

ПРОБЛЕМА НЕРАВНОВЕСНОСТИ В ЗАДАЧАХ РАЗРАБОТКИ ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫХ ЗАПАСОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

В.М. Булейко, Г.А. Вовчук

Разработка нефтегазоконденсатных месторождений в настоящее время сопряжена со сложными технологическими проблемами, поскольку значительная часть имеющихся запасов газа, конденсата и нефти (по некоторым оценкам более половины) относятся к категории трудноизвлекаемых. Необходимость для нефтегазодобывающей отрасли промышленности сохранения ведущей позиции в топливно-энергетическом комплексе страны путем поддержания высоких объемов добычи углеводородов требует освоения и разработки «сложных» газоконденсатных и нефтегазоконденсатных залежей, содержащих трудноизвлекаемые запасы (ТРИЗ) углеводородов. Высокая стоимость технологий добычи ТРИЗ, требующая реализации методов активного воздействия на продуктивный пласт, снижает их доходность по сравнению с добычей углеводородов из традиционно «хороших» залежей. Необходимо также учесть, что в предстоящие годы структура запасов углеводородов будет ухудшаться как вследствие старения уже разрабатываемых, так и вследствие снижения качества новых. Соответственно доля ТРИЗ будет увеличиваться.

Как отмечено выше, к ТРИЗ относится та часть запасов углеводородов, извлечение которой требует применения активных методов воздействия в процессе их разработки (в отличие от пассивного режима истощения), – запасы газообразных и жидких углеводородов в плотных низкопроницаемых коллекторах, запасы ретроградного конденсата, связанную нефть или рассеянные жидкие углеводороды (РЖУ) газоконденсатных залежей, нефть тонких подгазовых

оторочек, сорбированные углеводороды, газовые гидраты. Эффективность методов воздействия в значительной степени предопределяется высоким уровнем понимания и умением прогнозировать поведение пластовой фильтрационной системы при различных термобарических условиях, свойствах и структуре коллектора.

Неравновесность процессов испарения ретроградного конденсата, осложняющая эффективность добычи высокомолекулярной составляющей пластовой газоконденсатной системы, неравновесное состояние пластового флюида при его фильтрации в плотных низкопроницаемых коллекторах, обусловленное процессами взаимодействия флюида и коллекторной компонент пластовой фильтрационной системы, предполагают использование при моделировании этих явлений методов неравновесной термодинамики. Особое значение имеет изучение механизма процесса гидратообразования и степени неравновесности состояния пластовой фильтрационной системы в продуктивных коллекторах, находящихся при пониженных температурах (например, Чайнинское НГКМ).

Представление о физических основах вовлечения ТРИЗ углеводородов в разработку можно получить, проанализировав особенности их термодинамического состояния.

Испарение ретроградного конденсата. Выпадение жидкой фазы вследствие ретроградных явлений – основная проблема разработки газоконденсатных залежей. Вследствие ретроградной конденсации в пласте безвозвратно теряются значительные запасы таких ценных компонентов, как углеводороды группы C_5 + высшие. Разработку газоконденсатной залежи целесообразно вести при таких условиях, когда исключается возможность выпадения конденсата. Однако поскольку значительная часть ГКМ в России и за рубежом разрабатывается на режиме истощения, продукция скважин представляет газ, обедненный компонентами C_5 + высшие (и частично компонентами C_2 – C_4). Одной из задач доработки подобных месторождений является обоснование режима добычи, при котором будет обеспечено максимальное извлечение конденсата. Целью воздействия на двухфазную газоконденсатную систему должно быть повышение интенсивности испарения жидких углеводородов.

Исследования ВНИИГАЗа показали, что процесс испарения жидких углеводородов (конденсата, нефти) сопряжен с рядом осо-

бенностей в силу его неравновесности. Прежде всего этот процесс характеризуется большими временами установления равновесия. Поэтому при его моделировании должны быть использованы методы неравновесной термодинамики, основанные на результатах экспериментальных исследований факторов, влияющих на интенсивность процесса испарения ретроградного конденсата. Только на основе разработанных с учетом этого моделей могут быть получены рекомендации, используя которые можно существенно повысить эффективность извлечения остаточных запасов жидких углеводородов истощенных ГКМ и НГКМ.

