

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102706779 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210222193. 6

(22) 申请日 2012. 06. 29

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市经济技术开发区
长江西路 66 号

(72) 发明人 李兆敏 李松岩 张超 王舒华
刘葳 李宾飞

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219

代理人 吕利敏

(51) Int. Cl.

G01N 13/04(2006. 01)

G01N 7/10(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种测量二氧化碳在岩石中扩散系数的方法

(57) 摘要

本发明公开一种测量二氧化碳在岩石中扩散系数的方法。本发明不再通过测量二氧化碳的浓度来测量二氧化碳在岩石中扩散系数,而是通过测定二氧化碳气体压力的变化获取二氧化碳在岩石中扩散系数:通过校正的二氧化碳气体状态方程换算出其浓度的变化,进而测定出二氧化碳气体在岩石中的扩散系数。本发明从根本上取消了气室,消除了取样对气体压力造成的影响,并且将抽真空、饱和地层流体及气体扩散系数的测定一体化,从而彻底消除了抽真空过程中对岩石中饱和流体的影响。

1. 一种测量二氧化碳在岩石中扩散系数的方法,其特征在于,其包括步骤如下:

(1) 对扩散筒进行烘干;

(2) 将取样圆柱岩心或人造圆柱岩心作为装填样品岩石,将所述的装填样品岩石烘干,用密封胶将装填样品岩石上下两端面密封后装入扩散筒中;

(3) 将扩散筒抽真空;

(4) 利用加热器对扩散筒进行加热,恒温至要模拟地层压力,待用;

(5) 向扩散筒中泵入实验流体,并加压至 10MPa,对填装岩石样品进行饱和流体处理;所述的实验流体为地层孔隙流体或模拟地层流体,所述模拟地层流体是与地层孔隙流体性质相同的模拟流体;

(6) 继续对扩散筒内部实验流体进行加压操作,加压至要模拟地层压力;

(7) 在所述扩散筒的底部设置有回压阀,调整回压阀的设定压力,所述的设定压力较扩散筒内部压力小 0.1MPa;

(8) 向扩散筒泵入二氧化碳,所述二氧化碳的压力与要模拟地层压力相同,由于回压阀的作用,排空扩散筒中的实验流体;

(9) 封闭扩散筒,利用压力传感器采集扩散筒内的初始压力 P_0 、采集 n 个时间点 $t_1 \sim t_n$ 的压力 $P_1 \sim P_n$, n 大于等于 2;

(10) ΔP 为 n 个时间点的压力 $P_1 \sim P_n$ 分别与初始压力 P_0 的压力差,如, $\Delta P_1 = P_1 - P_0$ 、 $\Delta P_2 = P_2 - P_0$ 、 $\Delta P_n = P_n - P_0$;将计算得到的压降 $\Delta P_1 \sim \Delta P_n$ 与分别与时间点 $t_1 \sim t_n$ 对应作图,得到 ΔP 与 \sqrt{t} 的曲线图,计算所述曲线图中直线段部分的斜率 k ;

(11) 将步骤(10)中的 k 带入式①,

$$\Delta P = \frac{4M_{\infty} ZRT \sqrt{D_{\text{eff}}}}{r_0 V \sqrt{\pi}} \sqrt{t} = k \sqrt{t} \text{ ①}$$

在式①中, ΔP 为 n 个时间点的压力 $P_1 \sim P_n$ 分别与初始压力 P_0 的压力差,如, $\Delta P_1 = P_1 - P_0$ 、 $\Delta P_2 = P_2 - P_0$ 、 $\Delta P_n = P_n - P_0$; M_{∞} - 时间趋近于无穷时二氧化碳扩散进入装填样品岩石中的量, mol; Z - 压缩因子由实验的压力和温度确定; R - 通用气体常数, $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T - 实验温度, K; D_{eff} - 二氧化碳扩散系数; r_0 - 装填样品岩石的横截面半径, m; V - 岩样与扩散筒之间的环空体积, m^3 ; t - 时间点,包括 $t_1 \sim t_n$; k - ΔP 与 $t^{1/2}$ 所形成直线段部分的斜率;

由式①得, $k = \frac{4M_{\infty} ZRT \sqrt{D_{\text{eff}}}}{r_0 V \sqrt{\pi}}$, 即能求出二氧化碳在装填样品岩石中的扩散系数 D_{eff} 。

一种测量二氧化碳在岩石中扩散系数的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种测量二氧化碳在岩石中扩散系数的方法,属于石油化工的技术领域。

