



УДК 532.546:537.868

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА НЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Л. А. Ковалева, А. Д. Галимбеков, Л. Н. Галеева

Башкирский государственный университет, Уфа

Аннотация. В работе исследованы процессы фильтрации однофазной вязкой жидкости при воздействии высокочастотным электромагнитным полем с учетом процессов сорбции. Общая система уравнений, описывающих этот процесс, включает в себя уравнение теплопроводности и уравнение переноса массы с учетом адсорбции. В результате исследований установлено: при воздействии ВЧ ЭМ полем процесс адсорбции замедляется, что хорошо сказывается на фильтрационной способности насыщенной породы. В частном случае, в отсутствие поля процесс адсорбции подчиняется классической кинетике Лэнгмюра. Результаты исследований могут найти широкое применение при обосновании принципиально новых наукоемких технологий применения воздействия электрических полей, в частности, в процессах добычи нефти с учетом адсорбционного взаимодействия.

Ключевые слова: высокочастотное электромагнитное поле, неравновесная термодинамика, адсорбция, многокомпонентная углеводородная система

В связи с активным использованием высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей (ВЧ и СВЧ ЭМП) в различных технологиях появилась необходимость в теоретических исследованиях влияния данных полей на физико-химические характеристики сред. При исследовании вопросов, связанных с воздействием электромагнитных полей на сплошные среды, широко применяются методы неравно-

весной термодинамики необратимых процессов. Использование методов неравновесной термодинамики позволяет построить логически стройную и компактную феноменологическую теорию процессов в сплошных средах. Применение методов неравновесной термодинамики к исследованию фильтрации взаиморастворимых углеводородов в пористой среде позволило авторам получить систему термогидродинамических уравнений, описывающих взаимодействие теплового и электромагнитного полей с многокомпонентными углеводородными системами, а также исследовать механизмы воздействия ВЧ ЭМП на процессы переноса и сорбционные процессы.

В качестве примера рассмотрим фильтрацию однофазной вязкой жидкости при воздействии высокочастотного электромагнитного поля с учетом сорбционных процессов, в рамках теории «примеси» изложенной в работах [1–3]. Пусть жидкость содержит растворенное вещество (примесь), массовую концентрацию которой обозначим через c_{pr} , и будем рассматривать данную жидкость как раствор с плотностью $\rho = \rho(c_{pr}, T, p)$.

Выделим в пористой среде объем V , тогда скорость изменения массы внутри выделенного объема:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_{ob} dV = - \int_S \vec{J}_m d\vec{S},$$

где ρ_{ob} — общая плотность среды:

$$\rho_{ob} = (1 - m)\rho_{sk} + m\rho_p + \rho(mc_{pr} + a) = (1 - m)\rho_{sk} + m\rho + \rho a;$$

m — пористость скелета; ρ_{sk} — плотность скелета пористой среды; $\rho = \rho_r + \rho_{pr}$ — плотность раствора; $\rho_r = \rho(1 - c_{pr})$ — плотность растворителя; $\rho_{pr} = \rho c_{pr}$ — плотность примеси, растворенной в растворителе; $m\rho_r = m\rho(1 - c_{pr})$ — плотность растворителя в единице объема выделенной среды; $\rho(mc_{pr} + a)$ — общая плотность примеси в единице объема выделенной среды; $m\rho c_{pr}$ — плотность примеси в растворе в единице объема выделенной среды; ρa — плотность адсорбированных частиц примеси в единице объема выделенной среды. $\vec{J}_m = \rho_{ob} \vec{u}$ — плотность потока массы втекающего в объем V через его поверхность S ; $\vec{u} = \frac{1}{\rho_{ob}}((1 - m)\rho_{sk} \vec{u}_{sk} + m\rho \vec{v} + a \vec{u}_{ad})$ — общая скорость среды; \vec{u}_{sk} — скорость скелета; \vec{v} — скорость раствора; \vec{u}_{ad} — скорость перемещения адсорбированных частиц примеси. Далее учтем, что скорость перемещения адсорбированных частиц примеси: $\vec{u}_{ad} = 0$ и будем предполагать, что плотность и пористость пористого скелета постоянны: $\rho_{sk}, m = \text{const}$, а его скорость $\vec{u}_{sk} = 0$, тогда $\vec{u} = \frac{1}{\rho_{ob}} m\rho \vec{v}$, откуда $\vec{J}_m = \rho_{ob} \vec{u} =$

$m\rho\vec{v} = \rho\vec{w}$, где \vec{v} – истинная скорость раствора; $\vec{w} = m\vec{v}$ – скорость фильтрации раствора.

