

<u>ИПМ им.М.В.Келдыша РАН</u> • <u>Электронная библиотека</u> <u>Препринты ИПМ</u> • <u>Препринт № 136 за 2018 г.</u>



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

Алексеев М.В., Кулешов А.А., Судобин Н.Г., <u>Савенков Е.Б.</u>

Математическое моделирование термомеханического поведения непроницаемой пористой среды

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Математическое моделирование термомеханического поведения непроницаемой пористой среды / М.В.Алексеев [и др.] // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2018. № 136. 23 с. doi:<u>10.20948/prepr-2018-136</u> URL: <u>http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2018-136</u>

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

Алексеев М.В., Кулешов А.А., Судобин Н.Г., Савенков Е.Б.

Математическое моделирование термомеханического поведения непроницаемой пористой среды

Москва, 2018

М.В. Алексеев¹, А.А. Кулешов¹, Н.Г. Судобин², Е.Б. Савенков¹. Математическое моделирование термомеханического поведения непроницаемой пористой среды

Аннотация Работа посвящена математическому моделированию поведения пористой среды с изолированными пустотами, заполненными химически активным веществом, в рамках математической модели термомеханического поведения матрицы и термохимических процессов в порах. Для описания поведения среды используются трехмерные уравнения термомеханики. Процессы в порах описываются сосредоточенной моделью с учетом химических реакций и фазового равновесия. Кратко описаны математическая модель среды и соответствующий вычислительный алгоритм. Приведены результаты параметрических расчетов с использованием реалистичных теплофизических параметров, компонентного состава вещества внутри пор, схемы химических реакций и термодинамических параметров, которые демонстрируют необходимость применения комплексных, связанных моделей для описания рассматриваемого класса процессов.

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

Alekseev M.V, Kuleshov A.A., Sudobin N.G., Savenkov E.B. Mathematical modelling of thermomechanical behaviour of impermeable porous media

Abstract The work is devoted to mathematical modelling of behaviour of a porous medium with isolated voids filled with chemical substance within the framework of mathematical models of thermomechanical behaviour of the matrix and thermochemical processes in pores. To describe the processes in the medium three-dimensional equations of thermomechanics are used. The processes in the pores are described by a self-consistent model taking into account chemical reactions and phase equilibrium. The mathematical model of the medium and the corresponding computational algorithm are briefly described. The results of parametric calculations using realistic thermophysical constants, the component composition of the substance inside the pores, the scheme of chemical reactions and thermodynamic parameters are presented and demonstrate the need for complex, coupled models for considering the described processes.

Key words and phrases: thermomechanics, phase equilibrium, chemical kinetics, chemical reactions

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

 $^{^1 \}rm ИПМ$ им. М.В. Келдыша РАН, 125047 Москва, Миусская пл., 4

 $^{^2 \, {\}rm {\ensuremath{{\rm *HTO}}}}$ «ИТИН», 127422 Москва, Дмитровский проезд, 10-1

1 Введение

В настоящее время одним из перспективных классов методов увеличения нефтеотдачи для разработки нетрадиционных запасов углеводородов является тепловое воздействие на пласт [1,2]. При его применении нефтеносный пласт прогревается за счет подведения к нему энергии извне (например, паротепловое воздействие на пласт) или путем активации внутренних источников энергии непосредственно в пласте (например, при помощи закачки в пласт окислителя для инициации управляемого внутрипластового горения).

Происходящие в ходе теплового воздействия физико-химические процессы носят комплексный характер и крайне сложны. Для их описания требуется согласованный учет влияния термомеханических, термодинамических, химических и других факторов. Бо́льшая часть исследований в области моделирования подобных процессов рассматривает математические модели макроуровня, пригодные для описания происходящих в ходе разработки процессов на больших пространственных масштабах (километры и десятки километров). Такие процессы во многом определяются микроуровнем — размером 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.

Основным подходом к прямому моделированию процессов в масштабе порового пространства пород-коллекторов нефти и газа является описание гидродинамики многофазного многокомпонентного флюида. Построенные к настоящему времени модели позволяют учитывать гидродинамические процессы с учетом гомогенных и гетерогенных химических реакций с участием подвижных фаз и скелета породы, однако не учитывают напряженнодеформированное состояние и тепловые процессы в матрице.

Среди работ, посвященных анализу процессов в матрице, отличных от чисто гидродинамических, отметим следующие. В работе [3] рассмотрена «гидромеханическая» (точнее — пороупругая) модель, пригодная для анализа макроскопических пороупругих свойств цифровых моделей микрообразцов керна с прямым разрешением порового пространства. В работе [4] 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 [5]. 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 [6] 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 микроообразцах горных пород (керна), однако могут быть использованы для переноса свойств от микрообразцов (единицы миллиметров) к полноразмерному керну (единицы сантиметров).

