



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 35 за 2017 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Алексеев М.В., [Кулешов А.А.](#),
[Савенков Е.Б.](#)

Математическая модель
поведения непроницаемой
пористой среды при
температурном воздействии

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Алексеев М.В., Кулешов А.А., Савенков Е.Б. Математическая модель поведения непроницаемой пористой среды при температурном воздействии // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2017. № 35. 34 с.
doi:[10.20948/prepr-2017-35](https://doi.org/10.20948/prepr-2017-35)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2017-35>

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М. В. КЕЛДЫША

М.В. Алексеев, А.А. Кулешов, Е.Б. Савенков

**Математическая модель поведения непроницаемой
пористой среды при температурном воздействии**

Москва, 2017

М.В. Алексеев, А.А. Кулешов, Е.Б. Савенков, Математическая модель поведения непроницаемой пористой среды при температурном воздействии

Аннотация

Работа посвящена описанию самосогласованной математической модели термомеханического поведения упругой среды, содержащей пустоты, заполненные химически активным веществом. Для описания поведения среды используются уравнения термомеханики. Процессы в порах описываются сосредоточенной моделью с учетом химических реакций и фазового равновесия.

Ключевые слова: термомеханика, фазовое равновесие, химическая кинетика, химические реакции

M. V. Alekseev, A. A. Kuleshov, E. B. Savenkov, A mathematical model for impermeable porous media under thermomechanical loads

Abstract

The paper is concerned with selfconsistent mathematical model of thermomechanical behaviour of an elastic media which contains voids filled with thermo- and chemically active components. The media is described by 3D thermoelastic model. Processes in voids are described by the lumped model wich accounts for chemical reactions and phase equilibria.

Key words and phrases: thermoelasticity, chemical reactions, chemical kineics, phase equilibrium.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-29-15078 офи_м.

Содержание

1	Введение	3
2	Основные допущения	6
3	Термоупругая модель поведения скелета	8
4	Термохимическая модель в порах	11
4.1	Модель фазового и компонентного состава	12
4.2	Система законов сохранения массы и энергии	16
4.3	Термодинамические свойства подвижных фаз и фазовое равновесие	17
4.4	Модель химических реакций	24
5	Условия согласования на границе вмещающей среды и пустот	25
6	Алгоритм численного решения задачи	28
7	Заключение	29

1 Введение

Основной целью математического моделирования пластовых систем «в целом» является расширение представлений о сложных физико-химических процессах в пласте, сопровождающих процесс добычи углеводородов при использовании современных высокотехнологичных методов увеличения нефтеотдачи. Для корректного описания этих процессов требуется согласованный учет влияния термодинамических, химических, и других факторов определяющих характер течения многофазного многокомпонентного флюида в пласте.

Математическое моделирование течений в породе-коллекторе при учете всех этих факторов является сложной задачей, в том числе и по той причине, что указанные эффекты проявляют себя на очень широком диапазоне временных и пространственных масштабов — начиная с минут и размеров порядка диаметров пустот (пор) и заканчивая годами разработки и пространственными масштабами месторождений.

По этой причине одним из перспективных путей повышения качества и предсказательной силы методов математического моделирования является использование иерархий математических моделей, позволяющих согласованно и с минимальной потерей информации описывать широкий диапазон пространственных и временных масштабов, специфичных для задач разработки месторождений.

До настоящего времени основное направление исследований в этой области было сконцентрировано на построении и применении математических моделей макроуровня, пригодных для описания происходящих в ходе разработки процессов на больших пространственных масштабах (десятки и сотни метров, километры и десятки километров).

Однако происходящие на этих масштабах процессы во многом определяются процессами, протекающими на микроуровне, то есть в пространственном масштабе пор нефтесодержащих пород. В силу того, что окончательного понимания динамики этих процессов, достаточного для предсказательного применения моделей макроуровня, в настоящее время не существует, представляет интерес рассмотрение моделей микроуровня. Применение этих моделей совместно с методами лабораторных экспериментов может позволить существенно продвинуться в понимании происходящих в пласте процессов.

Математическое моделирование процессов, происходящих в масштабе пор, активно развивается последние десятилетия. Основное внимание при этом уделяется традиционным коллекторам и методам разработки. С технической точки зрения это означает рассмотрение задачи математического моделирования течения многофазных многокомпонентных смесей с учетом детальной структуры порового пространства, смачиваемости и сил поверхностного натяжения. При этом геометрическая структура области течения определяется

методами компьютерной микротомографии. Эти задачи привлекают большое внимание как с точки зрения разработки новых математических моделей и эффективных вычислительных алгоритмов, так и с точки зрения методик их применения.

В настоящее время в нефтедобыче все большую значимость приобретают тепловые методы воздействия на пласт [Lake2010, Lake2014], основное назначение которых — эффективное извлечение высоковязкой нефти и углеводородов нефтематеринских (керогеносодержащих) пород. Корректное описание таких процессов возможно только с учетом расширенного набора механических и термохимических механизмов, сопровождающих процесс разработки месторождения. В частности, такие модели должны включать в себя:

- Термомеханические модели поведения скелета породы (матрицы), которые позволят, в частности, проанализировать разрушение скелета породы на микроуровне и, таким образом, описать необратимые изменения абсолютной проницаемости породы за счет образования микротрещин.
- Гидродинамические и термомеханические модели микроуровня с учетом наличия химически активной, но неподвижной твердой фазы. Это позволит корректно учитывать представительный набор протекающих при тепловом воздействии на пласт гомогенных и гетерогенных химических реакций в объемах подвижных и неподвижных фаз, а также на границе их раздела.
- Учет изменения морфологии порового пространства за счет химических реакций, происходящих с участием минерального (неорганического) скелета породы.

Использование моделей такого типа позволит перейти, по существу, к моделированию лабораторных экспериментов по комплексному тепловому воздействию на образцы нефтесодержащих пород.

Абсолютное большинство работ по прямому численному моделированию процессов в масштабе порового пространства пород-коллекторов нефти и газа описывают гидродинамику многофазного многокомпонентного флюида. Построенные к настоящему времени модели, в принципе, позволяют учитывать гидродинамические процессы с учетом гомогенных и гетерогенных химических реакций с участием подвижных фаз и скелета породы, однако практически не способны эффективно описывать метаморфизм порового пространства за счет химических реакций, напряженно-деформированное состояние и процессы разрушение матрицы, тепловые процессы в матрице.

Среди работ, посвященных анализу процессов в матрице, отличных от чисто гидродинамических, в частности, анализу напряженно-деформированного состояния и теплопроводности, отметим следующие.

В работе [Catalano2011] рассмотрена «гидромеханическая» (точнее — пороупругая) модель, пригодная для анализа макроскопических пороупругих свойств цифровых моделей микрообразцов керна с прямым разрешением порового пространства.

В работе [Saenger2011] рассматривается прямое моделирование распространения упругих волн в насыщенной пористой среде. Результаты моделирования используются для анализа зависимости эффективных упругих свойств образцов от вязкости флюида, заполняющего поровое пространство.

Анализ напряженно-деформированного состояния образцов гранита с помощью микромеханических моделей представлен в [Lan2010]. В отличие от классического метода конечных элементов, используемого в большинстве работ, в последней работе используется подход, основанный на дискретном описании среды на микроуровне («discrete element method»).

В работе [Cao2013] рассмотрены различные подходы к математическому описанию упругих свойств образцов породы при имеющейся информации о свойствах составляющих их зерен. Используемые подходы не основаны на прямом решении задач теории упругости в микрообразцах керна, однако могут быть использованы для переноса свойств от микрообразцов к полно-размерному керну.

В диссертации [Sain2010] проводится исследование влияния микронеоднородностей масштаба пор на упругие, электрические и транспортные свойства в образце породы. Для моделирования используются различные подходы, включая метод решеточных уравнений Больцмана для описания гидродинамики и транспортных свойств, метод конечных элементов для описания электрических и упругих свойств. В отличие от многих других работ, в данной работе исследуются геометрическая структура и свойства не только «цельных» (сцементированных) образцов, но и несцементированных, представленных упаковками «гранул».

Различные вопросы анализа механического поведения микрообразцов пород рассмотрены также в работах [Arns2002, Lan2010].

Как видно, в плане широты учета физических эффектов существующие подходы являются крайне ограниченными, в частности, практически не рассматриваются связанные задачи течения флюида в порах и термомеханического поведения матрицы.

Разработка моделей такого типа выходит за рамки настоящей работы. Однако ряд эффектов, связанных с процессами, сопровождающими тепловое воздействие на пласт, может быть проанализирован с использованием сравнительно простых моделей.