Тогда уравнение неразрывности переписывается в виде:

$$\frac{\partial(m\rho)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho a)}{\partial t} + \operatorname{div}\rho\vec{w} = 0. \quad (1)$$

Разделим уравнение неразрывности (1) на составляющие: примесь и растворитель (где $\rho = \rho_{pr} + \rho_p = \rho c_{pr} + \rho_r$) и получим уравнение для примеси:

$$\frac{\partial\rho(m c_{pr} + a)}{\partial t} + \operatorname{div}\rho c_{pr}\vec{w} = -\operatorname{div}\vec{J}_{pr}, \quad (2)$$

где $\vec{J}_{pr} = \rho c_{pr}m(\vec{v}_{pr} - \vec{v}) = \rho c_{pr}(\vec{w}_{pr} - \vec{w})$ – диффузионный поток примеси.

Преобразуем уравнение (2) к более известной форме записи, для этого запишем его в виде:

$$\rho m \frac{\partial c_{pr}}{\partial t} + c_{pr} \frac{\partial \rho m}{\partial t} + c_{pr} \operatorname{div} \rho \vec{w} + \rho \left(\vec{w} \vec{\nabla} \right) c_{pr} + \frac{\partial \rho a}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_{pr}.$$

Далее, умножая уравнение неразрывности (1) на c_{pr} и вычитая результат от последнего уравнения, получим:

$$\rho m \frac{\partial c_{pr}}{\partial t} + \rho \left(\vec{w} \vec{\nabla} \right) c_{pr} + (1 - c_{pr}) \frac{\partial \rho a}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_{pr}. \quad (3)$$

Для диффузионного потока примеси в ВЧ ЭМП для материалов нефтяной технологии можно записать [4, 5]:

$$\vec{J}_{pr} = -\rho D \vec{\nabla} c_{pr} - \rho D (\alpha_T + \alpha_T^E) \vec{\nabla} T - \rho D \alpha_E \vec{\nabla} \left(\vec{E} E^* \right),$$

где D – коэффициент диффузии; α_T , α_T^E – соответственно параметры термодиффузии и термодиффузии происхождения; α_E – параметр электродиффузии; $\vec{E} = \vec{E}_0(\vec{r}) \exp(i\omega t)$ – вектор напряженности ВЧ ЭМП; ω – круговая частота ВЧ ЭМП; «*» означает операцию комплексного сопряжения; $\vec{\nabla}$ – оператор Гамильтона.

Получим уравнение кинетики сорбции, для этого рассмотрим условия равновесия примеси в растворе и части примеси адсорбирующуюся на поверхности пор, при этом будем рассматривать адсорбцию Генри. Если рассматривать адсорбцию как разновидность химической реакции, то уравнение действующих масс Гульдберга-Вааге [5] можно записать в виде:

$$\frac{N_{ad}}{N_0} = K^*, \quad (4)$$

$$K^* = K_0 \exp \left(- \frac{(E'_A - E''_A)}{RT} \right), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} E'_A &= E'_{Am} + \frac{\varepsilon_0 (\vec{E} \vec{E}^*) M}{4\rho} \left(\frac{\partial}{\partial a} \left(\varepsilon' - \omega \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} \right)_{\xi=\xi_0} \right), \\ E''_A &= E''_{Am} + \frac{\varepsilon_0 (\vec{E} \vec{E}^*) M}{4\rho} \left(\frac{\partial}{\partial c_{pr}} \left(\varepsilon' - \omega \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} \right)_{\xi=\xi_0} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где N_{ad} — мольная доля адсорбата — примеси адсорбирующейся на поверхности пор: $N_{ad} = \frac{n_{ad}}{n_0 + n_{ad}}$; $n_{ad} = \frac{m_{ad}}{M} = \frac{1}{M} \int_V \rho a dV$ — число молей

адсорбата в выделенном объеме среды; $n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{1}{M} \int_V \rho m c_{pr0} dV$ —

равновесное число молей примеси в растворе в выделенном объеме среды; $N_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_{ad}}$ — равновесная мольная доля примеси растворенной в растворе; c_{pr0} — равновесная массовая концентрация примеси в растворе; M — молярная масса примеси; K^* — константа адсорбционного равновесия; E'_A, E''_A — энергии активации адсорбции и десорбции (индекс m в выражении (6) означает, что соответствующие значения не зависят от воздействия ВЧ ЭМП).

