

# 页岩气纳米孔气体传输综述

吴克柳<sup>1,2\*</sup>, 陈掌星<sup>1,2</sup>

1 加拿大卡尔加里大学化学与石油工程系, 阿尔伯塔 T2N1N4

2 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249

\* 通信作者, wukeliu19850109@163.com

收稿日期: 2016-04-01

国家重大自然科学基金(51490654)、国家自然科学基金(51374222)和国家科技重大专项(2011ZX05030-005-04)联合资助

**摘要** 页岩气纳米孔气体传输是页岩气数值模拟基础, 对页岩气的高效经济开发具有重要意义。页岩气自生自储, 富含纳米孔, 这些特殊性造成页岩气纳米孔气体传输机理与模拟显著区别于常规油气藏。本文描述页岩气储集层特征; 综述并评价页岩气纳米孔气体传输机理和传输模拟, 建立了页岩气纳米孔体相气体传输机理判别参数组, 并绘制了体相气体传输机理分类新图版; 提出了当前页岩气纳米孔气体传输模拟遇到的挑战, 并展望了未来需加强研究的关键科学问题。

**关键词** 页岩气; 纳米孔; 传输机理; 模型; 模拟; 真实气体效应; 限域效应

## 0 引言

据统计, 世界页岩气资源量为 636.283 万亿  $m^3$ , 相当于煤层气和致密砂岩气的总和<sup>[1]</sup>。北美页岩气的经济、高效、规模开发, 使页岩气成为北美天然气供应的重要来源, 并引起全球天然气供应格局的重大变化<sup>[2]</sup>。初步预测中国页岩气资源量为 30 万亿~166 万亿  $m^3$ <sup>[3]</sup>, 2014 年中石化涪陵页岩气累计产量突破 10 亿  $m^3$ , 取得了巨大成功(<http://news.hexun.com/2014-11-13/170342659.html>), 这表明中国页岩气高效开发是可能的。为了实现中国能源安全目标, 适合于中国页岩气高效开发的理论和技术急需突破。

页岩为典型多尺度多孔介质, 含有人工压裂缝、天然裂缝、微米孔和纳米孔。页岩不同尺度空间中气体赋存方式和传输机理不同: 裂缝自由气为达西流动, 孔隙自由气以连续流动、滑脱流动和过渡流为主, 孔隙壁面吸附气发生吸附/解吸和表面扩散, 干酪根溶解气为构型扩散<sup>[4]</sup>, 其中, 吸附气占总气量的 20%~85%<sup>[5-8]</sup>。开发过程中, 页岩气传输过程主要包括: (1)人工压裂缝和天然裂缝自由气以达西流动进入井筒; (2)孔隙自由

气以连续流动、滑脱流动和过渡流动进入低压区裂缝网络系统; (3)孔隙壁面吸附气解吸, 补充孔隙自由气, 同时也通过表面扩散进入裂缝网络系统; (4)干酪根溶解气通过构型扩散, 增加孔隙壁面吸附气量, 间接增加页岩气产量。页岩富含有机质, 纳米孔极为发育, 纳米孔气体传输是页岩气开发过程中关键一环。因此, 页岩气纳米孔气体传输机理揭示和传输模拟, 是页岩气高效开发的关键技术之一<sup>[9]</sup>。

本文首先描述了页岩气纳米孔气体传输的空间特征(储集层特征), 然后综述并评价了页岩气纳米孔气体传输机理和模拟, 之后提出了当前页岩气纳米孔气体传输模拟遇到的挑战, 并展望未来需加强研究的关键科学问题, 最后给出结论。

## 1 页岩储集层特征

### 1.1 页岩孔隙类型

页岩是由粒径小于 65  $\mu m$  颗粒组成的沉积岩, 页岩孔隙按孔径大小分为微米孔(孔隙直径  $>0.75 \mu m$ )和

引用格式: 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, 01: 91-127

WU Kelu, CHEN Zhangxing. Review of gas transport in nanopores in shale gas reservoirs. Petroleum Science Bulletin, 2016, 01: 91-127. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.01.007

纳米孔(孔隙直径 $\leq 0.75 \mu\text{m}$ )<sup>[10]</sup>。页岩微米孔较少,多与完整微化石和零散化石体伴生,也常与成岩矿物相伴生,如石英和黄铁矿<sup>[11]</sup>。页岩孔隙以纳米孔为主<sup>[12-13]</sup>,纳米孔主要以3种形式存在,分别为有机质粒内孔、无机质粒间孔和无机质粒内孔或晶间孔<sup>[11,14]</sup>。页岩有机质纳米孔极为发育,边长为 $10.8 \mu\text{m}$ 正方体的有机质纳米孔可高达1 000个<sup>[10]</sup>。无机质粒间孔很少,常出现在大颗粒边缘处,也出现在细粒无机质颗粒区域中,呈零星分布。无机质粒内孔或晶间孔也很少,常出现在黄铁矿微晶团中<sup>[10]</sup>。页岩气主要储存在有机质纳米孔中,平行层理和网络状有机质中的纳米孔作为页岩气重要的传输通道;而无机质粒间孔和晶间孔在页岩中分布分散,对气体传输贡献很小<sup>[15]</sup>。

## 1.2 页岩孔隙喉道特征

页岩孔隙和喉道的大小、形状以及分布决定了页岩气的储量和传输能力。有机质纳米孔以分散式球状、平行板状、墨水瓶孔和多边形不规则状最为常见<sup>[16-19]</sup>,也常以弯曲复杂状组合形式出现,如由球状孔隙和管状喉道组成,构成葡萄串<sup>[10]</sup>。有机质纳米孔一般为非等径,不同有机质类型的纳米孔纵横比为1.8:1.0~4.1:1.0,平均纵横比为2.8:1.0<sup>[10]</sup>。喉道是纳米孔间的连续通道,是决定页岩传输能力的关键参数。喉道一般是管状、席状和弯曲片状<sup>[20]</sup>,窄且长,直径一般小于20 nm,长度一般大于200 nm<sup>[10]</sup>。Nelson<sup>[21]</sup>研究的侏罗系-白垩系 Scotian Shelf页岩有机质纳米孔喉道直径为8~17 nm, Devonian Appalachian 盆地

页岩为7~24 nm, Pliocene Beaufort-Mackenzie 盆地页岩为9~45 nm, Pennsylvanian Anadarko盆地页岩为20~160 nm。有机质纳米孔是页岩气的主要储存空间, Barnett硅质泥页岩有机质纳米孔的平均孔隙直径为20~185 nm, 中值孔隙直径为15~160 nm, 略小于平均孔隙直径,由此可见有机质纳米孔以较小的中孔孔隙为主<sup>[10]</sup>。Curtis等<sup>[22]</sup>的研究表明,页岩纳米孔主要以中孔为主,直径3~6 nm的中孔数量最多。陈尚斌等<sup>[16]</sup>、韩双彪等<sup>[17]</sup>和杨峰等<sup>[19]</sup>对中国不同区块的页岩进行了研究,结果表明孔径小于50 nm的微孔和中孔提供了主要的比表面积和孔体积。其中,渝东南下寒武页岩纳米孔孔隙直径一般小于60 nm,呈现2~5、8~12和24~34 nm三个分布峰值区,大孔(直径 $>50 \text{ nm}$ )、中孔(2~50 nm)和微孔( $<2 \text{ nm}$ )的孔隙体积分别为页岩总孔隙体积的8.5%、82.1%和9.4%;而大孔、中孔和微孔的比表面积分别为总比表面积的0.3%、79.0%和20.7%<sup>[17]</sup>。Chalmers等<sup>[23]</sup>、Clarkson等<sup>[24]</sup>和Wang等<sup>[25]</sup>也得到了类似的结果。有机质孔隙直径极少能达到 $1 \mu\text{m}$ ,不同学者研究的有机质孔隙直径范围见图1<sup>[10-11,20,26-31]</sup>。

## 1.3 页岩物性特征

页岩与常规储集层的最大差异是富含大量有机质,有机质纳米孔极为发育。有机质造成页岩储集层具有许多特性,如自生自储、孔隙度增加、润湿性多样、比表面积和迂曲度大等<sup>[11]</sup>。

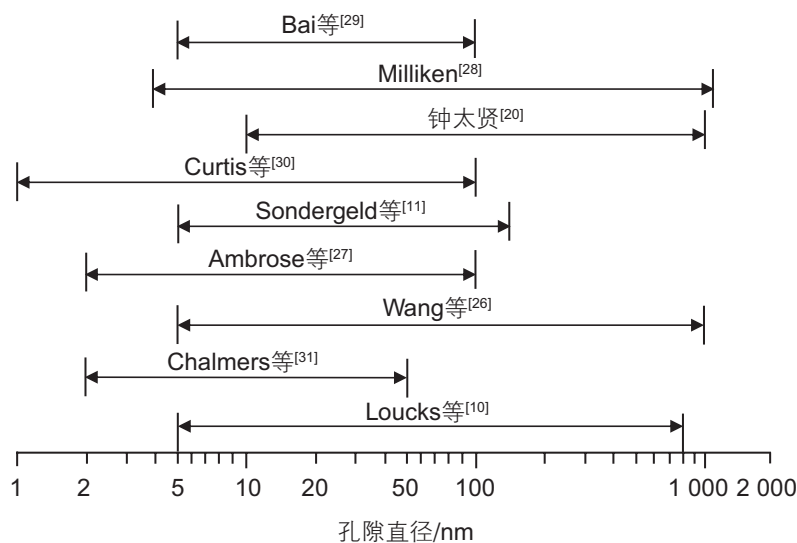


图1 页岩有机质孔隙直径范围

Fig. 1 Diameter ranges of organic pores studied in shales

### 1.3.1 孔隙度

页岩孔隙度很低, Moncrieff<sup>[32]</sup>通过抛光Barnett页岩二次成像电子图片获得页岩的平均孔隙度为2.0%。Chalmers等<sup>[33]</sup>通过氦气吸附测得北美页岩的孔隙度为2.5%~6.6%。Tan等<sup>[34]</sup>通过压汞法(MIP)测得中国南方海相页岩的孔隙度平均值均小于4%。Wang等<sup>[26]</sup>研究认为干酪根的孔隙度高达25%。Sondergeld等<sup>[11]</sup>通过扫描电镜(SEM)图片获得干酪根的孔隙度高达48%~55%(图2)。Bai等<sup>[29]</sup>也通过SEM图片获得Fayetteville页岩干酪根的孔隙度高达40%~50%。页岩孔隙度随着有机碳含量(TOC)的增加而增大<sup>[25,28,35-36]</sup>,且有机碳含量的增加,能为页岩气提供有效的传输通道<sup>[22]</sup>。当有机质含量增加到一定程度后,由于有机质的易压缩性,页岩孔隙度和有机质纳米孔直径减小<sup>[37]</sup>,造成直径小于5 nm的纳米孔占主导<sup>[28,38]</sup>。这种现象在煤层气中也同样出现<sup>[39-42]</sup>。

### 1.3.2 渗透率

页岩中网络状有机质孔隙与微裂缝是页岩气基质中的主要传输通道。与常规储集层相比,页岩有机质中发育孔隙多为纳米孔,且微裂缝开度小;所以页岩渗透率很低,多处于纳达西范围<sup>[43,44]</sup>。Tan等<sup>[34]</sup>用氦气测得中国南方海相页岩的渗透率小于20.2 nD。Javadpour等<sup>[45]</sup>测定9个气藏152块样品的渗透率,

渗透率为54 nD的样品最多,渗透率小于150 nD的样品数占总样品数的90%。页岩纳米孔直径与气体分子平均自由程处同一数量级,所以页岩气传输能力对气体压力异常敏感,当气体压力由19.2 MPa降低至7.2 MPa时,页岩表观渗透率从250 nD增加至347 nD<sup>[46]</sup>。与砂岩和碳酸盐岩储集层相比,页岩有机质强度较弱,应力敏感强,气测渗透率随有效应力变化高达2个数量级<sup>[26]</sup>,见图3。

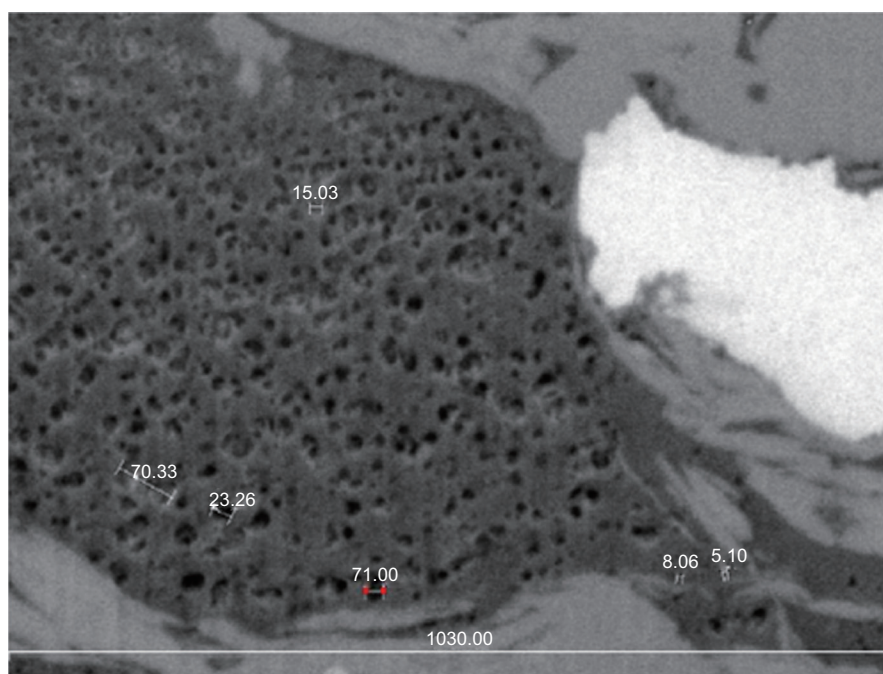
### 1.3.3 孔隙度与渗透率关系

页岩孔隙度与渗透率的关系与常规储集层类似,基本呈正比关系<sup>[49-53]</sup>。页岩有机质的孔隙度与渗透率很小,压碎的页岩样品的渗透率在纳达西范围<sup>[54,55]</sup>。微裂缝对页岩渗透率影响很大,页岩岩心样品存在大量微裂缝,因此,在相同孔隙度条件下,页岩岩心的渗透率远大于压碎后页岩样品(不存在微裂缝)的渗透率<sup>[47-48]</sup>,见图4<sup>[26]</sup>。

### 1.3.4 其他物性

(1)比表面积。

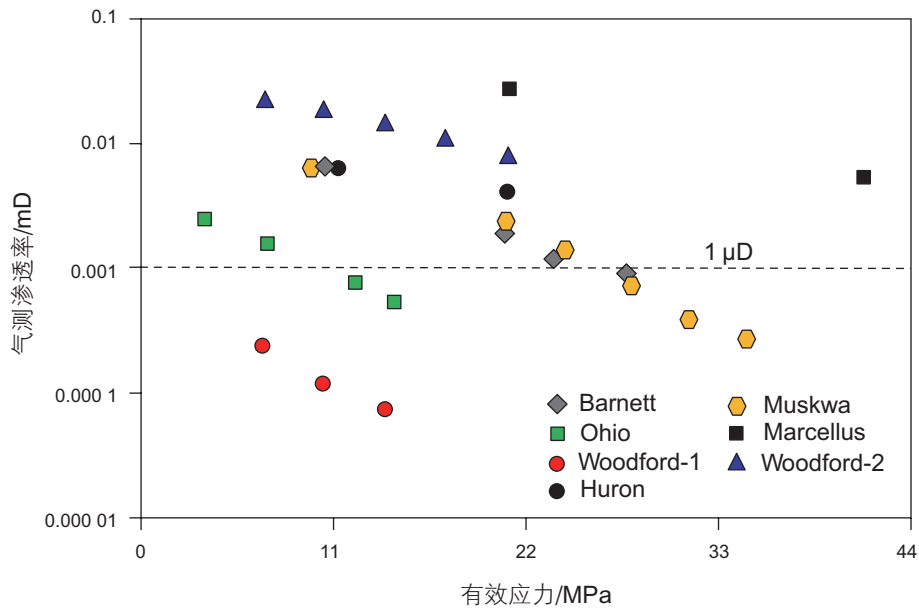
页岩富含有机质,且有机质中纳米孔极为发育,因此,与页岩孔隙尺度呈反比的比表面积很大。Beliveau等<sup>[39]</sup>在研究煤块时发现,与微孔相比,纳米孔对比表面积贡献大的多。页岩在热成熟度演化过程中,有机质不断生成烃气,纳米孔不断



注:图中标出孔隙直径单位为nm。根据处理图片的不同阈值,干酪根孔隙度为48%~55%。

图2 页岩干酪根SEM图片<sup>[11]</sup>

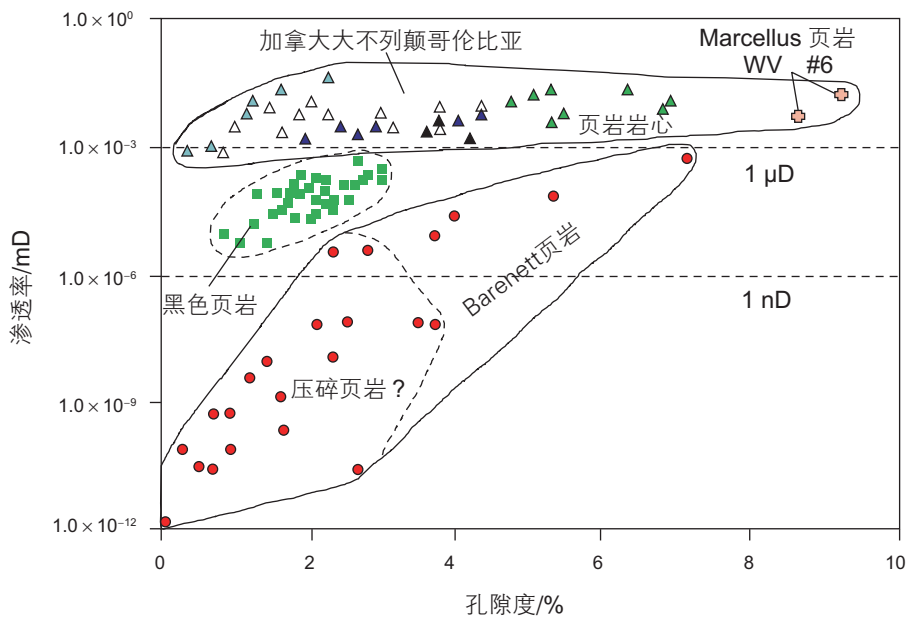
Fig. 2 A backscattered SEM image of a kerogen body in a shale<sup>[11]</sup>



注：数据来自 Marcellus 页岩<sup>[47]</sup> 和其他页岩<sup>[48]</sup>。

图3 页岩气测渗透率与有效应力交会图<sup>[26]</sup>

Fig.3 Cross-plot of gas permeability and effective stress in gas shales<sup>[26]</sup>



注：页岩岩心样品，西弗吉尼亚 Marcellus 页岩<sup>[47]</sup> 和加拿大页岩<sup>[48]</sup>；压碎页岩样品，Barnett 页岩<sup>[54]</sup> 和黑色页岩<sup>[55]</sup>。

图4 页岩孔隙度与渗透率交会图<sup>[26]</sup>

Fig.4 Cross-plot of porosity and permeability in shales<sup>[26]</sup>

发育，页岩比表面积随着纳米孔的增多而增大，生成的烃气大量被巨大的纳米孔表面吸附，很少发生运移<sup>[23,33,42,56,57-58]</sup>。页岩比表面积很大，北美页岩比表面积为 2.0~103.7 m<sup>2</sup>/g<sup>[23-24,59]</sup>。Yang等<sup>[60]</sup>研究中国宁夏六盘山盆地下白垩统乃家河组页岩的比表面积为 9.9~33.9 m<sup>2</sup>/g。页岩的比表面随 TOC 含量增加而增大，

这是由于 TOC 含量越高，发育的纳米孔越多<sup>[59-60]</sup>。

(2) 润湿性。

页岩富含有机质，有机质含量影响页岩储集层的润湿性。一般情况下，页岩有机质孔隙为油湿，无机质孔隙为水湿或混合润湿<sup>[11,35]</sup>。Thomas等<sup>[61]</sup>研究发现，富含有机质的泥晶灰岩和页岩为强油湿。



(3) 迂曲度。

页岩孔隙迂曲度很大,且随有机质含量增加而增大。有机质含量较低(0.1%~0.8%)的页岩,平均迂曲度为 2.5;有机质含量高(2.2%~2.5%)的页岩,平均迂曲度为 8.5。迂曲度和有机质在页岩中分布类型有关,因此,有机质含量高的页岩,即使有机质含量相等,迂曲度(3.1~16.8)差异也较大<sup>[61]</sup>。

总之,页岩发育大量的纳米孔,纳米孔类型(有机质孔和无机质孔)、大小、形状和分布决定了页岩纳米孔气体传输,具体体现为页岩纳米孔气体传输机理的多样性(见第 2 章)和模拟的复杂性(见第 3 章)。

## 2 页岩纳米孔气体传输机理

页岩气以 4 种赋存方式存在:裂缝自由气、孔隙自由气、孔隙壁面吸附气和干酪根体溶解气<sup>[62]</sup>。以不同赋存方式存在的页岩气具有不同的传输机理。从传输角度分析,基于气体在纳米孔物理吸附特征理论,孔隙应分为大孔(>50 nm)、中孔(2~50 nm)和小孔(<2 nm)<sup>[14,33,62-64]</sup>。根据纳米孔气体分子与孔隙壁面作用强烈程度可将传输机理划分<sup>[65]</sup>为连续流动、滑脱流动、过渡流、克努森扩散、单层吸附气表面扩散、多

层吸附气表面扩散和构型扩散,见图 5。

页岩大孔、中孔和小孔中气体传输主控机理是不同的,对应的扩散能力也不同<sup>[65-66]</sup>。页岩大孔孔隙直径远大于气体分子自由程,气体分子之间碰撞频率远大于气体分子与孔隙壁面的碰撞频率,气体以连续流动为主<sup>[67-68]</sup>。当页岩孔隙尺度减小,或者气体压力降低,气体分子自由程增加,孔隙直径与气体分子自由程的尺度具有可比性时,气体分子与孔隙壁面的碰撞不可忽略,气体发生滑脱流动、过渡流或者克努森扩散,传输能力随着孔隙尺度的减小而减小<sup>[68-69]</sup>。当孔隙壁面吸附气体分子时,孔隙壁面气体发生表面扩散<sup>[70-75]</sup>;当气相压力增大或者孔隙尺度进一步减小,吸附气体分子为多层,发生多层吸附扩散<sup>[76]</sup>;当页岩小孔孔隙直径很小时,与气体分子直径在同一数量级,一般只允许单个分子通过,运动的气体分子总是与孔隙壁面碰撞,发生构型扩散<sup>[68,71]</sup>,此时,传输能力对孔隙直径大小异常敏感,见图 5。