Настоящая работа посвящена математическому моделированию процессов, сопровождающих внешнее тепловое воздействие (нагрев) на сплошную среду (матрицу), содержащую некоторое количество пустот (пор), заполненных химически активным веществом. Используемая математическая модель включает в себя уравнения термомеханики для описания поведения скелета (матрицы) породы, уравнения законов сохранения массы и энергии с учетом химических реакций и фазового равновесия компонент для вещества в порах, см. подробнее [7–9]. Такая постановка задачи может рассматриваться как модельная схема процессов, протекающих на микроуровне, в масштабе отдельных пор, при применении тепловых методов добычи углеводородов с индуцированным нагревом пиролизом керогена нефтематеринских пород.

В работе приводятся краткое описание используемой математической модели и вычислительного алгоритма (более подробное описание представлено в [7,8]). Основное внимание уделено результатам моделирования различных задач в рамках используемой математической модели и их содержательной интерпретации. В частности, рассмотрены серии расчетов, которые демонстрируют взаимосвязь различных эффектов, протекающих в порах и вмещающей их среде.

Авторы хотели бы выразить свою признательность к.т.н. С.А. Власову и к.т.н. А.М. Полищуку («НТО «ИТИН») за полезные обсуждения, способствовавшие улучшению этой работы.

2 Математическая модель

Пусть термоупругая среда (матрица) вмещает некоторое количество пустот (пор), заполненных химически активным веществом, которое может испытывать химические и фазовые превращения. Область пространства, занятую матрицей, будем обозначать V_s , занятую пустотами — V_i , где $i = \overline{1, N_v}$, N_v — число пустот.

Напряженно-деформированное и термодинамическое состояние скелета породы, занимающего объем V_s , будем описывать линейной термоупругой моделью [10, Глава 4]:

div
$$\boldsymbol{T} = \rho \boldsymbol{b}, \quad \rho c_{\epsilon} \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{Q} = \rho q, \quad \boldsymbol{x} \in V_s,$$
 (1)

где ρ — плотность, \boldsymbol{b} — вектор массовой плотности внешних сил, $\boldsymbol{T} = \boldsymbol{C}$: $(\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_T)$ — тензор напряжений, \boldsymbol{C} — тензор упругих коэффициентов 4-го ранга, $\boldsymbol{\epsilon} = [\nabla \otimes \boldsymbol{u} + (\nabla \otimes \boldsymbol{u})^T]/2$ — тензор деформаций, $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x})$ — поле перемещений, $\boldsymbol{\epsilon}_T = \boldsymbol{A}(T - T_0)$ — тензор температурных деформаций, \boldsymbol{A} тензор температурных коэффициентов линейного расширения, T — температура, T_0 — некоторое опорное значение температуры, $\boldsymbol{Q} = -\boldsymbol{\Lambda} \cdot \nabla T$ тепловой поток, $\boldsymbol{\Lambda}$ — тензор коэффициентов теплопроводности.

Система уравнений (1) должна быть дополнена граничными и начальными условиями, заданными на всей границе $S_s \equiv \partial V_s$ области $V_s, S_s = S_0 \bigcup \left[\bigcup_{i=1}^{N_v} S_i \right]$, где S_0 — внешняя граница области $V_s, S_i \equiv \partial V_i$.

Внешние граничные условия формулируются согласно термодинамическим и геомеханическим условиям во внешней среде. Граничные условия на внутренних границах S_i определяются состоянием вещества внутри пустот V_i . Для уравнения (1) они имеют вид:

$$\boldsymbol{T} \cdot \boldsymbol{n} = P_i \boldsymbol{n}_i, \quad \boldsymbol{x} \in S_i, i = \overline{1, N_v},$$
(2)

где $\boldsymbol{n}_i = \boldsymbol{n}_i(\boldsymbol{x})$ — вектор единичной внешней нормали к S_i, P_i — давление в поре i.

Поведение вещества в порах описывается уравнениями законов сохранения массы и энергии, дополненными алгебраическими уравнениями для фазового равновесия системы. Масса компонент изменяется за счет химических реакций, энергия смеси изменяется за счет притока энергии из матрицы в результате эффектов теплопроводности и за счет химических реакций. Приток массы компонент через границу пор в данной модели не рассматривается, сама матрица не является химически активной.

В данной задаче рассматриваются только изолированные пустоты V_i . Пусть V = V(t) — объем одной из пор, вещество внутри которой является многокомпонентным и многофазным. Фазы могут быть подвижными (жидкими или газообразными) и неподвижными (твердыми). Компонентный состав подвижных фаз определяется условиями фазового равновесия, при этом любой подвижный компонент может находиться в любой подвижной фазе. Внутри поры предполагается наличие термодинамического равновесия.