Основным назначением представленной ниже частной модели является описание термоупругого поведения матрицы *до образования* связанной пористости между пустотами любой природы, содержащими термохимически ак-

тивное вещество.

Сценарий соответствующих процессов имеет следующий вид. Рассмотрим элемент породы, который изначально находится в состоянии механического и теплового равновесия. В ходе прогрева образца породы за счет подвода тепловой энергии в пласт в нем происходит изменение напряженно-деформированного состояния, связанное с термоупругими эффектами. Одновременно с этим, начиная с некоторой критической температуры, происходит пиролиз находящегося в пустотах вещества. В результате внутри пор начинают меняться температура, давление, фазовый и компонентный состав. Это, в свою очередь, снова приводит к изменению напряженно-деформированного и теплового состояния матрицы. Если рассматриваемые процессы достаточно интенсивны, то их результатом может стать возникновение в образце напряжений, приводящих к частичному разрушению матрицы и образованию связанной пористости.

Детальный анализ этих процессов методами математического моделирования с использованием описанной ниже модели позволит ответить на такой вопрос, как определение влияния свойств среды и параметров процесса (характерных значений характеристик среды на микроуровне, минерального состава скелета породы, значений пористости, компонентного состава вещества в порах, температуры прогрева образца и т.д.) на образование связанной пористости в рамках описанного выше сценария.

2 Основные допущения

Будем считать, что образец среды образован твердым теплопроводным скелетом породы (матрицей), внутри которого расположено некоторое число изолированных пустот (пор).

Область пространства, занятую матрицей, будем обозначать V_s , область пространства, занятую пустотами — V_i , где $i = \overline{1, N_v}$, N_v — число пустот. Схема области приведена на рисунке 1.

Внутри пор находится заданное количество химически активного вещества, состоящего из заданного количества (псевдо)компонент. Эти компоненты могут в зависимости от термодинамических условий испытывать химические превращения.

Наибольший интерес в рассматриваемой задаче представляет напряженно-деформированное состояние матрицы, связанное как с влиянием внешних условий, так и с изменением температуры, давления и объема поры за счет термодинамических и химических процессов, протекающих в ней.

Для учета этих эффектов при построении модели сделаем следующие предположения:

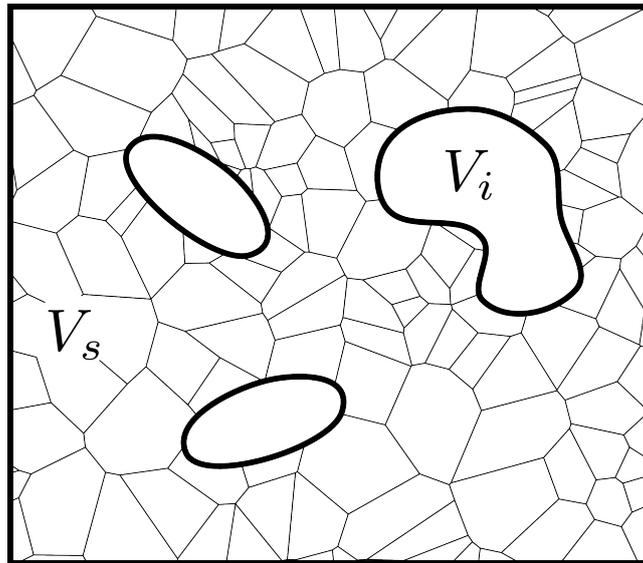


Рис. 1. Схема области

- матрица образована твердым деформируемым теплопроводным веществом;
- процесс деформирования матрицы является медленным, то есть можно пренебречь силами инерции. Вкладом работы внешних и внутренних упругих сил в уравнение баланса энергии в матрице также будем пренебрегать;
- зависимостью теплофизических и упругих свойств матрицы от температуры можно пренебречь;
- особенности пространственного распределения (псевдо)компонент в пустотах и их потоки массы не важны, то есть можно считать, что все компоненты равномерно перемешаны и заполняют весь объем поры; давление и температура этой смеси постоянны внутри поры;
- теплопроводность вещества в пустотах существенно больше теплопроводности вещества в матрице. В частности, это позволяет считать, что внутри пустот температура близка к постоянной. В этом случае для описания термодинамического состояния вещества в пустотах можно использовать средние по объему поры температуру и давление.

Таким образом, процессы термохимических превращений внутри пустот можно рассматривать в рамках модели идеализированного «химического реактора». Состояние вещества в пустотах описывается только их макроскопическими параметрами (массой, средней по объему концентрацией, температурой, давлением и т.д.), отнесенными к конкретному изолированному объему.

Принципиальным допущением в настоящей модели является, прежде всего, допущение о способе описания термохимических процессов в пустотах. Допущения, связанные с описанием напряженно-деформированного состояния матрицы, носят скорее технический характер.

Перейдем теперь к рассмотрению основных компонентов модели, которая будет состоять из групп уравнений, описывающих процессы в матрице и пустотах, а также из условий согласования на границе между ними.

3 Термоупругая модель поведения скелета

Основные уравнения и определяющие соотношения. Будем считать, что напряженно-деформированное и термодинамическое состояние скелета породы, занимающего объем V_s , описывается линейной термоупругой моделью.

При описании этой модели ниже будем следовать [Зарубин2002, Глава 4]. В условиях малых деформаций напряженно-деформированное состояние линейной термоупругой среды описывается законом сохранения импульса и энергии.

Закон сохранения импульса имеет вид:

$$\operatorname{div} \mathbf{T} = \rho \mathbf{b}, \quad \mathbf{x} \in V_s, \quad (1)$$

где ρ — плотность, \mathbf{b} — вектор массовой плотности внешних сил, \mathbf{T} — тензор напряжений, определяющее соотношение для которого имеет вид:

$$\mathbf{T} = \mathbf{C} : (\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_T),$$

\mathbf{C} — симметричный положительно определенный тензор упругих коэффициентов 4-го ранга, символом «:» обозначена свертка тензоров, $\boldsymbol{\epsilon}$ — тензор деформаций, который для геометрически линейной среды определяется как

$$\boldsymbol{\epsilon} = \frac{1}{2} [\nabla \otimes \mathbf{u} + (\nabla \otimes \mathbf{u})^T],$$

$\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{x})$ — векторное поле перемещений, $\boldsymbol{\epsilon}_T$ — тензор температурных деформаций, который имеет вид:

$$\boldsymbol{\epsilon}_T = \mathbf{A}(T - T_0),$$

\mathbf{A} — симметричный положительно определенный тензор температурных коэффициентов линейного расширения, T — температура, T_0 — некоторое опорное значение температуры.

Закон сохранения энергии, записанный в виде уравнения теплопроводности, имеет вид:

$$\rho c_\epsilon \frac{\partial T}{\partial t} + T \mathbf{C} : \mathbf{A} : \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{Q} = \rho q, \quad \mathbf{x} \in V_s, \quad (2)$$

c_ϵ — удельная массовая теплоемкость при постоянной деформации (объеме), \mathbf{Q} — вектор плотности теплового потока, q — массовая плотность внешних источников энергии.

Если в ходе процесса отклонения температуры T от опорного значения T_0 малы, $|T - T_0|/T_0 \ll 1$, уравнение (2) можно записать в виде:

$$\rho c_\epsilon \frac{\partial T}{\partial t} + T_0 \mathbf{C} : \mathbf{A} : \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{Q} = \rho q, \quad \mathbf{x} \in V_s.$$

Если, помимо этого, мал и *параметр термоупругой связанности* [Зарубин2002, раздел 4.3, стр. 98], то вторым слагаемым в левой части последнего уравнения можно пренебречь. Тогда закон сохранения энергии примет вид:

$$\rho c_\epsilon \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{Q} = \rho q, \quad \mathbf{x} \in V_s.$$

В этом случае напряженно-деформированное состояние среды никак не будет влиять на процесс распространения тепла.

Выражение для вектора плотности теплового потока определяется законом Фурье и имеет вид:

$$\mathbf{Q} = -\mathbf{\Lambda} \cdot \nabla T, \quad (3)$$

где $\mathbf{\Lambda}$ — симметричный положительно определенный тензор 2-го ранга (тензор коэффициентов теплопроводности).

Упругие и теплофизические свойства матрицы. В определяющих соотношениях, приведенных выше, тензоры свойств среды имеют достаточно общий вид. В дальнейшем будем считать, что среда (матрица) является неоднородной, но изотропной.