因此,根据页岩气在纳米孔中的赋存方式以及与壁面的作用方式,页岩纳米孔气体传输方式可分为体相气体传输、吸附气吸附/解吸与表面扩散、溶解气构型扩散。

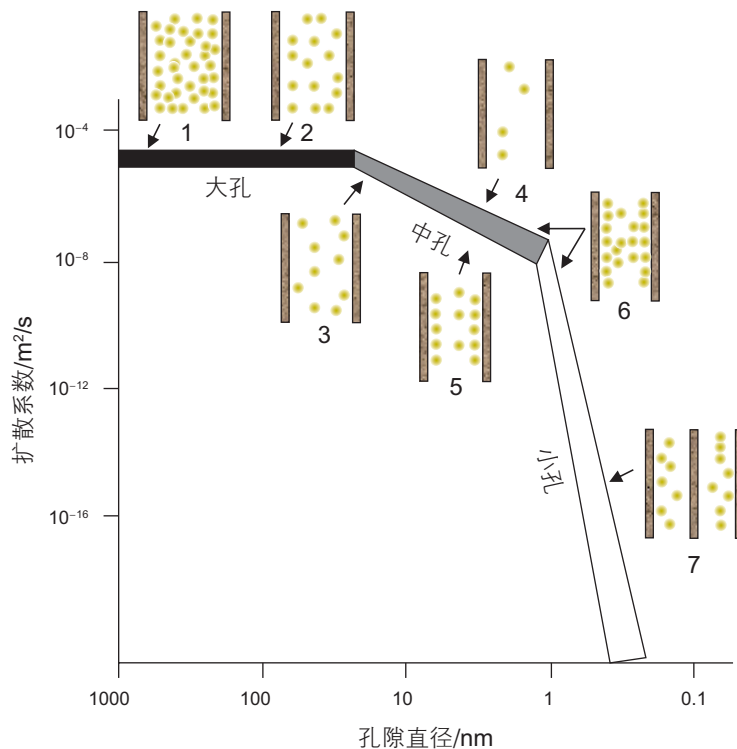


图 5 纳米孔气体传输机理与传输能力示意图

Fig. 5 Schematic of gas transport mechanism and capacity in nanopores

## 2.1 体相气体传输

页岩纳米孔中以自由气形式存在的气体称为体相气体,其传输机理和模型研究最为广泛。

### 2.1.1 Navier-Stokes 方程失效

Navier-Stokes 方程被广泛应用于宏观尺度气体传输模拟中,然而它是否适用于页岩纳米孔体相气体传输模拟,需要通过Navier-Stokes 方程成立的3个假设条件来判定。

#### (1) 牛顿框架。

Navier-Stokes 方程属于牛顿框架范畴,即流体特征速度远小于光速<sup>[77]</sup>。页岩纳米孔气体传输也属于牛顿框架。

#### (2) 连续性。

Navier-Stokes 方程假设运动的流体是连续、无限不可分割的,即与流体微观结构尺度相比,流体微元体尺度足够大,具有足够多的流体分子达到统计学上的稳定性,局部流动属性参数可定义为微元体相应流动属性的平均值,如密度、压力、速度和切应力,并能用这些宏观参数描述微元流体的状态。与孔隙特征尺度相比,流体微元体尺度又需足够小,宏观参数变化足够快,才能用来描述流体传输<sup>[77]</sup>。页岩纳米孔气体传输常不满足连续性条件,这是由于页岩纳米孔特征尺度很小,气体分子少,很难达到统计学上的稳定性,也就无法定义宏观参数,进而用宏观参数的变化去描述气体的传输过程。

#### (3) 热力学平衡性。

Navier-Stokes 方程假设流体热力学是平衡的,即流体局部运动属性是热力学平衡的,流体宏观属性具有充分的时间去调整到下一个运动状态。流体热力学是否平衡,主要取决于流体分子之间的碰撞时间。与流体宏观参数变化相比,如果流体分子之间碰撞的时间和空间尺度很小,则流体能够调整到新的状态。分子自由程是衡量流体分子之间碰撞空间尺度的物理参数,当分子自由程小于孔隙特征尺度3个数量级时,流体宏观参数随空间成线性变化,流体达到热力学平衡。在页岩纳米孔气体传输系统中,气体分子自由程与纳米孔尺度具有可比性,气体热力学非平衡,气体在纳米孔壁面存在速度,发生滑脱现象。

由于不满足连续性和热力学平衡性条件,Navier-Stokes 方程不能直接应用于页岩气纳米孔气体传输模拟中。

### 2.1.2 体相气体传输机理判别参数

为了更好地分析页岩纳米孔体相气体传输机理,

需要一些特征尺度和量纲一参数来表征纳米孔体相气体传输特性,包括连续性、热力学平衡性、稠密性和限域效应。

#### (1) 连续性判别参数。

为了表征纳米孔传输气体是否满足连续性条件,可用纳米孔特征长度与气体分子间平均距离的比值作为判别指标,其表达式为

$$\frac{d_n}{\delta} > 100. \quad (1)$$

当式(1)条件满足时,气体满足连续性条件,即有足够多平衡态的气体分子,因而可以用宏观参数来表征;反之,纳米孔中气体分子数量太少,波动太大,无法用宏观参数描述<sup>[78]</sup>。

#### (2) 热力学平衡性判别参数。

为了表征纳米孔气体热力学平衡性,可用克努森数作为判别指标。克努森数是平均气体分子自由程与纳米孔特征长度的比值<sup>[79-80]</sup>,其表达式为

$$K_n = \frac{\lambda}{d_n} < 0.1. \quad (2)$$

当式(2)条件满足时,纳米孔气体处于热力学平衡态,气体传输量可用Navier-Stokes 方程描述。值得说明的是:严格意义上,只有 $K_n < 10^{-3}$ 时,Navier-Stokes 方程是有效的;当 $10^{-3} < K_n < 10^{-1}$ 时,需要修正滑脱边界条件,Navier-Stokes 方程才是有效的。

#### (3) 稠密性判别参数。

为了表征纳米孔气体稠密程度,可用气体分子间平均距离和气体分子直径的比值作为指标,其表达式为:

$$\frac{\delta}{d_m} > 7. \quad (3)$$

当式(3)条件满足时,气体定义为稀有气体<sup>[77-78]</sup>,此时气体分子自身体积和气体分子之间相互作用力对气体传输的影响可忽略;反之,为稠密气体,气体分子自身体积和气体分子之间相互作用力对气体传输影响显著。其计算表达式推导如下。

气体平均分子自由程可表示为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_m^2 n}; \quad (4)$$

气体分子数量密度可表示为

$$n = \delta^{-3}. \quad (5)$$

由式(4)和式(5)可得气体分子间平均距离

$$\delta = (\sqrt{2}\pi d_m^2 \lambda)^{1/3}. \quad (6)$$

根据式(6),则气体分子间平均距离和气体分子直径的比值为

$$\frac{\delta}{d_m} = \left( \frac{\sqrt{2} \pi \lambda}{d_m} \right)^{1/3} \quad (7)$$

其中，真实气体平均分子自由程<sup>[81]</sup>还可表示为

$$\lambda = \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{\pi ZRT}{2M}} \quad (8)$$

将式(8)代入式(7)，即可计算出纳米孔真实气体稠密性判别参数值。

(4) 限域效应判别参数。

当纳米孔尺度很小时，纳米孔壁面固体分子对气体分子作用力很强，对气体热力学属性和传输影响不可忽略，这种物理现象称为限域效应。为了表征限域效应，可用纳米孔特征长度与气体分子直径的比值作为判别指标，其表达式为

$$\frac{d_n}{d_m} < 38. \quad (9)$$

当式(9)条件满足时，限域效应显著：纳米孔壁面固体分子作用力影响纳米孔气体的热力学属性，进而影响气体相态和传输；反之，纳米孔壁面固体分子作用力的影响可忽略。

2.1.3 体相气体传输机理分类

以往的学者大多数仅依据纳米孔气体热力学平衡性判定，即克努森数的大小，将气体传输机理分为连续流动、滑脱流动、过渡流动和克努森扩散<sup>[82-83]</sup>。当 $K_n < 10^{-3}$ ，气体分子间碰撞占绝对主导地位，气体流动满足连续性条件，为连续流动；当 $10^{-3} < K_n < 10^{-1}$ ，气体分子与孔隙壁面的碰撞逐渐增多，壁面气体分子速度不再为零，存在滑脱现象，为滑脱流动；当 $10^{-1} < K_n < 10$ ，气体分子和孔隙壁面碰撞与气体分子之间碰撞相当，为过渡流动；当 $K_n > 10$ ，气体分子运动过程中，常与孔隙壁面碰撞，为克努森扩散。不同传输机理需用不同的数学模型描述，

Boltzmann方程或者分子模拟可模拟全克努森数范围的气体传输；但计算量大，工程应用受限制<sup>[49]</sup>，见图6。

同样，页岩纳米孔中体相气体传输机理主要受气相压力和纳米孔尺度控制，其中气相压力影响气体分子自由程<sup>[45,84]</sup>。根据典型页岩勘探与开发过程中纳米孔直径(2~1 000 nm)和压力范围(1~50 MPa)确定的克努森数 $Kn$ 范围(0.000 2~6)<sup>[85]</sup>，可判断页岩纳米孔体相气体主要传输机理。

图6和图7表明，页岩有机质纳米孔体相气体传输机理主要为连续流动、滑脱流动和过渡流动。Aguilera<sup>[52]</sup>和Yuan等<sup>[86]</sup>的研究也得出了相同的结论。

值得说明的是，基于克努森数判定准则的分类方法，是带有经验性的，即体相气体不同传输机理的界限常常受纳米孔类型、形状和大小的影响。本质原因是纳米孔特征长度的选择不唯一。因此，有些学者提出以气体宏观参数变化梯度作为特征长度，如用密度表征，则特征长度<sup>[87]</sup>可表示为

$$d_n = \frac{\rho}{|d\rho/dl|} \quad (10)$$

根据克努森数判定准则的分类方法仅仅考虑了纳米孔体相气体热力学平衡性，未考虑体相气体连续性、稠密性和限域效应。基于此，我们提出了新的纳米孔体相气体传输机理分类方法。

2.1.4 体相气体传输机理新分类

页岩富含纳米孔，且地层压力高<sup>[88]</sup>，因此，页岩有机质纳米孔体相气体的连续性、稠密性和限域效应将影响气体传输。基于纳米孔体相气体传输判别参数组的临界值，包括气体连续性、热力学平衡性、稠密性和限域效应判别参数临界值，我们建立了新的纳米孔体相气体传输机理分类方法，见图8。

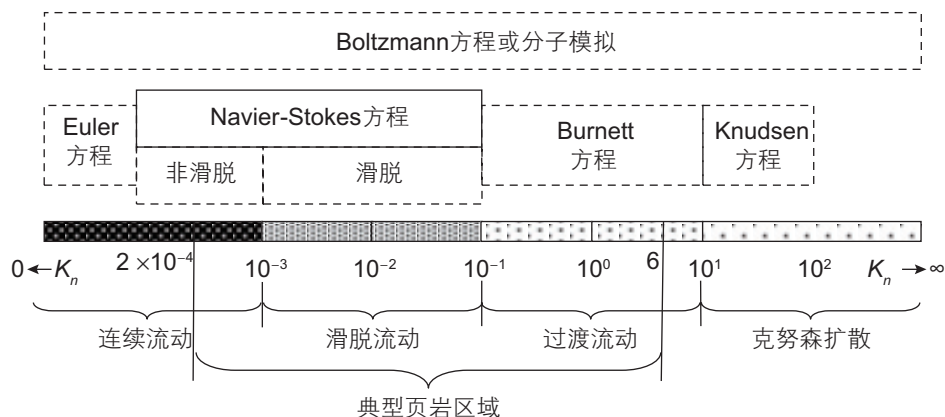


图6 纳米孔体相气体传输分类与控制方程

Fig. 6 Transport mechanisms and corresponding governing equations for bulk gas in nanopores

图8表明当压力大于0.29 MPa, 气体稠密性判别参数小于临界值7, 气体为稠密气体, 反之, 为稀有气体。对于稠密气体, 在相同压力条件下, 随着纳米孔尺度减小, 先出现非连续性, 然后出现热动力学非平衡性; 对于稀有气体, 先发生热动力学非平衡性,

然后出现非连续性。典型的页岩气, 气体为稠密气体, 需考虑气体自身体积和气体分子之间相互作用力对气体传输机理和传输能力的影响(称为真实气体效应)。当页岩气纳米孔直径小于100 nm且大于15 nm时, 气体发生非连续性, 采用宏观参数描述气体传输

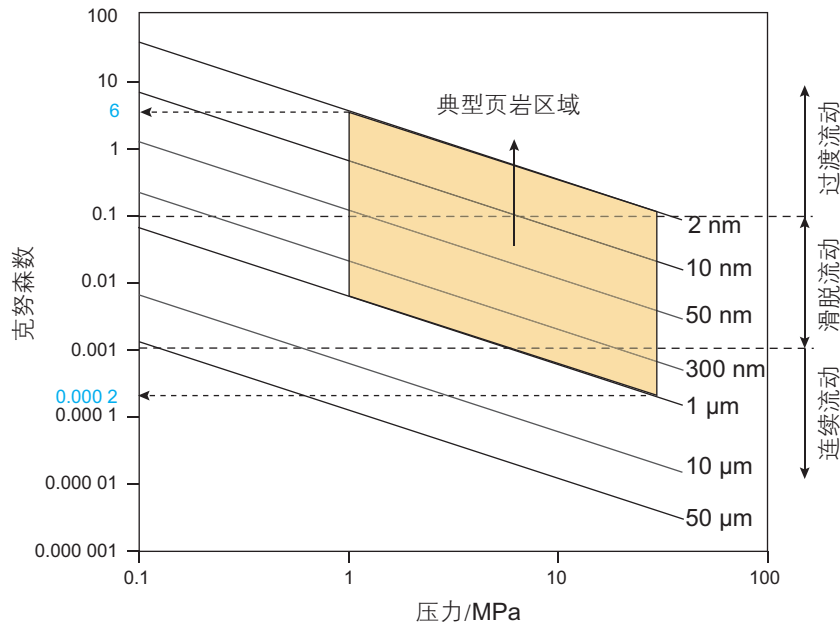


图7 不同纳米孔尺度下克努森数与压力关系曲线

Fig. 7 Relationship between Knudsen number and pressure at different nanopore sizes

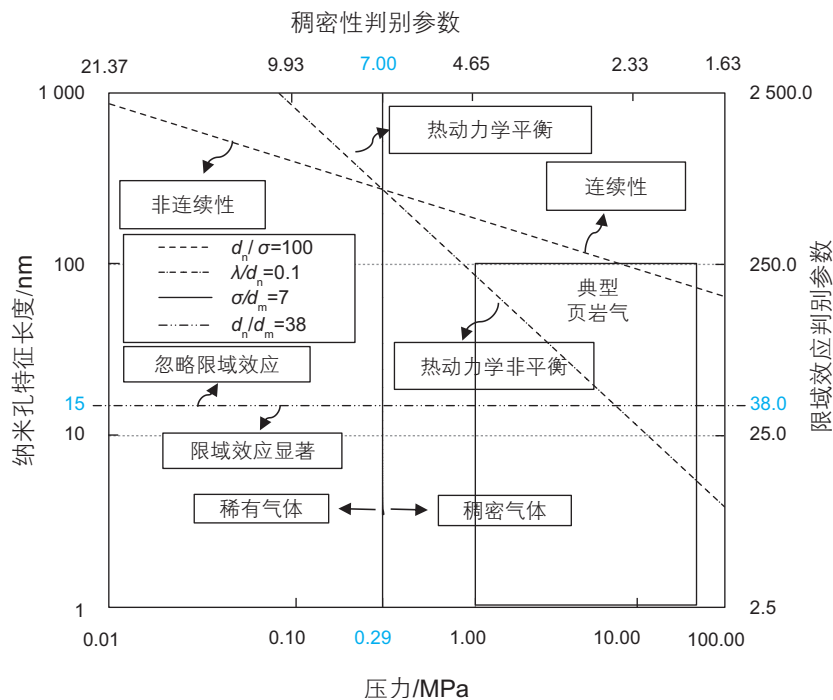


图8 纳米孔体相气体传输机理分类新图版(CH<sub>4</sub>)

Fig. 8 A new chart of classification for bulk gas transport mechanisms in nanopores (CH<sub>4</sub>)



量时,需对宏观参数进行校正;当页岩纳米孔直径小于 15 nm 且大于 10 nm 时,限域效应显著,不可忽略纳米孔壁面固体分子和气体分子作用力对气体热力学属性、传输机理和传输能力的影响;当页岩气纳米孔直径小于 10 nm,热动力学非平衡性发生,需考虑滑脱效应对气体传输的影响,此条件下的页岩纳米孔气体传输机理最为复杂,非连续性、热动力学非平衡性、真实气体效应和限域效应相互耦合,共同影响体相气体传输。

总之,我们提出的新纳米孔体相气体传输机理分类方法仍然是根据克努森数判定准则进行分类,但计算克努森数时,需考虑非连续性、真实气体效应和限域效应的影响。我们的研究表明,真实气体效应增大了纳米孔气体分子自由程和克努森数,增加了纳米孔气体传输能力;且增加程度随纳米孔尺度和气体温度减小而增大,随着压力的增大而增大。我们的研究还表明,限域效应对纳米孔气体传输机理和传输能力的影响:在低压条件下,壁面固体分子与气体分子作用力大于气体分子间作用力,气体平均密度增加,降低了气体传输能力;在高压条件下,壁面固体分子与气体分子作用力小于气体分子间作用力,气体平均密度减小,增大了气体传输能力。限域效应随纳米孔尺度和气体温度减小而增大。

## 2.2 吸附气表面扩散

页岩纳米孔气体除了体相气体传输,壁面吸附气也发生运移。体相气体是在压力梯度或浓度梯度作用下发生传输。当体相气体被壁面吸附时,吸附气分子在吸附势场的作用下发生运移。气体表面传输量等于单位时间内吸附气通过单位截面积的气体量,可用吸附气浓度和运移速度<sup>[89]</sup>表示:

$$J_s = C_s v_s \quad (11)$$

不论是气-固吸附系统,还是液-固吸附系统,表面扩散对纳米孔中流体的质量传输均具有重要作用。Miyabe 和 Guiochon<sup>[90]</sup>的研究表明,在液-固吸附系统中,体相液体扩散量仅占总传输量的 10%,表面扩散量占总传输量高达 90%;而在气-固吸附系统中,表面扩散的作用甚至更加明显<sup>[91]</sup>。当纳米孔表面积很大时,表面扩散显著<sup>[92-93]</sup>。Doong 和 Yang<sup>[94]</sup>对活性炭中不同压力下 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的分离研究表明,表面扩散与克努森扩散同等重要。当纳米孔壁面对气体具有强吸附能力时,表面扩散更是不可忽略<sup>[95]</sup>。Sloot<sup>[96]</sup>的研究表明,在半径高达 350 nm 的孔隙中,强吸附的 H<sub>2</sub>S 气体,其表面扩散量不可忽略,即使传统研究认为不发

生表面扩散或者表面扩散量可忽略的 He<sup>[97]</sup>。一些实验也已证明,其存在表面扩散,且表面扩散量占总传输量的 13.3%~54.3%<sup>[98-100]</sup>。

页岩有机质与黏土矿物均能吸附页岩气<sup>[101-102]</sup>。当页岩纳米孔直径小于 50 nm 且大于 10 nm 时,CH<sub>4</sub> 在纳米孔壁面的吸附开始明显;当页岩纳米孔直径小于 10 nm 时,吸附显著<sup>[27]</sup>。页岩吸附气量大,Han 等研究中国贵州北部下寒武系页岩 CH<sub>4</sub> 吸附量为 1.09~2.55 m<sup>3</sup>/t<sup>[103]</sup>;Yu 等研究 Barnett 页岩 CH<sub>4</sub> 吸附量高达 2.0 m<sup>3</sup>/t<sup>[104]</sup>;Lu 等研究 24 块 Devonian 页岩样品表明,吸附气占总气量平均为 61%<sup>[105]</sup>。页岩吸附气发生解吸外,自身还发生表面扩散,浓度梯度是表面扩散的驱动力<sup>[106]</sup>。页岩有机质纳米孔壁面吸附气浓度梯度大<sup>[107]</sup>,且具有巨大比表面积<sup>[24]</sup>;因此,表面扩散作为重要的传输机理,不可忽略<sup>[108-110]</sup>。很多学者研究表明,由于发生表面扩散,纳米孔表观渗透率预测值是常规水动力学方法预测值的 10 倍<sup>[111]</sup>,甚至高出好几个数量级<sup>[112-113]</sup>。由于微尺度效应,体相气体传输很弱,尤其在纳米孔网络未充分发育的页岩区域<sup>[114]</sup>,此时表面扩散主宰气体传输<sup>[115]</sup>。

### 2.2.1 表面扩散机理

表面扩散是扩散粒子与纳米孔壁面持续相互作用的运动形式,因此,表面扩散依赖于扩散粒子和纳米孔壁面。除了与纳米孔壁面相互作用,扩散粒子之间相互作用也影响表面扩散行为,比如范德华力、静电力和直接或者间接的相互作用力,因此,表面扩散是一种非常复杂的物理现象<sup>[89]</sup>。

表面扩散是吸附气分子的活化过程,动力学方法可用来描述这一活化过程<sup>[116-117]</sup>,见图 9(a)。表面扩散是扩散粒子在吸附位之间随机跳跃的连续过程,其中,每一个跳跃都需要最小的活化能并经历活化过渡态,见图 9(b)。活化能与吸附气分子和纳米孔壁面的吸附能有关,常呈正比关系<sup>[118-119]</sup>。

### 2.2.2 表面扩散影响因素

表面扩散是扩散粒子与纳米孔壁面持续相互作用的运动形式,因此,影响这种相互作用的因素都影响表面扩散,包括压力、温度、纳米孔壁面属性、气体分子属性、气体分子与纳米孔壁面相互作用。

#### (1) 压力。

根据 Langmuir 等温吸附,在低压时,吸附气表面覆盖度低,常以单气体分子存在,发生表面扩散<sup>[120]</sup>;当压力增大时,吸附气表面覆盖度增大,吸附相密度增大,吸附相结构也随着气体分子之间相互作用力和气体分子与孔隙壁面相互作用力的变化而改变,表面

扩散也随之变化<sup>[89]</sup>；因此，表面扩散受压力和覆盖度的影响<sup>[121]</sup>。众多理论模型定量描述气体覆盖度对表面扩散的影响<sup>[122]</sup>。Darken最早推导了表面扩散与气体覆盖度的关系表达式<sup>[123]</sup>。Higashi-Ito-Oishi模型<sup>[124]</sup>描述单层吸附气表面扩散随覆盖度增加而增大。Yang等对Higashi-Ito-Oishi模型进行修正，考虑了双层吸附，他们的研究表明表面扩散随覆盖度增加而增大，但增大幅度变缓<sup>[125]</sup>。Chen等基于跳跃机理提出的模型也表明，表面扩散随气体覆盖度增加而增大<sup>[126]</sup>。尽管理论分析表明，当气体分子之间作用力大于气体分子与固体壁面作用力时，表面扩散随覆盖度增加将减小<sup>[125]</sup>；但是，通过实验已观察到表面扩散随覆盖度增加而增大<sup>[126]</sup>。实验和理论研究均表明页岩纳米孔壁面吸附气扩散系数随压力增大而增大，见表1。