Определим подвижные компоненты среды номерами от 1 до N_f , твердые компоненты — номерами от 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 $V_{\alpha}, \alpha = S, W, L, G$ — объем, занятый, соответственно, активной твердой, жид-

кой водной, жидкой углеводородной и газообразной фазами. Доля ϕ_f объема поры, занятая подвижными фазами (то есть средняя объемная концентрация подвижных фаз) определяется как: $\phi_f = V_f/V$.

Введем понятие объемной концентрации (насыщенности) подвижных и неподвижных фаз как $S_{\alpha} = V_{\alpha}/V_f$, $\alpha = W, L, G$, $\tilde{S}_S = V_S/V = 1 - \phi_f$, $\tilde{S}_f = 1 - \tilde{S}_s$. Объемные концентрации подвижных фаз относительно всего объема V определяются как: $\tilde{S}_{\alpha} = V_{\alpha}/V = S_{\alpha}\phi_f$.

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 . Тогда молярная концентрация компонента *i* в фазе α определяется как $x_{i\alpha} = n_{i\alpha}/n_{\alpha}, n_{\alpha} > 0, \alpha = W, L, G, S$. Молярные концентрации подвижных фаз определим как $C_{\alpha} = n_{\alpha}/n_f, \alpha = W, L, G$. Молярная плотность компонента *i* подвижных фаз $\alpha = W, L, G$ определяется как $m_i = n_i/V_f, i = \overline{1, N_f}$. Молярная плотность компонента *i* твердой фазы $\alpha = S$: $m_i = n_i/V, i = \overline{N_f + 1, N}$. Молярная плотность фазы $\alpha = W, L, G, S$ определяется как $b_{\alpha} = n_{\alpha}/V_{\alpha}$.

Насыщенности подвижных фаз можно выразить как $S_{\alpha}=m_{\rm tot}C_{\alpha}/b_{\alpha},\,\alpha=W,L,G,$ где

$$m_{\text{tot}} = \sum_{n=1}^{N_f} m_i, \quad m_i = \sum_{\alpha = W, L, G} b_\alpha S_\alpha C_\alpha x_{i\alpha}, \ i = \overline{1, N_f}; \tag{3}$$

$$m_i = b_S x_{iS} \tilde{S}_S, \ i = \overline{N_f + 1, N}.$$
(4)

Термодинамические свойства фаз и их компонентный состав могут быть определены, если известны уравнения состояния фаз и компонент. Расчет фазового равновесия является достаточно сложной, но стандартной задачей, для решения которой предложен целый ряд эффективных вычислительных алгоритмов [12].

Наконец, уравнения закона сохранения массы и энергии для компонент вещества в порах могут быть записаны в виде:

$$\frac{d}{dt}(\phi_f m_i) = Q_i^{(m)}, \quad i = \overline{1, N_f}; \quad \frac{d}{dt}m_i = Q_i^{(m)}, \quad i = \overline{N_f + 1, N}; \tag{5}$$

$$\frac{d}{dt}E = Q_E, \quad E = \sum_{\alpha = W, L, G} b_\alpha S_\alpha U_\alpha + b_S U_S, \tag{6}$$

где $Q_i^{(m)}$ — интенсивность изменения количества компонента *i* вследствие химических реакций, U_{α} — молярные плотности энергии фаз, которые могут быть вычислены исходя из компонентного состава и уравнений состояния компонент (см. [7]), $Q_E = Q_E^{\text{ext}} + Q_E^{\text{ch}}, Q_E^{\text{ch}}$ — приток энергии за счет химических реакций, Q_E^{ext} — приток энергии из вмещающей объем V среды, E — полная энергия вещества в поре. Рассмотрим теперь условие непрерывности потока энергии на границах пустот. Пусть распределение температуры в матрице описывается полем температуры $T = T(\boldsymbol{x}, t)$, 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 . В каждой точке ∂V_f определен поток $Q_s \equiv Q_{s \to f}$ из матрицы в пору и из поры в матрицу — $Q_f \equiv Q_{f \to s}$.

Следствием закона сохранения энергии является локальное условие непрерывности потоков в каждой точке $\boldsymbol{x} \in \partial V_f$: $Q_{s \to f} + Q_{f \to s} = 0$. Считая, что $Q_s(\boldsymbol{x}) = -\Lambda \partial T / \partial \boldsymbol{n}_s(\boldsymbol{x}), Q_f(\boldsymbol{x}) = -\alpha(T(\boldsymbol{x}) - T_f), \alpha$ — коэффициент теплоотдачи, получим:

$$-\boldsymbol{\Lambda} \cdot \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{n}_s} - \alpha (T - T_f) = 0, \quad \boldsymbol{x} \in \partial V_f, \tag{7}$$

откуда

$$\bar{Q}_s = \frac{1}{|\partial V_f|} \int_{\partial V_f} -\Lambda \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{n}_s} dV_{\boldsymbol{x}}, \quad \bar{T} = \frac{1}{|\partial V_f|} \int_{\partial V_f} T(\boldsymbol{x}) dV_{\boldsymbol{x}}, \quad \bar{Q}_f = \alpha(\bar{T} - T_f).$$
(8)

Последнее уравнение можно считать определяющим соотношением для вычисления потока в пору из вмещающей ее матрицы, то есть $Q_E^{\text{ext}} = \bar{Q}_f |\partial V_f|$.