В этом случае тензор четвертого ранга упругих коэффициентов имеет вид:

$$\mathbf{C} = \lambda \mathbf{I}_2 \otimes \mathbf{I}_2 + 2\mu \mathbf{I}_4^{\text{sym}},$$

где $\lambda = \lambda(\mathbf{x})$, $\mu = \mu(\mathbf{x})$ — коэффициенты Ламе, \mathbf{I}_2 — единичный тензор второго ранга, $\mathbf{I}_4^{\text{sym}} = (\mathbf{I}_4 + \bar{\mathbf{I}}_4)/2$ — симметричная часть единичного тензора четвертого ранга с компонентами

$$[\mathbf{I}_2]_{ij} = \delta_{ij}, \quad [\mathbf{I}_4]_{ijkl} = \delta_{ik}\delta_{jl}, \quad [\bar{\mathbf{I}}_4]_{ijkl} = \delta_{il}\delta_{jk},$$

δ_{ij} — символ Кронекера, $i, j = \overline{1, 3}$, по повторяющимся индексам производится суммирование.

Аналогично будем считать, что $\mathbf{\Lambda} = \Lambda \mathbf{I}$, где $\Lambda = \Lambda(\mathbf{x})$ — коэффициент теплопроводности, и $\mathbf{A} = A \mathbf{I}$, где $A = A(\mathbf{x})$ — коэффициент линейного расширения.

При анализе образцов горных пород уместно считать, что распределение свойств описываются кусочно-постоянными функциями с областями постоянных значений, соответствующих «зернам», образующим матрицу.

Коэффициенты Ламе λ , μ связаны с модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона ν следующим образом:

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad E = \frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu}, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}.$$

Граничные и начальные условия. Представленная выше система уравнений должна быть дополнена граничными и начальными условиями. При этом граничные условия должны быть заданы на всей границе $S_s \equiv \partial V_s$ области V_s , которую можно представить в виде:

$$S_s = S_0 \cup \left[\bigcup_{i=1}^{N_v} S_i \right],$$

где S_0 — внешняя граница области V_s , S_i — часть границы области V_s , совпадающая с границей поры с номером i , см. рисунок 1.

Граничные условия на внешней границе определяются термодинамическими и геомеханическими условиями во вмещающей расчетную область внешней среде. Для уравнения (1) естественно задавать их в виде граничных условий Неймана:

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{f}, \quad \mathbf{x} \in S_s,$$

где \mathbf{n} — вектор единичной внешней нормали к S_s , \mathbf{f} — внешняя сила, действующая на границе области. Для уравнения теплопроводности (2) могут быть заданы температура или тепловой поток.

Механические и тепловые граничные условия на внутренних границах S_i , $i = \overline{1, N_v}$ определяются термодинамическим состоянием (то есть температурой и давлением) вещества внутри пустот V_i . Для уравнений механического равновесия (1) они соответствуют случаю, когда полость V_i нагружена изнутри внутренним давлением P_i :

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{n} = P_i \mathbf{n}, \quad \mathbf{x} \in S_i, i = \overline{1, N_v}, \quad (4)$$

где \mathbf{n} — вектор внешней нормали к S_i . Для уравнения закона сохранения энергии граничные условия в общем случае могут иметь вид условий Дирихле

(задана температура), Неймана (задана нормальная к поверхности границы компонента вектора плотности теплового потока) или смешанных (задается условие теплообмена по закону Ньютона) граничных условий.

В рамках рассматриваемой задачи указанные условия являются внутренними, то есть представляют собой условия связи между термодинамическими параметрами в матрице и в порах. Они будут рассмотрены подробно в разделе 5.

4 Термохимическая модель в порах

В силу предположений раздела 2, среднее значение импульса смеси внутри каждой отдельной области V_i , $i = \overline{1, N_v}$ равно нулю. В этом случае поведение системы описывается дифференциальными уравнениями законов сохранения массы компонент и энергии, дополненными алгебраическими уравнениями, описывающими фазовое равновесие системы. Масса компонент изменяется за счет химических реакций, энергия смеси изменяется за счет притока энергии из матрицы в результате эффектов теплопроводности и энерговыделения в ходе химических реакций. Приток массы компонент через границу пор в данной модели не рассматривается, сама матрица не является химически активной.

В силу сделанных в разделе 2 допущений для описания процесса термохимического преобразования в пустотах V_i будем использовать аналогичное описание из алгоритмов решения композиционных уравнений фильтрации, см., например, [Cao2002, Coats1995, Young1983]. При этом пора V_i является аналогом одной расчетной ячейки сетки. Методы решения соответствующих уравнений (в части химической кинетики и расчета фазового равновесия) в композиционных моделях и в настоящей модели в целом являются одинаковыми. Однако тот факт, что в рассматриваемой модели пустот V_i сравнительно мало, позволяет использовать более точные методы решения соответствующих уравнений. Этой тематике посвящены многочисленные работы. В частности, методы численного решения соответствующих дифференциально-алгебраических уравнений рассматриваются в цикле работ [Kristensen2007, Kristensen2008, Kristensen2009], в которых была предложена концепция «virtual kinetic cell», которая является, по существу, идеализированной моделью химического реактора.

В силу того, что пустоты V_i изолированы друг от друга, достаточно рассмотреть одну из них. Пусть $V = V(t)$ — ее объем.

Сначала опишем модель пустотного пространства и композиционного состава фаз, а потом — законы сохранения массы и энергии.

В основу математической модели поведения среды в порах положены следующие допущения:

- Среда внутри поры является многокомпонентной и многофазной. Фазы могут быть подвижными (жидкими или газообразными) и твердыми. Компонентный состав подвижных фаз определяется условиями фазового равновесия, при этом любой подвижный компонент может находиться в любой подвижной фазе.
- Изменение количества компонент связано только с химическими реакциями.
- Компоненты твердой фазы не могут присутствовать в подвижных фазах. И наоборот — подвижные компоненты не могут присутствовать в твердой фазе.
- Внутри поры предполагается наличие термодинамического равновесия. Другими словами, температура и давление во всех подвижных фазах и компонентах равны. Также равны химические потенциалы компонент в подвижных фазах. Другими словами, в любой момент времени система находится в фазовом равновесии.

Дополнительно могут быть учтены эффекты адсорбции газообразных компонент на границе твердой фазы и поры. Однако в настоящей работе эти эффекты не учитываются.

4.1 Модель фазового и компонентного состава

Будем считать, что подвижные компоненты среды имеют номера от 1 до N_f , твердые компоненты имеют номера с $N_f + 1$ до N .

Фазы, состоящие из подвижных компонент: жидкую водную фазу, жидкую углеводородную фазу, газовую фазу — также будем называть подвижными и обозначать соответственно греческим индексом $\alpha = W, L, G$.

Пусть элементарный объем V поры содержит флюиды и активную твердую фазу и состоит из следующих частей:

$$V = V_S + V_W + V_L + V_G = V_S + V_f,$$

где V_S — объем, занятый активной твердой фазой, V_W — объем, занятый жидкой водной фазой, V_L — объем, занятый жидкой углеводородной фазой, V_G — объем, занятый газообразной фазой, V_f — объем, занятый флюидом (то есть подвижными фазами), $V_f = V_W + V_L + V_G$.

Доля ϕ_f объема поры, занятая подвижными фазами (то есть средняя объемная концентрация подвижных фаз) определяется как

$$\phi_f = V_f/V.$$

Объемные концентрации. Введем понятие объемной концентрации (насыщенности) подвижных фаз следующим образом:

$$S_\alpha = V_\alpha/V_f, \quad \alpha = W, L, G; \quad \sum_{\alpha=W,L,G} S_\alpha = 1. \quad (5)$$

Объемная концентрация всего флюида (занимающего объем V_f) и активной твердой фазы (занимающей объем V_S) относительно объема V определяются как

$$\tilde{S}_S = V_S/V = 1 - \phi_f, \quad \tilde{S}_f = V_f/V \equiv \phi_f; \quad \tilde{S}_S + \tilde{S}_f = 1. \quad (6)$$

Объемные концентрации подвижных фаз относительно всего объема V определяются как

$$\tilde{S}_\alpha = V_\alpha/V, \quad \alpha = W, L, G,$$

при этом:

$$\tilde{S}_\alpha = \frac{V_\alpha}{V} = \frac{V_\alpha}{V_f} \cdot \frac{V_f}{V} = S_\alpha \tilde{S}_f = S_\alpha \phi_f.$$

Компонентный состав фаз. Пусть n_i — число молей i -го компонента, $i = \overline{1, N}$; n_α — число молей фазы $\alpha = W, L, G, S$, $n_{i\alpha}$ — число молей компонента i в фазе α .

