

Piotr Such

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Przepływy gazu przez nanopory – próba oceny

Przeanalizowano teorie dotyczące przepływów gazu w formacjach łupkowych. Podstawowym parametrem charakteryzującym przepływy jest przepuszczalność urealniona (w literaturze *apparent permeability*). Zdefiniowano ten parametr, uwzględniając wszystkie procesy zachodzące w nanoporach. Dodatkowo przedyskutowano wielkość przepływu w nanoprzestrzeni porowej. Przeanalizowano czynniki, od których zależą te wielkości, oraz przebadano ich przebieg zmienności w typowych warunkach polskich złóż w formacjach łupkowych w funkcji promieni porów.

Słowa kluczowe: nanopory, przepływy gazu, przepuszczalność, przebieg zmienności funkcji.

Flow of gas through nanoporous rocks

The flow of gas in shale gas rocks was analyzed. The key parameter characterizing the flow is apparent permeability. This parameter was defined for nanopore space. Additionally total flux of gas was discussed. Variability of apparent permeability as well as total flux were analyzed for typical p , V conditions in the Polish shale reservoirs in a function of pore radius.

Key words: nanopores, flow of gas, permeability, variability of function.

Wstęp

Analizując parametry przestrzeni porowej skał łupkowych tworzących potencjalne złoża gazu ziemnego, można wydzielić wśród nich takie, od których zależą wielkości przepływów. Charakterystykę przestrzeni porowej uzyskujemy z badań porozymetrycznych wykonywanych w wysokich ciśnieniach (do 60 000 psi) [8], które pozwalają na analizę

rozkładu średnic porów do wielkości 0,003 μm , więc do rozmiarów porównywalnych ze średnicą cząsteczki metanu. Przeanalizowano typowe wykształcenia przestrzeni porowej skał łupkowych, określono mechanizmy prawa przepływu w funkcji średnic porów i oszacowano, jakie elementy będą miały zasadniczy wpływ na wielkości przepływów gazu.

Teoria

Analizując przepływy gazu przez przestrzenie nanoporowe, charakterystyczne dla złóż niekonwencjonalnych, należy uwzględnić:

- teorię przepływów i analizę zjawisk zachodzących w nanoprzestrzeni – obok zależności przepływów od takich czynników jak temperatura czy ciśnienie trzeba wziąć pod uwagę fakt zależności modelu przepływu od rozmiarów porów [1, 4];
- charakterystykę zbiornikową i parametry filtracyjne skał konkretnych złóż – parametry wykształcenia przestrzeni

porowej będą określały zarówno wielkości przepływów, jak i porowatość użyteczną [9],

- warunki termobaryczne.

Teorią przepływów gazu w nanoporach zajmowało się wielu badaczy [5, 6, 11], którzy w znacznym stopniu podali ich spójną teorię. W przypadku złóż niekonwencjonalnych, zakres średnic obejmuje skalę od nanoporów do setek mikrometrów. W tym ogromnym zakresie zmieniać się będą mechanizmy transportu oraz teorie je opisujące (od prawa Darcy'ego dla dużych porów do dyfuzji molekularnej).

Generalnie całkowitą wielkość przepływu przez tego typu ośrodek możemy zapisać jako:

$$Q_t = Q_p + Q_d \quad (1)$$

gdzie:

Q_t – całkowita wielkość przepływu,
 Q_p – realne przepływy oparte na prawie ciągłości,
 Q_d – przepływy dyfuzyjne.

Wskaźnikiem mechanizmów sterujących przepływami w przestrzeni porowej jest liczba Knudsenowa [4], definiowana jako:

$$K = \lambda/d \quad (2)$$

gdzie:

λ – średnia droga swobodna,
 d – średnica porów,

a λ definiuje się jako:

$$\lambda = \frac{BT}{\sqrt{2}\Pi\delta^2P} \quad (3)$$

gdzie:

B – stała Boltzmanna,
 T – temperatura absolutna,
 P – ciśnienie,
 δ – średnica zderzenia cząsteczek gazu.

Mimo zależności tak zdefiniowanego wskaźnika od ciśnienia i fizycznych granic stosowalności – w przypadku przeciętnych warunków charakterystycznych dla polskich złóż łupkowych można przyjąć następujący podział [1, 5, 7]:

- dla niskich wartości liczby Knudsenowa (poniżej 0,001) – przepływy są zgodne z prawem ciągłości i przepływami Darcy'ego;
- dla wartości liczby Knudsenowa z przedziału 0,001÷0,1 – przepływ z poślizgiem w kanałach porowych;
- dla wartości tego parametru z przedziału 0,1÷10 – strefa przejściowa, gdzie przepływy z poślizgiem oraz przepływy dyfuzyjne są porównywalne;
- dla wartości $K > 10$ – dyfuzja molekularna.