背景技术

[0002] 二氧化碳作为主要的温室气体,其减排问题已经是当今世界的热点问题。科学家们研究表明,实现二氧化碳减排的有效方法是地质埋存,然而在进行二氧化碳地质埋存时,其地质埋存场所的选择显得尤为重要。这是因为现场操作机构、环境监管机构以及公众都希望在进行二氧化碳地质埋存时能确保其埋存安全性,确保二氧化碳在地下不会超越预定的边界,不会再次渗漏到大气中。因此,在进行二氧化碳地质埋存之前对其埋存场所进行安全性评估显得尤为重要。

[0003] 二氧化碳在地下埋存时,时刻处于动态的扩散状态,直至达到平衡。为了评估埋存场所安全性需要测定二氧化碳在岩石中的扩散系数。目前常见的测定气体在岩石中扩散系数的装置,其原理大多基于测定气体在岩石样品两端浓度的变化进而计算出气体在岩石中的扩散系数。这类方法需要通过在岩石两端气室进行实时取样,然后对各时间点气体样品进行气相色谱分析,从而计算出岩石两端气体浓度的变化,这样就会在取样瞬间对岩石两端气室压力带来影响,从而影响测量精度。并且由于需要在岩石两端设置两个气室,导致需要测定气体在饱和地层流体的岩石中扩散系数时,将会使饱和的地层流体在抽真空过程中损失,影响了实验与地层真实条件的同一性。

发明内容

[0004] 发明概述

[0005] 针对以上的技术不足,本发明公开一种测量二氧化碳在岩石中扩散系数的方法。本发明不再通过测量二氧化碳的浓度来测量二氧化碳在岩石中扩散系数,而是通过测定二氧化碳气体压力的变化获取二氧化碳在岩石中扩散系数:通过校正的二氧化碳气体状态方程换算出其浓度的变化,进而测定出二氧化碳气体在岩石中的扩散系数。本发明从根本上取消了气室,消除了取样对气体压力造成的影响,并且将抽真空、饱和地层流体及气体扩散系数的测定一体化,从而彻底消除了抽真空过程中对岩石中饱和流体的影响。

[0006] 术语解释:

[0007] 饱和流体处理:是指通过抽真空将扩散筒中装填样品岩石内部细小孔隙中的空气全部吸出,然后利用平流泵将实验流体驱替入扩散筒中,继续注入实验流体会产生一个憋压,通当压力憋到 10MPa 时,使得扩散筒中的实验流体在高压下被压入装填样品岩石的孔隙中,实现了装填样品岩石的孔隙中全部饱和上实验流体。

[0008] 发明详述

[0009] 本发明的技术方案如下:

[0010] 一种测量二氧化碳在岩石中扩散系数的方法,包括步骤如下:

- [0011] (1) 对扩散筒进行烘干；
- [0012] (2) 将取样圆柱岩心或人造圆柱岩心作为装填样品岩石，将所述的装填样品岩石烘干，用密封胶将装填样品岩石上下两端面密封后装入扩散筒中；
- [0013] (3) 将扩散筒抽真空；
- [0014] (4) 利用加热器对扩散筒进行加热，恒温至要模拟地层压力，待用；
- [0015] (5) 向扩散筒中泵入实验流体，并加压至 10MPa，对填装岩石样品进行饱和和流体处理；所述的实验流体为地层孔隙流体或模拟地层流体，所述模拟地层流体是与地层孔隙流体性质相同的模拟流体；
- [0016] (6) 继续对扩散筒内部实验流体进行加压操作，加压至要模拟地层压力；
- [0017] (7) 在所述扩散筒的底部设置有回压阀，调整回压阀的设定压力，所述的设定压力较扩散筒内部压力小 0.1MPa；
- [0018] (8) 向扩散筒泵入二氧化碳，所述二氧化碳的压力与要模拟地层压力相同，由于回压阀的作用，排空扩散筒中的实验流体；
- [0019] (9) 封闭扩散筒，利用压力传感器采集扩散筒内的初始压力 P_0 、采集 n 个时间点 $t_1 \sim t_n$ 的压力 $P_1 \sim P_n$ ，(n 大于等于 2)；
- [0020] (10) ΔP 为 n 个时间点的压力 $P_1 \sim P_n$ 分别与初始压力 P_0 的压力差，如， $\Delta P_1 = P_1 - P_0$ 、 $\Delta P_2 = P_2 - P_0$ 、 $\Delta P_n = P_n - P_0$ ；将计算得到的压降 $\Delta P_1 \sim \Delta P_n$ 与分别与时间点 $t_1 \sim t_n$ 对应作图，得到 ΔP 与 \sqrt{t} 的曲线图，计算所述曲线图中直线段部分的斜率 k ；
- [0021] (11) 将步骤(10)中的 k 带入式①，

$$[0022] \quad \Delta P = \frac{4M_{\infty} ZRT \sqrt{D_{\text{eff}}}}{r_0 V \sqrt{\pi}} \sqrt{t} = k \sqrt{t} \text{ ①}$$