### (2) 温度。

页岩纳米孔吸附气解吸是吸热过程，当吸附气解

吸时，吸收热量，储集层温度下降<sup>[89,127]</sup>。温度变化影响吸附气表面扩散<sup>[72,119,128-129]</sup>，Arrhenius类型关系式定量描述了表面扩散系数随温度升高而增大的变化规律<sup>[70,91,120,128,130-131]</sup>。众多实验与理论研究也表明，表面扩散系数是温度的函数<sup>[72,119,121]</sup>，见表2。

值得说明的是，尽管吸附气表面扩散系数随温度升高而增大，然而吸附气表面扩散量却随温度升高而降低。这是由于随温度升高，吸附气体浓度减小幅度大于表面扩散系数增大幅度<sup>[142]</sup>。

### (3) 纳米孔壁面类型。

页岩纳米孔壁面类型多样，具体体现为能量差异性。能量差异性造成不同类型壁面吸附气体能力的差异，同时造成壁面气体扩散能力的差异<sup>[143]</sup>。Zgrablich等<sup>[144]</sup>和Horas等<sup>[145]</sup>基于渗流理论，假定壁面不同吸附位之间是由随机分布的渗流阻力通道连接，推导出考虑能量差异性影响的气体表面扩散模

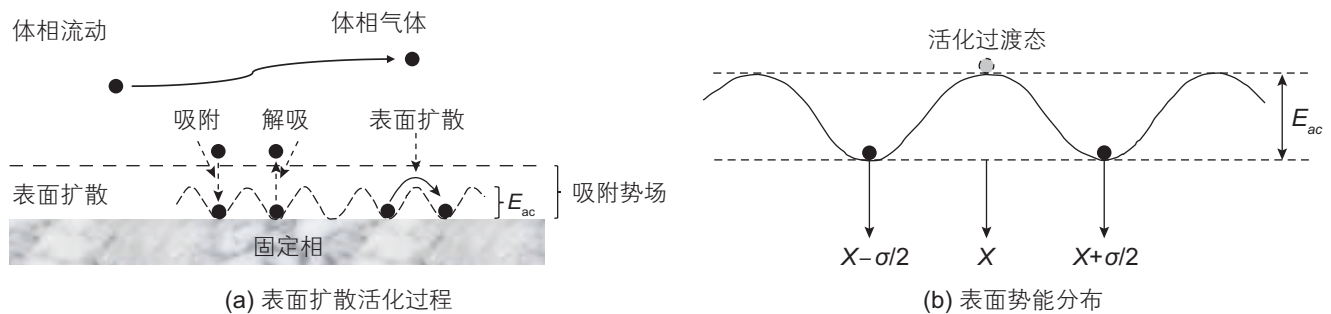


图9 纳米孔壁面吸附气表面扩散示意图

Fig. 9 Schematic of surface diffusion of adsorbed gas in nanopores

表1 压力对表面扩散系数的影响

Table 1 Effect of pressure on surface diffusion coefficient in literature

气体	多孔介质	压力/MPa	温度/K	表面扩散系数/(cm <sup>2</sup> /s)	参考文献
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 0.6%)	1.089	—	5.1 × 10 <sup>-4</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 0.6%)	7.026	—	8.3 × 10 <sup>-4</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 0.6%)	13.872	—	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 0.6%)	20.450	—	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 3.9%)	11.190	—	1.1 × 10 <sup>-2</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 3.9%)	17.844	—	4.2 × 10 <sup>-2</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 3.9%)	20.505	—	8.8 × 10 <sup>-2</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 4%)	12.218	—	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 4%)	17.237	—	2.5 × 10 <sup>-3</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩 (TOC 4%)	21.139	—	4.6 × 10 <sup>-3</sup>	[114]
CH <sub>4</sub>	页岩	6.895	359	1.55 × 10 <sup>-3</sup>	[108]
CH <sub>4</sub>	页岩	17.292	359	3.50 × 10 <sup>-3</sup>	[108]
CH <sub>4</sub>	页岩	21.139	359	6.35 × 10 <sup>-3</sup>	[108]

注：“—”未提供数据。

表 2 温度对表面扩散系数的影响

Table 2 Effect of temperature on surface diffusion coefficient in literature

气体	多孔介质	温度/K	表面扩散系数/(cm <sup>2</sup> /s)	参考文献
CH <sub>4</sub>	页岩	308.0	$3.1 \times 10^{-3}$	[109]
CH <sub>4</sub>	页岩	333.0	$3.6 \times 10^{-3}$	[109]
CH <sub>4</sub>	页岩	350.0	$4.0 \times 10^{-3}$	[109]
CH <sub>4</sub>	页岩	363.0	$4.3 \times 10^{-3}$	[109]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Linde silica	259.0	$9.3 \times 10^{-5}$	[132]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Linde silica	323.0	$43 \times 10^{-5}$	[132]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Alumina	283.0	$13.4 \times 10^{-5} \sim 26.1 \times 10^{-5}$	[133]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Alumina	303.0	$15.5 \times 10^{-5} \sim 24.2 \times 10^{-5}$	[133]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Alumina	283.0	$8.2 \times 10^{-5} \sim 28 \times 10^{-5}$	[133]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Alumina	303.0	$12.3 \times 10^{-5} \sim 29.5 \times 10^{-5}$	[133]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Carbon	273.0	$26 \times 10^{-5} \sim 34 \times 10^{-5}$	[134]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Carbon	283.0	$22 \times 10^{-5} \sim 76 \times 10^{-5}$	[134]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Carbon	297.0	$13 \times 10^{-5} \sim 100 \times 10^{-5}$	[134]
Ar	Silica	77.4	$0.289 \times 10^{-5}$	[135]
Ar	Silica	88.9	$0.486 \times 10^{-5}$	[135]
CO <sub>2</sub>	Vycor glass	288.0	$0.7 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-5}$	[136]
CO <sub>2</sub>	Vycor glass	303.0	$0.6 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5}$	[136]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	273.0	$2.7 \times 10^{-5} \sim 11 \times 10^{-5}$	[137]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	298.0	$3.3 \times 10^{-5} \sim 15 \times 10^{-5}$	[137]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	323.0	$5.7 \times 10^{-5} \sim 8.8 \times 10^{-5}$	[137]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Graphon	298.0	$120 \times 10^{-5} \sim 500 \times 10^{-5}$	[137]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Graphon	323.0	$170 \times 10^{-5} \sim 300 \times 10^{-5}$	[137]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Silica alumina	323.0	$14 \times 10^{-5}$	[138]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Cracking catalyst	400.0	$39 \times 10^{-5}$	[138]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Silica alumina	323.0	$21 \times 10^{-5}$	[138]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Cracking catalyst	400.0	$65 \times 10^{-5}$	[138]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	273.0	$0.5 \times 10^{-5} \sim 7.7 \times 10^{-5}$	[139]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	298.0	$0.9 \times 10^{-5} \sim 6.2 \times 10^{-5}$	[139]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	313.0	$0.5 \times 10^{-5} \sim 6.8 \times 10^{-5}$	[139]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Spheron 6	303.0	$1.6 \times 10^{-5}$	[128]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	carbon black	323.0	$2.3 \times 10^{-5}$	[128]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	323.0	$7 \times 10^{-5}$	[140]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	343.0	$9 \times 10^{-5}$	[140]
CO <sub>2</sub>	Carbolac	240.0	$3.16 \times 10^{-5} \sim 13 \times 10^{-5}$	[141]
CO <sub>2</sub>	Carbolac	252.0	$5.8 \times 10^{-5} \sim 14 \times 10^{-5}$	[141]
CO <sub>2</sub>	Carbolac	273.0	$5.1 \times 10^{-5} \sim 16 \times 10^{-5}$	[141]
CO <sub>2</sub>	Carbolac	293.0	$7.5 \times 10^{-5} \sim 17 \times 10^{-5}$	[141]

型, 该模型形式复杂, 求解困难。Seidel等<sup>[146]</sup>通过等温吸附曲线拟合实验数据, 获得壁面等温吸附能的分布函数, 并推导出考虑能量差异性影响的表面扩散模型; 然而该模型是在低覆盖度条件下推导的, 应用受限。Kapoor和Yang<sup>[93,147]</sup>也推导出考虑能量差异性

影响的气体表面扩散模型, 假设壁面由不同能量的条带组成, 同一条带的能量是相等的, 该模型能够合理地考虑能量差异性对表面扩散的影响。众多实验与理论研究也表明, 气体表面扩散系数与纳米孔壁面类型密切相关, 见表 3。

## (4) 气体类型。

页岩气由大量CH<sub>4</sub>、少量CO<sub>2</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等气体组成。不同气体，具有不同的分子结构、极性、大小和质量，与纳米孔壁面相互作用不同，因此表面扩散受气体类型的影响。许多实验结果表明，不同类型气体具有不同的

扩散系数<sup>[95,97,151]</sup>。部分学者理论推导<sup>[97]</sup>或者通过实验数据拟合出气体表面扩散模型<sup>[92]</sup>，结果表明表面扩散能力随相对分子质量的增大而减小。不同气体表面扩散系数的关系为H<sub>2</sub>>CH<sub>4</sub>>CO<sub>2</sub>>*i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>>*i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>>SO<sub>2</sub>>CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，NH<sub>3</sub>>CO<sub>2</sub>，C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>>*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>>CH<sub>3</sub>OH>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>，

表3 纳米孔壁面类型对表面扩散系数影响

Table 3 Effect of surface type on surface diffusion coefficient in literature

气体	多孔介质	孔隙半径/nm	温度/K	表面扩散系数/(m <sup>2</sup> /s)	参考文献
CO <sub>2</sub>	Al3-Sil-A (alumina)	—	298	7.68 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
CO <sub>2</sub>	Al3-Sil-B (alumina)	—	298	6.40 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
CO <sub>2</sub>	Al1-Sil-A (alumina)	—	298	9.0 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
CO <sub>2</sub>	Vycor glass	—	298	1.8 × 10 <sup>-7</sup>	[136]
CH <sub>4</sub>	Al3-Sil-A (alumina)	—	298	5.20 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
CH <sub>4</sub>	Al1-Sil-A (alumina)	—	298	15.2 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
H <sub>2</sub>	Al3-Sil-A (alumina)	—	298	1.43 × 10 <sup>-6</sup>	[142]
H <sub>2</sub>	Al3-Sil-B (alumina)	—	298	0.48 × 10 <sup>-6</sup>	[142]
H <sub>2</sub>	Al1-Sil-A (alumina)	—	298	2.5 × 10 <sup>-6</sup>	[142]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Vycor glass	3.5	303	4.4 × 10 <sup>-5</sup>	[72]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Activated alumina	25.0	303	24.2 × 10 <sup>-5</sup>	[133]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	3.5	303	4.8 × 10 <sup>-5</sup>	[72]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Activated alumina	25.0	303	20.7 × 10 <sup>-5</sup>	[133]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Vycor glass	3.5	303	2.2 × 10 <sup>-5</sup>	[72]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Activated alumina	25.0	303	7.4 × 10 <sup>-5</sup>	[133]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	2.8	273	1.1 × 10 <sup>-5</sup>	[137]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Graphon	10.6	273	85 × 10 <sup>-5</sup>	[137]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	2.8	298	1.0 × 10 <sup>-5</sup>	[137]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Graphon	10.6	298	130 × 10 <sup>-5</sup>	[137]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	2.8	323	0.9 × 10 <sup>-5</sup>	[137]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Graphon	10.6	323	180 × 10 <sup>-5</sup>	[137]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Silica gel	1.1	323	0.73 × 10 <sup>-5</sup>	[148]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Spheron 6	14.0	323	2.3 × 10 <sup>-5</sup>	[128]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Carbon black	14.0	323	2.3 × 10 <sup>-5</sup>	[128]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Silica gel	1.1	323	5.5 × 10 <sup>-5</sup>	[148]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	3.0	323	7.0 × 10 <sup>-5</sup>	[140]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Alumina	4.3	295	24 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Silica alumina	1.5	295	4.3 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Alumina	4.5	323	6.5 × 10 <sup>-5</sup>	[150]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Silica gel	1.1	323	1.5 × 10 <sup>-5</sup>	[150]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Alumina	4.3	295	4.8 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Silica alumina	1.5	295	3.3 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Alumina	4.3	295	4.7 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Silica alumina	1.5	295	1.9 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Silica	—	223	9.0 × 10 <sup>-6</sup>	[141]
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Carbon black	—	223	4.2 × 10 <sup>-6</sup>	[141]



CO<sub>2</sub>>CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 等, 见表 4。

(5) 气体和纳米孔壁面相互作用。

不同气体和纳米孔壁面, 具有不同相互作用力, 因此气体表面扩散能力不同。等量吸附热是衡量吸附气体和纳米孔壁面相互作用强弱的物理参数<sup>[106]</sup>。纳米孔壁面对气体具有强吸附能力时, 等量吸附热大, 表面扩散能力弱<sup>[142]</sup>。同一纳米孔壁面, 不同气体具有不同的等量吸附热; 同样地, 同一气体, 不同纳米孔壁面也具有不同的等量吸附热<sup>[127]</sup>, 见表 5。

## 2.3 吸附/解吸

### 2.3.1 吸附/解吸机理

页岩纳米孔气体吸附主要为物理吸附, 吸附气分子与纳米孔壁面作用力为范德华力<sup>[161]</sup>, 吸附过程是可逆的, 吸附在纳米孔壁面的气体分子能够完全解吸。除此之外, 页岩纳米孔气体吸附还是超临界吸附(甲烷临界温度 190.6 K 和临界压力 4.6 MPa), 即不发生毛管凝聚现象。压力影响纳米孔气体吸附机理:

表 4 气体类型对表面扩散系数的影响

Table 4 Effect of gas type on surface diffusion coefficient in literature

气体	多孔介质	温度/K	表面扩散系数/(cm <sup>2</sup> /s)	参考文献
H <sub>2</sub>	Al3-Sil-A (alumina)	298	1.43 × 10 <sup>-6</sup>	[142]
CH <sub>4</sub>	Al3-Sil-A (alumina)	298	5.20 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
H <sub>2</sub>	Al3-Sil-B (alumina)	298	4.8 × 10 <sup>-7</sup>	[142]
CO <sub>2</sub>	Al3-Sil-B (alumina)	298	6.40 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
H <sub>2</sub>	Al1-Sil-A (alumina)	298	2.5 × 10 <sup>-6</sup>	[142]
CH <sub>4</sub>	Al1-Sil-A (alumina)	298	15.2 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
CO <sub>2</sub>	Al1-Sil-A (alumina)	298	9.0 × 10 <sup>-9</sup>	[142]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Al1-Sil-A (alumina)	298	3.3 × 10 <sup>-10</sup>	[142]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Vycor glass	303	9.10 × 10 <sup>-5</sup>	[72]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	303	4.80 × 10 <sup>-5</sup>	[72]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Vycor glass	303	4.00 × 10 <sup>-5</sup>	[72]
SO <sub>2</sub>	Vycor glass	303	0.80 × 10 <sup>-5</sup>	[72]
NH <sub>3</sub>	Vycor glass	298	2.0 × 10 <sup>-6</sup>	[136]
CO <sub>2</sub>	Vycor glass	298	0.18 × 10 <sup>-6</sup>	[136]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Silica gel	323	5.5 × 10 <sup>-5</sup>	[152]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Silica gel	323	1.5 × 10 <sup>-5</sup>	[152]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Silica gel	323	0.73 × 10 <sup>-5</sup>	[152]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Alumina	295	24 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Alumina	295	4.8 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Alumina	295	4.7 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Silica alumina	295	4.3 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Silica alumina	295	3.3 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Silica alumina	295	1.9 × 10 <sup>-5</sup>	[149]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Silica alumina Cracking catalyst	323	3.9 × 10 <sup>-4</sup>	[138]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Silica alumina Cracking catalyst	323	2.1 × 10 <sup>-4</sup>	[138]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Silica alumina Cracking catalyst	400	17.5 × 10 <sup>-4</sup>	[138]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Silica alumina Cracking catalyst	400	6.5 × 10 <sup>-4</sup>	[138]
SO <sub>2</sub>	Silica	223	9.6 × 10 <sup>-6</sup>	[141]
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Silica	223	9.0 × 10 <sup>-6</sup>	[141]
CO <sub>2</sub>	Carbon black	223	4.3 × 10 <sup>-5</sup>	[141]
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Carbon black	223	0.42 × 10 <sup>-5</sup>	[141]
CH <sub>3</sub> OH	Silica gel	223	2.4 × 10 <sup>-6</sup>	[141]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Silica gel	223	0.3 × 10 <sup>-6</sup>	[141]

在低压条件下, 甲烷分子优先吸附在纳米孔壁面的强吸附位, 见图 10 I 阶段; 压力增大, 强吸附位逐渐填充完成, 甲烷分子吸附于弱吸附位, 见图 10 II 阶段; 压力继续增大, 单层吸附完成, 则开始多层吸附, 见图 10 III 阶段; 压力进一步增大, 甲烷气体分子间作用力与甲烷分子和壁面作用力相当时, 纳米

孔气体属性变化规律与体相气体类似, 见图 10 IV 阶段; 当压力增大到一定值, 甲烷气体分子间作用力大于甲烷分子和壁面作用力时, 纳米孔气体密度小于同等条件下的体相气体密度, 见图 10 V 阶段。除此之外, 纳米孔尺度也影响气体吸附机理: 对于狭缝孔, 当纳米孔宽度为 0.7 nm 时, 来自 2 个壁面作用势重

表 5 气体和纳米孔壁面相互作用对表面扩散系数影响

Table 5 Effect of interaction between gas and gas-nanopore walls on surface diffusion coefficient in literature

气体	多孔介质	压力/ MPa	温度/ K	表面扩散系数/ (cm <sup>2</sup> /s)	等量吸附热 量/(kJ/mol)	活化能/ (kJ/mol)	参考文献
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Vycor	—	298	$1.8 \times 10^{-6} \sim 7.0 \times 10^{-6}$	—	9~25	[153]
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Silicon	—	238	$0.5 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-6}$	—	12.5~17.5	[153]
CH <sub>4</sub>	Activated carbon	0.1~25	273	$3.0 \times 10^{-3} \sim 12.5 \times 10^{-3}$	8~18	—	[92]
CH <sub>4</sub>	Activated carbon	0.1~25	298	$3.1 \times 10^{-3} \sim 16.0 \times 10^{-3}$	8~18	—	[92]
CH <sub>4</sub>	Activated carbon	0.1~25	328	$3.4 \times 10^{-3} \sim 18.5 \times 10^{-3}$	8~18	—	[92]
CH <sub>4</sub>	Activated carbon	0.1~25	358	$4.8 \times 10^{-3} \sim 23.3 \times 10^{-3}$	8~18	—	[92]
CH <sub>4</sub>	Coal	—	—	—	7.8~16.3	—	[154]
CO <sub>2</sub>	Coal	—	—	—	27~59	—	[127]
CH <sub>4</sub>	Coal	—	—	—	22~54	—	[127]
CO <sub>2</sub>	Activated carbon	—	—	—	30	—	[127]
CH <sub>4</sub>	Activated carbon	—	—	—	20	—	[127]
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Activated carbon	—	303	$6.0 \times 10^{-6}$	29.7	14.8	[155]
CO <sub>2</sub>	Activated carbon	0.101 325	303	$1.15 \times 10^{-5}$	34	21	[155]
CH <sub>4</sub>	Activated carbon	—	—	$1.5 \times 10^{-4}$	—	11.71	[155]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Activated carbon	—	—	$4.2 \times 10^{-5}$	—	13.39	[155]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Activated carbon	—	—	$1.0 \times 10^{-5}$	—	21.34	[155]
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Activated carbon	—	—	$1.5 \times 10^{-6}$	—	28.03	[155]
CH <sub>4</sub>	5A Zeolite	—	298.15	$5.51 \times 10^{-10}$	21.505 76	—	[156]
CH <sub>4</sub>	5A Zeolite	—	303.15	$9.72 \times 10^{-10}$	21.505 76	—	[156]
CH <sub>4</sub>	5A Zeolite	—	353.15	$1.52 \times 10^{-9}$	21.505 76	—	[156]
CO <sub>2</sub>	5A Zeolite	—	298.15	$1.33 \times 10^{-9}$	31.798 4	—	[156]
CO <sub>2</sub>	5A Zeolite	—	303.15	$1.52 \times 10^{-9}$	31.798 4	—	[156]
CO <sub>2</sub>	5A Zeolite	—	353.15	$1.38 \times 10^{-9}$	31.798 4	—	[156]
CH <sub>4</sub>	4A Zeolite	—	298.15	$8.55 \times 10^{-11}$	24.099 84	—	[156]
CH <sub>4</sub>	4A Zeolite	—	303.15	$1.22 \times 10^{-10}$	24.099 84	—	[156]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4A Zeolite	—	298.15	$7.64 \times 10^{-12}$	28.283 84	—	[156]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4A Zeolite	—	303.15	$1.18 \times 10^{-11}$	28.283 84	—	[156]
CO <sub>2</sub>	4A Zeolite	—	298.15	$1.78 \times 10^{-10}$	44.350 4	—	[156]
CO <sub>2</sub>	4A Zeolite	—	303.15	$3.53 \times 10^{-10}$	44.350 4	—	[156]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Vycor glass	—	303	$4.4 \times 10^{-5}$	—	29	[72]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vycor glass	—	303	$4.8 \times 10^{-5}$	—	32	[72]
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Vycor glass	—	303	$2.2 \times 10^{-5}$	—	35	[72]
SO <sub>2</sub>	Vycor glass	—	303	$0.8 \times 10^{-5}$	—	45	[72]
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Carbon regal	—	268.15	$5.75 \times 10^{-2} (D_{so})$	—	7.49	[157]
CO <sub>2</sub>	Glass	<0.08	—	$0.037 \times 10^{-5}$	17.16~26.38	—	[136]
CO <sub>2</sub>	Glass	<0.08	—	$0.018 \times 10^{-5}$	23.03~32.24	—	[136]
NH <sub>3</sub>	Glass	<0.08	—	$0.2 \times 10^{-5}$	27.21~36.84	—	[136]
SO <sub>2</sub>	Vycor	—	288.15	$5.02 \times 10^{-3} (D_{so})$	—	8.75	[136]
CO <sub>2</sub>	Vycor	—	195.15	$9.95 \times 10^{-3} (D_{so})$	—	7.83	[136]