Неравновесность флюидальной системы обуславливает невозможность использования при ее описании классических уравнений состояния (Пенга-Робинсона, Редлиха-Квонга, Соаве и т.д.), являющихся продуктом равновесной термодинамики (термостатики). Современные уравнения состояния, описывающие фазовое поведение как углеводородных, так и неуглеводородных смесей, были получены на основе анализа результатов исследований на установках фазового равновесия и не учитывают особенностей кинетики процессов фазовых переходов, ведущих к общей неравновесности системы.

Отклонения от закона Дарси. Эксперименты Дарси и последующих исследователей предполагают наличие некоторого закона течения, который определен неоднозначно. Поэтому имеет место существенная двусмысленность в начальных условиях дифференциального уравнения, которое было бы эквивалентно результатам этих опытов [1].

В действительности дифференциальное уравнение (или закон Дарси) не является выражением, эквивалентным результатам Дарси, хотя они следуют именно из него. Эти результаты в равной степени получились бы и из других типов дифференциальных уравнений, что особенно справедливо при обобщениях закона Дарси на анизотропные и сжимаемые пористые среды.

Характер течения флюида в пористой среде в значительной степени зависит от степени его неравновесности. В плотных низкопроницаемых коллекторах неравновесное состояние пластового флюида в значительной степени является следствием процесса взаимодействия флюидальной и коллекторной компонент

пластовой фильтрационной системы. Степень этой неравновесности зависит как от структуры и физико-механических свойств коллекторной составляющей, так и от состава флюидальной составляющей пластовой фильтрационной системы.

Газовые гидраты (клатратные соединения). Механизм процесса гидратообразования в пористых средах при положительных температурах в силу его неравновесности изучен недостаточно. Исследование методами физического моделирования рисков гидратообразования при разработке ряда НГКМ необходимо для прогнозирования возможных осложнений, например процессов вытеснения нефти газовой смесью и выявления причин этих осложнений (гидратообразование, сорбция, коагуляция и т.д.). Сравнительные исследования кинетики процесса образования и условий существования газовых гидратов как в свободном (без пористой среды) объеме, так и в мелкопористых коллекторах необходимы для изучения влияния свойств пористых сред на условия гидратообразования. При этом большое значение имеет изучение роли неравновесности пластовой фильтрационной системы при оценке рисков гидратообразования.

Разрабатываемая продуктивная залежь представляет собой открытую неравновесную термодинамическую систему. Исходя из концепции локального равновесия можно построить последовательную феноменологическую термодинамику фильтрации пластовых флюидов в процессе разработки этой залежи. Состояние неравновесной системы при этом характеризуется локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от пространственных координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, для которых справедливы уравнения термодинамики.

Моделирование неравновесных открытых систем, которыми, в частности, и являются разрабатываемые залежи, основывается на системе уравнений, связывающих потоки и силы. При этом потоки и силы определяются таким образом, чтобы производство (скорость возникновения) энтропии (σ) выражалось билинейной формой. Интегрирование производится по всему объему системы:

$$\sigma = \int_{V_s} \sum_i J_i X_i dV, \quad (1)$$

где J_i, X_i – соответственно независимые скалярные потоки и силы, а в случае векторных или тензорных процессов – все декартовы компоненты соответствующих векторных и тензорных величин.

Билинейную форму производства энтропии (1) получают подстановкой балансовых уравнений массы, импульса и полной энергии в соотношения, соответствующие фундаментальным уравнениям Гиббса (полученным на основе принципа локального равновесия), и последующим сопоставлением с уравнением баланса энтропии. Уравнение баланса энтропии имеет наибольшее значение в термодинамике необратимых процессов, так как на его основе определяются потоки и силы.

