必须由实验测定。对于松散颗粒 $\tau = 1.5 \sim 2.0$, 紧密聚集的颗粒 $\tau = 7 \sim 8$ 。

2) 努森扩散 努森根据实验指出, 气体分子和孔壁碰撞后的运动方向是不规则的, 且与碰撞的方向无关。

根据气体分子运动学说, 努森有效扩散系数为

$$D_{k, \text{eff}} = \frac{2}{3} \bar{r} \bar{u}_A \quad (2-7)$$

式中 $D_{k, \text{eff}}$ ——努森有效扩散系数;

$\bar{r}$ ——平均孔隙半径;

$\bar{u}_A$ ——组分 A 的分子均方根速度。

由于

$$u_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$$

所以

$$D_{k, \text{eff}} = 97.0 \bar{r} \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (2-8)$$

式中 M_A ——组分 A 的分子量。

(3) 气体通过岩石的扩散

气体分子通过地下岩石的扩散比较复杂，一方面气体分子通过孔隙介质进行扩散，另一方面，气体分子又通过岩石固体骨架进行扩散。因此组分 A 在岩石中的分子扩散系数用有效扩散系数，它一般需实验来确定。

二、传质微分方程

分子扩散过程是与浓度分布和梯度密切相关的。按照不同的浓度分布和梯度，可分为一维、二维和三维分子扩散；同时根据过程是否随时间而改变，又可分为稳态的分子扩散和不稳态的分子扩散。但许多情况下的扩散现象可以近似地简化为浓度沿一个方向变化的一维稳态或一维不稳态分子扩散过程。

1. 液体、固体中传质微分方程

我们可以应用控制体来求解传质微分方程。

取一个控制体 $\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$ ，设组分 A 的物质通过这一控制体介质 B 扩散。如图 2-2 所示。分析控制体中组分 A 的质量守恒时，应考虑经化学反应生成物这一项。因质量守恒的一般式为

组分 A 流出控制体质量（摩尔量）= 组分 A 流进控制体质量（摩尔量）+ 控制体中经化学反应生成 A 的速率 - 组分 A 在控制体内质量（摩尔量）局部变化率 $\quad (2-9)$

X 方向：流出控制体 $\bar{N}_{A, x} \Delta Y \Delta Z|_{x+\Delta x}$

流进控制体 $\bar{N}_{A, x} \Delta Y \Delta Z|_x$

Y 方向：流出控制体 $\bar{N}_{A, y} \Delta X \Delta Z|_{y+\Delta y}$

流进控制体 $\bar{N}_{A, y} \Delta X \Delta Z|_y$

Z 方向：流出控制体 $\bar{N}_{A, z} \Delta X \Delta Y|_{z+\Delta z}$

流进控制体 $\bar{N}_{A, z} \Delta X \Delta Y|_z$

组分 A 在控制体内的质量局部变化率为

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} \Delta X \Delta Y \Delta Z$$

如果组分 A 在控制体内以 R_A 的速率生成，则质量生成项为

$$R_A \Delta X \Delta Y \Delta Z$$

将上述各式代入 (2-9) 式得

$$\begin{aligned} & \bar{N}_{A,x} \Delta Y \Delta Z|_{x+\Delta x} - \bar{N}_{A,x} \Delta Y \Delta Z|_x + \bar{N}_{A,y} \Delta X \Delta Z|_{y+\Delta y} - \bar{N}_{A,y} \Delta X \Delta Z|_y \\ & + \bar{N}_{A,z} \Delta X \Delta Y|_{z+\Delta z} - \bar{N}_{A,z} \Delta X \Delta Y|_z + \frac{\partial C_A}{\partial t} \Delta X \Delta Y \Delta Z - R_A \Delta X \Delta Y \Delta Z = 0 \end{aligned} \quad (2-10)$$

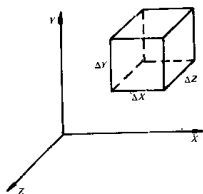


图 2-2 控制体

经整理得

$$\frac{\partial}{\partial x} \bar{N}_{A,x} + \frac{\partial}{\partial y} \bar{N}_{A,y} + \frac{\partial}{\partial z} \bar{N}_{A,z} + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0 \quad (2-11)$$

这就是组分 A 的连续性方程。由于 $\bar{N}_{A,x}$ 、 $\bar{N}_{A,y}$ 、 $\bar{N}_{A,z}$ 是摩尔通量矢量 $\bar{N}_A$ 在直角坐标系中的三个分量，所以式 (2-11) 可写成

$$\nabla \cdot \bar{N}_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0 \quad (2-12)$$