表 5 续

气体	多孔介质	压力/ MPa	温度/ K	表面扩散系数/ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	等量吸附热 量/(kJ/mol)	活化能/ (kJ/mol)	参考文献
$\text{C}_2\text{H}_6$	Vycor	—	273	$1.47 \times 10^{-2} (D_{\text{so}})$	—	6.95	[137]
$\text{C}_3\text{H}_6$	Vycor	—	273	$1.47 \times 10^{-2} (D_{\text{so}})$	—	7.79	[137]
$\text{C}_3\text{H}_6$	Graphon	—	273	$5.57 \times 10^{-1} (D_{\text{so}})$	—	7.79	[137]
$n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Carbon black	—	318.15~418.15	—	32.969 92	—	[158]
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	Carbon black	—	391.15~433.15	—	38.785 68	—	[158]
$n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Carbon black	—	403.15~473.15	—	46.735 28	—	[158]
$\text{N}_2$	Catalyst	—	273.15	$1.92 \times 10^{-3}$	14.225 6	11.296 8	[159]
$\text{N}_2$	Catalyst	—	303.15	$2.77 \times 10^{-3}$	14.225 6	11.296 8	[159]
$\text{N}_2$	Catalyst	—	323.15	$3.57 \times 10^{-3}$	14.225 6	11.296 8	[159]
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	Vycor	—	273.15	$1.06 \times 10^{-2} (D_{\text{so}})$	—	10.4	[139]
$\text{C}_3\text{H}_6$	Vycor	—	273.15	$4.29 \times 10^{-3} (D_{\text{so}})$	—	7.79	[139]
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	Graphon	—	303.15	$6.39 \times 10^{-1} (D_{\text{so}})$	—	7.39	[128]
$\text{C}_2\text{H}_4$	Glass	—	—	$1.15 \times 10^{-5}$	22.19~29.31	—	[160]
$\text{C}_3\text{H}_6$	Glass	—	—	$1.20 \times 10^{-5}$	26.38~31.40	—	[160]
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	Glass	—	—	$0.025 \times 10^{-5}$	24.70~29.73	—	[160]
$\text{CH}_4$	Glass	<0.007 7	294	$1.24 \times 10^{-3}$	—	6.28	[140]
$\text{CH}_4$	Glass	<0.007 7	323	$1.57 \times 10^{-3}$	—	6.28	[140]
$\text{CH}_4$	Glass	<0.007 7	343	$1.73 \times 10^{-3}$	—	6.28	[140]
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	Linde silica	—	240.05	$9.20 \times 10^{-3} (D_{\text{so}})$	—	7.49	[141]
$\text{SO}_2$	Linde silica	—	263.15	$8.14 \times 10^{-3} (D_{\text{so}})$	—	8.75	[141]
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	Carbolac	—	240.05	$7.67 \times 10^{-3} (D_{\text{so}})$	—	7.49	[141]
$\text{CO}_2$	Carbolac	—	240.05	$3.41 \times 10^{-3} (D_{\text{so}})$	—	7.83	[141]

叠,只能在纳米孔中央形成一层吸附,且吸附气密度最高;当纳米孔宽度为 1 nm 时,来自 2 个壁面作用势分离,2 壁面处均形成单层吸附,且吸附气密度降低;当纳米孔宽度为 1.5 nm 时,除了 2 壁面处形成单层吸附,纳米孔中央还形成一层吸附,且吸附气密度继续降低;当纳米孔宽度为 2 nm 时,总共形成 4 层吸附,包括 2 壁面处的单层吸附和纳米孔中央的 2 层吸附,且吸附气密度进一步降低<sup>[162]</sup>。页岩纳米孔气体单层/多层吸附是由纳米孔尺度、壁面粗糙度、壁面极性官能团数量、压力和温度共同决定的。一般而言,纳米孔尺度越小,来自壁面作用势越强,气体吸附更显著;纳米孔壁面越粗糙,气体更易形成多层吸附,尤其是页岩纳米孔壁面含有极性官能团(C/O)时<sup>[163]</sup>;当然,压力和温度是基本条件,当温度一定时,只有压力达到一定值时,纳米孔气体才可能形成多层吸附<sup>[164]</sup>。

### 2.3.2 吸附/解吸影响因素

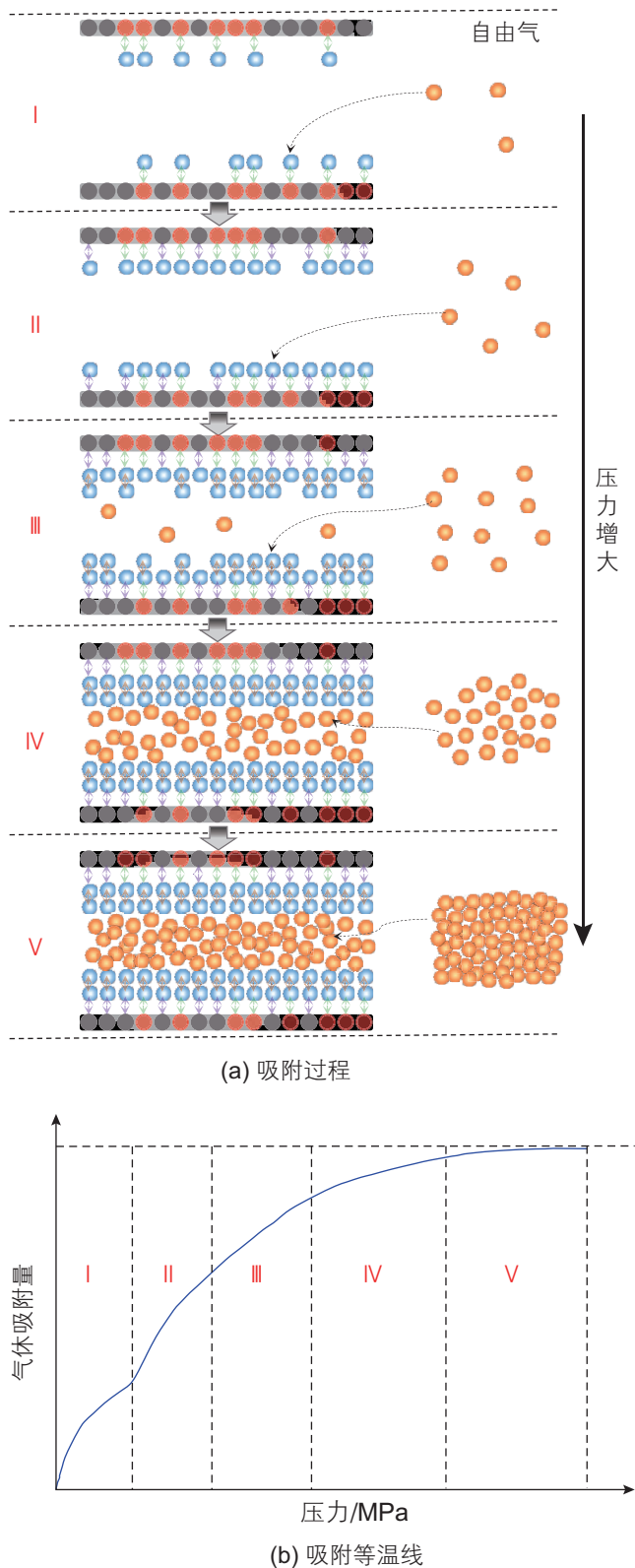
页岩纳米孔具有很大的比表面积<sup>[58,46]</sup>,且多为油湿<sup>[11,35]</sup>,对气体有很强吸附作用;因此,页岩吸附气量大,吸附量与 TOC、比表面积、压力、温度和湿度有关。Han 等<sup>[103]</sup>研究表明,页岩  $\text{CH}_4$  吸附量为

1.09~2.55  $\text{m}^3/\text{t}$ ,且随 TOC 和比表面积的增加而增加。薛华庆等<sup>[165]</sup>和侯宇光等<sup>[166]</sup>也得到相同的规律。Yu 和 Sepchroori<sup>[104]</sup>研究 Barnett 页岩  $\text{CH}_4$  吸附量高达 2.0  $\text{m}^3/\text{t}$ ,且随压力增加而增大。Lu 等<sup>[105]</sup>研究 24 块 Devonian 页岩样品表明,吸附气占总气量平均为 61%,吸附气量随温度增加而降低。郭为等<sup>[167]</sup>与刘洪林和王红岩<sup>[168]</sup>研究也表明吸附气量随温度增加而降低。Yuan 等<sup>[86]</sup>和 Zhang 等<sup>[169]</sup>分别通过实验和分子动态模拟表明湿度的增加可降低  $\text{CH}_4$  吸附量。

### 2.4 不同传输机理耦合

页岩纳米孔气体吸附和解吸对页岩纳米孔体相气体传输过程具有重要的影响<sup>[62,170]</sup>。 $\text{CH}_4$  分子直径(0.4 nm)与纳米孔尺度具有可比性,由于吸附气存在,页岩纳米孔体相气体有效水动力传输通道减小,传输能力下降(图 11(a))。页岩气开发过程中,压力下降,吸附气部分解吸,有效水动力传输通道增加,同时纳米孔隙迂曲度与壁面粗糙度降低,气体在孔隙壁面滑脱明显,页岩传输能力大幅度提高(图 11(b))。

页岩气降压开发,纳米孔壁面吸附气除了解吸外,还发生表面扩散,且常与体相气体的滑脱流动和克努



注：红色圆球为壁面强吸附位，浅黑色圆球为壁面弱吸附位，浅蓝色圆球为吸附气分子，橘黄色圆球为自由气分子；绿色箭头为吸附气分子与强吸附相互作用，紫色箭头为吸附气分子与弱吸附位相互作用，黄色箭头为吸附气分子间相互作用

图 10 纳米孔气体吸附机理示意图

Fig. 10 Schematic of gas adsorption mechanism in nanopores

森扩散共存。在高压条件下，页岩大孔(直径 $>50$  nm)中气体分子之间碰撞频率大于气体分子与纳米孔壁面的碰撞频率，气体传输以滑脱流动为主；当气体分子自由程大于纳米孔直径，气体分子与纳米孔壁面的碰撞频率大于气体分子之间碰撞频率时，气体传输以克努森扩散为主；在强吸附条件下，页岩微孔(直径 $<2$  nm)中气体传输以表面扩散为主<sup>[95]</sup>。页岩纳米孔气体总传输量是由不同传输机理的气体传输量组成的<sup>[89,97,151,171]</sup>，见图 12<sup>[172]</sup>。

### 3 页岩纳米孔气体传输模拟

#### 3.1 体相气体传输模拟

页岩纳米孔体相气体传输机理包括连续流动、滑脱流动和过渡流动<sup>[85]</sup>。根据 Gad-el-Hak 的研究<sup>[173]</sup>，可通过 2 类概念模型描述纳米孔体相气体传输机理：考虑气体分子属性的分子模型和考虑气体宏观属性的宏观模型。

##### 3.1.1 分子模拟

分子模拟包括蒙特卡洛直接模拟法<sup>[174]</sup>和分子动态模拟法<sup>[175]</sup>等。分子模拟考虑了气体分子属性，能够准确地描述各种微观物理机制，模拟精度高<sup>[173,176]</sup>；然而需要巨大的计算资源和时间，因此，在页岩气体传输模拟的实际应用中受到一定限制<sup>[177-180]</sup>。

##### 3.1.2 宏观模型模拟

常规水动力连续性模型(达西定律)无法描述页岩纳米孔中的气体传输机理<sup>[111]</sup>。目前，描述页岩纳米孔气体传输机理的宏观模型有 2 类：一类是基于水动力连续性模型，修正边界滑脱条件来考虑多种传输机理<sup>[109,181-182,184-187]</sup>；第 2 类是基于多种传输机理，按一定的贡献权重系数进行叠加<sup>[43,49,85,106,111,170,188,199,202-207]</sup>，我们对各模型进行了对比和评价，见表 6。

基于水动力连续性模型，Klinkenberg<sup>[181]</sup>提出了考虑 Klinkenberg 滑脱效应的气体传输经验模型。Beskok 和 Karniadakis 模型<sup>[182]</sup>引入稀有效应系数，提高了计算精度，但壁面处气体流速预测偏差大<sup>[183]</sup>；Civan 等<sup>[184-186]</sup>将 Beskok 和 Karniadakis 模型<sup>[182]</sup>应用到页岩气纳米孔气体传输模拟中。基于 Beskok 和 Karniadakis 模型<sup>[182]</sup>，Xiong 等<sup>[109]</sup>提出了考虑吸附气和表面扩散影响的纳米孔气体表观渗透率模型。Anderson 等<sup>[187]</sup>提出的模型虽能描述低压条件下所有传输机理，但含经验系数，需实验数据确定。当努森数较大时，滑脱模型无法退化为克努森扩散方程，不能用来描述气体的克努



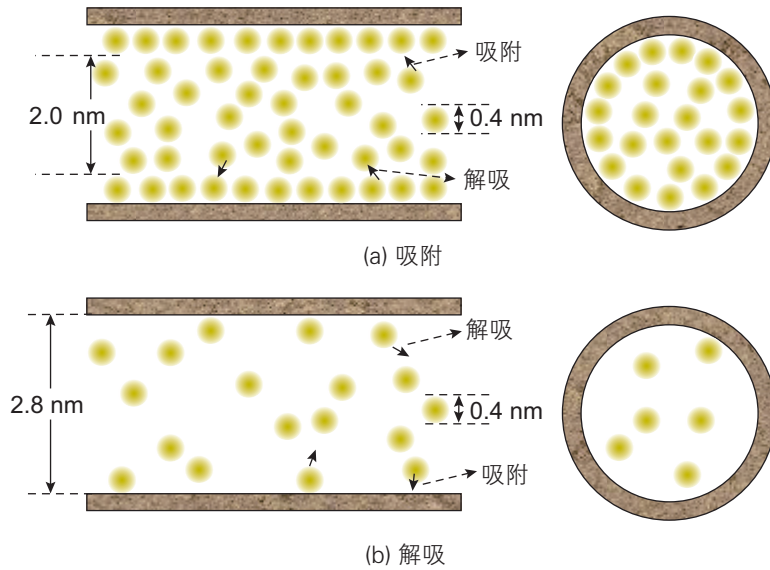


图 11 纳米孔气体吸附与解吸示意图

Fig. 11 Schematic of gas adsorption and desorption in nanopores

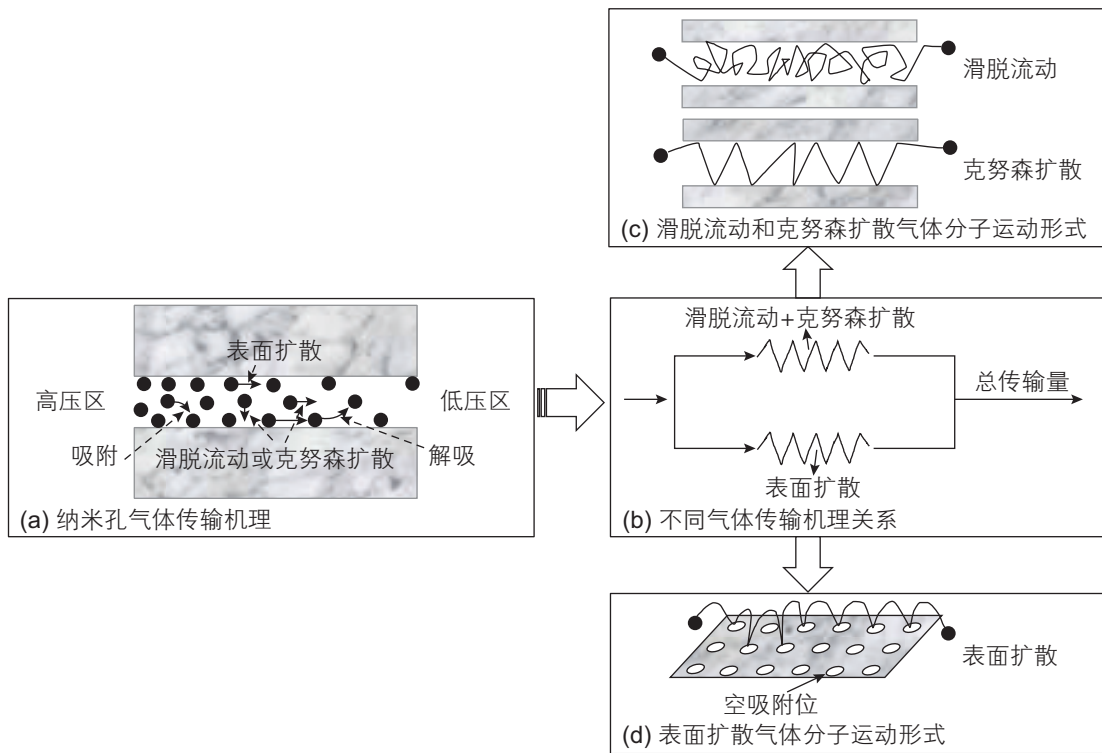


图 12 页岩纳米孔气体传输机理示意图<sup>[172]</sup>

Fig. 12 Schematic of gas transport mechanisms in nanopores of shale<sup>[172]</sup>

森扩散<sup>[188]</sup>；因此，该类模型仍然无法描述页岩纳米孔所有的气体传输机理。

基于不同传输机理，Adzumi<sup>[189-191]</sup>基于连续流动与克努森扩散，按两种机理的贡献权重叠加，然而未给出贡献权重的表达式。Brown等<sup>[192]</sup>基于连续流动与滑脱流动，简单线性相加，仅适合圆形截面纳米

孔。Scott和Dullien<sup>[193]</sup>与Thomson和Owens<sup>[188]</sup>都是基于滑脱流动与克努森扩散，按2种机理的贡献权重叠加，但都仅适用于圆形截面纳米孔。Mason等<sup>[194]</sup>提出的空气模型是将扩散量和水动力流量任意叠加，未考虑两者的耦合。Browne和John<sup>[195]</sup>也是基于滑脱流动与克努森扩散，按2种机理的贡献权重叠加，但仅适

用于径向流动。Ertekin等<sup>[196]</sup>基于连续流动与Fick扩散,提出恒定的贡献权重,但未考虑当努森数 $K_n$ 变化时,2种传输机理逐渐相互转换的过程。Liu等<sup>[197]</sup>以连续流动和克努森扩散对气体传输流量贡献作为权重,建立了纳米孔体相气体传输数学模型。其中,克努森扩散贡献系数为气体滑脱层面积占孔隙截面积的比值,当努森数 $K \geq 1$ 时,克努森扩散贡献系数小于“0”,即克努森扩散不存在,与实际物理过程不相符。Javadpour<sup>[198]</sup>基于Maxwell理论,将克努森扩散和滑脱流动2种传输机理进行简单线性叠加。李治平和李智峰<sup>[170]</sup>基于连续流动和克努森扩散,按2种机理的贡献权重叠加,也仅适合圆形截面纳米孔。Azom和Javapour<sup>[199]</sup>在Javadpour模型的基础上,提出了考虑真实气体属性的纳米孔气体传输模型。Darabi等<sup>[111]</sup>基于Javadpour模型,考虑了纳米孔隙壁面粗糙度对克努森扩散的影响。Rahmanian等<sup>[49]</sup>运用Aguilera等<sup>[200]</sup>提出的经验式,描述连续流动与克努森扩散的流量贡献,经验式中的权重系数含有未知系数,需要通过实验获得,实用性受限。Singh等<sup>[43]</sup>基于Veltzke和Thöming<sup>[201]</sup>稀有气体流动解析模型,提出了无经验系数表观渗透率模型,是基于对流传质和Fick扩散,进行简单线性叠加。糜利栋等<sup>[202]</sup>描述的低压气体滑脱流动和克努森扩散模型,未考虑两者的耦合。盛茂等<sup>[106]</sup>认为体相气体传输量为粘性滑脱流动通量和孔内扩散通量之和,也未考虑两者的耦合。Ma等<sup>[203]</sup>基于Javadpour模型,考虑真实气体效应,但未考虑不同传输机理的耦合。吴克柳等<sup>[85,204]</sup>基于滑脱流动和克努森扩散权重相加,耦合了不同传输机理,但未考虑真实气体效应;吴克柳等<sup>[205]</sup>基于吴克柳等模型<sup>[85]</sup>,考虑了表面扩散,但仍未考虑真实气体效应;吴克柳等<sup>[206-207]</sup>基于吴克柳等模型<sup>[85]</sup>,考虑了真实气体效应,但未考虑限域效应。表6也表明,虽有众多学者提出了大量页岩纳米孔体相气体传输模型,然而这些模型均有各自的局限性。尤其值得注意的是:(1)大部分模型未考虑真实气体效应影响;(2)所有模型均未考虑限域效应影响。遗憾的是,页岩气纳米孔气体传输,真实气体效应和限域效应影响显著。

统计数据表明,北美页岩气藏埋深普遍为500~3 000 m,地层压力为5~30 MPa<sup>[88]</sup>。如此高压条件下的页岩纳米孔气体传输机理和相对低压条件下的吸附分离、催化和给药的纳米孔气体传输机理是不同的,需考虑真实气体效应对气体传输的影响<sup>[208]</sup>。高压条件下,气体稠密,范德华力大,即气体分子之间的相互作用力对气体传输不可忽略;而且在纳米孔狭窄

的空间中,气体分子不再是一个点,需考虑分子自身体积对气体传输的影响<sup>[209]</sup>。Wang和Li<sup>[210]</sup>通过蒙特卡罗直接模拟法研究微纳米尺度气体传输机理,在开度为10 nm和压力为4.4 MPa条件下,与理想气体相比,考虑真实气体效应的气体传输能力增加了28.63%。Michel等<sup>[211]</sup>、Hudson等<sup>[212]</sup>和Sigal<sup>[213]</sup>研究了页岩气纳米孔气体传输,在纳米孔半径为5 nm和99.97 MPa条件下,考虑真实气体效应的页岩气体传输能力增强了60%<sup>[211]</sup>。基于Javadpour模型,Ma等<sup>[203]</sup>考虑真实气体效应的影响,模拟出的页岩气体传输能力提高了10%。吴克柳等<sup>[214]</sup>研究表明真实气体效应受压力、温度、纳米孔尺度和气体类型控制,如果忽略真实气体效应影响,在室内实验条件下模拟页岩纳米孔气体传输时,用氢气代替甲烷,则低估甲烷的传输能力65.09%;用氮气代替甲烷,则高估甲烷的传输能力106.27%。

众多学者研究表明,当纳米孔尺度小于一定值时,纳米孔壁面作用力显著影响气体热力学属性(限域效应),见表7。一般而言,当纳米孔尺度与气体分子直径比值小于38时,气体临界属性将发生变化,其中临界温度和临界压力随着纳米孔尺度减小而减小,见图13。限域效应主要来源于纳米孔壁面固体分子和气体分子间的范德华力<sup>[229]</sup>,它受纳米孔壁面物理化学属性、纳米孔形状、尺度、气体属性和温度的影响<sup>[230-231]</sup>。由于限域效应显著影响纳米孔气体热力学属性,因此,也必将影响纳米孔气体传输机理和传输能力<sup>[112,232-233]</sup>。我们正致力于开发限域效应影响的纳米孔气体传输模型,部分研究结果表明:在定纳米孔尺度、低压条件下,限域效应降低了纳米孔气体传输能力;然而,在高压条件下,限域效应却提高了纳米孔气体传输能力,且这种现象随着纳米孔尺度减小而变得更加显著。

### 3.2 吸附气表面扩散模拟

目前,已提出众多描述纳米孔流体表面扩散的动力学理论,这些理论可以分为3类。

#### 3.2.1 跳跃模型

跳跃模型假设吸附气分子是从固体表面一吸附位跳跃到相邻吸附位,这也视为吸附气分子的活化过程<sup>[124,126]</sup>。如果吸附气分子获得足够的能量,并越过2个相邻吸附位之间的能量障碍,则发生活化过程,吸附气分子发生表面扩散。跳跃模型仅适用于单层吸附的气体表面扩散。

表 6 不同页岩纳米孔体相气体传输模型对比与评价

Table 6 Comparison and evaluation of different transport models for bulk gas in nanopores in literature