Справедливы следующие соотношения:

$$n_\alpha = \sum_{i=1}^N n_{i\alpha}, \quad n_i = \sum_{\alpha=W,L,G,S} n_{i\alpha}. \quad (7)$$

Полное число молей подвижной фазы есть:

$$n_f = \sum_{i=1}^{N_f} n_i = \sum_{\alpha=W,L,G} n_\alpha = \sum_{i=1}^{N_f} \sum_{\alpha=W,L,G} n_{i\alpha}. \quad (8)$$

Молярные концентрации. Молярная концентрация компонента i в фазе α определяется как

$$x_{i\alpha} = \frac{n_{i\alpha}}{n_\alpha}, \quad n_\alpha > 0, \quad \alpha = W, L, G, S. \quad (9)$$

Из соотношения (7) следует, что для каждой фазы справедливо следующее равенство:

$$\sum_{i=1}^N x_{i\alpha} = 1, \quad \alpha = W, L, G, S. \quad (10)$$

Молярные концентрации подвижных фаз определим как

$$C_\alpha = n_\alpha/n_f, \quad \alpha = W, L, G; \quad \sum_{\alpha=W,L,G} C_\alpha = 1. \quad (11)$$

Молярные плотности. Молярная плотность компонента i подвижных фаз $\alpha = W, L, G$ определяется как

$$m_i = n_i/V_f, \quad i = \overline{1, N_f}. \quad (12)$$

Молярная плотность компонента i твердой фазы $\alpha = S$:

$$m_i = n_i/V, \quad i = \overline{N_f + 1, N}. \quad (13)$$

Отметим, что молярная плотность подвижных компонент определена относительно объема, занятого подвижными фазами, молярная плотность твердого компонента — относительно полного объема V поры.

Отдельно введем обозначение полной молярной плотности подвижных компонент:

$$m_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N_f} m_i = n_f/V_f. \quad (14)$$

Молярная плотность фазы $\alpha = W, L, G, S$ определяется как

$$b_\alpha = n_\alpha/V_\alpha. \quad (15)$$

Полные молярные концентрации. Полные концентрации подвижных компонент по определению равны:

$$Z_i \equiv m_i / \sum_{i=1}^{N_f} m_i = m_i/m_{\text{tot}}, \quad i = \overline{1, N_f}. \quad (16)$$

Они выражаются через концентрации компонент в фазах и концентрации фаз как

$$Z_i = \sum_{\alpha=W,L,G} x_{i\alpha} C_\alpha. \quad (17)$$

Объем твердой фазы. Так как твердая фаза состоит только из «своих» компонент, выразим объем твердой фазы через объем отдельных компонент и их плотности.

Для любого компонента твердой фазы имеем:

$$\frac{m_i}{b_i} = \frac{n_i}{V} \cdot \frac{V_i}{n_i} = \frac{V_i}{V}, \quad i = \overline{N_f + 1, N},$$

где b_i — «натуральная» молярная плотность компонента, то есть плотность, которую он имеет, занимая весь отведенный объем V_i в отсутствие других компонент, $b_i = n_i/V_i$.

Тогда, в силу того что объем твердой фазы равен сумме объемов образующих ее компонент

$$\sum_{i=N_f+1}^N V_i = V_S,$$

имеем:

$$\sum_{i=N_f+1}^N \frac{m_i}{b_i} = \sum_{i=N_f+1}^N \frac{V_i}{V} = \frac{V_S}{V} = \tilde{S}_S,$$

Отсюда, используя (6), получим следующую связь между объемной концентрацией подвижных фаз и количеством молей компонент твердой фазы:

$$\phi_f = \tilde{S}_f = (1 - \tilde{S}_S) = \left(1 - \sum_{i=N_f+1}^N \frac{m_i}{b_i}\right). \quad (18)$$

Вспомогательные соотношения. Выразим насыщенности подвижных фаз через полную молярную плотность подвижных компонент, молярные концентрации и молярные плотности подвижных фаз:

$$S_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_f} = \frac{n_\alpha/b_\alpha}{n_f/m_{\text{tot}}} = m_{\text{tot}} \frac{n_\alpha/n_f}{b_\alpha} = m_{\text{tot}} \frac{C_\alpha}{b_\alpha}, \quad \alpha = W, L, G, \quad (19)$$

или

$$C_\alpha = S_\alpha b_\alpha / m_{\text{tot}}, \quad \alpha = W, L, G.$$

Суммируя выражения (19) по всем подвижным фазам, получаем:

$$\frac{1}{m_{\text{tot}}} = \sum_{\alpha=W,L,G} \frac{C_\alpha}{b_\alpha}. \quad (20)$$

Таким образом, полная молярная плотность m_{tot} определяется с помощью коэффициентов C_α как среднее гармоническое.

Умножив обе части (19) на b_α и суммируя по всем подвижным фазам, имеем:

$$m_{\text{tot}} = \sum_{\alpha=W,L,G} b_\alpha S_\alpha. \quad (21)$$

Из (16), (17) и (21) получаем:

$$m_i = \sum_{\alpha=W,L,G} b_\alpha S_\alpha C_\alpha x_{i\alpha}, \quad i = \overline{1, N_f}, \quad (22)$$

Аналогично, для молярных плотностей компонент, составляющих твердую фазу, имеем:

$$m_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{n_S} \cdot \frac{n_S}{V_S} \cdot \frac{V_S}{V} = b_S x_{iS} \tilde{S}_S, \quad i = \overline{N_f + 1, N}, \quad (23)$$

где n_S — число молей всей твердой фазы,

$$n_S = \sum_{i=N_f+1}^N n_i.$$

4.2 Система законов сохранения массы и энергии

Для удобства законы сохранения масс компонент и энергии смеси будем записывать не относительно полного количества молей компонент, а относительно их средних плотностей.

Закон сохранения массы подвижных компонент. Уравнение закона сохранения массы для i -го подвижного компонента имеет вид:

$$\frac{d}{dt} (\phi_f m_i) = Q_i^{(m)}, \quad i = \overline{1, N_f}, \quad (24)$$

где величины m_i выражаются согласно (22), $Q_i^{(m)}$ — интенсивность изменения количества компонента i вследствие химических реакций.

Закон сохранения массы твердых компонент имеет вид:

$$\frac{d}{dt} (m_i) = Q_i^{(m)}, \quad i = \overline{N_f + 1, N}, \quad (25)$$

где величины m_i выражаются согласно (23).

Закон сохранения энергии имеет вид:

$$\frac{d}{dt} E = Q_E, \quad (26)$$

где

$$E = \sum_{\alpha=W,L,G} b_\alpha S_\alpha U_\alpha + b_S U_S,$$

U_α — молярные плотности энергии фаз,

$$Q_E = Q_E^{\text{ext}} + Q_E^{\text{ch}},$$

Q_E^{ch} — приток энергии за счет химических реакций, Q_E^{ext} — приток энергии из вмещающей объем V среды (матрицы).

4.3 Термодинамические свойства подвижных фаз и фазовое равновесие

Термодинамические свойства фаз и их компонентный состав могут быть определены, если известны уравнения состояния фаз и компонент.

Уравнения состояния определяют связь давления, температуры, объема фазы и ее компонентного состава. В рамках рассматриваемой модели уравнения состояния необходимы для решения задачи расчета фазового равновесия.

В данном разделе речь будет идти только о подвижных фазах $\alpha = W, L, G$ и их компонентах с номерами $i = \overline{1, N_f}$.

Уравнения состояния. Для описания термодинамических свойств чистого компонента или псевдокомпонента можно использовать так называемые «кубические» уравнения состояния Ван-дер-Ваальсовского типа, к числу которых относятся распространенные уравнения состояния Пенга–Робинсона, Редлиха–Квонга, Соаве–Редлиха–Квонга, Зудкевича–Иоффе и др. (см., например, [Prausnitz1986, Reid1977, Брусиловский1992]), вида:

$$Z = \frac{Pv}{RT},$$

где P — давление, T — температура, R — газовая постоянная компонента, v — удельный объем, Z — коэффициент сверхсжимаемости, который является решением кубического уравнения, значения коэффициентов этого уравнения определяется в соответствии с типом уравнения состояния.

При описании термодинамического состояния многофазной многокомпонентной смеси используются уравнения состояния такого же вида, как и для чистых компонент. При этом параметры уравнения состояния фаз являются заданными функциями параметров уравнения состояния для компонент. Вид этих функций определяется теми или иными правилами смешения ([Prausnitz1986]).