Совместно с локальными уравнениями баланса энергии в матрице и поре соотношения (7) и (8) обеспечивают выполнение *глобального* баланса энергии в системе.

Рассмотрим теперь модель химических реакций. Для детального описания преобразований вещества внутри поры, сопровождающих процесс пиролиза керогена, необходимо учитывать многофазность и многокомпонентность среды, гетерогенность и гетерофазность протекающих реакций, а также их тепловой эффект. В общем случае заданный компонент может участвовать в реакции, только если он находится в заданной фазе.

Будем считать, что в объеме V происходит N_r реакций, которые схематически могут быть представлены как:

$$\sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=W,L,G,S} \nu_{ki}^{\alpha} [\mathcal{C}_i]_{\alpha} \to \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=W,L,G,S} \bar{\nu}_{ki}^{\alpha} [\mathcal{C}_i]_{\alpha} + H_k^{\mathrm{ch}}, \quad k = \overline{1, N_r}, \quad (9)$$

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 , $\nu_{ki}^{\alpha} \ge 0$, $\bar{\nu}_{ki}^{\alpha} \ge 0$ — стехиометрические коэффициенты реакции с номером k для компонента iв фазе α , H_k^{ch} — энтальпия реакции с номером k. Будем считать, что объемная скорость реакции k определяется законом Аррениуса [14]:

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

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.

Полное изменение количества компонента *i* в результате всех реакций, в которых он участвует, будет иметь вид:

$$Q_{i}^{\rm ch} = \sum_{k=1}^{N_{r}} \sum_{\alpha=W,L,G,S} Q_{i\alpha,k}^{\rm ch} = \sum_{k=1}^{N_{r}} \sum_{\alpha=W,L,G,S} (\bar{\nu}_{ki}^{\alpha} - \nu_{ki}^{\alpha}) r_{k};$$
(10)

$$Q_{i\alpha,k}^{\rm ch} = (\bar{\nu}_{ki}^{\alpha} - \nu_{ki}^{\alpha})r_k, \qquad (11)$$

где $Q_{i\alpha,k}^{ch}$ — изменение количества компонента i в фазе α в результате реакции номер k. Полный приток энергии за счет всех химических реакций:

$$Q_{E}^{ch} = \sum_{k=1}^{N_{r}} Q_{E,k}^{ch} = \sum_{k=1}^{N_{r}} H_{k}^{ch} r_{k}; \quad Q_{E,k}^{ch} = H_{k}^{ch} r_{k},$$

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

3 Результаты моделирования

Для решения уравнений описанной модели использовался алгоритм, схема которого представлена алгоритмом 1. Первичными переменными задачи являются перемещения $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},t)$, температуры $T(\boldsymbol{x},t)$ и $T_f(t)$, 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. Использованы следующие обозначения: Δt — шаг по времени, $f = f(t), \hat{f} = f(t + \Delta t)$.

Пространственные аппроксимации задачи строятся методом конечных элементов. Расчетная сетка состоит из одинаковых ячеек кубической формы — «вокселей». Такое представление данных максимально соответствует цифровым моделям микрообразцов керна, получаемых методом компьютерной микротомографии. Распределение свойств среды предполагается неоднородным и анизотропным. Для анализа термохимического состояния вещества Алгоритм 1 Алгоритм расчета решения задачи (для простоты рассмотрим случай единичной поры).

- 1. Расчет температурного поля \hat{T} в матрице породы путем интегрирования на отрезке $[t, t + \Delta t]$ уравнения теплопроводности (1) при известной температуре в поре T_f .
- 2. Расчет перемещений $\hat{\boldsymbol{u}}$ как решение уравнения упругости (1) при заданных \hat{T} и P.
- 3. Расчет потока \bar{Q}_s из матрицы в пору исходя из распределения температуры \hat{T} в матрице по формулам (8).
- 4. Расчет объема \hat{V}_f поры, исходя из определенных на шаге 2 перемещений $\hat{\boldsymbol{u}}$.
- 5. Расчет количества вещества компонентов в поре путем численного интегрирования уравнений (5) на отрезке $[t, t + \Delta t]$ при известных T_f и компонентном составе фаз.
- 6. Расчет энергии в поре интегрированием уравнения (6) на отрезке $[t, t + \Delta t]$ при известных на момент времени t термодинамических параметрах в поре.
- Расчет по вычисленным на момент времени t + Δt значениям энергии в поре, количеству вещества и объему поры следующих величин: температуры вещества в поре, давления в ней, насыщенности фаз и их компонентного состава.