模 型	描 述	局限性	
一 类	Klinkenberg <sup>[181]</sup>	经验模型, 仅考虑滑脱效应	未考虑克努森扩散
	Beskok 和 Karmiadakis <sup>[182]</sup>	含有多个经验系数, 考虑连续流动、滑脱流动、过渡流和克努森扩散	经验系数多; 壁面处气体流速预测值偏差大
	Civan 等 <sup>[184-186]</sup>	与 Beskok 等 <sup>[182]</sup> 情况一样	
	Xiong 等 <sup>[109]</sup>	与 Beskok 等 <sup>[182]</sup> 类似外, 考虑吸附气和表面扩散的影响	
	Anderson 等 <sup>[187]</sup>	基于连续流动模型, 修正滑脱边界条件	含经验系数, 需实验确定
二 类	Adzumi <sup>[189-191]</sup>	基于连续流动与克努森扩散, 按 2 种机理的贡献权重叠加	未给出贡献权重的表达式
	Brown 等 <sup>[192]</sup>	基于连续流动与滑脱流动, 简单线性相加	仅适合圆形截面
	Scott 和 Dullien <sup>[193]</sup>	基于滑脱流动与克努森扩散, 按 2 种机理的贡献权重叠加	仅适合圆形截面
	Mason 等 <sup>[194]</sup>	将扩散量和水动力流量任意叠加	未考虑两者耦合
	Browne 和 John <sup>[195]</sup>	基于滑脱流动与克努森扩散, 按 2 种机理的贡献权重叠加	仅适合径向流动
	Thomson 和 Owens <sup>[188]</sup>	基于滑脱流动与克努森扩散, 按 2 种机理的贡献权重叠加	仅适合圆形截面
	Ertekin 等 <sup>[196]</sup>	基于连续流动与 Fick 扩散, 按 2 种机理的恒定贡献权重叠加	贡献权重是常数
	Liu 等 <sup>[197]</sup>	基于连续流动和克努森扩散, 按 2 种机理的流动截面积作为贡献权重叠加	仅适合圆形截面
	Javadpour <sup>[198]</sup>	基于滑脱流动和克努森扩散, 简单线性相加	贡献权重为常数“1”
	李治平和李智峰 <sup>[170]</sup>	基于连续流动和克努森扩散, 按 2 种机理的贡献权重叠加	仅适合圆形截面
	Azome 和 javadpour <sup>[199]</sup>	与 Javadpour <sup>[198]</sup> 类似, 考虑真实气体	贡献权重为常数“1”
	Darabi 等 <sup>[111]</sup>	与 Javadpour <sup>[198]</sup> 类似, 考虑壁面粗糙度对克努森扩散的影响	贡献权重为常数“1”
	Rahmanian 等 <sup>[49]</sup>	基于连续流动与克努森扩散, 按权重系数叠加, 仅考虑截面形状对克努森扩散的影响	贡献权重需实验数据确定
	Singh 等 <sup>[43]</sup>	基于对流传质和克努森扩散, 线性相加	贡献权重为常数“1”; 未考虑真实气体效应
	糜利栋等 <sup>[202]</sup>	基于滑脱流动和克努森扩散, 线性相加	贡献权重为常数“1”; 未考虑真实气体效应
	盛茂等 <sup>[106]</sup>	基于黏性滑脱流动和孔内扩散, 线性相加	贡献权重为常数“1”; 未考虑真实气体效应
	Ma 等 <sup>[203]</sup>	Javadpour <sup>[198]</sup> , 考虑真实气体效应	贡献权重为常数“1”
	吴克柳等 <sup>[85,204]</sup>	基于滑脱流动和克努森扩散, 权重相加	未考虑真实气体效应
	吴克柳等 <sup>[205]</sup>	基于吴克柳等模型 <sup>[85]</sup> , 考虑表面扩散	未考虑真实气体效应
吴克柳等 <sup>[206,207]</sup>	基于吴克柳等模型 <sup>[85]</sup> , 考虑真实气体效应	未考虑限域效应	

### 3.2.2 水动力学模型

水动力学模型假设吸附流体的表面扩散是由于表面液膜粘性流动形成的。该模型最早由 Gilliland 等<sup>[139]</sup> 提出; Petropoulos<sup>[234]</sup> 针对介孔 (2 nm < 直径 < 50 nm) 推

导出新理论; 之后众多学者又将该类的均质表面扩散模型推广到非均质表面扩散模型<sup>[235-236]</sup>。该类模型应用较少, 仅适用于多层吸附的流体表面扩散。



表7 不同纳米孔-气体系统临界纳米孔尺度

Table 7 Summary of the critical nanopore sizes for different fluid-nanopore systems

研究者	方法	流体-纳米孔系统	临界纳米孔尺度
Vishnyakov等 <sup>[215]</sup>	吉布斯系综蒙特卡洛法和格子气数值方法	甲烷-石墨狭缝孔	10~15 nm (强势场); 8~10 nm (弱势场)
Travalloni等 <sup>[216]</sup>	扩展范德华状态方程	圆球状流体分子-圆形孔	20 (纳米孔尺度与流体分子直径比值)
Singh等 <sup>[217]</sup>	巨正则过渡矩阵蒙特卡洛模拟	方阱流体-圆形孔	50 (纳米孔尺度与流体分子直径比值)
Petropoulos和dokoshaki <sup>[218]</sup>	高级分析表面传输理论	气体-狭缝介孔	20 (纳米孔尺度与流体分子直径比值)
Devegowda等 <sup>[219]</sup>	基于分子模拟数据拟合公式	甲烷-有机质和无机质孔	10 nm
Ma和Jamili <sup>[220]</sup>	基于简单密度分布理论修正的PR状态方程	甲烷-狭缝孔	3 nm
Pitakbunkate等 <sup>[221]</sup>	巨正则系统蒙特卡洛模拟	甲烷-石墨狭缝孔	10 nm

注：临界纳米孔尺度是指纳米孔尺度小于该临界值，壁面作用力对流体热动力学属性影响显著；大于该临界值，影响可忽略。

### 3.2.3 Fickian模型

Fickian模型假设多孔介质中流体的表面扩散和体相传输是相互独立的，则总传输量为

$$J_t = J_b + J_s. \quad (12)$$

由式(12)可知，表面扩散质量通量等于总扩散质量通量减去体相传输质量通量。其中，总扩散质量通量和体相传输质量通量均可通过理论或实验获得，且体相传输质量通量一般是用无吸附的流体实验获得的。该模型由于忽略了流体在多孔介质中的“解吸-体相传输-再吸附”的物理现象，因而低估了体相传输，高估了表面扩散<sup>[75]</sup>。

### 3.2.4 模型优选

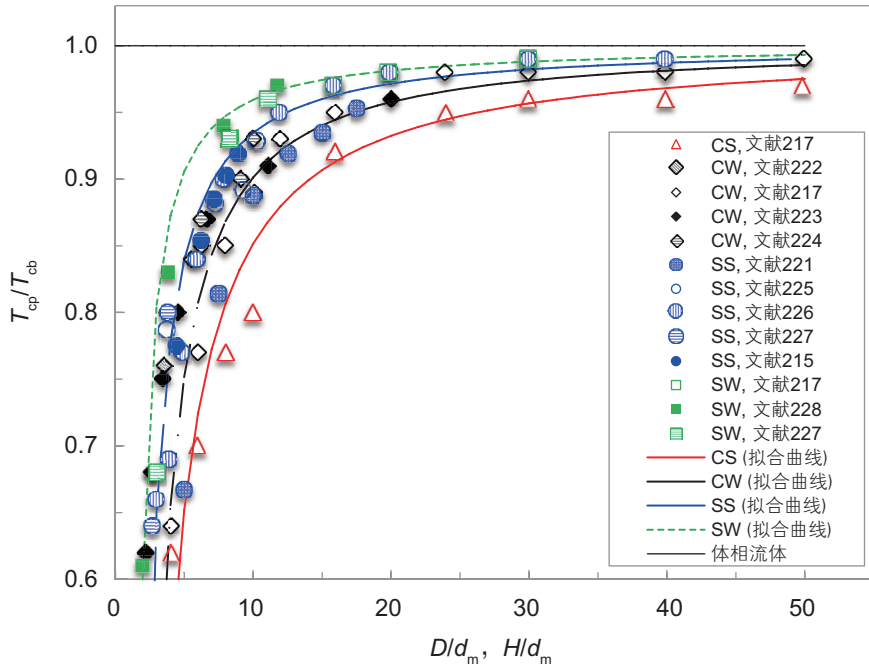
众多学者研究表明，页岩吸附气量用单层吸附的Langmuir等温式计算更加合理<sup>[237]</sup>，因此，跳跃模型更加适用于页岩吸附气表面扩散研究。Hwang和Kammermeyer<sup>[97]</sup>基于活化表面扩散概念推导了低压条件下的表面扩散解析模型，并用实验数据进行了验证和应用。郭亮等<sup>[92]</sup>结合实验数据，应用Hwang和Kammermeyer模型<sup>[97]</sup>拟合出了甲烷/活性炭吸附系统表面扩散系数的经验表达式。然而，该表达式未考虑压力的影响，不能应用于页岩高压条件下吸附气表面扩散的计算。Kapoor和Yang<sup>[93,147]</sup>基于均质跳跃理论，推导了考虑能量非均质性影响的表面扩散模型。Chen和Yang<sup>[126]</sup>基于跳跃理论推导了高压条件下考虑吸附气覆盖度影响的表面扩散模型。盛茂等<sup>[106]</sup>采用郭亮等拟合的甲烷/活性炭吸附系统表面扩散系数表达式计算

了页岩纳米孔吸附气表面扩散量。吴克柳等<sup>[238]</sup>基于低压条件下推导的Hwang和Kammermeyer模型，考虑高压条件下吸附气覆盖度的影响，建立了页岩吸附气表面扩散模型，同时，该模型还考虑了页岩纳米孔壁面能量非均质性、等量吸附热和非等温解吸附对表面扩散的影响。

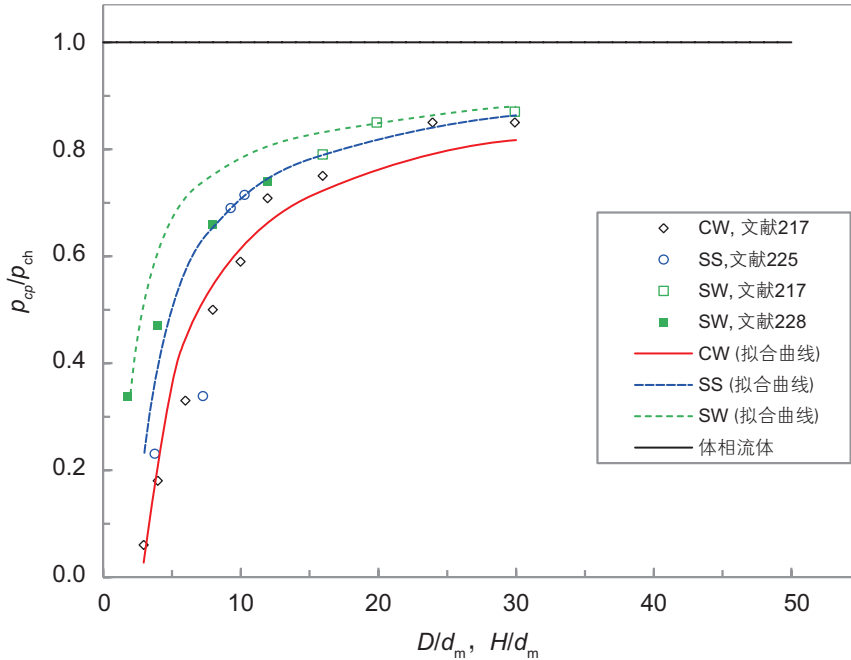
### 3.3 体相气体传输和表面扩散相对重要性

Burggraaf和Cot<sup>[74]</sup>、Majumder等<sup>[82,112]</sup>通过实验和理论研究表明，纳米孔气体传输机理主要包括体相气体传输和吸附气表面扩散。在低温或者低压条件下，表面扩散更为重要，吸附气表面扩散量是体相气传输量的20~30倍<sup>[74,82]</sup>。Holt等<sup>[113]</sup>和Darabi等<sup>[111]</sup>的研究也表明，由于发生表面扩散，纳米孔表观渗透率预测值是常规水动力学方法预测值的10倍<sup>[111]</sup>，甚至高出好几个数量级<sup>[113]</sup>。页岩有机质纳米孔壁面吸附气浓度梯度大<sup>[107]</sup>，且具有巨大的比表面积<sup>[24]</sup>，因此，表面扩散作为重要的传输机理，不可忽略<sup>[108-110]</sup>。盛茂等<sup>[106]</sup>指出表面扩散是页岩纳米孔中气体重要的传输方式，随着纳米孔尺度减小，表面扩散对气体总传输量贡献逐渐增大。吴克柳等<sup>[238]</sup>指出，在微孔(直径<2 nm)中，表面扩散对气体传输贡献大，可高达92.95%；在大孔(直径>50 nm)中，贡献低于4.39%，可忽略。页岩纳米孔尺度较小时，体相气体传输很弱，尤其在纳米孔网络未充分发育的页岩区域<sup>[114]</sup>，表面扩散主宰气体传输<sup>[115]</sup>。





(a) 临界温度随纳米孔尺度变化



(b) 临界压力随纳米孔尺度变化

注： $D$ 为圆形截面纳米孔直径，m； $H$ 为狭缝孔宽度，m； $d_m$ 为气体分子直径，m； $T_{cp}$ 为纳米孔气体临界温度，K； $T_{cb}$ 为体相气体临界温度，K； $P_{cp}$ 为纳米孔气体临界压力，MPa； $P_{cb}$ 为体相气体临界压力，MPa；CS表示强吸附圆形截面纳米孔；CW表示弱吸附圆形截面纳米孔；SS表示强吸附狭缝孔；SW表示弱吸附狭缝孔；粗水平线为体相气体临界值；曲线为拟合值。

图 13 气体无因次临界属性随纳米孔尺度变化

Fig. 13 Dependence of critical properties (all reduced by the corresponding bulk values) on the nanopore size

### 3.4 吸附/解吸模拟

页岩气纳米孔吸附/解吸模型应用最广的是经典Langmuir等温模型<sup>[239]</sup>，其假设在一定温度和压力条件

下，壁面吸附气和体相自由气瞬间动态平衡，单层吸附且吸附气分子间不发生相互作用，其表达式为

$$v(p) = \frac{v_L p}{p + p_L} \quad (13)$$

由于简单和应用方便, Langmuir等温模型被工程广泛采用。对页岩气而言, 由于压力较高, 纳米孔壁面吸附气很容易形成多层吸附。因此, 从理论上分析, 描述多层吸附的 BET模型更能准确模拟页岩纳米孔气体吸附量, 其表达式<sup>[240]</sup>为

$$v(p) = \frac{v_m C p}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)p/p_0]} \quad (14)$$

式(14)是假设无限大吸附层的标准 BET等温模型。对于页岩纳米孔中气体, 由于纳米孔空间小, 不可能形成无数吸附层, 而是有限  $k$ 层, 在这种条件下通用 BET等温模型<sup>[240]</sup>可表示为

$$v(p) = \frac{v_m C x}{1 - x} \left[ \frac{1 - (k + 1)x^k + kx^{k+1}}{1 + (C - 1)x - Cx^{k+1}} \right] \quad (15)$$

其中  $x = p/p_0$ 。当  $k=1$ , 式(15)退化为 Langmuir等温模型式(13); 当  $k = \infty$ , 式(15)退化为标准 BET等温模型式(14)。值得说明的是, 由于页岩纳米孔甲烷为超临界吸附, 甲烷不可能为液态; 因此, BET等温模型中的饱和压力  $p_0$ 失去物理意义<sup>[241]</sup>。为此, Clarkson等<sup>[242]</sup>将饱和压力  $p_0$ 处理为拟饱和压力  $p_s$ , 可用 Antoine方程外推计算超临界甲烷吸附的拟饱和压力<sup>[243]</sup>。Yu等<sup>[161]</sup>分别用 BET和 Langmuir等温模型拟合 4个 Marcellus页岩样品甲烷等温吸附实验数据, 结果表明 BET等温模型拟合效果更好。

Shabro等<sup>[46,58]</sup>认为页岩纳米孔中气体吸附与解吸是一直存在的, 当纳米孔壁面吸附气与纳米孔中央自由气处于平衡状态时, 气体吸附与解吸相互抵消, 呈动态平衡, 则单层吸附时的平衡态吸附气覆盖度可表示为

$$\theta_c = \frac{K_{ads} p}{K_{des} + K_{ads} p} \quad (16)$$

平衡态吸附气覆盖度是由纳米孔气体压力和气体与壁面的化学势共同决定的。开发过程中, 纳米孔体相气体流出, 气体压力下降, 吸附气覆盖度逐渐下降, 并达到新平衡态时的吸附气覆盖度, 表现上表现为部分吸附气从纳米孔壁面解吸, 则壁面吸附气解吸到自由气相中的净解吸量<sup>[46,58]</sup>为

$$G = \chi \left( \frac{S_0}{N_A} \right) [K_{des} \theta - K_{ads} (1 - \theta) p] \quad (17)$$

事实上, 式(16)与 Langmuir等温模型思想是一致的, 都是瞬间动态平衡, 且单层吸附。值得注意的是, 页岩气开发过程中纳米孔壁面气体吸附和解吸是处于非平衡状态, 气体吸附和解吸具有迟滞效应, 非平衡态净解吸量一般小于平衡态净解吸量; 然而, Gao等<sup>[244]</sup>证实了页岩纳米孔中气体瞬间平衡假设是成立的, 这是由于页岩纳米孔中气体传输能力小, 传输时间长, 远大于气体吸附/解吸的平衡时间。

另外, 还有一些等温吸附模型用来描述吸附实验数据, 包括 Freundlich等温模型<sup>[245]</sup>和 Dubinin等温模型<sup>[246]</sup>。Freundlich等温模型的最大优势是能够描述无限大气体吸附量, 是幂律型等温吸附曲线。Dubinin等温模型是基于微孔充填概念提出的<sup>[246-247]</sup>, 描述多孔介质气体吸附是可靠的。然而, 这些吸附等温模型在页岩气中却很少应用。

## 4 挑战及展望

页岩自生自储且富含纳米孔, 造成页岩纳米孔气体传输机理和模拟异常复杂。本节总结当前面临的严峻挑战, 并展望急需解决的关键问题。

### 4.1 干酪根溶解气构型扩散

页岩气除了以自由气和吸附气形式存在外, 还以溶解态形式存在于干酪根中<sup>[105]</sup>。干酪根溶解气占总气量的 22%<sup>[248]</sup>, 溶解气可通过构型扩散到达有机质纳米孔或天然微裂缝中。Thomas和 Clouse<sup>[249]</sup>通过干酪根薄膜室内实验表明, 构型扩散是烃类流体在干酪根中主要传输机理之一, 且比水相中烃类流体扩散量大 2个数量级。与纳米孔体相气体流动和壁面吸附气解吸效率相比, 干酪根气体构型扩散虽然缓慢, 但也不可忽略。开发过程中, 纳米孔体相气体压力下降, 壁面吸附气大量解吸, 干酪根溶解气与纳米孔壁面吸附气形成大的浓度梯度, 为溶解气构型扩散提供充足动力<sup>[45,62]</sup>。基于  $CH_4$ 在沥青质的扩散系数为  $10^{-9} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>[45,250-252]</sup>, Thomas和 Clouse<sup>[61]</sup>与 Stainforth和 Reinders<sup>[252]</sup>确定了  $CH_4$ 在干酪根中的构型扩散系数为  $10^{-10} \sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ; 但是, Etminan<sup>[248]</sup>通过压力衰竭实验测得干酪根溶解气的构型扩散系数为  $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ , 低了 7~10个数量级; 因此, 干酪根溶解气的构型扩散能力还存在巨大的争议。值得说明的是, 干酪根溶解气的构型扩散系数受干酪根孔隙度、迂曲度和气体相对分子质量影响很大。构型扩散系数随干酪根孔隙度增加而增大, 随迂曲度增大而减小, 随气体相对分子质量减小而增大。富含有机质的页岩干酪根孔隙度大, 但迂曲度也大, 构型扩散系数可能减小<sup>[253-254]</sup>。干酪根溶解气扩散量与扩散系数、浓度梯度和有机质网络连续性有关。泥晶灰岩有机质含量大于 2%, 能形成连续性传输网络, 干酪根溶解气扩散量对页岩气传输的贡献不可忽略<sup>[61]</sup>。页岩干酪根溶解气量和传输能力的确定, 对于页岩气储量评价和产量预测具有重要现实意义。尤其对于成熟页岩气井后期

的生产动态预测,大量干酪根溶解气将通过发达的干酪根孔隙网络,在大浓度梯度驱动下进入有机质纳米孔或天然微裂缝中,形成有效的产能。

## 4.2 不同气体传输机理耦合

页岩微尺度气体传输机理包括纳米孔体相气体传输、吸附气表面扩散、吸附/解吸和干酪根溶解气构型扩散。纳米孔体相气体传输主要为连续流动、滑脱流动和过渡流动,在综合描述这些传输机理时,常规水动力连续性模型失效<sup>[111]</sup>,修正边界滑脱条件的水动力模型也无法准确模拟气体的传输机理<sup>[109,181-182,184-188]</sup>;而基于多种传输机理权重叠加模型,虽然原理上能够描述所有体相气体传输机理,然而大多数模型的权重系数确定要么不合理,要么含经验系数,需要通过实验数据来确定<sup>[43,49,106,111,170,188-199,202-203]</sup>。吴克柳等<sup>[85,204-207]</sup>通过将滑脱流动和克努森扩散权重叠加建立的模型,权重系数计算较为合理,是基于气体分子间碰撞频率和气体分子与纳米孔壁面碰撞频率占总碰撞频率比值确定的。当计算页岩纳米孔气体传输量时,是分别计算纳米孔吸附气表面扩散量和纳米孔体相气体传输量,然后线性相加<sup>[205,238]</sup>,还是同时计算纳米孔吸附气表面扩散和纳米孔体相气体传输的总传输量,哪种方法更加合理准确,目前还没有定论。另外,干酪根溶解气构型扩散至纳米孔壁面,对壁面吸附气表面扩散、吸附/解吸和体相气体传输的影响,至今未见相关文献报道;然而,从干酪根溶解气量和扩散能力研究结果<sup>[61,248,252]</sup>来推断,干酪根溶解气扩散与其他传输机理耦合对页岩气准确数值模拟和产能预测应该具有不可忽略的影响。

## 4.3 真实气体效应

页岩纳米孔中,真实气体效应对气体传输影响显著。(1)气体分子直径与纳米孔尺度具有可比性,因此气体分子自身大小对气体传输影响不可忽略,气体分子自身体积降低了气体传输能力<sup>[209]</sup>。(2)在低压条件下,气体分子之间相互作用力为引力,减小了气体平均分子自由程,减弱了气体滑脱效应,降低了气体传输能力<sup>[255]</sup>。(3)在高压条件下,气体分子之间相互作用力为斥力,增大了气体平均分子自由程,增强了气体滑脱效应,提高了气体传输能力<sup>[255]</sup>。总的来说,由于页岩气压力很高,真实气体效应提高了页岩纳米孔气体传输能力,其影响随着压力的增大而增加,随着纳米孔尺度的减小而增大,随着温度的降低而增大<sup>[214]</sup>。与页岩储集层(温度高)相比,室内实验条件