В дальнейшем нам потребуется способ вычисления внутренней энергии многофазной многокомпонентной смеси:

$$U = \sum_{\alpha=W,L,G} S_{\alpha} \rho_{\alpha} U_{\alpha},$$

где U_{α} — внутренняя энергия фазы α , отнесенная к средней плотности. Если рассматривать внутреннюю энергию относительно полного количества молей компонент, то выражение для энергии примет вид:

$$U = \sum_{\alpha=W,L,G} C_{\alpha} U_{\alpha},$$

где C_α определяется согласно (11). Далее для удобства будем рассматривать внутреннюю энергию всего объема, занятого подвижными фазами. Для расчета внутренней энергии фазы используется соотношение:

$$U_\alpha = H_\alpha - P_\alpha V_\alpha, \quad \alpha = W, L, G,$$

где H_α — энтальпия фазы α , V_α — ее объем.

Энтальпия фазы является аддитивной величиной относительно энтальпий составляющих ее компонент и может быть рассчитана, в случае использования уравнений состояния реального газа, как

$$H_\alpha = H_\alpha^{ig} + H_\alpha^{\text{res}}, \quad (27)$$

где

$$H_\alpha^{\text{ig}}(T) = H_\alpha^{\text{ig}}(T_{\text{ref}}) + \Delta H_\alpha^{\text{ig}}(T), \quad \Delta H_\alpha^{\text{ig}}(T) = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p,\alpha}(T) dT,$$

$H_\alpha^{\text{ig}}(T)$ — энтальпия для «идеальной» газовой фазы, H_α^{res} — поправка к энтальпии фазы, связанная с ее «неидеальностью» [Kristensen2008]:

$$H_\alpha^{\text{res}} = Pv_\alpha - RT - \int_{-\infty}^{v_\alpha} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_\alpha} \right] dv. \quad (28)$$

Конкретный вид поправки H_α^{res} зависит от вида используемого уравнения состояния.

Поскольку теплоемкость идеального газа является аддитивной величиной ([Брусиловский1992]), то теплоемкость фазы рассчитывается как

$$c_{p,\alpha} = \sum_{i=1}^{N_f} x_{i\alpha} c_{p,i},$$

где $c_{p,i} = c_{p,i}(T)$ — теплоемкости образующих фазу компонент.

Для теплоемкости $c_{p,i}$ компонента i при постоянном давлении используются корреляции следующего вида [Chase1998]:

$$c_{p,i} = A_i + B_i \tilde{T} + C_i \tilde{T}^2 + D_i \tilde{T}^3 + E_i / \tilde{T}^2, \quad (29)$$

где $\tilde{T} = T/1000$, A_i , B_i , C_i , D_i , E_i — заданные параметры.

Молярный объем фазы v_α можно определить по известным давлению, температуре и коэффициенту сверхсжимаемости фазы Z_α :

$$v_\alpha = \frac{Z_\alpha RT}{P}.$$

С другой стороны, справедливо:

$$v_\alpha = w_\alpha / \rho_\alpha, \quad w_\alpha = \sum_{i=1}^{N_f} x_{i\alpha} w_i,$$

где w_i — молекулярный вес компонента i , ρ_α — массовая плотность фазы α . Отсюда следует, что массовые и молярные плотности фаз определяются как

$$\rho_\alpha = \frac{w_\alpha}{v_\alpha}, \quad b_\alpha = \frac{1}{v_\alpha}.$$

Расчет фазового равновесия при заданных температуре и давлении системы. Пусть изолированная система состоит из нескольких фаз, способных обмениваться энергией и веществом между собой, и находится в равновесном состоянии. В таком случае выполняются следующие условия([Michelsen2007, Брусилковский1992]):

$$T^\alpha = T^\beta, \quad \alpha \neq \beta, \quad (30)$$

$$P^\alpha = P^\beta, \quad \alpha \neq \beta, \quad (31)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad \alpha \neq \beta, \quad (32)$$

где μ_i^α — химический потенциал компонента i в фазе α . Давление P и температура T в равновесном состоянии одинаковы для всех фаз и системы в целом, поскольку α может быть любой фазой системы. Химические потенциалы каждого компонента μ_i^α являются функциями от T , P и состава смеси.

Условия равенства температур, давлений и химических потенциалов являются необходимыми, но не достаточными условиями, т.к. при их выполнении система может находиться в метастабильном состоянии.

В изолированной системе при равновесии энтропия достигает максимального значения. Таким образом,

$$(dS)_{U,V,C_\alpha} = 0. \quad (33)$$

Если рассматривать замкнутую систему при фиксированных T и P , то стабильному равновесному состоянию системы будет отвечать минимум свободной энергии Гиббса([Michelsen1982]):

$$G = G_{\min}, \quad (34)$$

где

$$G = U + PV - TS.$$

Нахождение системы в состоянии, соответствующем глобальному минимуму энергии Гиббса, является достаточным условием равновесия. Нахождение системы в локальных экстремумах соответствует различным метастабильным состояниям.

Чтобы сохранить связь между изотермическим изменением химического потенциала и мерой способности вещества переходить из одной фазы в другую, вводятся летучести $\mu_i^\alpha(P, T, x_{i\alpha})$. Летучесть компонента смеси веществ связана с химическим потенциалом компонента соотношением:

$$\mu_i^\alpha(P, T, x_{i\alpha}) - \mu_i^\beta(P, T, x_{i\beta}) = RT \ln \frac{f_i^\alpha(P, T, x_{i\alpha})}{f_i^\beta(P, T, x_{i\beta})}.$$

Из этого соотношения следует, что равенство химических потенциалов компонента в фазах соответствует равенству летучестей этого компонента, т.е. условие равновесия (32) можно переписать в терминах летучести:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta, \quad \alpha \neq \beta. \quad (35)$$

Выражения для летучестей могут быть построены в явном виде, если известно уравнение состояния фазы.

Для определения количества фаз и их компонентного состава в равновесном состоянии необходимо решить полученную систему уравнений, при этом убедиться, что заданная смесь находится в стабильном состоянии. В настоящее время предложены надежные алгоритмы расчета равновесного состава при заданных P и T («PT-flash»), которые используются как независимо, так и в качестве внутренней процедуры при расчете равновесного состояния с другими заданными внешними параметрами (например, внутренней энергией и объемом). При этом важно отметить, что в зависимости от внешних параметров изменяется и термодинамический потенциал, глобальный экстремум которого необходимо найти. Подробно этот факт рассмотрен в работах [Michelsen1999, Prausnitz1986].

Для определения равновесного состава системы при заданных P и T решается система уравнений (35) совместно с уравнениями для концентраций компонент (17) и условиями нормировки (10):

$$f_i^\alpha = f_i^\beta, \quad \alpha \neq \beta, \quad i = \overline{1, N_f},$$

$$\sum_{i=1}^N x_{i\alpha} = 1, \quad \alpha = W, L, G; \quad \sum_{\alpha=W,L,G} C_\alpha = 1; \quad Z_i = \sum_{\alpha=W,L,G} x_{i\alpha} C_\alpha, \quad i = \overline{1, N_f}.$$

Здесь Z_i — заданный компонентный состав смеси (16). Система решается относительно неизвестных $x_{i\alpha}$ и C_α . Летучести определяются из уравнения состояния смеси. Изменение энергии Гиббса для проверки стабильности состо-

яния рассчитывается согласно (34). Алгоритм решения является достаточно сложным, детально он описан в работах ([Chen2006, Cao2002, Michelsen1994]).

При расчете компонентного состава фаз используются величины, называемые константами фазового равновесия, которые определяют распределение компонент между фазами в условиях термодинамического равновесия системы. Константы фазового равновесия $K_i^{\alpha\beta}$ по определению равны:

$$K_i^{\alpha\beta} = \frac{x_{i\alpha}}{x_{i\beta}}, \quad (36)$$

где концентрации $x_{i\alpha}$ определены согласно (9). В силу определения, для констант фазового равновесия справедливы следующие соотношения:

$$K_i^{\alpha\beta} K_i^{\beta\gamma} = K_i^{\alpha\gamma}, \quad K_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{K_i^{\beta\alpha}}. \quad (37)$$

Помимо этого, $K_i^{\alpha\alpha} \equiv 1$.

Важность этих параметров заключается в том, что в ряде (простых) случаев константы фазового равновесия могут быть заданы явно, в виде таблиц или эмпирических корреляций. В этом случае весь расчет может быть существенно упрощен.

Константы фазового равновесия должны быть заданы для всех конденсируемых компонентов. Приведенные выше соотношения показывают, что не все константы фазового равновесия независимы и возможно задать лишь часть из них. Широко распространенным методом задания K -значений является использование корреляций (корреляции Вильсона, уравнение Антуана для давления насыщения и т.д.) ([PengRobinson1976, Michelsen2007]). В этом случае считается, что концентрация компонент в фазах является заданной функцией температуры и давления, которую можно получить, например, из физического эксперимента ([Nghiem1984]).