в порах были разработаны алгоритм и программа расчета фазового равновесия. Разработанные модули позволяют рассчитывать равновесное состояние трехфазной системы (жидкая и газообразная углеводородные фазы и вода) в рамках «PT-flash» (заданы температура, давление и компонентный состав системы) и «UV-flash» (заданы внутренняя энергия, объем и компонентный состав системы).

В связи с чрезвычайной сложностью структуры вещества и химических процессов, протекающих в такой среде, используется подход, при котором компонентный состав представлен набором псевдокомпонент таким образом, чтобы полученная среда наиболее точно соответствовала поведению вещества. Набор псевдокомпонент, используемых в настоящей модели, а также их свойства, необходимые для расчета термодинамического состяния среды, представлены в таблице 1.

(Псевдо)компонент	Обозначение	M	P_c	T_c	w
Кероген	Kr	17034.7			
Асфальтен	As	1231.9	4.66	1474	2
Кокс пиролиза	Ck	674.8			
Смолы	Rs	760.0	8.1	1279	1.76
Ароматические УВ	Ar	352.1	12.34	999	1.4
Парафины	St	291.8	11.85	930	0.9
Летучие УВ	Lt	190.5	17.8	658.1	0.574
Вода	H_2O	18	217.7	647.1	0.344
Диоксид углерода	CO_2	44	72.05	304.1	0.228

Таблица 1. Список компонент, участвующих в реакциях внутри поры. Использованы следующие обозначения: M — молекулярная масса; P_c — критическое давление, атм; T_c — критическая температура, K; w — ацентрический фактор.

N⁰	E, кДж/моль	А, 1/час	$\Delta H,$ кДж/моль
1.	222.00	$9.02 \cdot 10^{-1}$	-780.0
2.	222.00	$2.01 \cdot 10^{1}$	-225.0
3.	184.45	$6.20 \cdot 10^{13}$	-116.0
4.	184.45	$3.10 \cdot 10^{13}$	-74.3

Таблица 2. Параметры реакций: E — энергия активации, A — предэкспоненциальный множитель, ΔH — энтальпия реакции

Термодинамическое состояние компонент описывается уравнениями состояния Пенга–Робинсона [11, 12], параметры которого приведены в таблице 1. Уравнение Пенга–Робинсона является распространенным эмпирическим уравнением состояния, которое имеет вид:

$$P = \frac{RT}{V_{\rm m}} - \frac{a(T)}{V_{\rm m}^2 + 2bV_{\rm m} - b^2},$$

где
 P — давление компонента, T — его температура,
 $V_{\rm m}$ — молярный объем компонента,

$$\begin{aligned} a(T) &= 0.457235 \alpha(T) \frac{R^2 T_{\rm c}^2}{P_{\rm c}}, \quad b = 0.077796 \frac{RT_{\rm c}}{P_{\rm c}}, \quad \alpha(T) = \left[1 + \kappa (1 - \sqrt{T_{\rm r}}) \right]^2, \\ \kappa &= 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2, \\ T_{\rm r} &= T/T_{\rm c}, \quad P_{\rm r} = P/P_{\rm c}, \end{aligned}$$

 ω — ацентрический фактор, $P_{\rm c},\,T_{\rm c}$ — критические давление и температура, $P_{\rm r},\,T_{\rm r}$ — приведенные давление и температура, R — универсальная газовая постоянная.

Молярный объем, температура и давление связаны следующим соотношением:

$$PV_{\rm m} = ZRT,$$

где Z — коэффициент сверхжимаемости, который является решением кубического уравнения вида:

$$Z^{3} + (1 - B)Z^{2} + (A - 2B - 3B^{2})Z + (AB - B^{2} - B^{3}) = 0,$$
$$A = a(T)\frac{P}{R^{2}T^{2}}, \quad B = b\frac{P}{RT}.$$

Это уравнение имеет два действительных корня, из которых меньший соответствует газовой фазе, больший — жидкой.

Параметры активной твердой фазы принимались следующими: плотность керогена 1100 кг/м³, теплоемкость твердой фазы, включающей в себя кероген и кокс пиролиза, — 16 Дж·моль⁻¹ · К⁻¹.

Для расчета внутренней энергии системы необходимо, помимо приведенных данных, значение теплоемкости при постоянном давлении компонент как функции температуры. Указанная зависимость принималась в виде:

$$c_{\rm p} = C_0 + C_1 \tilde{T} + C_2 \tilde{T}^2 + C_3 \tilde{T}^3 + C_{-2} \tilde{T}^{-2}, \quad \tilde{T} = T/1000$$

где $[T] = K, [C_p] = Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$. Коэффициенты корреляции приведены в таблице 3.