[0023] 在式①中， ΔP 为 n 个时间点的压力 $P_1 \sim P_n$ 分别与初始压力 P_0 的压力差，如， $\Delta P_1 = P_1 - P_0$ 、 $\Delta P_2 = P_2 - P_0$ 、 $\Delta P_n = P_n - P_0$ ； M_{∞} —时间趋近于无穷时二氧化碳扩散进入装填样品岩石中的量，mol； Z —压缩因子由实验的压力和温度确定； R —通用气体常数， $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； T —实验温度，K； D_{eff} —二氧化碳扩散系数； r_0 —装填样品岩石的横截面半径，m； V —岩样与扩散筒之间的环空体积， m^3 ； t —时间点，包括 $t_1 \sim t_n$ ； k — ΔP 与 $t^{1/2}$ 所形成直线段部分的斜率；

$$[0024] \quad \text{由式①得，} k = \frac{4M_{\infty} ZRT \sqrt{D_{\text{eff}}}}{r_0 V \sqrt{\pi}} \text{，即能求出二氧化碳在装填样品岩石中的扩散系数}$$

D_{eff} 。

[0025] 本发明是通过校正的二氧化碳气体状态方程换算出其浓度的变化，进而测定出二氧化碳气体在岩石中的扩散系数，所述式①的推导过程如下：

[0026] 由 Fick 第一扩散定律可知，扩散系数为常数时，直角坐标系中无源、汇项的扩散微分方程为：
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (i)$$
 其中 C 为气体浓度， D 为气体的扩散系数， t 为

时间， x 、 y 、 z 为直角坐标系坐标；

[0027] 通过将(i)式通过数学上的坐标变换得到柱坐标系下的表达形式为：

$$[0028] \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(rD \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right\} \quad (\text{ii});$$

[0029] 由于实验所用岩心为圆柱型岩心, 上下两个端面密封, 气体只能在径向扩散进入岩心, 因此将(ii)式简化为柱坐标系下的一维径向扩散微分方程为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{iii});$$

[0030] 根据边界条件结合方程(iii)进行以下联立

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), 0 < r < r_0, t \geq 0 \\ C|_{t=0} = 0, 0 < r < r_0 \\ C|_{r=r_0} = C_0, t \geq 0 \end{cases}$$

求解得到方程(iii)的解为:

$$C = C_0 \left[1 - \frac{2}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r\alpha_n) \exp(-D_{\text{eff}}\alpha_n^2 t)}{\alpha_n J_1(r_0\alpha_n)} \right] \quad (\text{iv}),$$

其中 $J_0(r\alpha_n)$ 为零阶第一类贝塞尔函数,

$J_1(r_0\alpha_n)$ 为一阶第一类贝塞尔函数, α_n 为 $J_0(r_0\alpha_n) = 0$ 的正根;

[0031] 用 M_t 表示在时间 t 内气体扩散进入岩心中的物质的量; 用 M_{∞} 表示时间趋近于无穷时气体扩散进入岩心中的物质的量。将式(iv)对半径 r 积分, 得到 M_t 与时间 t 之间的关系式:

$$[0032] \quad \frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{r_0^2 \alpha_n^2} \exp(-D_{\text{eff}}\alpha_n^2 t) \quad (\text{v});$$

$$[0033] \quad \text{当 } \sqrt{D_{\text{eff}}t}/r_0^2 < 0.1 \text{ 时, (v) 式可以简化为: } \frac{M_t}{M_{\infty}} \approx \frac{4}{r_0\sqrt{\pi}} \sqrt{D_{\text{eff}}t} \quad (\text{vi})$$

[0034] 将真实气体状态方程 $\Delta PV = Z \Delta nRT$ 以及 $M_t = \Delta n$ 代入(vi)中得到

$$\Delta P = \frac{4M_{\infty}ZRT\sqrt{D_{\text{eff}}}}{r_0V\sqrt{\pi}} \sqrt{t} = k\sqrt{t} \quad \text{该式即为①式。} \quad (\text{vii}),$$

[0035] 本发明的优点在于:

[0036] 本发明不再通过测量二氧化碳的浓度来测量二氧化碳在岩石中扩散系数, 而是通过测定二氧化碳气体压力的变化获取二氧化碳在岩石中扩散系数; 通过校正的二氧化碳气体状态方程换算出其浓度的变化, 进而测定出二氧化碳气体在岩石中的扩散系数。本发明从根本上取消了气室, 消除了取样对气体压力造成的影响, 并且将抽真空、饱和地层流体及气体扩散系数的测定一体化, 从而彻底消除了抽真空过程中对岩石中饱和流体的影响。

附图说明

[0037] 图1为实施例通过对表1中的 $P1 \sim Pn$ 对应时间 $t1 \sim tn$ 作图, 即压力随时间变化图;

[0038] 图2为实施例通过对表1中的压差 $\Delta P1 \sim \Delta Pn$ 对时间 $t1 \sim tn$ 的算术平方根作图, 即压差随时间算术平方根的变化图。

具体实施方式

[0039] 下面根据实施例和说明书附图对本发明做详细的说明,但不限于此。

[0040] 实施例、

[0041] (1) 对扩散筒进行烘干；

[0042] (2) 将取样圆柱岩心或人造圆柱岩心作为装填样品岩石,将所述的装填样品岩石烘干,用密封胶将装填样品岩石上下两端面密封后装入扩散筒中；

[0043] (3) 将扩散筒抽真空；

[0044] (4) 利用加热器对扩散筒进行加热,恒温至要模拟地层压力,待用；

[0045] (5) 向扩散筒中泵入实验流体,并加压至 10MPa,对填装岩石样品进行饱和流体处理；所述的实验流体为地层孔隙流体或模拟地层流体,所述模拟地层流体是与地层孔隙流体性质相同的模拟流体；

[0046] (6) 继续对扩散筒内部实验流体进行加压操作,加压至要模拟地层压力；

[0047] (7) 在所述扩散筒的底部设置有回压阀,调整回压阀的设定压力,所述的设定压力较扩散筒内部压力小 0.1MPa；

[0048] (8) 向扩散筒泵入二氧化碳,所述二氧化碳的压力与要模拟地层压力相同,由于回压阀的作用,排空扩散筒中的实验流体；

[0049] (9) 封闭扩散筒,利用压力传感器采集扩散筒内的初始压力 P_0 、采集 n 个时间点 $t_1 \sim t_n$ 的压力 $P_1 \sim P_n$, (n 大于等于 2), 填写成表 1；

[0050] 表 1 :利用压力传感器采集各时间点的压力 $P_1 \sim P_n$ 和计算得到的压差

[0051]

时间 min	压力 MPa	压差 KPa	温度 ℃	时间 min	压力 MPa	压差 KPa	温度 ℃	时间 min	压力 MPa	压差 KPa	温度 ℃
-----------	-----------	-----------	---------	-----------	-----------	-----------	---------	-----------	-----------	-----------	---------

[0052]

0	8.130	0	50	27	7.768	362	50	170	7.610	520	50
1	8.050	80	50	31	7.760	370	50	187	7.600	530	50
2	8.010	120	50	34	7.750	380	50	201	7.590	540	50
3	7.980	150	50	39	7.740	390	50	214	7.580	550	50
4	7.950	180	50	44	7.730	400	50	232	7.570	560	50
5	7.920	210	50	50	7.720	410	50	249	7.560	570	50
7	7.890	240	50	58	7.710	420	50	265	7.550	580	50
9	7.860	270	50	65	7.700	430	50	284	7.540	590	50
10	7.850	280	50	77	7.690	440	50	305	7.530	600	50
11	7.840	290	50	86	7.680	450	50	319	7.520	610	50
12	7.830	300	50	96	7.670	460	50	341	7.510	620	50
13	7.820	310	50	108	7.660	470	50	360	7.500	630	50
15	7.810	320	50	119	7.650	480	50	383	7.490	640	50
17	7.800	330	50	131	7.640	490	50	398	7.480	650	50
20	7.788	342	50	143	7.630	500	50				
23	7.780	350	50	157	7.620	510	50				

[0053] 通过对表 1 中的压力对时间作图,得到压力随时间变化图,见图 1 所示；

[0054] (10) ΔP 为 n 个时间点的压力 $P_1 \sim P_n$ 分别与初始压力 P_0 的压力差,如,

$\Delta P_1=P_1-P_0$ 、 $\Delta P_2=P_2-P_0$ 、 $\Delta P_n=P_n-P_0$;将计算得到的压降 $\Delta P_1 \sim \Delta P_n$ 与分别与时间点 $t_1 \sim t_n$ 对应作图,得到 ΔP 与 \sqrt{t} 的曲线图,计算所述曲线图中直线段部分的斜率 k ,如图 2 所示;