Расчет фазового равновесия при заданной внутренней энергии и объеме системы. Для внутренней энергии и объема смеси справедливо соотношение:

$$\sum_{\alpha=W,L,G} C_\alpha U_\alpha = U, \quad \sum_{\alpha=W,L,G} C_\alpha V_\alpha = V. \quad (38)$$

Пусть заданы внутренняя энергия U системы, ее объем V и компонентный состав Z_i . Равновесное состояние в этом случае соответствует равенству температур, давлений и химических потенциалов фаз. Стабильное равновесие системы соответствует максимуму энтропии ([Michelsen1999, Saha1997]). Это

равносильно условию:

$$dS = \sum_{\alpha=W,L,G} \left(\frac{dU_\alpha}{T_\alpha} + \frac{P_\alpha dV_\alpha}{T_\alpha} - \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\mu_{i\alpha} dn_{i\alpha}}{T_\alpha} \right) = 0.$$

Итоговая система уравнений относительно величин $x_{i\alpha}$, C_α , P и T имеет вид:

$$\sum_{\alpha=W,L,G} C_\alpha U_\alpha = U, \quad \sum_{\alpha=W,L,G} C_\alpha V_\alpha = V,$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta, \quad \alpha \neq \beta, \quad \alpha, \beta = W, L, G,$$

$$\sum_{i=1}^{N_f} x_{i\alpha} = 1, \quad \alpha = W, L, G; \quad \sum_{\alpha=W,L,G} C_\alpha = 1, \quad Z_i = \sum_{\alpha=W,L,G} x_{i\alpha} C_\alpha, \quad i = \overline{1, N_f},$$

$$dS = \sum_{\alpha=W,L,G} \left(\frac{dU_\alpha}{T_\alpha} + \frac{P_\alpha dV_\alpha}{T_\alpha} - \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\mu_{i\alpha} dn_{i\alpha}}{T_\alpha} \right) = 0.$$

Алгоритм решения этой системы описан в [Saha1997]. Основные этапы вычислений имеют вид:

1. По известным критическим параметрам компонент рассчитываются псевдокритическая температура и объем смеси. По полученным значениям оцениваются температура и давление смеси.
2. Рассчитанные давление и температура далее используются для расчета изобарно-изотермического равновесия («PT-flash»). Результатом расчета являются равновесные мольные концентрации фаз C_α и концентрации компонент в фазах $x_{i\alpha}$.
3. По формуле (29) рассчитываются теплоемкости идеально-газовых компонент и соответствующая энтальпия. Далее по формуле (27) рассчитываются энтальпии фаз.

4. По формуле

$$v_\alpha = \frac{Z_\alpha RT}{P}, \quad \alpha = W, L, G$$

рассчитается мольный объем фаз (коэффициент сверхсжимаемости известен из уравнения состояния).

5. Внутренняя энергия фаз и ее производные по температуре и давлению определяются из выражения:

$$U_\alpha = H_\alpha - PV_\alpha, \quad \alpha = W, L, G.$$

6. Согласно (38) рассчитываются объем V_{new} и внутренняя энергия системы U_{new} , соответствующие данному равновесному составу.
7. Определяются температура и давление, которые отвечают данному изменению энергии и объема таким образом, чтобы заданные начальные параметры системы остались неизменными:

$$T_{\text{eq}} = T + f\Delta T, \quad P_{\text{eq}} = P + f\Delta T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, x_{i\alpha}} \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, x_{i\alpha}},$$

где

$$\Delta T = (U - U_{\text{new}}) \bigg/ \left(\frac{\partial U_{\text{new}}}{\partial T} \right)_{P, x_{i\alpha}}, \quad f = 1 - \Delta T/T.$$

8. Полученные значения используются как начальные приближения для расчета P и T , соответствующих заданным U и V .

Алгоритм решения является итерационным и основан на модификации метода Ньютона для решения уравнений системы относительно неизвестных P и T .

В ходе решения важным является обеспечение согласованности значений термодинамических величин на итерациях. Для этого в ходе итераций применяется «РТ-flash» для определения равновесного состава и концентраций фаз C_α , после чего рассчитываются поправки к P и T . Коррекция соответствующих величин осуществляется аналогично тому, как это делается на шаге 7 алгоритма.

Внутренняя энергия и энтальпия фаз. Для решения уравнения закона сохранения энергии необходимо знать определяющие соотношения для внутренней энергии подвижных и неподвижной фаз.

Для твердой и подвижных фаз внутренняя энергия обычно задается с помощью задания теплоемкости как функции температуры. Как было указано выше, для подвижных фаз наиболее распространенным является задание многочлена от T . Для ряда веществ указанные зависимости можно найти в базе данных Национального института стандартов и технологий США (NIST, [NIST]).

4.4 Модель химических реакций

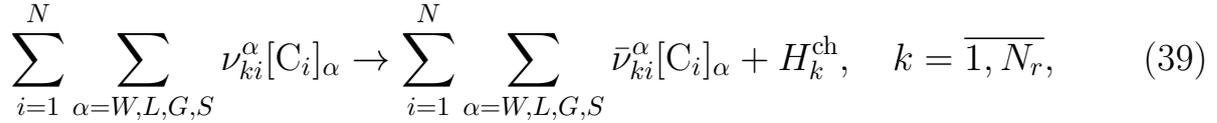
Будем считать, что находящиеся внутри поры компоненты участвуют в химических реакциях, в ходе которых изменяется их количество, а также их термодинамическое состояние за счет выделения или поглощения теплоты в ходе реакций.

Для задания модели реакций необходимо определить:

- непосредственно сами реакции, участвующие в них компоненты и фазы, в которых они находятся, стехиометрические коэффициенты реакций;
- параметры закона Аррениуса, описывающего скорости реакций;
- тепловой эффект реакций.

Отметим, что в общем случае заданный компонент может участвовать в реакции, только если он находится в заданной фазе (например, в реакции окисления нефти может принимать участие только кислород в газовой фазе, но не растворенный в воде).

Будем считать, что в объеме V происходит N_r реакций, которые символически запишем в виде:



где k — номер реакции, $k = \overline{1, N_r}$, C_i — символьное обозначение (псевдо)компонента с номером i , $[C_i]_{\alpha}$ — символьное обозначение (псевдо)компонента с номером i , находящегося в фазе α , $\nu_{ki}^{\alpha} \geq 0$, $\bar{\nu}_{ki}^{\alpha} \geq 0$ — стехиометрические коэффициенты реакции с номером k для компонента i в фазе α . H_k^{ch} — энтальпия реакции с номером k .

Если компонент i в фазе α не участвует в реакции k , то в (39) $\nu_{ki}^{\alpha} = \bar{\nu}_{ki}^{\alpha} = 0$.

Будем считать, что объемная скорость реакции k определяется законом Аррениуса [Краснов1995]:

$$r_k = A_r \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=W,L,G,S} (C_i^{\alpha})^{n_i^{\alpha}},$$

где A_r — константа скорости реакции, в общем случае зависящая от температуры; E_r — энергия активации; n_i^{α} — порядок зависимостей скорости реакции от компонента; C_i^{α} — концентрация компонента i в фазе α ; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Так как компоненты, присутствующие в твердой фазе могут находиться в ней и только в ней, то всегда имеем: $C_i^{\alpha} = 0$, $\alpha = \overline{W, L, G}$, $i = \overline{N_f + 1, N}$, и аналогично для подвижных фаз: $C_i^{\alpha} = 0$, $\alpha = S$, $i = \overline{1, N_f}$.

Концентрация C_i^α представляет собой концентрацию компонента i в реагирующей фазе α и определяется как

$$C_i^\alpha = \begin{cases} \phi_f b_\alpha S_\alpha x_{i\alpha}, & \alpha = W, L, G, \\ x_{i\alpha}, & \alpha = S \end{cases}.$$

Изменение количества вещества i -го компонента в фазе α вследствие k -й химической реакции равно

$$Q_{i\alpha,k}^{\text{ch}} = (\bar{\nu}_{ki}^\alpha - \nu_{ki}^\alpha) r_k.$$

Соответственно, полное изменение количества компонента i от всех реакций, в которых он участвует, будет иметь вид:

$$Q_i^{\text{ch}} = \sum_{k=1}^{N_r} \sum_{\alpha=W,L,G,S} Q_{i\alpha,k}^{\text{ch}} = \sum_{k=1}^{N_r} \sum_{\alpha=W,L,G,S} (\bar{\nu}_{ki}^\alpha - \nu_{ki}^\alpha) r_k. \quad (40)$$

Изменение энергии за счет k -й химической реакции равно:

$$Q_{E,k}^{\text{ch}} = H_k^{\text{ch}} r_k,$$

где H_k^{ch} — энтальпия k -й химической реакции.