Для производства полной энтропии псевдобинарной системы вычисление приводит к следующему результату [2, 3]:

$$\begin{aligned} \sigma = \frac{\partial S}{\partial t} = & \int_{V_s} \sum_i J_i X_i dV = - \int_{V_s} \operatorname{div}(\rho s \bar{v}) dV - \\ & - \int_{V_s} \operatorname{div}\left(\frac{q}{T}\right) dV - \int_{V_s} \frac{i \cdot \operatorname{grad}(\mu)}{T} dV - \\ & - \int_{V_s} \frac{(q - i\mu) \operatorname{grad}(T)}{T^2} dV - \int_{V_s} \operatorname{div}\left(\frac{1}{T} \sigma'_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right) dV + \dots, \end{aligned} \quad (2)$$

где s – энтропия единицы массы флюида; i – плотность диффузионного потока (количество компонента, переносимого путем диффузии в единицу времени через единицу поверхности); ρ, μ – плотность и химический потенциал смеси; q – поток энергии во флюиде, σ'_{ik} – вязкий тензор напряжений; v_i, x_i – i -е компоненты скорости и координаты.

Первое слагаемое в правой части (2) представляет собой поток энтропии, связанный с простым переносом массы флюида при его движении, второе слагаемое обусловлено теплопереносом, третье – молекулярной диффузией, четвертое – как теплопереносом, так и молекулярной диффузией, пятое – связано с процессами внутреннего трения и т.д. Суммирование в пятом слагаемом ведется по нему индексу k .

Выбор потоков (J_i) и сил (X_i) не является однозначным. Уравнения, выражающие зависимость потоков от сил, называются

ся термодинамическими уравнениями движения или конститутивными уравнениями:

$$J_i = J_i(X_1, \dots, X_k). \quad (3)$$

В рамках линейной неравновесной термодинамики зависимость потоков от сил линейна:

$$J_i = \sum_k L_{ik} F_k, \quad L_{ik} = \frac{\partial J_i}{\partial X_k}. \quad (4)$$

Или в развернутом виде:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}F_1 + L_{12}F_2 + L_{13}F_3 + L_{14}F_4 + L_{15}F_5 \\ J_2 &= L_{21}F_1 + L_{22}F_2 + L_{23}F_3 + L_{24}F_4 + L_{25}F_5 \\ J_3 &= L_{31}F_1 + L_{32}F_2 + L_{33}F_3 + L_{34}F_4 + L_{35}F_5 \\ J_4 &= L_{41}F_1 + L_{42}F_2 + L_{43}F_3 + L_{44}F_4 + L_{45}F_5 \\ J_5 &= L_{51}F_1 + L_{52}F_2 + L_{53}F_3 + L_{54}F_4 + L_{55}F_5. \end{aligned} \quad (5)$$

Величины L_{ik} называются феноменологическими коэффициентами и в общем случае зависят от переменных состояния. В таблице дается расшифровка некоторых элементов, составляющих систему уравнений (5).

Диагональные члены в (5) и в таблице характеризуют прямой эффект, соответствующий основной действующей силе, а перекрестные члены – влияние налагающих явлений. Любой поток возникает под действием всех сил. Потоки с собственными нулевыми силами равны нулю.

Следует отметить, что вклад каждого слагаемого $L_{ik}F_k$ в соответствующий поток J_i зависит от свойств системы. Например, если коллекторная компонента – высокопроницаемый песчаник, а флюидом является газ, то в макроскопическом потоке массы будет превалировать первое слагаемое ($L_{11}F_1$), т.е. будет выполняться закон Дарси. В плотном, низкопроницаемом коллекторе с большой удельной поверхностью каркаса вклад других слагаемых будет расти. В частности, увеличится вклад процессов сорбции – десорбции, т.е. слагаемого ($L_{13}F_3$), а в случае нанокolleктора вклад этого слагаемого будет превалировать над вкладом слагаемого ($L_{11}F_1$).