Компонент	C_0	C_1	C_2	C_3	C_{-2}
Kr					
As	250.0	0	0	0	0
Ck					
Rs	250.0	0	0	0	0
Ar	250.0	0	0	0	0
St	250.0	0	0	0	0
Lt	19.8	$7.34 \cdot 10^{-2}$	$-5.6 \cdot 10^{-5}$	$1.71 \cdot 10^{-8}$	0
H_2O	30.09	$6.83 \cdot 10^{-3}$	$6.79 \cdot 10^{-6}$	$-2.53 \cdot 10^{-9}$	$0.08 \cdot 10^{6}$
CO_2	24.99	$55.18 \cdot 10^{-3}$	$-33.69 \cdot 10^{-6}$	$7.94 \cdot 10^{-9}$	$-0.13 \cdot 10^{6}$

Таблица 3. Значения коэффициентов корреляций для теплоемкости компонент при постоянном давлении.

Протекающие реакции имеют смысл обобщенных реакций, сохраняющих при этом особенности процесса пиролиза керогена. Конкретная схема реакции была построена на основе [13] и имеет вид:

- 1. $Kr \rightarrow 5.5As + 7.1Rs + 6.25St + 1.2Ck + 8.12Lt + 12H_2O + 10.8CO_2;$
- $2. \quad As \rightarrow 0.18 Ar + 0.54 St + 0.19 Lt + 1.43 Ck + 0.55 H_2 O;$
- 3. $Rs \rightarrow 0.17As + 0.59Ar + 0.63St + 0.79Lt + 0.48H_2O;$
- 4. Ar $\rightarrow 0.006$ As + 1.81Lt.

Энергия активации, предэкспоненциальные множители и энтальпии реакций приведены в таблице 2. В начальный момент времени в порах присутствовал только один компонент — кероген. Эмпирическая химическая формула керогена была рассчитана из следующего массового содержания элементов: углерод — 76.9%, водород — 9.2%, кислород — 12.0%, сера — 1.9%.

Во всех расчетах матрица считалась однородной с модулем Юнга $E=5.0\cdot 10^4$ МПа, коэффициентом Пуассона $\nu=0.25$, коэффициентом теплопроводности $\lambda=1.7~{\rm Br}\cdot{\rm m}^{-1}\cdot{\rm K}^{-1}$, коэффициентом теплового расширения $\alpha=10^{-5}~{\rm K}^{-1}.$

Считалось, что исследуемый в вычислительном эксперименте образец имеет форму куба с ребром длиной 12.5 мкм. Диаметр поры принимался равным 6.25 мкм. На боковых гранях куба было приложено нормальное напряжение 45 МПа, на верхней и нижней — 75 МПа.

Начальная температура в порах и в матрице зависела от варианта расчета и была равна поддерживаемой на границе температуре.

Далее будет рассмотрен ряд расчетов, от более простой к более сложной модели, а именно:

- 1. моделирование процесса термодеструкции керогена в единичной поре без учета процессов во вмещающей пору среде;
- 2. моделирование процессов термодеструкции в единичной поре с учетом теплообмена и динамики тепловых полей во вмещающей пору среде;
- моделирование процессов термодеструкции в единичной поре с учетом теплообмена и динамики тепловых полей во вмещающей пору среде, а также с учетом напряженно-деформированного состояния вмещающей среды.

3.1 Кинетика преобразования керогена в поре без учета теплообмена

В рассматриваемой серии расчетов объектом исследования являлись процессы, протекающие непосредственно внутри единичной поры фиксирован-



Рис. 1. Зависимость суммарного теплового эффекта в поре от времени для разных начальных температур при отсутствии теплообмена.

ного объема, который являлся термоизолированным от окружающей среды. Таким образом, в ходе процесса внутренняя энергия всей системы постоянна. В начальный момент времени температура вещества в порах задана. Далее изучалась эволюция системы: изменение с течением времени температуры, давления, компонентного состава и состава фаз. В ходе моделирования учитывались кинетика химических реакций со скоростью, зависящей от температуры, энерговыделение за счет реакций и фазовое равновесие.

Расчеты проводились для начальных температур вещества внутри пор 300°С, 350°С, 400°С и 450°С. При минимальной рассмотренной температуре давление практически не меняется, так как при указанной температуре термодеструкция керогена практически не происходит. Сравнительно слабая полнота превращения керогена при бо́льших значениях температуры связана с тем, что, как уже отмечалось выше, не учитывается нагрев вещества в поре за счет процессов теплообмена с матрицей. Одновременно с этим, реакции термодеструкции являются эндотермическими. В совокупности это приводит к тому, что при заданной внутренней энергии температура вещества в поре падает и реакция замедляется, см. рис. 1. Графики изменения температуры вещества в поре как функции времени представлены на рисунке 2. Проведенные расчеты показывают, что теплообмен с окружающей пору матрицей является принципиальным фактором для обеспечения эффективной деструкции керогена: одна лишь только высокая начальная температура в поре не гарантирует возможность активного преобразования керогена в подвижные компоненты.