Wracając do równania (1), dla przepływu Darcy'ego otrzymuje się (równanie Hageny-Poiseuille'a) [3]:

$$Q_p = \frac{\rho_{sr}r^2\Delta p}{8\mu L} \quad (4)$$

gdzie:

ρ – średnia gęstość gazu,
 μ – lepkość,
 L – długość przepływu.

Natomiast dla dyfuzji Knudsenowa wielkość przepływu wynosi:

$$Q_d = D_k \frac{M\Delta p}{RTL} \quad (5)$$

gdzie:

M – masa molowa,
 R – stała gazowa,
 D_k – współczynnik dyfuzji Knudsenowa.

Te dwa równania opisują procesy zachodzące dla porów większych od 100 nm oraz dla dyfuzji molekularnej (pory poniżej 5 nm). Dla zakresu pośredniego wprowadza się parametr opisujący zjawisko poślizgu cząstek gazu na ścianach porów [2].

$$F = 1 + \sqrt{\frac{8\pi RT}{M} \cdot \frac{2\mu}{pd} \left(\frac{2}{\alpha} - 1 \right)} \quad (6)$$

gdzie α to współczynnik korekcyjny pędu (równy liczbowo od 0 do 1, przy czym jego wartość można oznaczyć doświadczalnie) [5].

Podstawiając wzory do równania na całkowitą wielkość przepływu, otrzymuje się:

$$Q_t = \left(\frac{dM}{3RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M} + F \frac{\rho d^2}{32\mu}} \right) \frac{\Delta p}{L} \quad (7)$$

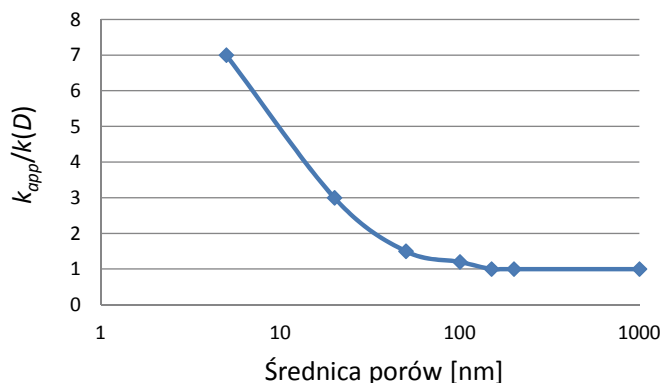
Wychodząc teraz ze zmodyfikowanego równania Darcy'ego dla gazu ściśliwego, po szeregu przekształceń otrzymuje się formułę na zmodyfikowaną wielkość przepuszczalności. Tę wielkość definiuje się jako [1, 5]: *apparent permeability* = k_{app} – tj. przepuszczalność jawna lub urealniona uwzględniająca podstawowe mechanizmy transportu gazów w nanoporach w postaci:

$$k_{app} = \frac{d\mu M}{6RT\rho_{sr}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M} + F \frac{d^2}{32\rho_{sr}}} \quad (8)$$

Analiza wzoru (8) wskazuje, że wielkość ta przestaje być, jak przepuszczalność Darcy'ego, właściwością ośrodka porowatego, a zależy również od takich parametrów jak ciśnienie, temperatura oraz najsilniej od średnicy porów.

Na rysunku 1 zamieszczono zależność ilorazu k_{app}/k_{Darcy} w funkcji średnicy porów. Widać, że w przypadku porów o średnicach większych od 100 nm różnice między tymi wielkościami są zanedbywalne, natomiast dla porów znajdujących się w przedziale 5÷10 nm wielkość k_{app} jest kilkukrotnie wyższa od przepuszczalności wyliczonej uogólnionym wzorem Darcy'ego.

