



# Measurement of CO<sub>2</sub> Diffusion Coefficient in Oil-Saturated Porous Media

Xiaokun Mao, Yuechao Zhao<sup>\*</sup>, Mingxing Huang, Yongchen Song

Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China

## Email address:

2602302268@qq.com (Xiaokun Mao), zhaoychao@163.com (Yuechao Zhao), 1429118803@qq.com (Mingxing Huang),

songyc@dlut.edu.cn (Yongchen Song)

<sup>\*</sup>Corresponding author

## To cite this article:

Xiaokun Mao, Yuechao Zhao, Mingxing Huang, Yongchen Song. Measurement of CO<sub>2</sub> Diffusion Coefficient in Oil-Saturated Porous Media. *Science Discovery*. Vol. 11, No. 3, 2023, pp. 115-120. doi: 10.11648/j.sd.20231103.16

**Received:** April 27, 2023; **Accepted:** May 24, 2023; **Published:** June 5, 2023

**Abstract:** The gas-liquid diffusion coefficient is of great significance to accurately evaluate the efficiency of CO<sub>2</sub> displacement (CO<sub>2</sub>-EOR) or the long-term geological storage of CO<sub>2</sub>. It is necessary to carry out in-depth theoretical and experimental studies on the gas-liquid diffusion mechanism in porous media. Based on low-field nuclear magnetic resonance technology, the diffusion process of CO<sub>2</sub> in n-hexadecane saturated porous media was dynamically monitored. The one-dimensional proton density curve of the liquid phase changing with time and position during the diffusion process was obtained by using pure phase coded SE-SPI pulse sequence. The concentration distribution of CO<sub>2</sub> in the liquid phase could be obtained according to the relationship between the proton density curve and concentration. Based on Fick's law, a mathematical solution model was established, and the non-iterative finite volume method is used to calculate the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient that changes with time and position, compared with the pressure attenuation method, the results were in the same order of magnitude and the error was small, which proved the feasibility and accuracy of monitoring gas-liquid diffusion process by low-field nuclear magnetic resonance technology. This provides an in-situ and rapid method for measuring the gas-liquid diffusion coefficient, which is of great significance for the design and economic evaluation of CO<sub>2</sub>-EOR engineering.

**Keywords:** Low Field Nuclear Magnetic Resonance, Diffusion Coefficient, Porous Media

---

## CO<sub>2</sub>在油饱和多孔介质内的扩散系数测量

毛晓坤, 赵越超<sup>\*</sup>, 黄明星, 宋永臣

大连理工大学能源与动力学院海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连, 中国

## 邮箱

2602302268@qq.com (毛晓坤), zhaoychao@163.com (赵越超), 1429118803@qq.com (黄明星), songyc@dlut.edu.cn (宋永臣)

**摘要:** 气液扩散系数对于准确评估CO<sub>2</sub>驱油(CO<sub>2</sub>-EOR)效率或是CO<sub>2</sub>地质封存的长期性具有重要意义,有必要对多孔介质内气-液扩散机理展开深入的理论和实验研究。基于低场核磁共振技术,动态监测了CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和多孔介质内的扩散过程,采用纯相位编码SE-SPI脉冲序列获取扩散过程中液相随时间、位置变化的一维质子密度曲线,根据质子密度曲线与浓度之间的关系可得到液相中CO<sub>2</sub>气体的浓度分布,基于Fick定律建立了数学求解模型,求解出与时间、位置有关的扩散系数,将结果与压力衰减法对比,处于同一数量级并且误差较小,证明了低场核磁共振技术监测气-液扩散过程的可行性与准确性,从而为气-液扩散系数的测量提供了一种原位、快速的方法,对于CO<sub>2</sub>-EOR工程的设计以及经济型评估具有重要意义。