J_1	$=$	$L_{11}F_1$ $Q_{Дарси} = -\frac{k}{\mu \cdot l} \cdot gradP$	+	$L_{12}F_2$ Бародиффузия (прямой эффект)	+	$L_{13}F_3$	+	$L_{14}F_4$	+	$L_{15}F_5$ Электроосмос
J_2	$=$	$L_{21}F_1$ Бародиффузия (обратный эффект)	+	$L_{22}F_2$ $Q_{обр.} = -D_n \cdot gradc_n$	+	$L_{23}F_3$	+	$L_{24}F_4$ Термодиффузия (эффект Соре)	+	$L_{25}F_5$ Электролиз
J_3	$=$	$L_{31}F_1$	+	$L_{32}F_2$	+	$L_{33}F_3$ $Q_{собр.} = -A_n \cdot grad\Phi_{собр.}$	+	$L_{34}F_4$	+	$L_{35}F_5$
J_4	$=$	$L_{41}F_1$	+	$L_{42}F_2$ Термодиффузия (эффект Дюфора)	+	$L_{43}F_3$	+	$L_{44}F_4$ $Q_T = -K \cdot gradT$	+	$L_{45}F_5$ (эффекты Пельтье, Зеебека и Томсона)
J_5	$=$	$L_{51}F_1$ Потенциал течения	+	$L_{52}F_2$	+	$L_{53}F_3$	+	$L_{54}F_4$ (эффекты Пельтье, Зеебека и Томсона)	+	$L_{55}F_5$ $Q_{эл.} = \frac{1}{R} \cdot gradU_{эл.}$

J_1 – макроскопический поток массы

1. Основная действующая сила при фильтрации – градиент давления ($gradP$):

$$Q_{Дарси} = -\frac{k}{\mu \cdot l} \cdot gradP \text{ (закон Дарси).}$$

Поток массы обусловлен перемещением макроскопической части пластового флюида под действием разницы в давлении на границе фильтрующей системы и налагающимися на него явлениями.

2. Термодинамические силы, обусловленные действием налагающихся явлений:

а) градиент концентрации $gradc_n$ или химического потенциала $grad\mu_n$;

б) градиент температуры $gradT$;

в) градиент сорбционно-десорбционного потенциала $grad\phi_{собр.}$

и т.д.

J_2 – диффузионный поток

1. Основная действующая сила – градиент химического потенциала $grad\mu_n$, или градиент концентрации $gradc_n$:

$$Q_{диф.} = -D_n \cdot gradc_n \text{ (первый закон Фика).}$$

Молекулярный перенос компонента происходит вследствие разности концентрации (химического потенциала).

2. Термодинамические силы, обусловленные действием налагающихся явлений:

а) градиент температуры $gradT$ (термодиффузия, эффект Соре);

б) градиент давления $gradP$ (бародиффузия);

в) градиент сорбционно-десорбционного потенциала $grad\phi_{собр.}$

и т.д.

J_3 – сорбционно-десорбционный поток

1. Основная действующая сила – градиент сорбционно-десорбционного потенциала $grad\phi_{собр.}$:

$$Q_{собр.} = -A_n \cdot grad\phi_{собр.}$$

Молекулярный перенос компонентов флюида на поверхность каркаса пористой среды и обратно осуществляется вследствие наличия поверхностного потенциала [4].

2. Термодинамические силы, обусловленные действием налагающих явлений:

- а) градиент температуры $gradT$;
- б) градиент давления $gradP$;
- в) градиент химического потенциала $grad\mu_n$, или градиент концентрации $gradc_n$, и т.д.

J_4 – тепловой поток

1. Основная действующая сила – градиент температуры $gradT$:

$$Q_{эл.} = -K \cdot gradT \text{ (закон Фурье).}$$

В тех случаях, когда градиент температуры во флюиде не слишком велик, тепловой поток определяется разностью температуры.

2. Термодинамические силы, обусловленные действием налагающих явлений:

- а) градиент химического потенциала $grad\mu_n$, или градиент концентрации $gradc_n$ (эффект Дюфора);
- б) градиент давления $gradP$;
- в) градиент сорбционно-десорбционного потенциала $grad\phi_{собр.}$ и т.д.