Рис. 2. Зависимость температуры вещества в поре от времени для разных начальных температур при отсутствии теплообмена.



Рис. 3. Распределение температуры в породе с единичной сферической порой.

3.2 Кинетика преобразования керогена в поре с учетом теплообмена

В данной серии численных экспериментов пора не является термоизолированной, а обменивается энергией с окружающей ее матрицей. Распределение температуры в среде описывается уравнением теплопроводности (1). В начальный момент времени температура матрицы и вещества в поре одинаковы, на внешней границе области температура поддерживается постоянной во время расчета и принимает те же значения, что и в предыдущем разделе. Часть расчетной области с сеткой и типичным распределением поля температур представлена на рисунке 3. На рисунке 4а показана зависимость давления подвижных фаз в поре от времени. В отличие от аналогичных зависимостей предыдущего раздела, явно виден качественно иной вид кривой давления — оно монотонно возрастает для всех температур, кроме минимальной. Максимальное значение давления увеличивается с течением времени и достигает значений 500 — 550 атм, что может приводить к разрушению вещества матрицы в окрестности поры.

Существенное отличие наблюдается и в зависимостях для температуры (рисунок 4b): с течением времени она не убывает, но выходит на стационарное значение порядка начальной температуры. В этом случае матрица играет роль теплового резервуара, обеспечивающего приток энергии в пору и поддерживающего процесс термодеструкции. При этом энергия, притекающая в пору из матрицы, в основном уходит на поддержание эндотермических химических реакций, а не на монотонный нагрев вещества в поре.

На рисунке 4с показана зависимость объема подвижных фаз от времени. Видно, что объем увеличивается с ростом температуры заметно сильнее, чем в случае термоизолированной поры.

На рисунке 5а показана степень полноты превращения керогена как функция, зависящая от времени. В отличие от результатов предыдущего раздела, ее максимальное значение достигает 0.15, что на порядки больше, чем в случае теплоизолированной поры.

Изменение внутренней энергии вещества в поре приведено на рисунке 5b. Как и в случае изолированной поры, внутренняя энергия убывает, что означает, что приток внутренней энергии из матрицы идет на поддержание эндотермических реакций деструкции керогена. Проведенные расчеты показывают, что теплообмен с окружающей пору матрицей является принципиальным для обеспечения эффективной деструкции керогена. В заключение приведем временные зависимости мольных долей подвижных компонент в поре. Представлены результаты изменения мольных долей компонентов, участвующих в химических реакциях как функции времени. Приведены результаты как с учетом, так и без учета теплообмена с матрицей. На рисунке 6a приведены мольные доли для ароматических УВ, 6b — асфальтенов, 6c — углекислого газа, 7a — легкой нефти, 7b — парафинов, 7c — смол, 7d — воды. Характерной особенностью зависимостей, приведенных на графиках, является существенное увеличение полноты преобразования керогена в случае теплообмена с матрицей.

3.3 Моделирование с учетом термомеханических процессов в скелете породы

В настоящем разделе представлены результаты моделирования с учетом напряженно-деформированного состояния матрицы, содержащей поры.

Сначала рассмотрим более простой пример. Как и ранее, будем счи-



Рис. 4. Зависимость (4a) давления, (4b) температуры и (4c) объема подвижных фаз, от времени с учетом теплообмена с породой для разных начальных температур.

тать, что в области, занятой матрицей и имеющей форму куба, расположена единственная сферическая пора. Начальная температура системы равнялась 400°С.

На рисунке 8 показаны графики зависимости максимального и минимального значений эффективных напряжений Мизеса σ_v по области расчета, $\sigma_v = \sqrt{\boldsymbol{T}^{(d)}: \boldsymbol{T}^{(d)}/2}, \ \boldsymbol{T}^{(d)} = \boldsymbol{T} - \operatorname{tr} \boldsymbol{T}/3$. С течением времени напряжения выходят на стационарное значение, что означает сравнительно медленное из-



Рис. 5. Зависимость (5a) степени превращения керогена и (5b) внутренней энергии вещества в поре от времени с учетом теплообмена с породой для разных начальных температур.