其中 R_A 为单位体积组分 A 的摩尔生成率。

2. 方程的特殊形式

如果控制体内没有组分 A 的整体流动, 则摩尔通量

$$\vec{N}_A = -\vec{D}_{AB} \nabla C_A$$

代入式 (2-12) 得

$$-\nabla \vec{D}_{AB} \nabla C_A + \frac{\partial C_A}{\partial t} - R_A = 0 \quad (2-13)$$

式中 $\vec{D}_{AB}$ 为组分 A 在介质 B 中的扩散系数, 式 (2-13) 可用来描述液体或固体介质扩散系统中的浓度分布, 为一般通式, 若附加一些条件, 则可得到连续性方程的特殊形式。

①假定 D_{AB} 为常数, 则

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \quad (2-14)$$

在直角坐标系中的表达式为

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} \right] + R_A \quad (2-15)$$

②假定 D_{AB} 为常数, $R_A = 0$, 则可简化为

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A \quad (2-16)$$

这就是斐克第二定律的表达式, 此式仅适用于组分在固体及静止液体中的扩散。斐克第二定律在直角坐标系中的形式为

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} \right] \quad (2-17)$$

③假定 D_{AB} 为常数, $R_A = 0$, 又是稳态扩散过程即 $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$, 则可简化成

$$\nabla^2 C_A = 0 \quad (2-18)$$

在直角坐标系中表示为

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} = 0 \quad (2-19)$$

3. 一维不稳态扩散

如果浓度场随时间变化的质量传递过程称为不稳态分子扩散，且扩散又只沿着一个方向进行，则称扩散是一维的。

①如果在固体或静止液体中扩散，无扩散组分 A 的物质生成 ($R_A=0$)，扩散只沿 X 方向上进行，则斐克第二定律表示为

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} \quad (2-20)$$

②组分 A 在固体或静止液体中扩散，扩散组分 A 在单位体积内的摩尔生成率 $R_A=B$ ，则传质微分方程 (2-15) 可写成

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} + B \quad (2-21)$$

三、扩散系数的测定

分子扩散系数是分子扩散过程中的动力学特征，许多影响分子扩散的因素都集中在这个物理量上，因此如何来确定分子扩散系数是扩散问题的主要议题之一。

1. 测定原理

图 2-3 是孔片法测定分子扩散系数的实验装置示意图，溶质分子通过片中的小孔从溶液扩散到溶剂中，孔片的孔径很小。若孔片两边的浓度差是 C ，小孔平均长度为 h ，则浓度梯度为 C/h 。若孔片的有效面积为 A ，由 Fick 定律可以得到

$$D = \frac{h}{AC} \frac{dn}{dt} \quad (2-22)$$

或
$$D = \frac{h}{AC} \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad (2-22')$$

其中 h/A 不能直接测定，事先需用扩散系数 D 已知的物质进行校正，即从已知的 D 和 C 值计算 h/A ，再用未知物做实验，根据浓度随时间的变化求出未知物的 D 。

实验中如果浓度变化不大，可用式 (2-22) 求扩散系数 D ，式中 C 是平均浓度差，即起始与最后浓度差的平均值，倘若浓度改变很大，应采用式 (2-22) 的积分式

$$\ln \frac{C_0 - C_0}{C_t - C_t} = B \cdot D \cdot t \quad (2-23)$$

其中

$$B = \frac{A}{h} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right)$$

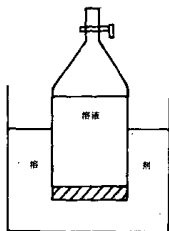


图 2-3 孔片法扩散系数
测定原理示意图

式中 C'_0 、 C''_0 分别代表上面浓溶液和下面稀溶液（或溶剂）的初始浓度， C'_t 和 C''_t 分别是 t 时间上面浓溶液和下面稀溶液的浓度， V' 和 V'' 分别是浓溶液和稀溶液（或溶剂）的体积。

这种方法还可以推广到测定气体通过岩石的扩散系数，假定岩心长度为 Z （而不是孔径长度），面积为 S （而不是有效面积），则根据 (2-23) 式求得的扩散系数 D 应是有效扩散系数

$$D = \frac{\ln \frac{C'_0 - C''_0}{C'_t - C''_t}}{B \cdot t} \quad (2-24)$$

即

其中

$$B = \frac{S}{Z} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right)$$

有效扩散系数表示天然气分子通过岩石中的孔隙介质和岩石骨架的扩散总和。

测定扩散系数 D 时，可用任何一种浓度单位表示浓度 C ，因为 D 的因次 (cm^2/s 、 m^2/s) 与浓度单位无关，利用这种方法测定扩散系数，原理简单且分析方法不受限制。