J_5 – электрический поток

1. Основная действующая сила – градиент электрического потенциала $gradU_{эл.}$:

$$Q_{эл.} = \frac{1}{R} \cdot gradU_{эл.} \text{ (закон Ома).}$$

2. Термодинамические силы, обусловленные действием налагающих явлений:

- а) градиент температуры $gradT$ (эффекты Пельтье, Зеебека и Томсона);
- б) градиент химического потенциала $grad\mu_n$, или градиент концентрации $gradc_n$ (электролиз);

- в) градиент давления $gradP$;
 - г) градиент сорбционно-десорбционного потенциала $grad\phi_{сорб}$
- и т.д.

В качестве примера приведем результаты теоретико-экспериментальных исследований вклада в процесс массопереноса при испарении ретроградного конденсата молекулярной диффузии, термодиффузии и бародиффузии.

В результате неравномерного нагревания среды под влиянием градиента температуры происходит перенос компонентов газовых или жидких смесей – термодиффузия (эффект Соре). Если между отдельными частями системы поддерживается постоянная разность температур, то вследствие термодиффузии в объеме смеси появляются градиенты концентрации компонентов, что инициирует обычную диффузию. Последняя в стационарном состоянии (при отсутствии потока вещества) уравнивает термодиффузию, и в системе возникает разность концентраций компонентов. При внешнем воздействии на систему градиента давления или гравитационного поля возникает бародиффузия. Математически законы Фика аналогичны уравнениям теплопроводности Фурье. В основе такой аналогии лежат общие закономерности необратимых процессов перераспределения интенсивных параметров состояния (концентрации, температуры, давления и др.) между различными частями какой-либо системы при стремлении ее к термодинамическому равновесию. При малых отклонениях системы от термодинамического равновесия эти закономерности описываются линейными соотношениями между потоками физических величин и термодинамическими силами, т.е. градиентами параметров, вызывающими указанные отклонения. В частности, диффузионный поток частиц данного типа помимо градиентов концентраций частиц каждого типа может при соответствующих условиях в большей степени определяться градиентами других интенсивных параметров и внешними силами. В общем виде связь между потоками и силами описывается феноменологическими уравнениями термодинамики необратимых процессов. Например, в случае бинарной газовой системы при наличии градиента давления $gradP$ и градиента температуры $gradT$ выражение для диффузионного потока принимает вид:

$$i = \rho D (\nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T + \frac{k_p}{p} \nabla p). \quad (5)$$

Коэффициент D называют коэффициентом диффузии. Он определяет диффузионный поток при наличии одного только градиента концентрации. Диффузионный же поток, вызываемый градиентом температуры, определяется коэффициентом термодиффузии $D_T = k_T D$ (безразмерную же величину k_T называют термодиффузионным отношением). Величину $D_p = k_p D$ называют коэффициентом бародиффузии.

Термодиффузия и бародиффузия взаимосвязаны. При этом действие термодиффузии направлено в противоположном направлении действию бародиффузии.

Коэффициент бародиффузии можно оценить теоретически, так как это термодинамическое соотношение:

$$D_p = k_p D = p \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{p,T} / \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} D. \quad (6)$$

Коэффициент бародиффузии определяется либо на основе экспериментальных данных [7], либо вычисляется с использованием уравнений состояния.

Naugen и Firoozabadi [8] показали, что коэффициент термодиффузии можно вычислять по следующей формуле:

$$D_T = - \frac{L_x^4 g \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p \Delta c}{504 \eta c (1 - c) L_z}, \quad (7)$$

где L_x, L_z – линейные размеры системы; η – динамическая вязкость; g – гравитационная постоянная; Δc – изменение концентрации в равновесном состоянии системы.

Как показывают экспериментальные исследования [5, 6], наблюдается принципиальное различие процессов выпадения (фазовый переход из однофазного в двухфазное состояние) и испарения (обратный фазовый переход из двух- в однофазное состояние) конденсата.