Przeanalizowano przebieg zmienności wartości przepuszczalności k_{app} w funkcji promienia porów, zachowując stałe



Rys. 1. Przebieg funkcji ilorazu wartości przepuszczalności urealnionej (k_{app}) i przepuszczalności Darcy'ego ($k(D)$) w funkcji średnicy porów

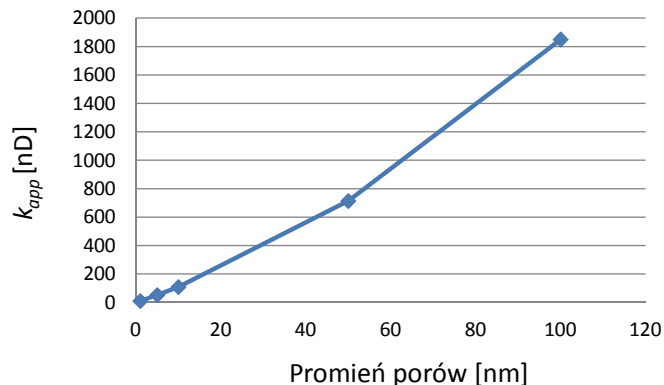
wartości ciśnienia i temperatury, tak by przepuszczalność była jedynie funkcją wielkości porów. Do obliczeń przyjęto arbitralnie temperaturę równą 350 K oraz ciśnienie 10 MPa. Są to wielkości zbliżone do wartości charakterystycznych dla polskich złóż w formacjach łupkowych (z dokładności do kilkunastu procent, niemających dla analizy przebiegu zmienności k_{app} w funkcji promienia porów większego znaczenia).

Po podstawieniu do wzoru (8) wartości liczbowych otrzymano funkcję kwadratową typu:

$$y = ax^2 + bx \quad (9)$$

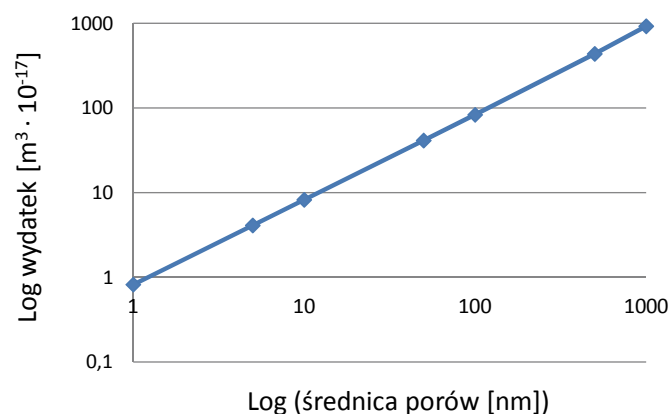
Wykres jej przebiegu w zakresie promieni porów 100÷1 nm zamieszczono na rysunku 2. Poniżej wartości 10 nm zdecydowanie dominuje wyraz liniowy, co daje prawie liniowy przebieg funkcji. Iloraz przepuszczalności dla 10 nm i dla 1 nm wynosi w przybliżeniu 11. Powyżej 100 nm przebieg funkcji jest określony przez wyraz kwadratowy.

Przebadano również przebieg zmienności dla funkcji wydatku, z tym że pod uwagę wzięto jedynie wyrażenie w nawiasie we wzorze (7). To jest ten człon wzoru (7), który zależy od promieni porów – zaś przebieg jego zmienności



Rys. 2. Przebieg funkcji przepuszczalności dla ustalonych parametrów ciśnienia (10 MPa) i temperatury (350 K)

jest podobny do przebiegu funkcji k_{app} . Zamieszczono go na rysunku 3 w postaci wykresu bilogarytmicznego. Przedstawienie szerokiego zakresu promieni porów (od 1 nm do 1000 nm) pozwoliło nawet na tego typu wykresie pokazać zmiany przebiegu wielkości wydatku w funkcji promienia porów. W tabelicy 1 zamieszczono dane o wielkości zmiany wartości k_{app} i wydatku dla wybranych promieni porów przy ustalonych wartościach p i T . Wielkości k_{app} i wydatku przyjęto arbitralnie za równe jedności dla promienia porów równego 5 nm.