关键词: 低场核磁共振, 扩散系数, 多孔介质

1. 引言

CO<sub>2</sub>的过量排放带来一系列的生态问题,是导致全球变暖的主要原因之一[1]。近些年来,碳捕集、利用和封存(CCCS)技术,被认为是可以实现大规模减少温室气体排放的关键措施之一[2, 3]。CO<sub>2</sub>-EOR工程是其中一个重要环节,将捕集的CO<sub>2</sub>注入到低渗透油藏进行驱油,首先可以促进原油的体积膨胀,降低原油的粘度[4],其次在合适的温度和压力下可以与原油形成混相,降低原油的表面张力,增加流动性,最终提高低渗透油藏的油气采收效益[5, 6]。同时,在地层毛细管压力束缚与地层岩石矿物的作用下,进行驱油的大部分CO<sub>2</sub>被封存在油气藏中,最终实现经济效益和环保效益的“双赢”[7, 8]。而在实施CO<sub>2</sub>-EOR工程中,CO<sub>2</sub>-液扩散系数都是衡量CO<sub>2</sub>的驱替效率以及封存能力的一个重要的参数,对于CO<sub>2</sub>-EOR工程设计、封存安全性和经济性评价是非常重要的,因此,有必要对气-液扩散机理进行深入的理论和实验研究。

传统测量气-液扩散系数的实验方法通常可分为两类:直接法[9]和间接法[10]。直接法的缺点是对扩散过程产生干扰,间接法应用广泛操作简单,然而无法实现对扩散过程中流体的可视化动态监测。近些年来一些先进的非侵入式测试方法应用到研究中,比如CCD相机、荧光显微镜等光学方法、X-CT法、NMR/MRI法。Dietrich等[11]采用了一种利用荧光强度确定扩散系数的快速方法,原理是用激光片照射含有荧光染料的流体,并用CCD相机在光照区域获取溶液的图像,根据方程将荧光强度转化为质量浓度,最终可确定扩散系数。Qiu等[12]开发了新的微流控方法,通过微流体和荧光显微镜相结合,确定了氢离子的浓度场,并表征了扩散过程,该方法原位、快速,为气液扩散系数的测量提供了一种新的方法。Liu等[13]使用X射线CT扫描技术研究了正癸烷和正癸烷饱和和多孔介质中CO<sub>2</sub>扩散的动

态过程,将CT图像的灰度值转化为浓度值,根据菲克第二定律计算出与时间位置有关的扩散系数。Song等[14]运用核磁共振成像技术和双室压力衰减法,通过MR图像分析计算得到气体在液体饱和和多孔介质中的浓度和距离、时间的关系,采用非迭代有限体积法成功计算了饱和和多孔介质中的气-液扩散系数,证明该方法是可行的。总的来说,这几种非侵入式测试方法各有优缺点,光学法测量效率高测量精确,但仅适用于纯溶液无法实现不透光的多孔介质内流体扩散过程的有效监测;X-CT技术可以实现多孔介质可视化,可以有效实现多孔介质内流体的扩散过程分析,但只能获取灰度值这一单一参数;低场核磁共振(NMR)仪器造价相对便宜,不仅能通过质子密度曲线实现对多孔介质内流体扩散过程的动态监测,有效得到气液扩散系数、浓度分布和膨胀系数等参数,并且能通过弛豫时间分布实现对多孔介质孔隙结构分析,具有更广泛的应用价值。

本文基于低场核磁共振系统,动态监测了CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和和多孔介质内的扩散过程,采用纯相位编码脉冲序列SE-SPI获取扩散过程中液相的一维质子密度曲线,进而得到与时间位置有关的扩散系数,浓度分布等参数。

2. 实验系统与实验步骤

2.1. 实验系统

图1为本文采用的低场MRI实验系统,主要由恒温氟油浴系统、ISCO泵注气系统、热电偶温度采集系统、压力表压力采集系统、核磁共振成像系统和数据采集系统构成。采用英国牛津仪器公司(Oxford Instruments, Witney, UK)生产的低场核磁共振仪,磁场强度为0.3T,共振频率为12.74MHz。