下(温度低)的真实气体效应更加显著<sup>[214]</sup>。除此之外,不同气体具有不同属性,因此不同气体传输能力是不同的,且真实气体效应的影响程度也是不同的<sup>[214]</sup>。甲烷是页岩气的主要成分,然而室内实验中用于测定页岩基质渗透率的流体多采用氮气和氦气。因此,在页岩储集层条件下,尤其在室内实验条件下,如果用其它气体(氮气和氦气)模拟页岩气传输能力,都需要校正,才能应用到页岩气数值模拟中<sup>[214]</sup>。

## 4.4 限域效应

页岩纳米孔气体传输主要由3类力控制。第1类为外力,如压力梯度,驱动气体在纳米孔中传输;第2类为不同胶体力,如范德华力,包括分子间作用力(真实气体效应)和气体分子与壁面作用力(限域效应);第3类为气体分子与壁面的摩擦力。已知这3类力,就能够准确模拟纳米孔气体传输<sup>[229]</sup>。在纳米孔研究领域,纳米孔中气体相态属性显著不同于体相气体,这是由于不可忽略的气体分子与壁面作用力和巨大的比表面积造成的<sup>[256-258]</sup>。纳米孔中气体分子间作用力和气体分子与壁面作用力的相互作用,造成纳米孔中气体具有奇特多变的相态、热动力学属性和界面现象<sup>[227,229,259-264]</sup>。纳米孔中气体分子总是受气体分子与壁面固体分子的势场作用,这种势场作用造成纳米孔中气体分子在径向分布不均匀,且气体分子运动轨迹发生变化<sup>[265-266]</sup>,进而改变分子自由程;因此,纳米孔中气体传输也显著不同于体相气体传输。在页岩气数值模拟中,如果使用体相气体属性(比如密度、黏度和压缩系数)来模拟纳米孔中气体传输,页岩气产量预测结果是不可靠的<sup>[221]</sup>。当前,虽然限域效应改变页岩纳米孔气体热动力学属性研究取得了一些成果<sup>[215-228]</sup>,然而限域效应对页岩纳米孔气体传输影响,不管是理论还是实验,都未见文献报道。这可能是因为页岩气中纳米孔壁面化学物理非均质性显著,纳米孔尺度分布和连通性异常复杂,严重制约了限域效应的研究<sup>[221,225]</sup>。我们已经研究了限域效应影响纳米孔气体状态,正在开发考虑限域效应影响的纳米孔气体传输模型。

## 4.5 纳米孔属性

页岩纳米孔属性包括截面类型、形状以及壁面物理化学非均质性,这些均影响气体传输。页岩纳米孔类型和形状复杂多样,包括三角形、圆形、矩形、梯形等。对于连续流动,已有的模型和实验数据均表明,截面类型和形状影响气体传输量<sup>[267]</sup>,气



体传输量与截面面积、周长等有关,可通过校正不同截面的水力半径来计算气体传输量<sup>[268-269]</sup>。对于滑脱流动和过渡流动,气体分子与壁面碰撞强烈,对气体传输影响显著<sup>[270]</sup>,不同截面类型和形状将影响气体分子与壁面碰撞的物理过程,进而影响气体传输量<sup>[255,271-273]</sup>。纳米孔截面类型和形状影响气体传输机理和传输能力,这种现象可从微观角度解释:(1)壁面固体分子和气体分子相互作用力与气体分子之间的相互作用力不同,造成纳米孔壁面附近的气体分子数量密度与远离壁面的气体分子数量密度不同<sup>[272-273]</sup>; (2)固体壁面的存在,造成固体壁面附近的气体分子过早发生碰撞,急剧减小了平均分子自由程<sup>[255]</sup>; (3)不同截面类型和形状的纳米孔具有不同的比表面积,造成气体分子与壁面碰撞频率占总碰撞频率的份额不同<sup>[270]</sup>。这种现象还可从宏观角度解释,以滑脱流动为例,气体边界滑脱速度与切应力有关,切应力与壁面属性、类型与形状有关,因此,截面类型和形状影响滑脱流动<sup>[271]</sup>。其中,截面面积和周长是影响气体滑脱流动的关键参数<sup>[268-269,271]</sup>。吴克柳等<sup>[206]</sup>分别建立了圆形和矩形截面纳米孔气体传输模型。他们的结果表明:在等截面面积条件下,圆形截面纳米孔气体传输能力大于矩形截面纳米孔气体传输能力,矩形截面纳米孔气体传输能力随着纵横比的增大而减小;与纳米孔截面类型相比,纳米孔截面形状对气体传输能力的影响更大;与纵横比小的矩形截面纳米孔相比,纵横比大的矩形截面纳米孔气体传输能力在压力降低初期下降幅度小,压力降低后期上升幅度大。由于页岩纳米孔截面类型和形状复杂多样性,试图推导出综合性解析模型几乎是不可能的<sup>[268-269,271]</sup>。基于有限的截面形状纳米孔气体传输模型,去准确模拟页岩基质纳米孔气体传输,是一个极具挑战的科学问题。

页岩纳米孔壁面是非均质的,其中包括物理非均质性的粗超度和化学非均质性的能量非均质。纳米孔壁面粗超度不同,造成气体与壁面摩擦力不同,影响气体传输;粗糙度还影响壁面气体吸附层<sup>[274]</sup>,粗糙壁面易形成多层吸附,平滑壁面易形成单层吸附<sup>[163]</sup>。页岩纳米孔壁面能量非均质性显著影响壁面固体分子与气体分子的相互作用能力<sup>[275]</sup>,因此不同能量壁面的纳米孔,表面扩散能力不相同。如何表征纳米孔壁面非均质性,进而研究其对气体传输的影响,是一个关键科学问题。

#### 4.6 动态纳米孔

与常规砂岩和碳酸盐岩储集层相比,页岩有机质的存在导致应力敏感和吸附层效应显著。页岩有机质强度弱,易变形,应力敏感强<sup>[276-277]</sup>。页岩气开发过程中,页岩有机质纳米孔气体压力下降,有效应力增加,纳米孔尺度减小,降低了体相气体传输和吸附气表面扩散<sup>[26]</sup>;同时,吸附气部分解吸,吸附层厚度减小,增大了体相气体传输空间,提高了体相气体传输<sup>[278]</sup>,尤其存在大量纳米级扁平状喉道时,这种现象更加显著,见图14<sup>[279]</sup>。应力敏感和吸附层均可以改变纳米孔气体表观渗透率,如何区别和鉴定两者的影响,对于页岩气井开发制度优化具有重要的现实意义。

吴克柳等<sup>[207]</sup>研究表明,与常规油气藏相比,由于页岩气纳米孔丰富,且发生表面扩散,应力敏感效应具有特殊性。(1)与常规油气藏相比,页岩气应力敏感效应更强;(2)常规油气藏应力敏感效应随孔隙尺度减小而增强,而页岩气应力敏感效应在一定尺度范围内随孔隙尺度减小而减弱;(3)页岩气应力敏感效应对气体传输影响不仅与页岩力学性质和有效应力有关,还与气体传输机理有关。因此,不能将常规油气藏应力敏感理论研究出的结果直接应用于页岩气开发分析中。我国页岩气埋藏深,TOC含量和热成熟度高<sup>[103,165-166]</sup>,应力敏感效应显著<sup>[34]</sup>;因此,考虑应力敏感和吸附层效应影响,对我国页岩气开发显得尤为重要。

#### 4.7 多因素耦合

准确模拟页岩气纳米孔气体传输,需要考虑纳米孔气体不同传输机理的耦合,包括体相气体传输、吸附气表面扩散、吸附/解吸和干酪根溶解气扩散;还需考虑微尺度效应的耦合,包括应力敏感、吸附层、真实气体效应和限域效应等耦合,比如应力敏感效应和吸附层将加剧真实气体效应对气体传输影响。是否综合考虑不同传输机理和微尺度效应等耦合的影响,对页岩气生产动态分析、产能预测和生产制度制定具有显著影响<sup>[207]</sup>。

#### 4.8 多组分气体传输模拟

页岩气由大量的 $\text{CH}_4$ 、少量的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6$ 等气体组成。不同气体,具有不同分子结构、极性、大小、质量和临界属性,因此,在相同条件下,不同气体具有不同分子自由程,其体相气体传输能力不同<sup>[214]</sup>;不同气



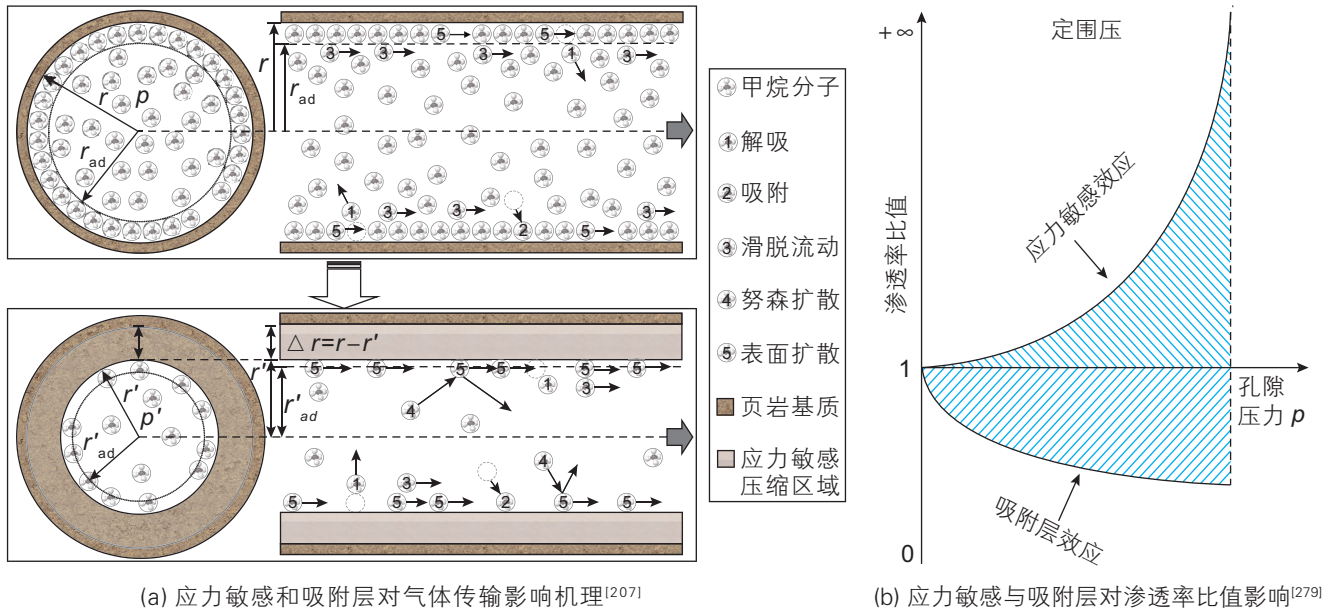


图 14 页岩动态纳米孔对气体传输影响示意图

Fig. 14 Schematic of dynamic nanopores dependence of gas transport in a shale

体与纳米孔壁面相互作用不同，其表面扩散也不同<sup>[238]</sup>；除此之外，不同气体限域效应和真实气体效应对气体传输能力影响也不同。吴克柳等<sup>[214]</sup>研究了室内实验条件下真实气体效应对甲烷、氮气和氦气传输能力的影响，结果表明甲烷真实气体效应影响最大，可高达 23%，氮气和氦气可高达 15%，也不可忽略。值得注意的是，页岩气中少量  $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  等气体对  $\text{CH}_4$  传输具有显著影响<sup>[280]</sup>，但目前页岩纳米孔气体传输模型均考虑单组分气体传输<sup>[43,49,85,106,109,111,170,181-182,184-199,202-207]</sup>，未考虑二元或者多元组分气体传输。研究纳米孔二元和多元组分气体传输模型，对于页岩气开发，尤其注  $\text{CO}_2$  驱开发页岩气具有重要的理论和现实意义。

#### 4.9 页岩基质气体传输模拟

页岩气基质气体传输的准确模拟极具挑战性，这是因为：(1)需准确刻画基质纳米孔网络特征，包括纳米孔类型、形状、尺度大小和分布、纳米孔壁面物理化学属性、纳米孔网络连通性等；(2)需成功建立单纳米孔气体传输模型；(3)基于纳米孔网络特征，需将单纳米孔气体传输模型合理粗化为纳米孔网络气体传输模型。当前，模拟页岩岩心尺度纳米孔网络气体传输的方法有：(1)在单纳米孔气体传输模型的基础上，通过引入校正因子  $\xi = \Phi/r$  (该校正因子考虑页岩基质孔隙度和迂曲度)和等效纳米孔尺度，简单粗化岩心尺度纳米孔网络气体传输模型<sup>[207]</sup>。其中，等效纳米孔尺

度需要保证该尺度下的气体传输特征和岩心尺度纳米孔网络的气体传输特征(包括气体传输机理、真实气体效应、限域效应和应力敏感等)一致；还需注意的是不同于常规油气藏，页岩基质气体传输模拟时的迂曲度不仅是纳米孔网络几何特征的函数，它还与纳米孔气体传输机理有关。(2)基于页岩基质纳米孔尺度分布概率函数，对不同纳米孔尺度下模拟的气体传输量进行权重叠加<sup>[211]</sup>。该方法的精度很大程度上取决于基质纳米孔网络特征的描述，且未考虑纳米孔网络连通性的影响。这 2 种方法虽然都能够部分刻画出页岩纳米孔网络气体传输特征，然而模拟过程中都会因为各种因素引入计算误差。幸运的是这种误差是系统性的<sup>[281]</sup>，可通过拟合室内实验数据进行参数优化，进而最大限度地降低模拟误差。

## 5 结论

(1)页岩富含有机质，且纳米孔和微裂缝极为发育，低孔低渗，显著区别于常规油气储集层。从气体传输角度分析，页岩纳米孔分为小孔 (<2 nm)、中孔 (2~50 nm) 和大孔 (>50 nm)。一般而言，页岩纳米孔直径小于 1  $\mu\text{m}$ ，喉道直径小于 20 nm，长度一般大于 200 nm；页岩纳米孔以中孔为主，直径 3~6 nm 的中孔数量最多；页岩孔隙度很低，平均为 2.0%~6.6%；渗透率也很低，多处于纳达西范围；页岩比表面积普遍

较大, 高达  $103.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 页岩有机质孔隙多为油湿, 孔隙迂曲度很大, 平均高达 8.5。

(2)厘清了页岩纳米孔气体传输机理, 提出了体相气体传输机理判别参数组, 并绘制了体相气体传输机理分类新图版。根据页岩气在纳米孔中赋存方式和壁面作用方式可将纳米孔气体传输机理分为体相气体传输、吸附气吸附/解吸与表面扩散、溶解气构型扩散。体相气体传输机理主要为连续流动、滑脱流动和过渡流动。基于判别参数组绘制的体相气体传输机理分类新图版不仅考虑了体相气体热力学平衡性, 还考虑了体相气体连续性、真实气体效应和限域效应; 根据新图版可确定, 当页岩气纳米孔直径小于  $10 \text{ nm}$ , 体相气体传输机理最为复杂: 非连续性、热动力学非平衡性、真实气体效应和限域效应相互耦合, 共同影响体相气体传输。

(3)综述并评价了纳米孔气体传输模型和模拟方法。纳米孔体相气体传输模拟方法可分为分子模拟和宏观模型模拟, 其中分子模拟精度高, 然而需巨大的计算资源和时间, 应用受限; 宏观模型又细分 2 类: 第 1 类是修正边界滑脱条件的水动力连续性模型, 该类模型无法描述体相气体所有传输机理; 第 2 类是权重叠加多种传输机理的模型, 该类模型均有各自的局限性, 且大部分模型未考虑真实气体效应, 所有模型均未考虑限域效应, 然而真实气体效应和限域效应又显著影响纳米孔体相气体传输。吸附气表面扩散模型包括单层吸附的跳跃模型、多层吸附的水动力学模型和高估了表面扩散能力的 Fickian 模型, 其中最优模型

为跳跃模型。值得说明的是吸附气表面扩散对页岩气纳米孔气体传输贡献不可忽略, 尤其在纳米孔网络未充分发育的页岩区域, 表面扩散主宰气体传输; 基于微孔充填的 Dubinin 等温模型能够准确模拟纳米孔气体吸附/解吸附, 应广泛推广应用。

(4)提出并展望了当前页岩纳米孔气体传输模拟遇到的挑战和关键科学问题。

- 干酪根溶解气占总气量可高达 22%, 但其扩散能力还存在巨大争议, 应明确干酪根溶解气量和传输能力, 这对于页岩气储量评价和产量预测具有现实意义。

- 由于真实气体效应, 如果用其他气体(氮气和氦气)测定页岩岩心甲烷传输能力时, 需要校正。

- 由于限域效应, 页岩纳米孔气体传输模拟时应采用纳米孔气体属性, 而不是体相气体属性。

- 页岩纳米孔气体传输应考虑纳米孔属性影响, 包括截面类型和形状以及壁面物理化学非均质性。

- 与常规油气藏相比, 页岩气应力敏感具有特殊性, 其不仅与页岩力学性质和有效应力有关, 还与气体传输机理有关。

- 与常规油气藏相比, 页岩迂曲度具有特殊性, 它不仅与页岩储集层空间几何特征有关, 还与气体传输机理有关。

- 耦合页岩纳米孔不同气体传输机理和微尺度效应。

- 急需研究页岩纳米孔二元和多元组分气体传输模型。

### 符号说明

$C$	常数, 与净等量吸附热相关, 无因次	$M$	气体摩尔质量, $\text{kg}/\text{mol}$
$C_s$	吸附气浓度, $\text{kg}/\text{m}^3$	$N_A$	阿伏伽德罗常量, $6.022\ 141\ 5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$d_m$	气体分子直径, $\text{m}$	$n$	气体分子数量密度, $\text{m}^{-3}$
$d_n$	纳米孔特征长度, $\text{m}$	$p$	气体压力, $\text{MPa}$
$G$	通过孔隙壁面进入孔隙气相中的净解吸附量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$p_L$	Langmuir 压力, $\text{MPa}$
$J_b$	体相气体传输质量通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$p_0$	气体饱和压力, $\text{MPa}$
$J_s$	吸附气表面扩散质量通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$R$	气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$J_t$	气体总扩散质量通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$S_0$	单位面积纳米孔壁面气体可吸附位置的总数量, $\text{m}^{-2}$
$K_{\text{ads}}$	气体在纳米孔壁面的吸附系数, $\text{m}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$T$	地层温度, $\text{K}$
$K_{\text{des}}$	气体在纳米孔壁面的解吸系数, $\text{m}/\text{s}$	$v_L$	Langmuir 体积, $\text{m}^3/\text{kg}$
$K_n$	克努森数, 无因次	$v_m$	气体单层吸附时的最大吸附量, $\text{m}^3/\text{kg}$
$k$	气体吸附层数, 无因次	$v(p)$	单位质量页岩吸附气体的标准体积, $\text{m}^3/\text{kg}$
$l$	气体传输方向的距离, $\text{m}$	$Z$	气体偏差因子, 常数, 无因次

## 希腊字母

$\delta$	气体分子间平均距离, m	$\rho$	气体密度, kg/m <sup>3</sup>
$\zeta$	校正因子, 小数, 无因次	$\tau$	页岩迂曲度, 无因次
$\eta$	气体粘度, Pa·s	$v_s$	吸附气运移速度, m/s
$\theta_e$	平衡态气体在纳米孔壁面的覆盖度, 无因次	$\Phi$	页岩孔隙度, 小数, 无因次
$\lambda$	气体分子平均自由程, m	$\chi$	纳米孔比表面, m <sup>-1</sup>

## 参考文献

- [1] 安晓璇, 黄文辉, 刘思宇, 等. 页岩气资源分布、开发现状及展望[J]. 资源与产业, 2010, 12(2): 103-109. [AN X X, HUANG W H, LIU L S, et al. The distribution, development and expectation of shale gas resources[J]. Resources & Industries, 2010, 12(2): 103-109.]
- [2] 吴馨, 任志勇, 王勇, 等. 世界页岩气勘探开发现状[J]. 资源与产业, 2013, 15(5): 61-67. [WU X, REN Z Y, WANG Y, et al. Situation of world shale gas exploration and development[J]. Resources & Industries, 2013, 15(5): 61-67.]
- [3] 邹才能, 董大忠, 杨桦, 等. 中国页岩气形成条件及勘探实践[J]. 天然气工业, 2011, 31(12): 26-39. [ZOU C N, DONG D Z, YANG H, et al. Conditions of shale gas accumulation and exploration practices in china[J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(12): 26-39.]
- [4] SKOULIDAS A I, SHOLL D S, JOHNSON J K. Adsorption and diffusion of carbon dioxide and nitrogen through single-walled carbon nanotube membranes[J]. The Journal of chemical physics, 2006, 124(5): 054708.
- [5] 张金川, 金之钧, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布[J]. 天然气工业, 2004, 24(7): 15-18. [ZHANG J C, JIN Z J, YUAN M S. Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(7): 15-18.]
- [6] BOWKER K A. Barnett shale gas production, fort worth basin: Issues and discussion[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 523-533.
- [7] BRITTENHAM M D. Unconventional discovery thinking in resource plays: Haynesville trend, North Louisiana[R]. Search and Discovery Article 110136, 2010.
- [8] Hart Energy, Research & consulting group. Global shale gas study[R]. Houston: Hart Energy, Research & Consulting Group, 2011, 158.
- [9] 王红岩, 刘玉章, 董大忠, 等. 中国南方海相页岩气高效开发的科学问题[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(5): 574-579. [WANG H Y, LIU Y Z, DONG D Z, et al. Scientific issues on effective development of marine shale gas in Southern China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(5): 615-620.]
- [10] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the mississippian barnett shale[J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(12): 848-861.
- [11] SONDERGELD C H, AMBROSE R J, RAI C S, et al. Micro-structural studies of gas shales[R]. SPE 131771, 2010.
- [12] 杨峰, 宁正福, 胡昌蓬, 等. 页岩储层微观孔隙结构特征[J]. 石油学报, 2013, 34(2): 301-311. [YANG F, NING Z F, HU C P, et al. Characterization of microscopic pore structures in shale reservoirs[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(2): 301-311.]
- [13] 梁兴, 张廷山, 杨洋, 等. 滇黔北地区筇竹寺组高演化页岩气储层微观孔隙特征及其控制因素[J]. 天然气工业, 2014, 34(2): 18-26. [LIANG X, ZHANG T S, YANG Y, et al. Microscopic pore structure and its controlling factors of overmature shale in the lower cambrian qiongzhusi fm, northern yunnan and guizhou provinces of China[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(2): 18-26.]
- [14] LOUCKS R G, REED R M, RUPPEL S C, et al. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1071-1098.
- [15] SLATT R M, BRIEN N R O. Pore types in the barnett and woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks[J]. AAPG Bulletin, 2011, 95(12): 2017-2030.
- [16] 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 川南龙马溪组页岩气储层纳米孔隙结构特征及其成藏意义[J]. 煤炭学报, 2012, 37(3): 438-444. [CHEN S B, ZHU Y M, WANG H Y, et al. Structure characteristics and accumulation significance of nanopores in longmaxi shale gas reservoir in the southern sichuan basin[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(3): 438-444.]
- [17] 韩双彪, 张金川, 杨超, 等. 渝东南下寒武页岩纳米级孔隙特征及其储气性能[J]. 煤炭学报, 2013, 38(6): 1038-1043. [HAN S B, ZHANG J C, YANG C, et al. The characteristics of nanoscale pore and its gas storage capability in the lower cambrian shale of Southeast Chongqing[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(6): 1038-1043.]
- [18] 潘磊, 陈桂华, 徐强, 等. 下扬子地区二叠系富有机质泥页岩孔隙结构特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 787-793. [PAN L, CHEN G H, XU Q, et al. Pore structure characteristics of permian organic-rich shale in lower Yangtze area[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 787-793.]
- [19] 杨峰, 宁正福, 张世栋, 等. 基于氮气吸附实验的页岩孔隙结构表征[J]. 天然气工业, 2013, 33(4): 135-140. [YANG F, NING Z F, ZHANG S D, et al. Characterization of pore structures in shales through nitrogen adsorption experiment[J]. Natural Gas Industry, 2013,