Rys. 3. Wykres bilogarytmiczny przebiegu wielkości wydatku w funkcji promienia porów dla ustalonych wartości L i p

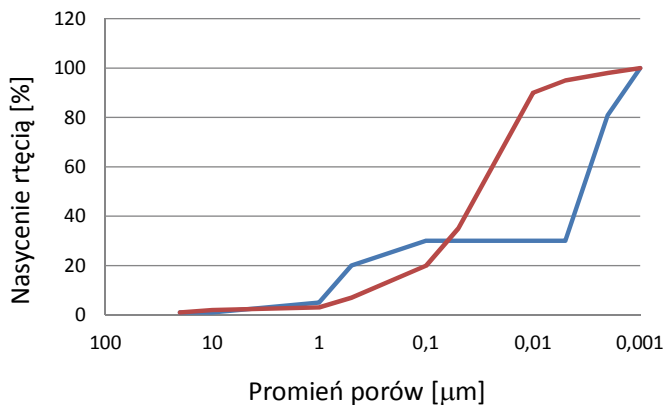
Korelacja z typowymi wykształceniami przestrzeni porowej sylursko-ordowickich skał łupkowych

Na rysunku 4 zamieszczono krzywe kumulacyjne rozkładu promieni porów dla dwóch typowych wykształceń skał łupkowych w Polsce. Ich przebieg był analizowany w pracy [9]. W przypadku krzywej typu I przestrzeń porowa zbudowana jest z porów o promieniach większych od 0,1 μm i mniejszych od 5 nm. Oznacza to relatywnie duże wartości wydatku z części przestrzeni porowej zbudowanej z porów o promieniach większych od 0,1 μm . Natomiast przepływy związane z porami o promieniach mniejszych od 5 nm (a więc

praktycznie dyfuzja molekularna) będą stanowiły mniej niż 1% całkowitego wydatku.

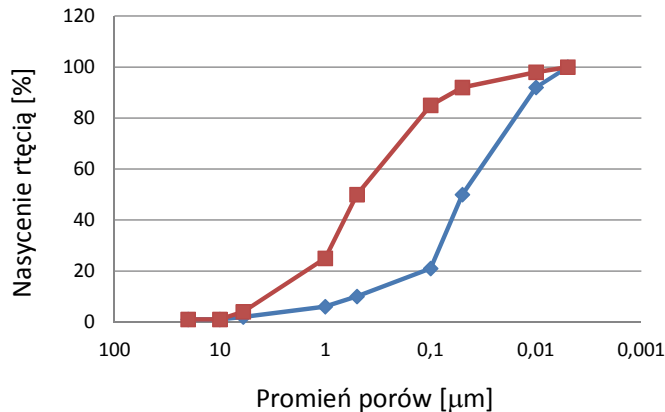
W przypadku typu II, dla którego rozkład promieni porów w przestrzeni porowej jest ciągły, sytuacja przedstawia się w nieco bardziej skomplikowany sposób.

Dla typu II występuje duże zróżnicowanie przebiegu krzywych. Na rysunku 5 zamieszczono dwa możliwe przebiegi takich krzywych. Ich mediany promieni porów różnią się o rząd (0,5÷0,05 μm).



Rys. 4. Krzywe kumulacyjne dla dwóch typów wykształcenia przestrzeni porowej (krzywa niebieska – typ I, krzywa czerwona – typ II)

Do tego dochodzi zmienna porowatość od 2% do 10%. W sumie w przypadku skał łupkowych, których przestrzeń porowa opisana jest krzywą typu II, możliwe wydatki mogą zmieniać się w zakresie dwóch rzędów. Cechę dodatnią tego



Rys. 5. Porównanie dwóch przebiegów krzywych kumulacyjnych rozkładu średnic porów dla skał typu II (krzywa czerwona – mediana 0,5 µm, krzywa niebieska – mediana 0,05 µm)

typu skał stanowi szczypanie gazu z większości przestrzeni porowej (udział porów o średnicach mniejszych od 5 nm nie przekracza dla tej klasy skał wartości 20÷30% [9]).

Wnioski

1. Przeanalizowano modele przepływu gazów w przestrzeniach nanoporowych. Stwierdzono, że modele te zależą od promieni porów, w których odbywa się przepływ.
2. W przestrzeniach nanoporowych przepuszczalność i wielkość wydatku zależą nie tylko od wykształcenia parametrów przestrzeni porowej, lecz również od ciśnienia i temperatury.
3. Przeanalizowano zależności wielkości urealnionej przepuszczalności (k_{app}) oraz wielkości wydatku od promienia porów w zakresie 5÷1000 nm, dla ustalonych warunków termobarycznych. Stwierdzono, że zależność ta jest silniejsza od zależności liniowej (tablica 1).