Полный приток энергии за счет всех химических реакций:

$$Q_E^{\text{ch}} = \sum_{k=1}^{N_r} Q_{E,k}^{\text{ch}} = \sum_{k=1}^{N_r} H_k^{\text{ch}} r_k.$$

5 Условия согласования на границе вмещающей среды и пустот

Описанная выше математическая модель состоит из двух групп уравнений: уравнений термоупругости, заданных в трехмерной области пространства — матрице (см. раздел 3), и уравнений, описывающих эволюцию среднего давления и средней температуры внутри полостей (пор), содержащихся внутри матрицы (см. раздел 4). Указанная модель будет замкнутой, если эти две группы уравнений будут дополнены замыкающими соотношениями, связывающими поля напряжений и температур внутри матрицы со значениями давлений и температур внутри пустот.

Соответствующие условия согласования имеют вид условий непрерывности потоков массы, импульса и энергии на границах пустот. В силу того, что в рамках заданной модели обмен массой между веществом, образующим матрицу, и веществом внутри пустот не происходит, условия непрерывности потоков массы выполняются тождественно.

Механическое равновесие. Условия непрерывности потоков импульса будут выполняться, когда нормальная компонента сил, действующих на границах пустот на матрицу, совпадает с давлением в пустотах, т.е. выполнено условие (4).

Тепловое равновесие. Рассмотрим теперь условие непрерывности потока энергии на границах пустот. На границе между двумя средами подобные условия обычно имеют вид условий непрерывности полей температур и потока энергии (в рассматриваемом случае — теплового потока). Однако в рассматриваемом случае эти условия не могут быть использованы непосредственно в силу того, что в матрице рассматривается пространственное поле температур, а в пустотах — *средняя* по объему пустот температура. Ее значение, вообще говоря, не совпадает (и не должно совпадать) с температурой в матрице на границе поры. По этой причине для построения условий согласования необходимо использование дополнительных соображений.

Пусть распределение температуры в матрице описывается полем температуры $T = T(\mathbf{x}, t)$, температура в поре постоянна по ее объему и задается величиной $T_f = T_f(t)$.

Рассмотрим одну пору, занимающую объем V_f , ограниченный поверхностью ∂V_f . Пусть $\mathbf{n}_s, \mathbf{n}_f$ — векторы единичной внешней нормали к поверхности поры относительно объемов V_s и V_f , занятых матрицей и порой, соответственно, $\mathbf{n}_f = -\mathbf{n}_s$.

В каждой точке поверхности поры V_f определен поток энергии $Q_s \equiv Q_{s \rightarrow f}$ из матрицы в пору и из поры в матрицу — $Q_f \equiv Q_{f \rightarrow s}$. В силу того, что в рассматриваемой модели не учитывается никакие формы переноса энергии, кроме теплопроводности, потоки Q_s и Q_f являются тепловыми потоками за счет теплопроводности.

Следствием закона сохранения энергии является локальное условие непрерывности потоков в каждой точке $\mathbf{x} \in \partial V_f$:

$$Q_{s \rightarrow f} + Q_{f \rightarrow s} = 0. \quad (41)$$

В силу того, что перенос тепла в матрице описывается в соответствии с законом Фурье, имеем:

$$Q_s(\mathbf{x}) = \mathbf{Q}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n}_s(\mathbf{x}) = [-\Lambda \nabla T(\mathbf{x})] \cdot \mathbf{n}_s(\mathbf{x}) = -\Lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}_s}(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \partial V_f. \quad (42)$$

Для потока Q_f примем следующее выражение, отражающее закон теплообмена Ньютона:

$$Q_f(\mathbf{x}) = -\alpha(T(\mathbf{x}) - T_f), \quad (43)$$

где α — коэффициент теплоотдачи.

Из уравнений (41)–(43) получим в каждой точке границы поры условия согласования:

$$-\mathbf{\Lambda} \cdot \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}_s} - \alpha(T - T_f) = 0, \quad \mathbf{x} \in \partial V_f. \quad (44)$$

Интегрируя последнее выражение по границе ∂V_f поры, получим:

$$\bar{Q}_s + \bar{Q}_f = 0, \quad (45)$$

где величины с «крышками» являются средними значениями по поверхности поры,

$$\bar{Q}_s = \frac{1}{|\partial V_f|} \int_{\partial V_f} Q_s(\mathbf{x}) dV_{\mathbf{x}} = \frac{1}{|\partial V_f|} \int_{\partial V_f} -\mathbf{\Lambda} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}_s} dV_{\mathbf{x}}, \quad (46)$$

$$\bar{T} = \frac{1}{|\partial V_f|} \int_{\partial V_f} T(\mathbf{x}) dV_{\mathbf{x}}, \quad (47)$$

$$\bar{Q}_f = \alpha(\bar{T} - T_f). \quad (48)$$

Последнее уравнение можно считать определяющим соотношением для вычисления потока в пору из вмещающей ее матрицы, то есть (см. раздел 4.2):

$$Q_E^{\text{ext}} = \bar{Q}_f |\partial V_f|.$$

Совместно с локальными уравнениями баланса энергии в матрице и поре соотношения (44) и (48) обеспечивают выполнение *глобального* баланса энергии в системе. Отметим, что формально соотношение (48) имеет вид условия согласования между температурой в поре, полем температур в матрице и соответствующими потоками. Однако оно не может использоваться в качестве единственного условия согласования, так как не обеспечивает единственность решения задачи. По этой причине в модели необходимо использование локального условия согласования (44).

Отметим, что условия типа (45) типичны для моделей, которые описывают процессы, протекающие в областях различной пространственной размерности. Граничные условия, выражаемые такого типа соотношениями, называются «дефектными» («defective boundary conditions», [Formaggia2001, Formaggia2002, Tayachi2012, Heywood1996]). Обычно их недостаточно для однозначного определения решения задачи. При обосновании математической корректности соответствующих постановок краевых задач они являются предметом отдельного исследования (см. цитированную выше литературу).

Баланс объема. Еще одним замыкающим соотношением является условие баланса объема, которое заключается в том, что весь объем пустот заполнен веществом. Смысл этого условия в том, что объем пустот определяются

характером деформации матрицы, то есть решением задачи о напряженно-деформированном состоянии матрицы (при заданных граничных условиях на границах пустот).

6 Алгоритм численного решения задачи

Полная система уравнений для определения решения задачи состоит из уравнений, описывающих состояние матрицы (см. раздел 3), уравнений, описывающих состояние вещества в пустотах (см. раздел 4), и условий согласования на границах пустот (см. раздел 5). При этом в матрице рассматривается пространственное распределение параметров, описывающих состояние среды, а в пустотах соответствующие параметры являются сосредоточенными. Полная задача описывает процессы с существенно отличающимися характерными временами, протекающие в областях различной пространственной размерности, и является жесткой.

После того как в области пространства, занятом матрицей, введена расчетная сетка и проведена аппроксимация задачи по времени, может быть построена единая система дискретных уравнений, которая включает в себя аппроксимации как уравнений для распределенных параметров, так и уравнений относительно сосредоточенных параметров. Такой подход к построению алгоритмов для решения связанных задач математической физики иногда называют «монолитным» («monolithic approach»). Его достоинством является корректность в части согласования полей в различных подобластях и, обычно, большая по сравнению с другими подходами устойчивость. Вместе с тем он сложен с точки зрения практической реализации и не позволяет использовать готовые программы («солверы») для решения отдельных подзадач (например, термоупругости и химической кинетики).

Альтернативным подходом является использование методов, основанных на расщеплении исходной задачи по геометрическому признаку (методов декомпозиции области) и/или расщеплению по физическим процессам.

В этом случае расчет происходит в виде последовательного решения систем уравнений, описывающих поведение системы в областях различной пространственной размерности. Примеры таких подходов для задач гидродинамики приведены в работах [Formaggia2002, Formaggia2001, Tayachi2012, Heywood1996, Heywood1996].

Для рассматриваемой в настоящей работе модели далее будем использовать аналогичный подход.

В этом случае полная схема решения задачи может иметь следующий вид (для простоты рассмотрим случай единичной поры).

Пусть первичными переменными задачи являются: поле перемещений точек матрицы $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$, поле температуры матрицы $T(\mathbf{x}, t)$, температура $T_f(t)$

и давление $P(t)$ в поре, объем поры $V_f(t)$, масса компонентов в поре, m_i , $i = \overline{1, N_c}$, объемные концентрации (насыщенности) фаз \tilde{S}_s, S_α , $\alpha = W, L, G$ и концентрации $x_{i\alpha}$ компонент в фазах.