- 33(4): 135-140.]
- [20] 钟太贤. 中国南方海相页岩孔隙结构特征[J]. 天然气工业, 2012, 32(9): 1-4. [ZHONG T X. Characteristics of pore structure of marine shales in South China[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(9): 1-4.]
- [21] NELSON P H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales[J]. AAPG Bulletin, 2009, 93(3): 329-340.
- [22] 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[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(4): 665-677.
- [23] CHALMERS G, BUSTIN R M. Lower cretaceous gas shales in Northeastern British Columbia. Part I: Geological controls on methane sorption capacity[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2008, 56(1): 1-21.
- [24] CLARKSON C R, SOLANO N, BUSTIN R M, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion[J]. Fuel, 2013, 103: 606-616.
- [25] WANG Y, ZHU Y M, CHEN S B, et al. Characteristics of the nanoscale pore structure in Northwestern Hunan shale gas reservoirs using field emission scanning electron microscopy, high-pressure mercury intrusion, and gas adsorption[J]. Energy Fuels, 2014, 28(2): 945-955.
- [26] WANG F P, REED R M. Pore networks and fluid flow in gas shales[R]. SPE 124253, 2009.
- [27] AMBROSE R J, HARTMAN R C, DIAZ-CAMPOS M, et al. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations[R]. SPE 131772, 2010.
- [28] MILLIKEN K L, RUDNICKI M, AWWILLER D N, et al. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania[J]. AAPG bulletin, 2013, 97(2): 177-200.
- [29] BAI B, ELGMATI M, ZHANG H, et al. Rock characterization of fayetteville shale gas plays[J]. Fuel, 2013, 105: 645-652.
- [30] CURTIS M E, AMBROSE R J, SONDERGELD C H, et al. Structural characterization of gas shales on the micro- and nano-scales[R]. SPE 137693, 2010.
- [31] CHALMERS G, BUSTIN R M, POWERS I. A pore by any other name would be as small: The importance of meso- and microporosity in shale gas capacity[R]. AAPG Annual Convention and Exhibition, Denver, Colorado. 2009.
- [32] MONCRIEFF J. Microstructure of shale[R]. SPWLA Annual Meeting, Houston, Texas, 2009.
- [33] CHALMERS G R, BUSTIN R M, POWER I M. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1099-1119.
- [34] 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[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(4): 2322-2342.
- [35] 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[R]. SPE 131350, 2010.
- [36] MILLIKEN K L, ESCH W L, REED R M, et al. Grain assemblages and strong diagenetic overprinting in siliceous mudrocks, Barnett Shale (Mississippian), Fort Worth Basin, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(8): 1553-1578.
- [37] 王飞宇, 关晶, 冯伟平, 等. 过成熟海相页岩孔隙度演化特征和游离气量[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(6): 764-768. [WANG F Y, GUAN J, FENG W P, et al. Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(6): 764-768.]
- [38] SONDERGELD C H, NEWSHAM K E, COMISKY J T, et al. Petrophysical considerations in evaluating and producing shale gas resources[R]. SPE 131768, 2010.
- [39] BELIVEAU D. Honey, I shrunk the pores![J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1993, 32(8): 15-17.
- [40] BUSTIN R M, CLARKSON C R. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content[J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 38(1): 3-26.
- [41] RADLINSKI A P, MASTALERZ M, HINDE A L, et al. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore-size distribution and surface area of coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 59(3): 245-271.
- [42] CHALMERS G, BUSTIN R M. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption[J]. International Journal of Coal Geology, 2007, 69(4): 288-304.
- [43] SINGH H, JAVADPOUR F, ETTEHADTAVAKKOL A, et al. Nonempirical apparent permeability of shale[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2014, 17(03): 414-424.
- [44] 于荣泽, 张晓伟, 卞亚南, 等. 页岩气藏流动机理与产能影响因素分析[J]. 天然气工业, 2012, 32(9): 10-15. [YU R Z, ZHANG X W, BIAN Y N, et al. Flow mechanism of shale gas reservoirs and influential factors of their productivity[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(9): 10-15.]
- [45] JAVADPOUR F, FISHER D, UNSWORTH M. Nanoscale gas flow in shale gas sediments[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2007, 46(10): 55-61.



- [46] SHABRO V, TORRES-VERDÍN C, JAVADPOUR F. Numerical simulation of shale-gas production: From pore-scale modeling of slip-flow, knudsen diffusion, and langmuir desorption to reservoir modeling of compressible fluid[R]. SPE 144355, 2011.
- [47] SOEDER D J. Porosity and permeability of eastern devonian gas shale[J]. SPE Formation Evaluation, 1988, 3(1): 116-124.
- [48] BUSTIN R M, BUSTIN A M M, CUI X, et al. Impact of shale properties on pore structure and storage characteristics[R]. SPE 119892, 2008.
- [49] RAHMANIAN M, AGUILERA R, KANTZAS A. A new unified diffusion-viscous-flow model based on pore-level studies of tight gas formations[J]. SPE Journal, 2012, 18(1): 38-49.
- [50] RAHMANIAN M, SOLANO N, AGUILERA R. Storage and output flow from shale and tight gas reservoirs[R]. SPE 133611, 2010.
- [51] SOLANO N A. Reservoir characterization of the upper Jurassic–Lower Cretaceous Nikanassin Group[D]. Calgary: University of Calgary, 2010.
- [52] AGUILERA R. Flow units: From conventional to tight gas to shale gas reservoirs[R]. SPE 132845, 2010.
- [53] CLARKSON C R, WOOD J M, BURGIS S E, et al. Nanopore structure analysis and permeability predictions for a tight gas/shale reservoir using low-pressure adsorption and mercury intrusion techniques[R]. SPE 155537, 2012.
- [54] CLUFF R M, SHANLEY K W, MILLER M A. Three things we thought we knew about shale gas but were afraid to ask[C]. AAPG Annual Convention Abstracts, 2007.
- [55] GUIDRY K, LUFFEL D, CURTIS J. Development of laboratory and petrophysical techniques for evaluating shale reservoirs[R]. Gas Research Institute Report GRI-95/0496, 1995.
- [56] ROSS D J K, BUSTIN R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(6): 916-927.
- [57] JARVIE D M, HILL R J, RUBLE T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale gas assessment[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 475-499.
- [58] SHABRO V, TORRES-VERDÍN C, SEPEHRNOORI K. Forecasting gas production in organic shale with the combined numerical simulation of gas diffusion in kerogen, langmuir desorption from kerogen surfaces, and advection in nanopores[R]. SPE 159250, 2012.
- [59] MASTALERZ M, HE L, MELNICHENKO Y B, et al. Porosity of coal and shale: Insights from gas adsorption and sans/usans techniques[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 5109-5120.
- [60] YANG F, NING Z, LIU H. Fractal characteristics of shales from a shale gas reservoir in the Sichuan Basin, China[J]. Fuel, 2014, 115: 378-384.
- [61] THOMAS M M, CLOUSE J A. Primary migration by diffusion through kerogen: II. Hydrocarbon diffusivities in kerogen[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(10): 2781-2792.
- [62] SWAMI V, SETTARI A T, JAVADPOUR F. A numerical model for multi-mechanism flow in shale gas reservoirs with application to laboratory scale testing[R]. SPE 164840, 2013.
- [63] ROUQUEROL J, AVNIR D, FAIRBRIDGE C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids (technical report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [64] ZDRAVKOV B, ČERMÁK J, ŠEFARA M, et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective[J]. Open Chemistry, 2007, 5(2): 385-395.
- [65] ROQUE-MALHERBE R M A. Adsorption and diffusion in nanoporous materials[M]. CRC Press, 2007.
- [66] POST M F M. Diffusion in zeolite molecular sieves[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1991, 58: 391-443.
- [67] HWANG S T, KAMMERMEYER K, WEISSBERGER A. Membranes in separations[M]. New York: Wiley, 1975.
- [68] XIAO J, WEI J. Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites-I. Theory[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(5): 1123-1141.
- [69] WANG M, LI Z. Nonideal gas flow and heat transfer in micro- and nano-channels using the direct simulation monte carlo method[J]. Physical Review E, 2003, 68(4): 046704.
- [70] CHOI J G, DO D D, DO H D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: Monolayer, multilayer and capillary condensation regimes[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2001, 40(19): 4005-4031.
- [71] AUERBACH S M, CARRADO K A, DUTTA P K. Handbook of zeolite science and technology[M]. CRC Press, 2003.
- [72] OKAZAKI M, TAMON H, TOEI R. Interpretation of surface flow phenomenon of adsorbed gases by hopping model[J]. AIChE Journal, 1981, 27(2): 262-270.
- [73] UHLHORN R J R, BURGGRAAF A J. Gas separations with inorganic membranes. In: RAMESH R B P D. Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications[M]. Springer Netherlands, 1991, 155-176.
- [74] BURGGRAAF A J, COT L. Fundamentals of inorganic membrane science and technology[M]. New York: Elsevier, 1996.
- [75] KAPOOR A, YANG R T, WONG C. Surface diffusion[J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1989, 31(1-2): 129-214.
- [76] ULHORN R J R, KEIZER K, BURGGRAAF A J. Gas transport and separation with ceramic membranes. Part II. Synthesis and separation properties of microporous membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1992, 66(2/3): 271-287.

- [77] GAD-EL-HAK M. Comments on “critical view on new results in micro-fluid mechanics” [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46(20): 3941-3945.
- [78] BIRD G A. *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*[M]. Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [79] ZHANG W M, MENG G, WEI X. A review on slip models for gas microflows[J]. *Microfluidics and nanofluidics*, 2012, 13(6): 845-882.
- [80] ALNOAIMI K R, KOVSCEK A R. Experimental and numerical analysis of gas transport in shale including the role of sorption[R]. SPE 166375, 2013.
- [81] CIVAN F. Effective correlation of apparent gas permeability in tight porous media[J]. *Transport in Porous Media*, 2010, 82(2): 375-384.
- [82] MAJUMDER M, CHOPRA N, HINDS B J. Mass transport through carbon nanotube membranes in three different regimes: Ionic diffusion and gas and liquid flow[J]. *ACS nano*, 2011, 5(5): 3867-3877.
- [83] NOY A. Kinetic model of gas transport in carbon nanotube channels[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(15): 7656-7660.
- [84] DENG J, ZHU W, MA Q. A new seepage model for shale gas reservoir and productivity analysis of fractured well[J]. *Fuel*, 2014, 124: 232-240.
- [85] WU K L, LI X F, WANG C C, et al. Apparent permeability for gas flow in shale reservoirs coupling effects of gas diffusion and desorption [R]. SPE 1921039, 2014.
- [86] YUAN W, PAN Z, LI X, et al. Experimental study and modelling of methane adsorption and diffusion in shale[J]. *Fuel*, 2014, 117: 509519.
- [87] COLIN S. Rarefaction and compressibility effects on steady and transient gas flows in microchannels[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2005, 1(3): 268-279.
- [88] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [89] MEDVE' I, ČERNÝ R. Surface diffusion in porous media: A critical review[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(2): 405-422.
- [90] MIYABE K, GUIOCHON G. Measurement of the parameters of the mass transfer kinetics in high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2003, 26(3/4): 155-173.
- [91] MIYABE K, GUIOCHON G. Surface diffusion in reversed-phase liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(11): 1713-1734.
- [92] 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[J]. *化工学报*, 2008, 59(11): 2726-2732. [GUO L, PENG X F, WU Z S. Dynamical characteristics of methane adsorption on monolith nanometer activated carbon[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2008, 59(11): 2726-2732.]
- [93] KAPOOR A, YANG R T. Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces[J]. *AIChE Journal*, 1989, 35(10): 1735-1738.
- [94] DOONG S J, YANG R T. Bulk separation of multicomponent gas mixtures by pressure swing adsorption: Pore/surface diffusion and equilibrium models[J]. *AIChE Journal*, 1986, 32(3): 397-410.
- [95] KRISHNA R, WESSELINGH J A. The maxwell-stefan approach to mass transfer[J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(6): 861-911.
- [96] SLOOT H J. A non-permeable membrane reactor for catalytic gas phase reactions[D]. Enschede: University of Twente, 1991.
- [97] HWANG S T, KAMMERMEYER K. Surface diffusion in microporous media[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1966, 44(2): 82-89.
- [98] STEELE W A, HALSEY J G D. The interaction of gas molecules with capillary and crystal lattice surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1955, 59(1): 57-65.
- [99] STEELE W A, HALSEY J G D. The interaction of rare gas atoms with surfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(6): 979-984.
- [100] SPRINGER C. *The adsorption of helium and other gases on microporous solids*[M]. University Microfilms, 1964.
- [101] 闫建萍, 张同伟, 李艳芳, 等. 页岩有机质特征对甲烷吸附的影响[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 805-811. [YAN J P, ZHANG T W, LI Y F. Effect of the organic matter characteristics on methane adsorption in shale[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 805-811.]
- [102] 张寒, 朱炎铭, 夏筱红, 等. 页岩中有机质与黏土矿物对甲烷吸附能力的探讨[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 812-816. [ZHANG H, ZHU Y M, XIA X H, et al. Comparison and explanation of the absorptivity of organic matters and clay minerals in shales[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 812-816.]
- [103] HAN S, ZHANG J, LI Y, et al. Evaluation of lower cambrian shale in Northern Guizhou Province, South China: Implications for shale gas potential[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 2933-2941.
- [104] YU W, SEPEHRNOORI K. Simulation of gas desorption and geomechanics effects for unconventional gas reservoirs[J]. *Fuel*, 2014, 116: 455-464.
- [105] LU X C, LI F C, WATSON A T. Adsorption measurements in devonian shales[J]. *Fuel*, 1995, 74: 599-603.

- [106] 盛茂, 李根生, 黄中伟, 等. 考虑表面扩散作用的页岩气瞬态流动模型[J]. 石油学报, 2014, 35(2): 347-352. [SHENG M, LI G S, HUANG Z W, et al. Shale gas transient flow model with effects of surface diffusion[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 35(2): 347-352.]
- [107] YI J, AKKUTLU I Y, KARACAN C O, et al. Gas sorption and transport in coals: A poroelastic medium approach[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 77(1): 137-144.
- [108] KANG S M, FATHI E, AMBROSE R J, et al. Carbon dioxide storage capacity of organic-rich shales[J]. SPE Journal, 2011, 16(4): 842-855.
- [109] XIONG X, DEVEGOWDA D, MICHEL G, et al. A fully-coupled free and adsorptive phase transport model for shale gas reservoirs including non-darcy flow effects[R]. SPE 159758, 2012
- [110] FATHI E, AKKUTLU I Y. Multi-component gas transport and adsorption effects during CO<sub>2</sub> injection and enhanced shale gas recovery[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 123: 52-61.
- [111] DARABI H, ETTEHAD A, JAVADPOUR F, et al. Gas flow in ultra-tight shale strata[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2012, 710: 641-658.
- [112] MAJUMDER M, CHOPRA N, ANDREWS R, et al. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes[J]. Nature, 2005, 438(7064): 44.
- [113] HOLT J K, PARK H G, WANG Y, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometre carbon nanotubes[J]. Science, 2006, 312(5776): 1034-1037.
- [114] AKKUTLU I Y, FATHI E. Multiscale gas transport in shales with local kerogen heterogeneities[J]. SPE Journal, 2012, 17(4): 1002-1011.
- [115] DO D D, WANG K. A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon[J]. Carbon, 1998, 36(10): 1539-1554.
- [116] RIEKERT L. Rates of sorption and diffusion of hydrocarbons in zeolites[J]. AIChE Journal, 1971, 17(2): 446-454.
- [117] YEH Y T, YANG R T. Diffusion in zeolites containing mixed cations[J]. AIChE Journal, 1989, 35(10): 1659-1666.
- [118] GILLILAND E R, BADDOUR R F, PERKINSON G P, et al. Diffusion on surfaces. I. Effect of concentration on the diffusivity of physically adsorbed gases[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1974, 13(2): 95-100.
- [119] SLADEK K J, GILLILAND E R, BADDOUR R F. Diffusion on surfaces. II. Correlation of diffusivities of physically and chemically adsorbed species[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1974, 13(2): 100-105.
- [120] ALA-NISSILA T, FERRANDO R, YING S C. Collective and single particle diffusion on surfaces[J]. Advances in Physics, 2002, 51(3): 949-1078.
- [121] KAPOOR A, YANG R T, WONG C. Surface diffusion[J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1989, 31(1/2): 129-214.
- [122] YANG R T. Gas separation by adsorption processes[M]. Boston: Butterworth, 1987.
- [123] DARKEN L S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems[J]. Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (AIME), 1948, 175: 184-201.
- [124] HIGASHI K, ITO H, OISHI J. Surface diffusion phenomena in gaseous diffusion: I. Surface diffusion of pure gas[J]. Journal of the Atomic Energy Society of Japan, 1963, 5: 846-853.
- [125] YANG R T, FENN J B, HALLER G L. Modification to the Higashi model for surface diffusion[J]. AIChE Journal, 1973, 19(5): 1052-1053.
- [126] CHEN Y D, YANG R T. Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion[J]. AIChE Journal, 1991, 37(10): 1579-1582.
- [127] NODZEŃSKI A. Sorption and desorption of gases (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) on hard coal and active carbon at elevated pressures[J]. Fuel, 1998, 77(11): 1243-1246.
- [128] ROSS J W, GOOD R J. Adsorption and surface diffusion of *n*-butane on spheron 6 (2700°) carbon black[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1956, 60(9): 1167-1171.
- [129] TAMON H, OKAZAKI M, TOEI R. Flow mechanism of adsorbate through porous media in presence of capillary condensation[J]. AIChE Journal, 1981, 27(2): 271-277.
- [130] BARTH J V. Transport of adsorbates at metal surfaces: From thermal migration to hot precursors[J]. Surface Science Reports, 2000, 40(3): 75-149.
- [131] NAUMOVETS A G. Collective surface diffusion: An experimentalist's view[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2005, 357(2): 189-215.
- [132] HUBBARD W N, SCOTT D W, WADDINGTON G. Reduction to standard states (at 25°) of bomb calorimetric data for compounds of carbon, hydrogen, oxygen and sulfur[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1954, 58(2): 152-162.
- [133] TAMON H, KYOTANI S, WADA H, et al. Surface flow phenomenon of adsorbed gases on activated alumina[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan. 1981, 14 (2): 136-141.
- [134] ASAEDA M, WATANABE J, BESSHO S. Reprint of the 13th autumn meeting of the society of chemical engineers of Japan[C]. Society

- of Chemical Engineers of Japan, Tokyo, Japan, 1979.
- [135] HAUL R A W, PEERBOOMS R. Surface diffusion of energetically homogeneous and heterogeneous adsorbents[J]. *Naturwissenschaften*, 1958, 45(5): 109.
- [136] GILLILAND E R, BADDOUR R F, PERKINSON G P, et al. Diffusion on surfaces. I. Effect of concentration on the diffusivity of physically adsorbed gases[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1974, 13 (2): 95-100.
- [137] HORIGUCHI Y, HNDGINS R R, SILVESTOII P L. effect of surface heterogeneity on surface diffusion in microporous solids[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1971, 49(1): 76-87.
- [138] BARRER R M, GABOR T. Sorption and diffusion of simple paraffins in silica-alumina cracking catalyst[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1960, 256(1285): 267-290.
- [139] GILLILAND E R, BADDOUR R F, RUSSEL J L. Rates of flow through microporous solids[J]. *AIChE Journal*, 1958, 4(1): 90-96.
- [140] BARRER R M, BARRIE J A. Sorption and surface diffusion in porous glass[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1952, 213(1113): 250-265.
- [141] CARMAN P C, RAAL F A. Diffusion and flow of gases and vapours through micropores. III. Surface diffusion coefficients and activation energies[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1951, 209(1096): 38-58.
- [142] LANGE R S A D, KEIZER K, BURGGRAAF A J. Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes[J]. *Journal of membrane science*, 1995, 104(1): 81-100.
- [143] MYERS A L, BELFORT G. *Fundamentals of adsorption*[M]. New York: Engineering Foundation, 1984.
- [144] ZGRABLICH G, PEREYRA V, PONZI M, et al. Connectivity effects for surface diffusion of adsorbed gases[J]. *AIChE Journal*, 1986, 32(7): 1158-1168.
- [145] HORAS J A, SAITÚA H A, MARCHESE J. Surface diffusion of adsorbed gases on an energetically heterogeneous porous solid[J]. *Journal of colloid and interface science*, 1988, 126(2): 421-431.
- [146] SEIDEL A, CARL P S. The concentration dependence of surface diffusion for adsorption on energetically heterogeneous adsorbents[J]. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44(1): 189-194.
- [147] KAPOOR A, YANG R T. Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces—An effective medium approximation approach[J]. *Chemical Engineering Science*, 1990, 45(11): 3261-3270.
- [148] SCHNEIDER P, SMITH J M. Chromatographic study of surface diffusion[J]. *AIChE Journal*, 1968, 14(6): 886-895.
- [149] GORRING R L, DEROSSET A J. Gas diffusion in porous catalysts. diffusion-controlled elution of physically adsorbed hydrocarbons[J]. *Journal of Catalysis*, 1964, 3(4): 341-352.
- [150] SMITH R K, METZNER A B. Rates of surface migration of physically adsorbed gases[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(10): 2741-2747.
- [151] DO H D, DO D D, PRASETYO I. On the surface diffusion of hydrocarbons in microporous activated carbon[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(14): 4351-4368.
- [152] SCHNEIDER P, SMITH J M. Adsorption rate constants from chromatography[J]. *AIChE Journal*, 1968, 14(5): 762-771.
- [153] DVOYASHKIN M, KHOKHLOV A, NAUMOV S, et al. Pulsed field gradient NMR study of surface diffusion in mesoporous adsorbents[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 125(1): 58-62.
- [154] 崔永君, 张庆玲, 杨锡禄. 不同煤的吸附性能及等量吸附热的变化规律[J]. *天然气工业*, 2003, 23: 130-131. [CUI Y J, ZHANG Q L, YANG X L. Adsorption capacity and isosteric heat of methane adsorption for various types of coal[J]. *Natural Gas Industry*, 2003, 23(4): 130-131.]
- [155] DO D D, DO H D, PRASETYO I. Constant molar flow semi-batch adsorber as a tool to study adsorption kinetics of pure gases and vapours[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(9): 1717-1727.
- [156] YEH Y T. *Diffusion and adsorption of gases in molecular sieves*[D]. Buffalo: State University of New York, 1989.
- [157] PONZI M, PAPA J, RIVAROLA J B, et al. On the surface diffusion of adsorbable gases through porous media[J]. *AIChE Journal*, 1977, 23(3): 347-352.
- [158] CHIRNSIDE G C, POPE C G. Limiting isosteric heats of adsorption of *n*-butane, *n*-pentane, and *n*-hexane on Graphitized carbon black[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(8): 2377-2379.
- [159] BARRER R M, GABOR T. A comparative structural study of cracking catalyst, porous glass, and carbon plugs by surface and volume flow of gases[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1959, 251(1266): 353-368.
- [160] RUSSELL J L. *Rates of flow through microporous solids*[D]. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 1955.
- [161] YU W, SEPEHRNOORI K, PATZEK T W. Modeling gas adsorption in marcellus shale with langmuir and BET isotherms[J]. *SPE Journal*, 2016, 21(2): 589-600.