W związku z tym, dla dwóch typowych wykształceń przestrzeni porowej w polskich skałach łupkowych stwierdzono:

- dla typu I eksploatacja będzie dotyczyła tylko tej części przestrzeni porowej, która jest zbudowana z porów

Tablica 1. Zmiany przepuszczalności urealnionej i wielkości wydatku dla wybranych promieni porów

Promień porów [nm]	k_{app} (wielkości umowne)	Wielkość wydatku (wielkości umowne)
5	1,00	1,00
10	2,11	2,00
50	15,30	10,01
100	41,80	20,20
500	669,00	116,00

o promieniach większych od 50 nm; przepływ z nanoporów (<5 nm) będzie zaniedbywalny;

- dla typu II wielkość wydatku będzie zależała od promienia średniej, ważonej kapilary i będzie wahała się w granicach dwóch rzędów wielkości; przepływ objęmie za to większość objętości przestrzeni porowej.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 10, s. 671–675

Literatura

[1] Bodi T.: *Gas flow in the nano size pore channels of tight and non conventional gas storage formations*. Geoscience and Engineering 2012, vol. 1, no. 1, pp. 49–63.

[2] Brown G. P., Dinardo A., Cheng G. K., Sherwood T. K.: *The Flow of Gases in Pipes at Low Pressures*. Journal of Applied Physics 1946, vol. 17, pp. 802–813.

[3] De Wiest R. J. M.: *Flow through Porous Media*. New York, Academic Press, 1969.

[4] Javadpour F., Fisher D., Unsworth M.: *Nanoscale gas flow in shale gas sediments*. Journal of Canadian Petroleum Technology 2007, vol. 46, issue 10, pp. 55–61.

[5] Javadpour F.: *Nanopores and Apparent Permeability of Gas Flow in Mudrocks (Shales and Siltstone)*. Journal of Canadian Petroleum Technology 2009, vol. 48, issue 8, pp. 16–21.

[6] Monteiro P. J. M., Rycroft C. H., Barenblatt G. I.: *A mathematical model of fluid and gas flow in nanoporous media*. PNAS Early Edition 2012, vol. 109, issue 50, pp. 20309–20313.

[7] Roy S., Raju R., Chuang H. F., Cruden B. A., Meyyappan M.:

Modeling gas flow through microchannels and nanopores. Journal of Applied Physics 2003, vol. 93, no. 8, pp. 4870–4879.

- [8] Such P., Lesniak G., Budak P.: *Kompleksowa metodyka badania wlasciwosci petrofizycznych skal.* Prace INiG 2007, nr 142, s. 69.
- [9] Such P.: *Co to wlasciwie znaczy porowatosc skal lupkowych.* Nafta-Gaz 2014, nr 7, s. 411–415.
- [10] Such P.: *Przestrzen porowa skal lupkowych.* Nafta-Gaz 2012, nr 9, s. 558–561.
- [11] Wang R., Zhang N., Liu X., Wu X., Yan J.: *Characterization of Gas Flow Ability and Contribution of Diffusion to*

Total Mass Flux in the Shale. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology 2013, vol. 6, issue 9, pp. 1663–1668.



Prof. nzw. dr hab. Piotr SUCH
Zastępca Dyrektora ds. Poszukiwania Złóż Węglowodorów.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: such@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD GEOLOGII I GEOCHEMII

Zakres działania:

- analiza systemów naftowych (badania skał macierzystych, modelowanie generacji, ekspulsji i migracji węglowodorów, analiza dróg migracji, analiza parametrów zbiornikowych pułapek złożowych);
- badania prospekcyjne (trendy przestrzennego rozwoju parametrów zbiornikowych i filtracyjnych, analiza macierzystości, ranking stref zbiornikowych);
- konstrukcja statycznych modeli geologiczno-złożowych 3D;
- analiza procesów diagenetycznych i ich wpływu na parametry zbiornikowe skał;
- genetyczna korelacja płynów złożowych ze skałami macierzystymi;
- obliczanie zasobów złóż węglowodorów z analizą niepewności;
- modele przepływu płynów złożowych w skałach zbiornikowych;
- badania ekshalacji gazu;
- badania złóż typu tight/shale gas;
- specjalistyczne analizy: przestrzeni porowej, petrograficzne, geochemiczne RSO, płynów złożowych, analizy biomarkerów, analizy chromatograficzne, analiza GC/MS, GC/MS/MS, analiza składu izotopowego GC-IRMS;
- interpretacja danych geofizyki wiertniczej.



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak
Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
Telefon: 12 617-76-81
Faks: 12 430-38-85
E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl