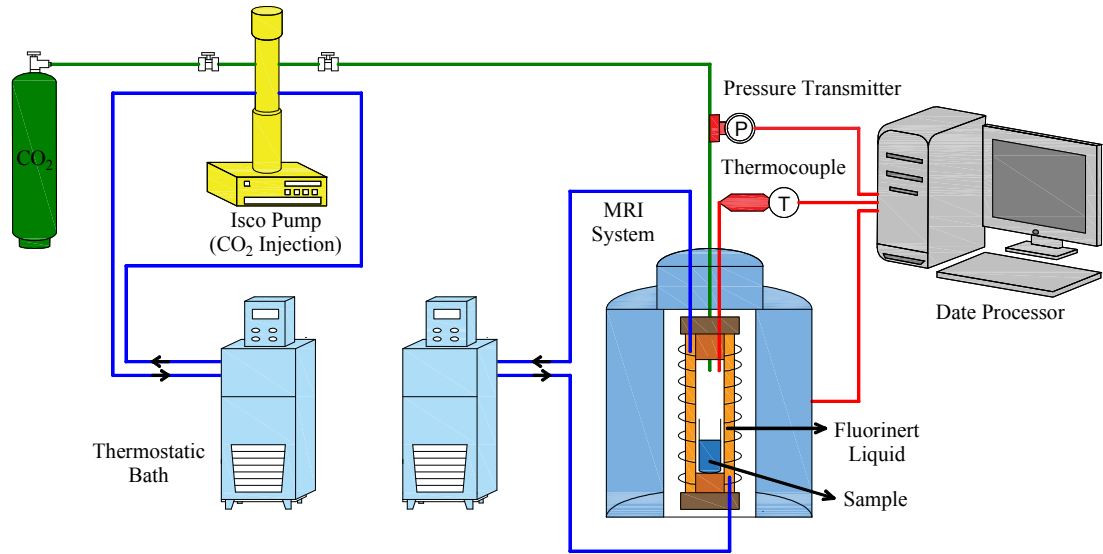


图1 低场MRI实验系统图。

## 2.2. 实验材料与实验步骤

气相用纯度99.9%的CO<sub>2</sub>（大连特种气体有限公司），液相采用纯度为99%的正十六烷（天津科密欧有限公司），填充多孔介质采用的是日本AS ONE公司生产的BZ01型玻璃砂，采用水饱和称重法测量的孔隙度为36.9%。本实验采用的压力为4.01 MPa，温度为30°C。具体实验步骤如下：

- (1) 根据实验系统图连接管路，通过ISCO气泵向整个管路系统注入N<sub>2</sub>，并维持7 MPa压力24 h用以检测系统气密性，若压力在24 h后变化在±10 kPa以内，则可认为该实验系统不漏气。
- (2) 在玻璃管内加入一定量的玻璃砂和实验所用溶液作为样品，使填砂孔隙完全被溶液饱和，本实验样品高度为3.5 cm，直径为1.5 cm，为防止溶液膨胀后溢出玻璃管或者在样品顶部形成纯溶液区域，在饱和好的样品上部再添加足够高的玻璃砂。
- (3) 将装有样品的玻璃管垂直放置于填砂管中，再将填砂管放置于核磁箱体成像区域内，将管路连接到填砂管上，通过采集一维质子密度曲线确定样品是否处于视野中心，同时调整填砂管位置。待样品位置处于视野正中心后，开启真空泵进行抽真空处理，本实验仅选择抽取管路系统（不包括填砂管）中的空气，这是由于抽取真空会导致样品孔隙结构发生改变并且实验所用CO<sub>2</sub>气体量远大于填砂管中残余空气气体量，仅填砂管不抽真空所造成的影响可以忽略。
- (4) 提前设置好MRI数据采集系统所需的参数，开启氟油浴，待注气泵和填砂管内温度动态稳定在设定温度后，开启气泵和填砂管之间的阀门，待其

压力基本稳定在4 MPa，关闭气泵，开始进行扩散实验，MRI数据采集系统开始连续循环采集质子密度曲线。

- (5) 当实验系统中CO<sub>2</sub>气体压力不再持续下降，动态稳定在±10 kPa以内或者MRI质子密度曲线基本保持不变时，可以认为扩散达到平衡。关闭氟油浴，缓慢释放填砂管内的CO<sub>2</sub>气体，将填砂管内样品取出，清洗玻璃管和填砂管，准备下一组实验，每次实验都采用新的玻璃砂和所用溶液进行饱和。

## 3. 物性参数计算方法

本实验可以简化为一维纵向扩散模型，扩散过程符合Fick第二定律：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1)$$

式中， $C$ 代表CO<sub>2</sub>的摩尔浓度， $D$ 为气-液扩散系数， $z$ 为扩散距离。

初始条件和边界条件如下：

$$C_{z,t}|_{t=0} = 0, 0 \leq z \leq L(t) \quad (2)$$

$$C_{z,t}|_{L(t)} = C_{eq}, t > 0 \quad (3)$$

$$C_{z,t}|_{z=0} = 0, t > 0 \quad (4)$$

式中， $C_{z,t}$ 是时刻 $t$ 位置 $z$ 处的CO<sub>2</sub>浓度， $L(t)$ 是时刻 $t$ 液相的高度。

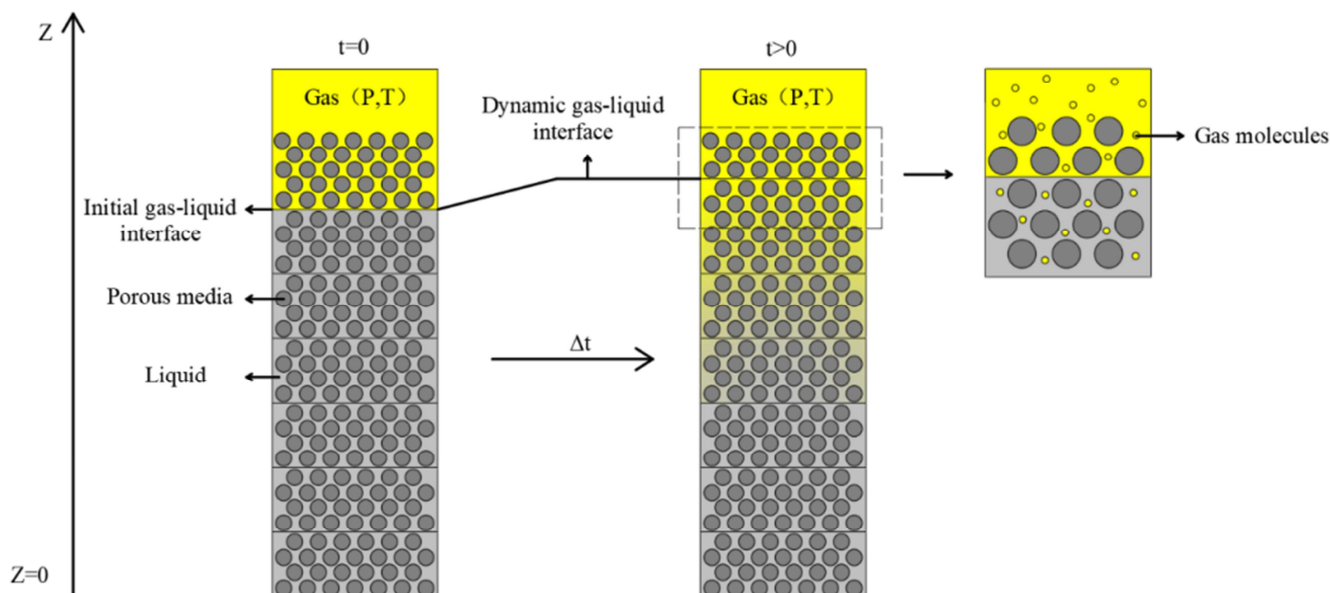


图2 CO<sub>2</sub>扩散过程示意图。

如图2所示，将液相沿扩散方向分为 $n$ 层，并考虑由于CO<sub>2</sub>扩散溶解导致的液相体积膨胀，将膨胀部分补偿在液相顶部第一层。该模型建立的假设如下：

- (1) 忽略气液界面的传质阻力，气液界面处于平衡状态；
- (2) 实验过程中温度维持恒定；

- (3) 忽略因密度差产生的自然对流;
- (4) 忽略液相的挥发性;
- (5) 填砂多孔介质是均质的, 每一片层孔隙度、迂曲度相同。

采用纯相位编码脉冲序列SE-SPI获取多孔介质内气-液扩散过程中液相的一维质子密度分布曲线。测量原理为液相(正十六烷)具有<sup>1</sup>H信号, CO<sub>2</sub>、空气相无信号, 当CO<sub>2</sub>在浓度梯度的作用下向液相中扩散, 会导致每一层液相中<sup>1</sup>H含量降低, 信号强度值即质子密度值会降低, 因此根据液相质子密度值的变化可以计算出每一片层中CO<sub>2</sub>的浓度分布。

$$C_{z,t} = k(I_{z,0} - I_{z,t}) + b \quad (5)$$

式中,  $k$ ,  $b$ 为常数系数,  $I_{z,0}$ ,  $I_{z,t}$ 分别是初始时刻和 $t$ 时刻位置 $z$ 处液相质子密度值,  $C_{z,t}$ 是时刻 $t$ 位置 $z$ 处的CO<sub>2</sub>浓度值, 初始时刻CO<sub>2</sub>浓度为0 mol/L。

系数 $k$ 和 $b$ 的计算方法如下。首先将液相看作一个整体即只有一层, 根据扩散过程中采集到的压力数据可以计算出任意时刻进入到液相的CO<sub>2</sub>物质的量, 进而计算出CO<sub>2</sub>浓度, 根据采集到的一维质子密度曲线可计算出任意时刻液相中质子密度的变化值, 通过对CO<sub>2</sub>浓度值以及质子密度变化值进行线性拟合即可得到系数 $k$ 和 $b$ 。

$$C_t = \frac{(P_0 - P_t)V_g}{ZRT(V_l + \Delta V_l)} \quad (6)$$

$$I_t = \sum dI \quad (7)$$

式中,  $C_t$ 为液相中CO<sub>2</sub>的浓度,  $P_0$ 和 $P_t$ 分别为初始气体压力和任意时刻气体压力,  $V_g$ 为气体的初始体积,  $Z$ 为压缩因子(由于从扩散开始到结束CO<sub>2</sub>的压力变化很小, 因此将压缩因子 $Z$ 设为常数),  $R$ 为气体常数, 为8.314 J/mol/K,  $T$ 为气体温度,  $V_l$ 为液相初始体积,  $I_t$ 为任意时刻的液相质子密度变化值。

当CO<sub>2</sub>缓慢扩散溶解到液相中时, 会引起液相体积膨胀、液位增高, 反映到图像上是一维质子密度分布曲线会向右侧移动。因而, 根据一维质子密度分布曲线的变化可以得到任意时刻液相膨胀高度, 进而得到膨胀系数。

$$\alpha = \frac{L + \Delta h}{L} \quad (8)$$

式中:  $\alpha$ 为膨胀系数,  $L$ 为液相初始高度,  $\Delta h$ 为膨胀高度。

根据菲克第二定律, 结合计算得到的CO<sub>2</sub>浓度分布和液相膨胀高度, 采用非迭代有限体积法[15], 将求解域即液相划分为离散的控制容积, 区域边界为控制容积的外边界, 每一控制容积的中心布置一节点, 将待解微分方程(菲克第二定律)对每一个控制体积积分, 从而得到一组离散方程, 将膨胀高度加到靠近液面位置即第一层。离散方程如下:

内点:

$$-\frac{(C_i^t - C_{i-1}^t)D_{i-1/2}^t}{\Delta z^2} + \frac{(C_{i+1}^t - C_i^t)D_{i+1/2}^t}{\Delta z^2} = \frac{C_i^{t+1} - C_i^t}{\Delta t} \quad (9)$$

上边界:

$$-\frac{(C_1^t - C_A^t)D_A^t}{(\Delta z + \Delta h)^2} + \frac{(C_2^t - C_1^t)D_{1+1/2}^t}{\Delta z^2} = \frac{C_1^{t+1} - C_1^t}{\Delta t} \quad (10)$$

下边界:

$$-\frac{(C_n^t - C_{n-1}^t)D_{n-1/2}^t}{\Delta z^2} = \frac{C_n^{t+1} - C_n^t}{\Delta t} \quad (11)$$

式中,  $C_i^t$ 代表节点 $i$ 在时刻 $t$ 时的CO<sub>2</sub>浓度值,  $D_{i+1/2}^t$ 、 $D_{i-1/2}^t$ 代表两层之间的界面,  $C_A^t$ 代表气液接触界面,  $\Delta z$ 为相邻两个节点之间的距离,  $\Delta t$ 为时间步长,  $\Delta h$ 为液相膨胀高度。

将计算得到的与时间位置有关的扩散系数进行计算可得到与时间有关的整体扩散系数, 同理可得到整体扩散系数。

$$D_t = \frac{L}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta z}{D_i}} \quad (12)$$

## 4. 结果分析

图3为初始压力4.01 MPa, 温度303.15 K工况下, CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和和多孔介质内的压力衰减曲线。从图中可以看出, 压力衰减曲线呈指数规律变化, 在扩散过程的初始时刻(0-10000 s), 压力处于快速下降阶段, 这是由于该阶段CO<sub>2</sub>的浓度梯度大, CO<sub>2</sub>快速扩散溶解到液相中。在扩散时间达到40000 s后, 随着液相中CO<sub>2</sub>逐渐达到最大溶解度, 浓度梯度逐渐变小, 压力变化逐渐变缓。由于CO<sub>2</sub>扩散过程在12 h基本达到平衡状态, 因此本实验只选取了12 h内的压力衰减数据。

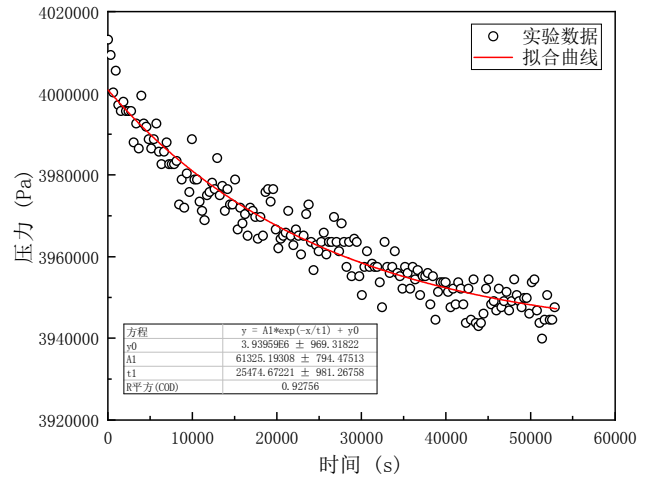


图3 压力衰减曲线。

图4为采用纯相位编码脉冲序列SE-SPI采集的CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和和多孔介质内的一维质子密度曲线图。图中曲线突起和凹陷的位置是由于样品局部位置饱和不够均匀或者信号干扰导致的。横坐标代表样品的位置, 左侧为样品的底部, 右侧为样品的顶部, 纵坐标代表样品不同位置处的液相质子密度值。从任一质子密度图中可以看出, 在同一位置, 随着时间的进行, 信号强度即质子密度值逐渐降

低,这是由于CO<sub>2</sub>扩散溶解到液相中,液相膨胀导致<sup>1</sup>H密度逐渐降低,但<sup>1</sup>H总量是不变的;同时,由于CO<sub>2</sub>的扩散溶解导致液相体积膨胀,液位增高,反映到图像上是质子密度曲线逐渐向右侧移动,通过曲线右侧的变化可计算出液相膨胀高度。