менение температурного поля в среде. С точки зрения механики разрушения среды особый интерес представляют минимальное (разрушение на сжатие) и максимальное (растяжение) главные напряжения (представлены на рисунке 9). Для максимальных главных напряжений значение максимального по области значения доходят, в окрестности границы поры, до величин порядка 1000 атм. Характерной особенностью представленных результатов является, как и следовало ожидать, концентрация напряжений в окрестности границы поры. Это свидетельствует о возможности ее разрушения и дальнейшего развития трещиноватости.

В заключение приведем пример расчета для случая нескольких пор. Рассматривался микрообразец с тремя сферическими порами. Диаметр пор и пористость образца были выбраны в соответствии с результатами компьютерной микротомогорафии. Диаметр пор выбирался, как и ранее, равным 1 мкм, пористость равнялась 0.09. Выбранные параметры соответствуют параметрам изолированной керогеносодержащей поры для ряда пород баженовской свиты. На рисунке 10а показана схема расчетной области. Постановка задачи в целом не отличается от ранее рассмотренной и здесь не приводится. На



Рис. 6. Зависимость мольной доли (6a) ароматических УВ, (6b) асфальтенов и (6c) углекислого газа в поре от времени с и без учета теплообмена с породой для разных начальных температур.

рисунках ниже показана только часть расчетной области, которая находится ниже плоскости, проведенной через центры пор. На рисунке 10b показано пространственное распределение поля эффективных напряжений Мизеса, которые характеризуют интесивность сдвиговых напряжений и деформаций. На рисунке 10с показаны распределения максимальных главных напряжений. Анализ результатов показывает, что и в данном случае в матрице возникают



Рис. 7. Зависимость мольной доли (7b) парафинов, (7a) легкой нефти, (7c) резин и (7d) воды в поре от времени с и без учета теплообмена с породой для разных начальных температур.



Рис. 8. График зависимости максимальных и минимальных эффективных напряжений по Мизесу от времени.



Рис. 9. Пространственное распределение максимальных главных напряжений в образце.

высокие напряжения, как сдвиговые, так и напряжения растяжения/сжатия. Областями концентрации высоких напряжений являются окрестности границ пор и «стенки» между ними, которые являются вероятными областями разрушения. В том случае, если поры распределены в среде достаточно плотно (то есть расстояние между ними имеет величину порядка радиуса поры, что реализуется в рассматриваемом случае), вероятно разрушение среды на «гранулы», которые слабо сцементированы между собой. В этом случае макроскопическая реология результирующей (разрушенной) среды может напоминать реологию, например, сыпучих сред с выраженными пластическими эффектами. Помимо этого, разрушение материала матрицы может приводить к существенным изменениям фильтрационно-емкостных свойств среды, то есть к увеличенным значениям пористости и проницаемости.



Рис. 10. Геометрическое представление моделируемой области с тремя сферами (10a), пространственное распределение поля эффективных напряжений Мизеса (10b) и пространственное распределение поля максимальных главных напряжений (10c).

4 Заключение

В работе кратко изложена математическая модель поведения термоупругой среды (матрицы), в которой расположены пустоты (поры) — замкнутые ограниченные области, заполненные химически активным веществом. Поведение скелета описывается пространственно-трехмерными уравнениями термоупругости. Поведение вещества в порах описывается сосредоточенной (нульмерной) моделью, включающей в себя уравнения 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. Получены и проанализрованы результаты ряда численных экспериментов, часть из которых носит валидационный характер. Проанализировано влияние ряда внешних и внутренних факторов на поведение термоупругой среды с химически активным наполнителем.

Список литературы

- [1] Lake L.W. Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers, 2010. 550 pp.
- [2] Lake L.W., Johns R., Rossen B. and Pope G. Fundamentals of Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers, Digital Edition, 2014. 498 PP.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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. No 35. 34 с.
- [8] Alekseev M.V., Kuleshov A.A., Savenkov E.B. Thermomechanical model for impermeable porous medium with chemically active filler, Matem. Mod., 29:12 (2017), 117–133.
- [9] Alekseev M.V., Savenkov E.B., Sudobin N.G. (2018) Mathematical Modeling of Thermomechanical Behavior of Porous Impermeable Medium with Active Filler. In: Karev V., Klimov D., Pokazeev K. (eds) Physical and Mathematical Modeling of Earth and Environment Processes. PMMEEP 2017. Springer Geology. Springer, Cham.
- [10] Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Математические модели термомеханики. М.: Физматлит, 2002. 168 с.
- [11] Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. — М.: Недра, 1992. 272 с.
- [12] Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of liquids and gases. McGraw-Hill, 1977.
- [13] Bauman J.H., Deo M. Simulation of a Conceptualized Combined Pyrolysis, In Situ Combustion, and CO2 Storage Strategy for Fuel Production from Green River Oil Shale // Energy& Fuels, 2012, 26, pp. 1731-1739.
- [14] Краснов К.С. (ред.) Физическая химия. Т.1,2. М.: Высш. школа. 1995. 831 С.