[0055] (11) 将步骤(10)中的 k 带入式①,

$$[0056] \quad \Delta P = \frac{4M_{\infty}ZRT\sqrt{D_{\text{eff}}}}{r_0V\sqrt{\pi}}\sqrt{t} = k\sqrt{t} \text{ ①}$$

[0057] 在式①中, ΔP 为 n 个时间点的压力 P_1-P_n 分别与初始压力 P_0 的压力差,如, $\Delta P_1=P_1-P_0$ 、 $\Delta P_2=P_2-P_0$ 、 $\Delta P_n=P_n-P_0$; M_{∞} —时间趋近于无穷时二氧化碳扩散进入装填样品岩石中的量, mol; Z —压缩因子由实验的压力和温度确定; R —通用气体常数, $8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T —实验温度, K; D_{eff} —二氧化碳扩散系数; r_0 —装填样品岩石的横截面半径, m; V —岩样与扩散筒之间的环空体积, m^3 ; t —时间点,包括 $t_1 \sim t_n$; k — ΔP 与 $t^{1/2}$ 所形成直线段部分的斜率;

[0058] 由式①得, $k = \frac{4M_{\infty}ZRT\sqrt{D_{\text{eff}}}}{r_0V\sqrt{\pi}} = 19.0220$,即能求出二氧化碳在装填样品岩石中的

扩散系数 $D_{\text{eff}} = 1.65 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$,填写成表 2。

[0059] 表 2

[0060]

实验 编号	岩心 编号	温度 /K	压力/MPa			CO ₂ /L 体积	压缩 系数	溶解 度	斜率(k)	扩散系数 (D_{eff}) $\times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$
			初始	终止	平均					
1	1	50	8.130	7.480	7.591	33.5	0.6213	1.0275	19.0220	1.65

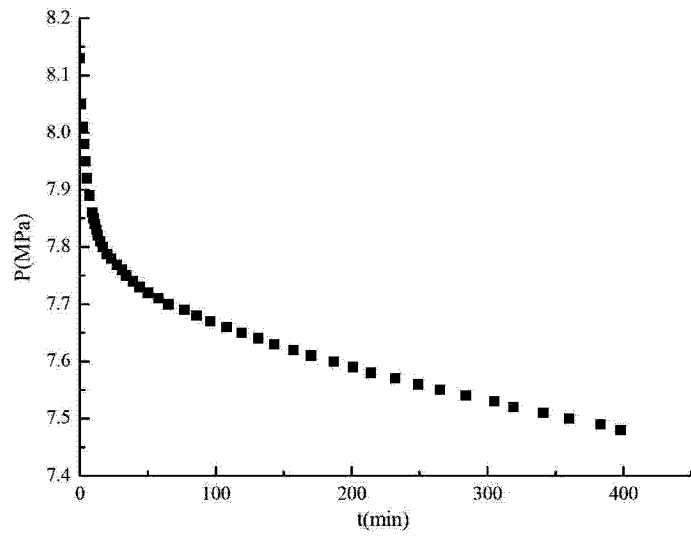


图 1

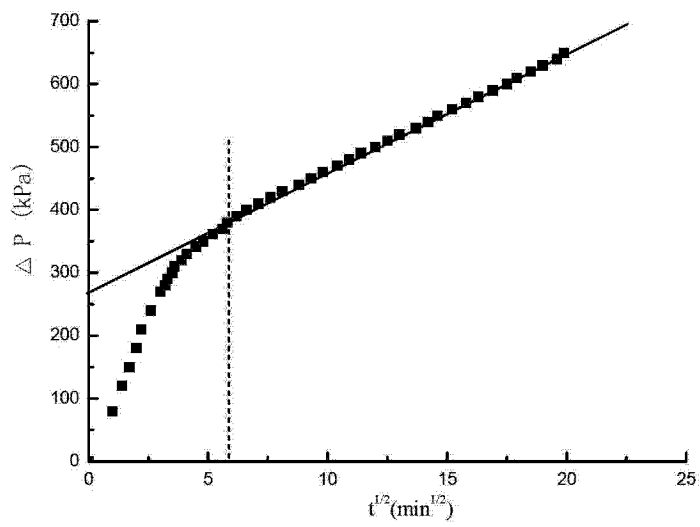


图 2