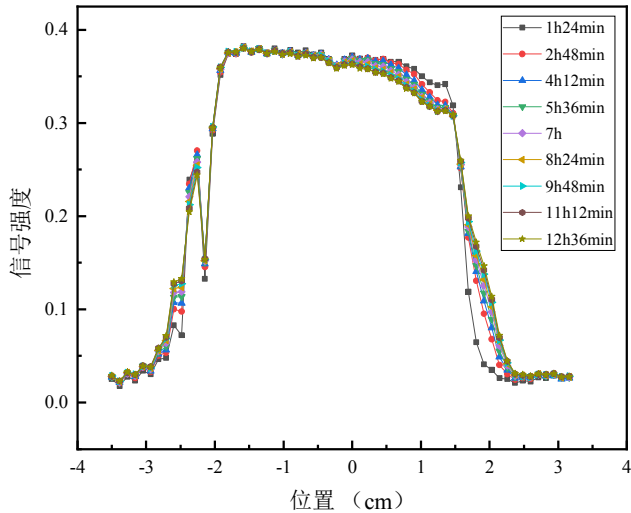


图4 质子密度曲线。

图5为CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和多孔介质内的浓度分布。图中左侧为液相顶部,右侧为液相底部。从图中可以看出在扩散过程初始时刻,浓度分布与位置之间呈指数规律变化。在同一位置,随着时间的进行,在浓度差的作用下,CO<sub>2</sub>分子通过气液界面,不断扩散溶解到液相中,CO<sub>2</sub>浓度逐渐增加并达到平衡状态。在扩散过程的前6 h,液相中CO<sub>2</sub>浓度增加的速率大于后6 h,这是由于在扩散过程的前6 h中CO<sub>2</sub>的浓度梯度大,导致CO<sub>2</sub>扩散溶解的速率快。

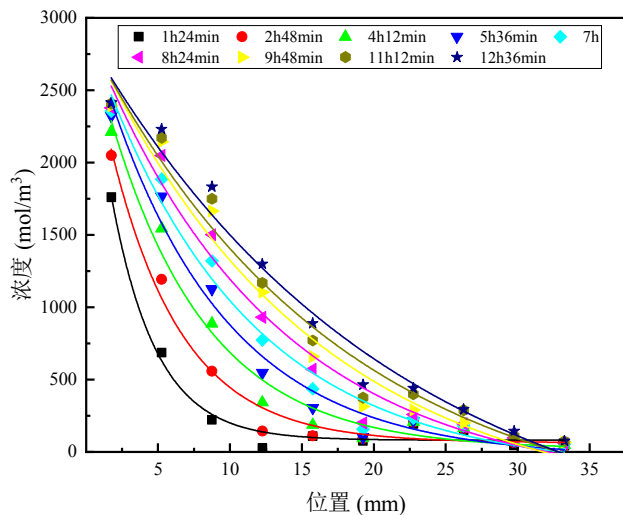


图5 CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和多孔介质内的浓度分布。

图6为CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和多孔介质内不同时刻、不同位置处的扩散系数。从图中可以看出,在同一位置,随着扩散过程的进行,扩散系数逐渐变小最终稳定达到平衡状态,这是由于扩散刚开始时浓度梯度大,随着CO<sub>2</sub>不断扩

散溶解到液相中,CO<sub>2</sub>的浓度梯度逐渐变小,驱动力逐渐变小,同时压力的降低也会产生一定影响,因此扩散系数逐渐变小;在同一时刻,扩散系数与位置之间近似成指数规律衰减,越靠近气液界面的位置CO<sub>2</sub>扩散系数越大,在初始时刻,扩散系数数量级为1E-8。采用MRI法计算得出的整体扩散系数为1.59E-9m<sup>2</sup>/s,采用压力衰减法[16]计算的整体扩散系数为2.9E-9m<sup>2</sup>/s,处于同一数量级,这证明了MRI法计算扩散系数的准确性。同时可以看到两种方法之间存在一定的误差,压力衰减法的误差主要是由于本实验压力衰减数据波动较大,采用压力衰减法拟合的参数较差导致的;MRI法的误差主要来自于求解的浓度分布,在样品的底部位置浓度分布较差,导致求解的扩散系数存在一定误差。