Таким образом, окончательно уравнение (4) запишется в виде:

$$\frac{a}{m c_{pr0}} = K^*,$$

откуда

$$c_{pr0} = K^{*-1} m^{-1} a = a \gamma^{-1} = a \gamma_0^{-1} \exp \left(- \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right), \quad (7)$$

где $\gamma = K^* m = K_0 m \exp \left(- \frac{(E'_A - E''_A)}{RT} \right) = K_0 m \exp \left(\frac{Q}{RT} \right)$ — коэффициент Генри; $\gamma_0 = K_0 m \exp \left(\frac{Q}{RT_0} \right)$ — значение коэффициента Генри при $T = T_0$; $Q = Q_m + Q^{em}$ — теплота адсорбции, причем из (5)–(6): $Q_m = E''_{Am} - E'_{Am} > 0$ — теплота адсорбции без учета воздействия ВЧ ЭМП;

$$Q^{em} = \frac{\varepsilon_0 (\vec{E} \vec{E}^*)}{4\rho} M \left(\frac{\partial}{\partial * c_{pr}} \left(\varepsilon' - \omega \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} \right)_{\xi=\xi_0} - \frac{\partial}{\partial a} \left(\varepsilon' - \omega \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} \right)_{\xi=\xi_0} \right) -$$

ВЧ электромагнитная часть теплоты адсорбции.

С другой стороны, скорость изменения массы адсорбата (примеси, адсорбирующейся на поверхности пор) в выделенном объеме пористой среды прямо пропорциональна разности: $m\rho c_{pr} - m\rho c_{pr0}$, и таким образом

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho a dV = \beta \int_V (m\rho c_{pr} - m\rho c_{pr0}) dV,$$

где $\beta = \beta_m + \beta^{em}$ — скорость адсорбции; β_m — скорость адсорбции, не зависящая от ВЧ ЭМП; β^{em} — ВЧ ЭМ часть скорости сорбции, зависящая от ВЧ ЭМП.

С учетом (7), получаем уравнение кинетики сорбции в виде:

$$\frac{\partial \rho a}{\partial t} = m\rho (\beta_m + \beta^{em}) \left(c_{pr} - a\gamma_0^{-1} \exp - \frac{Q_m + Q^{em}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right). \quad (8)$$

Так как мы считаем адсорбцию a малой настолько, что она не влияет на пористость скелета m , то в уравнении теплопроводности можно не рассматривать члены, связанные с адсорбцией как малыми величинами, и записать уравнение теплопроводности в виде:

$$\begin{aligned} & ((1-m)\rho_{sk}C_{psk} + m\rho C_p) \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho C_p (\vec{w} \vec{\nabla}) T + \\ & + \text{div} \left(((1-m)\lambda_{sk} + m\lambda) \vec{\nabla} T \right) + \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon'_{ef} \text{tg} \delta_{ef} (\vec{E} \vec{E}^*), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\varepsilon_{ef} = (1-m)\varepsilon_{sk} + m\varepsilon, \quad (10)$$

где ρ_{sk} и C_{psk} — плотность скелета и его удельная теплоемкость; ρ и C_p — плотность растворителя и его удельная теплоемкость; λ_{sk} — теплопроводность скелета пористой среды; λ — теплопроводность растворителя; ε_{sk} — диэлектрическая проницаемость скелета; ε — диэлектрическая проницаемость раствора.

Полученная система уравнений (1)–(10) полностью описывает фильтрацию однокомпонентной вязкой жидкости при воздействии высокочастотного электромагнитного поля с учетом сорбционных процессов.

Список литературы

- [1] Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1984. 211 с.
- [2] Николаевский В. Н. Механика пористых и трещиноватых сред. М.: Недра, 1984. 232 с.
- [3] Бондарев Э. А., Николаевский В. Н. Конвективная диффузия в пористых средах с учетом явления адсорбции // ПМТФ. 1962. № 5. С. 128–134.
- [4] Нигматулин Р. И., Саяхов Ф. Л., Ковалева Л. А. Перекрестные явления переноса в дисперсных системах, взаимодействующих с высокочастотным электромагнитным полем // Доклады академии наук. 2001. Т. 377, № 3. С. 1–4.
- [5] Галимбеков А. Д., Ковалева Л. А. Некоторые аспекты взаимодействия электромагнитных полей с поляризующимися средами // Монография. Изд-ние Башкирск. ун-та. Уфа, 2004. 104 с.