Будем считать, что введена некоторая в общем случае неравномерная расчетная сетка по времени. Рассмотрим какой-либо момент времени t . Пусть Δt — текущий шаг по времени. Для какой-либо зависящей от времени величины f будем считать, что $f = f(t)$, $\hat{f} = f(t + \Delta)$. Тогда один из возможных алгоритмов расчета решения задачи в момент времени $t + \Delta t$ по известному решению в текущий момент времени t имеет вид:

1. Расчет температурного поля \hat{T} в матрице путем интегрирования на отрезке $[t, t + \Delta t]$ уравнения теплопроводности (2) с независимым от времени граничным условием (43) при известной температуре в поре T_f , соответствующей моменту времени t .
2. Расчет поля перемещений $\hat{\mathbf{u}}$ в матрице в момент времени $t + \Delta t$ как решение уравнения теории упругости (1) при заданной температуре \hat{T} в матрице и заданном давлении P в поре, соответствующем моменту времени t .
3. Расчет теплового потока из матрицы в пору исходя из распределения температуры \hat{T} в матрице по формулам (47),(48).
4. Расчет объема \hat{V}_f поры, исходя из определенных на шаге 2 перемещений $\hat{\mathbf{u}}$.
5. Расчет количества вещества компонентов в поре путем численного интегрирования уравнений (24) и (25) на отрезке $[t, t + \Delta t]$ при известных температуре вещества в поре T_f и компонентном составе фаз.
6. Расчет значения энергии в поре интегрированием уравнения энергии (26) на отрезке $[t, t + \Delta]$ при известных на момент времени t термодинамических параметрах в поре.
7. Расчет по вычисленным на момент времени $t + \Delta t$ значениям энергии в поре, количеству вещества и объему поры: температуры вещества в поре, давления в ней, насыщенности фаз и их компонентного состава.

7 Заключение

В работе предложена математическая модель поведения термоупругой среды (матрицы), в которой расположено некоторое количество пустот (пор) — замкнутых ограниченных областей, заполненных химиче-

ски активным веществом. Поведение скелета описывается пространственно-трехмерными уравнениями термоупругости. Поведение вещества в порах описывается сосредоточенной (нульмерной) моделью, включающей в себя уравнениями химической кинетики, рассматриваемые совместно с законом сохранения энергии и условиями фазового равновесия. Указанные группы уравнений дополнены условиями согласования потоков консервативных величин. Предложен алгоритм численного решения, основанный на методах расщепления по физическим процессам и декомпозиции области.

Список литературы

- [Брусилковский1992] Баталин О.Ю., Брусилковский А.И., Захаров М.Ю., Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. — М.: Недра, 1992. 272 с.
- [Зарубин2002] Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Математические модели термомеханики. М.: Физматлит, 2002. 168 с.
- [Краснов1995] Краснов, К.С. (ред.) Физическая химия. Т.1,2. М.: Высш. школа. 1995. 831 С.
- [Arns2002] Arns C.H., Knackstedt M.A., Pinczewski W.V., Garboczi E.J. Computation of linear elastic properties from microtomographic images: Methodology and agreement between theory and experiment // Geophysics, 2002. Vol. 67. № 5. PP. 1396-1405, doi:10.1190/1.1512785.
- [Cao2002] Cao H. Development of techniques for general purpose simulator // Ph.D. dissertation, Stanford University, 2002.
- [Cao2013] Cao H., Boyd A., Da Silva Simoes V. Numerical simulation of the elastic properties of porous carbonate rocks // Thirteenth International Congress of the Brazilian Geophysical Society, 2013.
- [Catalano2011] Catalano E., Chareyre B., Cortis A., Barthelemy E. A pore-scale hydro-mechanical coupled model for geomaterials // II International Conference on Particle-based Methods — Fundamentals and Applications (PARTICLES 2011). 2011.
- [Chase1998] Chase M.W. Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.
- [Chen2006] Chen Z., Huan G., Ma Y. Computational methods for multiphase flows in Porous Media. Computational Science and Engineering. SIAM, 2006. Vol.2. P. 531.
- [Coats1995] Coats K.H., Thomas L.K., Pierson R.G. Compositional and Black Oil reservoir simulation // SPE paper 29111, SPE Reservoir Simulation Symposium. 12-15 February 1995. San Antonio, Texas.
- [Formaggia2001] Formaggia L., Gerbeau J.F., Nobile A., Quarteroni A. On the coupling of 3D and 1D Navier–Stokes equations for flow problems in compliant vessels // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2001. Vol. 191. № 6–7. PP. 561–582.

- [Formaggia2002] Formaggia L., Gerbeau J.F., Nobile F., Quarteroni A. Numerical treatment of defective boundary conditions for the Navier–Stokes equations // SIAM J. Numer. Anal., 2002. Vol.40. № 1. PP. 376–401. DOI:10.1137/S003614290038296X.
- [Heywood1996] Heywood J.G., Rannacher R., Turek S. Artificial boundaries and flux and pressure conditions for the incompressible Navier-Stokes equations // International Journal for Numerical Methods in Fluids, 1996. Vol. 22. PP. 325-352.
- [Kristensen2007] Kristensen M.R., Gerritsen M.G., Thomsen P.G., Michelsen M.L., Stenby E.H. Efficient integration of stiff kinetics with phase change detection for reactive reservoir processes // Transport in Porous Media, 2007. Vol. 69. № 3. PP. 383-409.
- [Kristensen2008] Kristensen M.R. Development of Models and algorithms for the study of reactive porous media processes // PhD Thesis, Technical University of Denmark, Denmark, 2008.
- [Kristensen2009] Kristensen M.R., Gerritsen M.G., Thomsen P.G., Michelsen M.L, Stenby E.H. An equation-of-state compositional in-situ combustion model: A study of phase behavior sensitivity // Transp. Porous Med. 2009. Vol. 76. PP. 219–246. DOI 10.1007/s11242-008-9244-6.
- [Lake2010] Lake L.W. Enhanced Oil Recovery. — Society of Petroleum Engineers, 2010. 550 pp.
- [Lake2014] Lake L.W., Johns R., Rossen B. and Pope G. Fundamentals of Enhanced Oil Recovery. — Society of Petroleum Engineers, Digital Edition, 2014. 498 PP.
- [Lan2010] Lan H., Martin C.D., Hu B. Effect of heterogeneity of brittle rock on micromechanical extensile behavior during compression loading // J. Geophys. Res., 2010. Vol. 115, B01202. doi:10.1029/2009JB006496.
- [Michelsen1982] Michelsen M.L. The isothermal flash problem. Part I. Stability // Fluid phase equilibria, 1982. Vol. 9. № 1. PP. 1-19.
- [Michelsen1994] Michelsen M.L. Calculation of multiphase equilibrium // Computers and chemical engineering, 1994. Vol. 18. № 7. PP. 545-550.
- [Michelsen1999] Michelsen M.L. State function based flash specifications// Fluid Phase Equilibria, 1999. Vol. 158. PP. 617-626.

- [Michelsen2007] Michelsen M.L., Mollerup J., Breil M.P. Thermodynamic models: fundamental and computational aspects. Tie-Line Publications, 2008.
- [Nghiem1984] Nghiem L.X., Li Y.K. Computation of multiphase equilibrium phenomena with an equation of state // Fluid Phase Equilibria, 1984. Vol. 17. № 1. PP. 77-95.
- [NIST] NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database. № 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [PengRobinson1976] Peng D.Y., Robinson D.B. Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water // The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1976. Vol. 54. № 5. PP. 595-599.
- [Prausnitz1986] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 2nd. 1986.
- [Reid1977] Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of liquids and gases. McGraw-Hill, 1977.
- [Saenger2011] Saenger E.H., Enzmann F., Keehm Y., Steeb H. Digital rock physics: Effect of fluid viscosity on effective elastic properties // Journal of Applied Geophysics, 2011. Vol. 74. PP. 236–241.
- [Saha1997] Saha S., Carroll J.J. The isoenergetic-isochoric flash // Fluid phase equilibria. 1997. Vol. 138. № 1. PP. 23-41.
- [Sain2010] Sain R. Numerical simulation of pore-scale heterogeneity and its effects on elastic, electrical and transport properties // PhD Thesis, Stanford University, 2010.
- [Tayachi2012] Tayachi M., Rousseau A., Blayo E., Goutal N., Martin V. Design and analysis of a Schwarz coupling method for a dimensionally heterogeneous problem // INIRIA, Project-Teams MOISE. Research Report № 8182, 2012. P. 2.
- [Young1983] Young L.C., Stephenson R.E. A generalized compositional approach for reservoir simulation // SPE 10516, SPE Journal, October 1983.