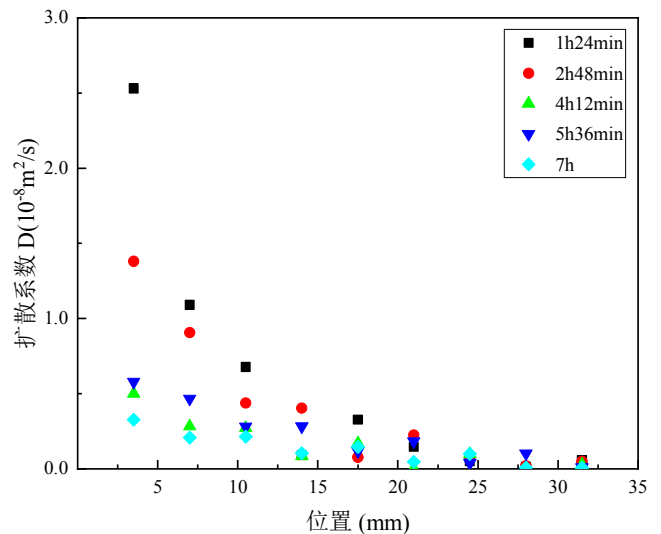


图6 CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和多孔介质内的扩散系数。

## 5. 结论

基于低场核磁共振系统,成功的监测了CO<sub>2</sub>在正十六烷饱和和多孔介质内的扩散过程,采用纯相位编码获取一维质子密度曲线,通过将质子密度曲线转化为浓度分布,进而得到与时间位置有关的扩散系数,将MRI法与压力衰减法求解的整体扩散系数相比,处于同一数量级,证明了低场核磁共振是实现多孔介质内气液扩散过程准确分析的有力工具。

## 致谢

本文为国家自然科学基金项目(52076030, 51606018)阶段性研究成果之一。

## 参考文献

- [1] Andreas Busch, Alles Sascha, Gensterblum Yves, et al. Carbon dioxide storage potential of shales [J]. International journal of greenhouse gas control, 2008, 2 (3): 297-308.

- [2] M Allen, Antwi-Agyei P, Aragon-Durand F, et al. Technical Summary: Global warming of 1.5 C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [J]. 2019.
- [3] L-Bruce Hill, Li XiaoChun, Wei Ning. CO<sub>2</sub>-EOR in China: A comparative review [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2020, 103103173.
- [4] Mohammad-Hossein Doranehgard, Tran Son, Dehghanpour Hassan. Modeling of natural-gas diffusion in oil-saturated tight porous media [J]. Fuel, 2021, 300120999.
- [5] H-J Liu, Were Patrick, Li Qi, et al. Worldwide status of CCUS technologies and their development and challenges in China [J]. Geofluids, 2017, 2017.
- [6] 苗军, 阳国军. 我国二氧化碳捕集和驱油发展现状及展望 [J]. 当代石油石化, 2020, 28 (12): 6.
- [7] Mai Bui, Adjiman Claire-S, Bardow André, et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11 (5): 1062-1176.
- [8] Zhaowen Li, Dong Mingzhe. Experimental study of carbon dioxide diffusion in oil-saturated porous media under reservoir conditions [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2009, 48 (20): 9307-9317.
- [9] H-H Reamer, Opfell J-B, Sage B-H. Diffusion coefficients in hydrocarbon systems methane-decane-methane in liquid phase-methane-decane-methane in liquid phase [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1956, 48 (2): 275-282.
- [10] Mohammad-R Riazi. A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1996, 14 (3-4): 235-250.
- [11] Nicolas Dietrich, Francois Jessica, Jimenez Melanie, et al. Fast Measurements of the Gas - Liquid Diffusion Coefficient in the Gaussian Wake of a Spherical Bubble [J]. Chemical Engineering & Technology, 2015, 38 (5): 941-946.
- [12] Junjie Qiu, Bao Bo, Zhao Shuangliang, et al. Microfluidics-based determination of diffusion coefficient for gas-liquid reaction system with hydrogen peroxide [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 231116248.
- [13] Yu Liu, Teng Ying, Lu Guohuan, et al. Experimental study on CO<sub>2</sub> diffusion in bulk n-decane and n-decane saturated porous media using micro-CT [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 417212-219.
- [14] Yongchen Song, Hao Min, Zhao Yuechao, et al. Measurement of gas diffusion coefficient in liquid-saturated porous media using magnetic resonance imaging [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, 882265-2270.
- [15] Yongchen Song, Hao Min, Liu Yu, et al. CO<sub>2</sub> diffusion in n-hexadecane investigated using magnetic resonance imaging and pressure decay measurements [J]. RSC advances, 2014, 4 (91): 50180-50187.
- [16] Hongxia Gao, Zhang Biao, Fan Lili, et al. Study on Diffusivity of CO<sub>2</sub> in Oil-Saturated Porous Media under High Pressure and Temperature [J]. Energy & Fuels, 2019, 33 (11): 11364-11372.