2. 实验装置和流程

(1) 实验装置及其特点

为了测定天然气通过岩石的扩散系数，自制了一台天然气扩散系数测定仪，如图 2-4 所示。扩散主容器类似于一个岩心夹持器，*1 和 *2 为主容器中的两个气室（实验时分别通入氮气和天然气）。扩散气室外为一个胶皮筒，它的外面有一个围压空间，由手动压力泵打入水（或煤油），使围压空间的压力增至 15~20MPa，目的是防止气室中的气体从岩心与胶皮筒内壁接触处渗过。主容器外面为一热电偶，由温度控制器控制实验时的温度。图中所示的两个平衡器可以分别与两个气室相通，以平衡两个气室的压力，1~15 为高压阀门（开关），控制气体和水的通道。

这套实验装置建成后，经过多次改进，改进后的实验装置有以下特点。

目前，国内外对天然气的扩散系数测定均是在常温常压下操作的，得到的扩散系数即为常温常压下的数据，代表性不强。我们这台仪器在这方面有较大的改进，可以测定较高温度，较高压力下的天然气扩散系数。但由于压力太高气体会突破岩石，或从岩心与胶皮筒之间渗过，这样会造成扩散系数失真。为此在实验之前进行了检测，方法是，在两个气室的其中一个加入一定压力的气体，另一室抽真空，在 15~20MPa 的围压下，如果气体压力超过

3MPa, 抽真空的另一气室的真空度会慢慢下降(真空表慢慢下降)而且气体压力越高, 下降速度越快, 说明气体已从岩心与胶皮筒接触处慢慢渗透, 压力越高, 渗透越快。气体压力小于 3MPa, 气体不会渗透, 因此实验时气体压力一般控制在 2.5MPa 以下。尽管这台仪器不能模拟地下高温高压条件, 但比常温常压的实验已大大前进了一步。

②实验所用的小岩心(直径为 38mm); 不能太薄, 若太薄, 岩心易被压碎, 气体也容易突破岩石; 岩心也不能太厚, 若太厚, 气体扩散速度很慢, 实验需用时间过长。因此, 一般岩心厚度控制在 1.5~2.5cm 之间。实验时间也不宜过长, 因为时间太长, 岩石中饱和的水会慢慢蒸发掉, 影响实验精度。一般实验时间为 10 天左右。

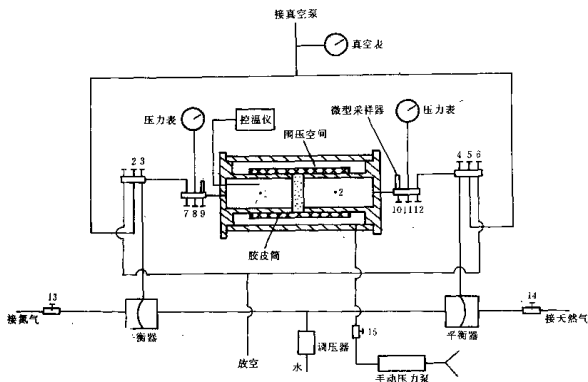


图 2-4 天然气扩散系数测定仪

③实验操作方便, 测定扩散系数需要测定天然气的浓度, 我们只要测定实验前后的气体浓度(初始浓度和终止浓度)就可以求得扩散系数。在实验过程中, 始终保持气室中的压力不变, 使扩散系数测定的人为误差减少。前人测定扩散系数时, 需检测气体浓度的变化, 即在实验过程中, 每隔某一时间测定两个气室的浓度, 这样会产生很大的误差, 就是每次取气体检测浓度时, 气室中的压力会下降, 气体前后发生变化, 必然会影响扩散系数的实验精度。

(2) 流程

实验流程比较简单, 具体步骤如下。

①加工所需岩石的岩心, 把岩石(心)加工成一个直径 38mm, 厚 1.5~2.5cm 的小岩心, 并在饱和食盐水(或淡水)中饱和一定时间, 以达到岩心基本呈饱和状态(时间不宜过长, 否则易碎)。

②把已准备好的岩心放入胶皮筒中间, 并装配在岩心夹持器中。