- [162] WU H, CHEN J, LIU H. Molecular dynamics simulations about adsorption and displacement of methane in carbon nanochannels[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(24): 13652-13657.
- [163] HU Y, DEVEGOWDA D, STRIOLO A, et al. Microscopic dynamics of water and hydrocarbon in shale-kerogen pores of potentially mixed wettability[J]. *SPE Journal*, 2014, 20(1): 112-124.
- [164] JIN Z, FIROOZABADI A. Flow of methane in shale nanopores at low and high pressure by molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(10): 104315.
- [165] 薛华庆, 王红岩, 刘洪林, 等. 页岩吸附性能及孔隙结构特征: 以四川盆地龙马溪组页岩为例[J]. *石油学报*, 2013, 34(5): 826-832. [XUE H Q, WANG H Y, LIU H L, et al. Adsorption capability and aperture distribution characteristics of shales: Taking the Longmaxi Formation shale of Sichuan Basin as an example[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(5): 826-832.]
- [166] 侯宇光, 何生, 易积正, 等. 页岩孔隙结构对甲烷吸附能力的影响[J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(2): 248-256. [HOU Y G, HE S, YI J Z, et al. Effect of pore structure on methane sorption capacity of shales[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(2): 248-256.]
- [167] 郭为, 熊伟, 高树生, 等. 温度对页岩等温吸附/解吸特征影响[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(4): 481-485. [GUO W, XIONG W, GAO S S, et al. Impact of temperature on the isothermal adsorption/desorption characteristics of shale gas[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(4): 481-485.]
- [168] 刘洪林, 王红岩. 中国南方海相页岩吸附特征及其影响因素[J]. *天然气工业*, 2012, 32(9): 5-9. [LIU H L, WANG H Y. Adsorptivity and influential factors of marine shales in South China[J]. *Natural Gas Industry*, 2012, 32(9): 5-9.]
- [169] ZHANG J F, CLENNELL M B, DEWHURST D N, et al. Combined monte carlo and molecular dynamics simulation of methane adsorption on dry and moist coal[J]. *Fuel*, 2014, 122: 186-197.
- [170] 李治平, 李智峰. 页岩气纳米级孔隙渗流动态特征[J]. *天然气工业*, 2012, 32(4): 1-4. [LI Z P, LI Z F. Dynamic seepage characteristics of shale gas nanoscale pores[J]. *Natural Gas Industry*, 2012, 32(4): 1-4.]
- [171] RAO M B, SIRCAR S. Nanoporous carbon membrane for gas separation[J]. *Gas Separation & Purification*, 1993, 7(4): 279-284.
- [172] WU K, LI X, WANG C, et al. Model for surface diffusion of adsorbed gas in nanopores of shale gas reservoirs[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(12): 3225-3236.
- [173] GAD-EL-HAK M. The fluid mechanics of microdevices—The Freeman scholar lecture[J]. *Journal of Fluids Engineering*, 1999, 121(1): 5-33.
- [174] PIEKOS E S. DSMC modeling of micromechanical devices[D]. Massachusetts Institute of Technology, 1995.
- [175] BINDER K, HORBACH J, KOB W, et al. Molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(5): S429-S453.
- [176] MALEK K, COPPENS M O. Pore roughness effects on self- and transport diffusion in nanoporous materials[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 206(1): 335-348.
- [177] KOPLIK J, BANAVAR J R. Continuum deductions from molecular hydrodynamics[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1995, 27(1): 257-292.
- [178] MAO Z G, SINNOTT S B. Separation of organic molecular mixtures in carbon nanotubes and bundles: Molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(29): 6916-6924.
- [179] NIE X B, CHEN S Y, ROBBINS M O. A continuum and molecular dynamics hybrid method for micro- and nano-fluid flow[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2004, 500: 55-64.
- [180] COPPENS M O, DAMMERS A J. Effects of heterogeneity on diffusion in nanopores—From inorganic materials to protein crystals and ion channels[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 241(1): 308-316.
- [181] KLINKENBERG L J. The permeability of porous media to liquid and gases[J]. *API Drilling and Production Practice*, 1941: 200-213.
- [182] BESKOK A, KARNIADAKIS G E. Report: A model for flows in channels, pipes and ducts at micro and nano scales[J]. *Microscale Thermophysical Engineering*, 1999, 3(1): 43-77.
- [183] SUN Y H, CHAN W K. Analytical modeling of rarefied poiseuille flow in microchannels[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2004, 22(2): 383-394.
- [184] CIVAN F, RAI C S, SONDERGELD C H. Shale-gas permeability and diffusivity inferred by improved formulation of relevant retention and transport mechanisms[J]. *Transport in Porous Media*, 2011, 86(3): 925-944.
- [185] CIVAN F, RAI C S, SONDERGELD C H. Determining shale permeability to gas by simultaneous analysis of various pressure tests[J]. *SPE Journal*, 2012, 17(3): 717-726.
- [186] CIVAN F, DEVEGOWDA D, SIGAL R. Critical evaluation and improvement of methods for determination of matrix permeability of shale[R]. SPE 166473, 2013.
- [187] ANDERSON J M, MOORMAN M W, BROWN J R, et al. Isothermal mass flow measurements in microfabricated rectangular channels over a very wide knudsen range[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2014, 24(5): 1-12.

- [188] THOMPSON S L, OWENS W R. A survey of flow at low pressures[J]. *Vacuum*, 1975, 25 (4): 151-156.
- [189] ADZUMI H. Studies on the flow of gaseous mixtures through capillaries. I. The viscosity of binary gaseous mixtures[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1937, 12(5): 199-226.
- [190] ADZUMI H. Studies on the flow of gaseous mixtures through capillaries. II. The molecular flow of gaseous mixtures[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1937, 12(6): 285-291.
- [191] ADZUMI H. Studies on the flow of gaseous mixtures through capillaries. III. The flow of gaseous mixtures at medium pressures[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1937, 12 (6): 292-303.
- [192] BROWN G P, DINARDO A, CHENG G K, et al. The flow of gases in pipes at low pressures[J]. *Journal of Applied Physics*, 1946, 17(10): 802-813.
- [193] SCOTT D S, DULLIEN F A L. Diffusion of ideal gases in capillaries and porous solids[J]. *AIChE Journal*, 1962, 8(1): 113-117.
- [194] MASON E A, MALINAUSKAS A P, III R B E. Flow and diffusion of gases in porous media[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1967, 46(8): 3199-3216.
- [195] BROWNE V A, JOHN J E A. Vacuum radial flow from the viscous through the free molecule regime[J]. *Vacuum*, 1970, 20(12): 525-533.
- [196] ERTEKIN T, KING G A, SCHWERER F C. Dynamic gas slippage: A unique dual-mechanism approach to the flow of gas in tight formations[J]. *SPE Formation Evaluation*, 1986, 1(1): 43-52.
- [197] LIU Q, SHEN P, YANG P. Pore scale network modelling of gas slippage in tight porous media[J]. *Contemporary Mathematics*, 2002, 295: 367-376.
- [198] JAVADPOUR F. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (shales and siltstone)[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2009, 48(8): 16-21.
- [199] AZOM P N, JAVADPOUR F. Dual-continuum modeling of shale and tight gas reservoirs[R]. SPE 159584, 2012.
- [200] AGUILERA R F. Assessing the long run availability of global fossil energy resources[D]. Colorado: Colorado School of Mines, 2006.
- [201] VELTZKE T, THÖMING J. An analytically predictive model for moderately rarefied gas flow[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012, 698: 406-422.
- [202] 糜利栋, 姜汉桥, 李俊键, 等. 页岩储层渗透率数学表征[J]. *石油学报*, 2014, 35(5): 928-934. [MI L D, JIANG H Q, LI J J, et al. Mathematical characterization of permeability in shale reservoirs[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(5): 928-934.]
- [203] MA J S, SANCHEZ J P, WU K J, et al. A pore network model for simulating non-ideal gas flow in micro- and nano-porous materials[J]. *Fuel*, 2014, 116: 498-508.
- [204] WU K, LI X, WANG C, et al. A model for gas transport in microfractures of shale and tight gas reservoirs[J]. *AIChE Journal*, 2015, 61(6): 2079-2088.
- [205] WU K L, LI X, GUO C, et al. A unified model for gas transfer in nanopores of shale gas reservoirs: Coupling pore diffusion and surface diffusion[J]. *SPE Journal*, 2016(preprint).
- [206] WU K L, CHEN Z, LI X. Real gas transport through nanopores of varying cross-section type and shape in shale gas reservoirs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 813-825.
- [207] WU K L, 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[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 93: 408-426.
- [208] WANG M R, LI Z X. Micro- and nanoscale non-ideal gas poiseuille flows in a consistent Boltzmann algorithm model[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2004, 14(7): 1057-1063.
- [209] WANG M R, LI Z X. An Enskog based Monte Carlo method for high L努dsen number non-ideal gas flows[J]. *Computers & Fluids*, 2007, 36(8): 1291-1297.
- [210] WANG M R, LAN X D, LI Z X. Analyses of gas flows in micro- and nanochannels[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, 51(13-14): 3630-3641.
- [211] MICHEL G G, SIGAL R F, CIVAN F, et al. Parametric investigation of shale gas production considering nano-scale pore size distribution, formation factor and non-darcy flow mechanisms[R]. SPE 147438-MS, 2011.
- [212] HUDSON J D, CIVAN F, MICHEL G, et al. Modeling multiple-porosity transport in gas-bearing shale formations[R]. SPE 153535-MS, 2012.
- [213] SIGAL R F. The effects of gas adsorption on storage and transport of methane in organic shales[R]. Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts, 2013.
- [214] 吴克柳, 李相方, 陈掌星. 页岩气纳米孔真实气体传输模型[J]. *中国科学(技术科学)*, 2016, 46(1): 68-78. [WU K L, LI X F, CHEN Z X. Real gas transport through nanopores of shale gas reservoirs[J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2015, 46(1): 68-78.]
- [215] VISHNYAKOV A, PIOTROVSKAYA E M, BRODSKAYA E N, et al. Critical properties of lennard-jones fluids in narrow slit-shaped pores[J]. *Langmuir*, 2001, 17(14): 4451-4458.

- [216] TRAVALLONI L, CASTIER M, TAVARES F W, et al. Critical behavior of pure confined fluids from an extension of the van der waals equation of state[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 55(2): 455-461.
- [217] SINGH S K, SINGH J K. Effect of pore morphology on vapor-liquid phase transition and crossover behavior of critical properties from 3D to 2D[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2011, 300(1): 182-187.
- [218] PETROPOULOS J H, PAPADOKOSTAKI K G. May the Knudsen equation be legitimately, or at least usefully, applied to dilute adsorbable gas flow in mesoporous media[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 68(1): 392-400.
- [219] DEVEGOWDA D, SAPMANEE K, CIVAN F, et al. Phase behavior of gas condensates in shales due to pore proximity effects: Implications for transport, reserves and well productivity[R]. SPE 160099, 2012.
- [220] MA Y, JAMILI A. Using simplified local density/eng-obinson equation of state to study the effects of confinement in shale formations on phase behavior[R]. SPE 168986, 2014.
- [221] PITAKBUNKATE T, BALBUENA P, MORIDIS G J, et al. Effect of confinement on PVT properties of hydrocarbons in shale reservoirs[R]. SPE 170685, 2014.
- [222] ISLAM A W, PATZEK T W, SUN A Y. Thermodynamics phase changes of nanopore fluids[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 25: 134-139.
- [223] ZARRAGOICOECHEA G J, KUZ V A. Critical shift of a confined fluid in a nanopore[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 220(1): 7-9.
- [224] MORISHIGE K, FUJII H, UGA M, et al. Capillary critical point of argon, nitrogen, oxygen, ethylene and carbon dioxide in MCM-41[J]. *Langmuir*, 1997, 13(13): 3494-3498.
- [225] DIDAR B R, AKKUTLU I Y. Pore-size dependence of fluid phase behavior and properties in organic-rich shale reservoirs[R]. SPE 164099, 2013.
- [226] SINGH S K, SAHA A K, SINGH J K. Molecular simulation study of vapor-liquid critical properties of a simple fluid in attractive slit pores: Crossover from 3D to 2D[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(12): 4283-4292.
- [227] SINGH S K, SINHA A, DEO G, et al. Vapor-liquid phase coexistence, critical properties and surface tension of confined alkanes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(17): 7170-7180.
- [228] JANA S, SINGH J K, KWAK S K. Vapor-liquid critical and interfacial properties of square-well fluids in slit pores[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(21): 214707.
- [229] SPARREBOOM W, BERG A V D, EIJKEL J C T. Principles and applications of nanofluidic transport[J]. *Nature nanotechnology*, 2009, 4(11): 713-720.
- [230] DERYCKE I, VIGNERON J P, LAMBIN P, et al. Physisorption in confined geometry[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 94(6): 4620-4627.
- [231] HAMADA Y, KOGA K, TANAKA H. Phase equilibria and interfacial tension of fluids confined in narrow pores[J]. *The Journal of chemical physics*, 2007, 127(8): 084908.
- [232] HIRUNSIT P, BALBUENA P B. Effects of confinement on water structure and dynamics: A molecular simulation study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(4): 1709-1715.
- [233] KALRA A, GARDE S, HUMMER G. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(18): 10175-10180.
- [234] PETROPOULOS J H. Model evaluation of adsorbate transport in mesoporous media in the multilayer adsorption region[J]. *Langmuir*, 1996, 12 (20): 4814-4816.
- [235] KIKKINIDES E S, TZEVELEKOS K P, STUBOS A K, et al. Application of effective medium approximation for the determination of the permeability of condensable vapours through mesoporous media[J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(16): 2837-2844.
- [236] KAINOURGIAKIS M E, KIKKINIDES E S, STUBOS A K, et al. Adsorption-desorption gas relative permeability through mesoporous media—network modelling and percolation theory[J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(13): 2353-2363.
- [237] CUI X, BUSTIN A M M, BUSTIN R M. Measurements of gas permeability and diffusivity of tight reservoir rocks: Different approaches and their applications[J]. *Geofluids*, 2009, 9(3): 208-223.
- [238] 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[J]. *中国科学: 技术科学*, 2015, 45(5): 525-540. [WU K L, LI X F, CHEN Z X. The mechanism and mathematical model for the adsorbed gas surface diffusion in nanopores of shale gas reservoirs[J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2015, 45(5): 525-540.]
- [239] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [240] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309-319.
- [241] OZDEMIR E. Chemistry of the adsorption of carbon dioxide by argonne permium coals and a model to simulate CO<sub>2</sub> sequestration in coal seams[D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2004.

- [242] CLARKSON C R, BUSTIN R M, LEVY J H. Application of the monolayer/multilayer and adsorption potential theories to coal methane adsorption isotherms at elevated temperature and pressure[J]. *Carbon*, 1997, 35(12): 1689-1705.
- [243] HAO S, CHU W, JIANG Q, et al. Methane adsorption characteristics on coal surface above critical temperature through Dubinin-Astakhov model and Langmuir model[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 444: 104-113.
- [244] GAO C, LEE J W, SPIVEY J P, et al. Modeling multilayer gas reservoirs including sorption effects[R]. SPE 29173, 1994.
- [245] SHEINDORF C, REBHUN M, SHEINTUCH M. A freundlich-type multicomponent isotherm[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 79(1): 136-142.
- [246] DUBININ M M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures[J]. *Carbon*, 1989, 27(3): 457-467.
- [247] CLARKSON C R. Application of a new multicomponent gas adsorption model to coal gas adsorption systems[J]. *SPE Journal*, 2003, 8(3): 236-251.
- [248] ETMINAN S R, JAVADPOUR F, MAINI B B, et al. Measurement of gas storage processes in shale and of the molecular diffusion coefficient in kerogen[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 123: 10-19.
- [249] THOMAS M M, CLOUSE J A. Primary migration by diffusion through kerogen: I. Model experiments with organic-coated rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2775-2779.
- [250] FISHER D B, SINGHAL A K, DAS S K, et al. Use of magnetic resonance imaging and advanced image analysis as a tool to extract mass transfer information from a 2D physical model of the vapex process[R]. SPE 59330, 2000.
- [251] SHEIKHA H, POOLADI-DARVISH M, MEHROTRA A K. Graphical methods for obtaining the diffusion coefficient of gases in bitumen[R]. SPE 2005-021, 2005.
- [252] STAINFORTH J G, A J REINDERS E. Primary migration of hydrocarbons by diffusion through organic matter networks and its effects on oil and gas generation[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1/3): 61-74.
- [253] MACKENZIE A S, LEYTHAEUSER D, SCHAEFER R G, et al. Expulsion of petroleum hydrocarbons from shale source rocks[J]. *Nature*, 1983, 301: 506-509.
- [254] LEYTHAEUSER D, MACKENZIE A, SCHAEFER R G, et al. A novel approach for recognition and quantification of hydrocarbon migration effects in shale-sandstone sequences[J]. *AAPG Bull*, 1984, 68(2): 196-219.
- [255] PRABHA S K, SREEHARI P D, SATHIAN S P. The effect of system boundaries on the mean free path for confined gases[J]. *AIP Advances*, 2013, 3: 102107.
- [256] FIRINCIOGLU T, OZKAN E, OZGEN C. Thermodynamics of multiphase flow in unconventional liquid-rich reservoirs[R]. SPE 159869, 2012.
- [257] TEKLU T W, ALHARTHY N, KAZEMI H, et al. Phase behavior and minimum miscibility pressure in nanopores[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2014, 17(3): 396-403.
- [258] MALEK K, SAHIMI M. Molecular dynamics simulations of adsorption and diffusion of gases in silicon-carbide nanotubes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(1): 014310.
- [259] BITSANIS I, VANDERLICK T K, TIRRELL M, et al. A tractable molecular theory of flow in strongly inhomogeneous fluids[J]. *The Journal of chemical physics*, 1988, 89(5): 3152-3162.
- [260] TAKABA H, ONUMATA Y, NAKAO S I. Molecular simulation of pressure-driven fluid flow in nanoporous membranes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(5): 054703.
- [261] TRAVIS K P, GUBBINS K E. Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(4): 1984-1994.
- [262] VORONOV R S, PAPAVALASSILIOU D V, LEE L L. Boundary slip and wetting properties of interfaces: Correlation of the contact angle with the slip length[J]. *The Journal of chemical physics*, 2006, 124(20): 204701.
- [263] ZHAO L, SHEN B, GAO J, et al. Investigation on the mechanism of diffusion in mesopore structured ZSM-5 and improved heavy oil conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(1): 228-234.
- [264] NELSON P H, KAISER A B, BIBBY D M. Simulation of diffusion and adsorption in zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 127(1): 101-112.
- [265] SHINDO Y, HAKUTA T, YOSHITOME H, et al. Gas diffusion in microporous media in Knudsen's regime[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1983, 16(2): 120-126.
- [266] NICHOLSON D, PETROPOULOS J H. Influence of adsorption forces on the flow of dilute gases through porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1973, 45(3): 459-466.
- [267] ZHU X, LIAO Q, XIN M D. Gas flow in microchannel of arbitrary shape in slip flow regime[J]. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2006, 10(1): 41-54.
- [268] BAHRAMI M, YOVANOVICH M M, CULHAM J R. A novel solution for pressure drop in singly connected microchannels of arbitrary



- cross-section[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, 50: 2492-2502.
- [269] AKBARI M, SINTON D, BAHRAMI M. Viscous flow in variable cross-section microchannels of arbitrary shapes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54: 3970-3978.
- [270] THORNTON A W, HILDER T, HILL A J, et al. Predicting gas diffusion regime within pores of different size, shape and composition[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 336(1/2): 101-108.
- [271] BAHRAMI M, TAMAYOL A, TAHERI P. Slip-flow pressure drop in microchannels of general cross section[J]. *Journal of Fluids Engineering*, 2009, 131: 031201.
- [272] PRABHA S K, SATHIAN S P. Molecular-dynamics study of poiseuille flow in a nanochannel and calculation of energy and momentum accommodation coefficients[J]. *Physical Review E*, 2012, 85: 041201.
- [273] PRABHA S K, SATHIAN S P. Determination of accommodation coefficients of a gas mixture in a nanochannel with molecular dynamics[J]. *Microfluid Nanofluid*, 2012, 13: 883-890.
- [274] TENNEY C M, LASTOSKIE C M. Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in chemically and structurally heterogeneous porous carbons[J]. *Environmental Progress*, 2006, 25(4): 343-354.
- [275] LI Z, JIN Z, FIROOZABADI A. Phase behavior and adsorption of pure substances and mixtures and characterization in nanopore structures by density functional theory[J]. *SPE Journal*, 2014, 19(6): 1096-1108.
- [276] WU Y S, LI J F, DING D, et al. A generalized framework model for the simulation of gas production in unconventional gas reservoirs[J]. *SPE Journal*, 2014, 19(5): 845-857.
- [277] 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[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2010, 47: 1141-1157.
- [278] ALJAMAAN H, ALNOAIMI K, KOVSCEK A R. In-depth experimental investigation of shale physical and transport properties[R]. *SPE 168837*, 2013.
- [279] WANG S, ELSWORTH D, LIU J. A mechanistic model for permeability evolution in fractured sorbing media[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2012, 117: B06205.
- [280] HIRSCHFELDER J O, BIRD R B, SPOTZ E L. The transport properties of gases and gaseous mixtures. II[J]. *Chemical reviews*, 1949, 44(1): 205-231.
- [281] COOPER S M, CRUDEN B A, MEYYAPPAN M, et al. Gas transport characteristics through a carbon nanotubule[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(2): 377-381.

---

## Review of gas transport in nanopores in shale gas reservoirs

WU Keliu<sup>1,2</sup>, CHEN Zhangxing<sup>1,2</sup>

*1 Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Alberta T2N1N4, Canada*

*2 College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249*

**Abstract** Gas transport in nanopores is a fundamental issue for reservoir simulation, with important implications for economic development of shale gas reservoirs (SGRs). Gas transport in nanopores in SGRs is significantly different from that in conventional reservoirs due to the shales serving both as the source and gas reservoir rocks with abundant nanopores. In this review, we first describe the characteristics of shales, then review and assess gas transport mechanisms and simulation in nanopores in SGRs. A new method for transport mechanism classification of bulk gas in nanopores, is proposed on the basis of a set of discrimination parameters developed in this paper. Finally current challenges in modeling gas transport in nanopores and some key scientific issues to be further studied in future are outlined.

**Keywords** shale gas reservoirs; nanopores; transport mechanism; model; simulation; real gas effect; confinement effect

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.01.007

(编辑 孙燕华 马桂霞)