В процессе выпадения конденсата фазовые переходы в пористых средах аналогичны фазовым переходам в свободном объеме. Фазовый переход определяется рождением зародышей новой фазы

(жидких капель) в объеме паровой фазы и на стенках пор и калориметрической ячейки.

При испарении конденсата фазовый переход в силу различия составов паровой и жидкой фаз определяется диффузией компонентов. Такие процессы характеризуются большими временами установления равновесия и, как правило, являются неравновесными.

Неравновесность возникает вследствие больших времен установления равновесия составов паровой и жидкой фаз в результате диффузии отдельных компонентов смеси через поверхность раздела.

На рис. 1 показан процесс релаксации давления газоконденсатной смеси на трех изохорах во времени [6]. Начальное давление соответствует неравновесному состоянию системы, которое асимптотически приближается к равновесному. Характерные времена релаксации неравновесной системы составляют десятки тысяч секунд.

Моделирование процессов релаксации этой же системы позволяет оценить вклад молекулярной диффузии, термодиффузии и бародиффузии в процесс массопереноса. Были построены зависимости, отражающие эволюцию концентрации высокомолекулярных компонентов вдоль вертикальной оси калориметрической ячейки в процессе релаксации системы к равновесию во времени. На рис. 2 представлены результаты моделирования при $t = 4000$ с.

Линия 1 на рис. 2 соответствует состоянию системы в начальный момент времени (разность концентраций высокомолекулярного компонента в жидкой и паровой фазах максимальная). Кривые 2 и 3 соответствуют распределению концентрации компонента вдоль вертикальной оси калориметрической ячейки через 4000 с. Зависимость 2 рассчитывалась исходя из первого и второго законов Фика, а при расчетах с использованием эффектов собственно диффузии, термодиффузии и бародиффузии получена кривая 3.

Согласно рис. 2, если бы скорость массопереноса определялась только молекулярной диффузией (закон Фика), то через 4000 с система пришла бы в равновесие, что противоречит экспериментальным данным. Влияние явлений термодиффузии и бародиффузии на массоперенос принципиально изменяет ситуацию и качественно согласуется с результатами эксперимента.

Представление процессов массопереноса, теплопереноса, переноса электрических зарядов и т.д. в виде билинейной формы (5)

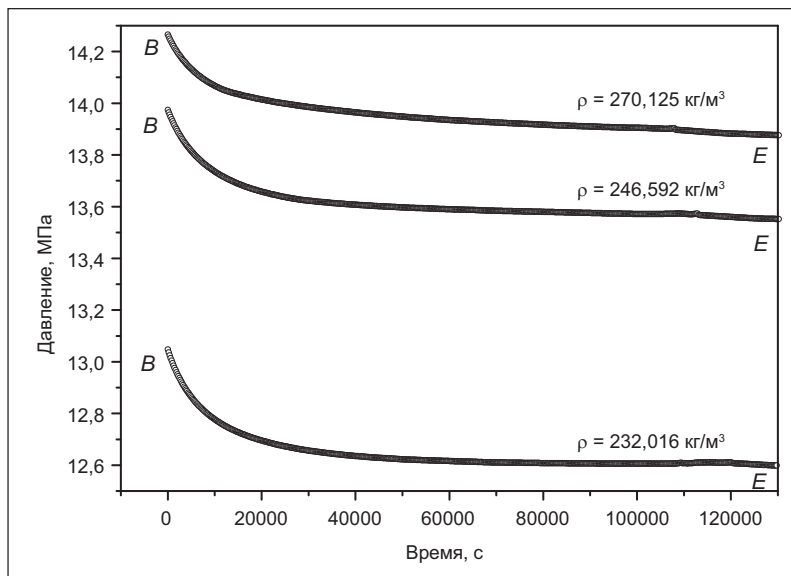


Рис. 1. Релаксация давления газоконденсатной смеси во времени

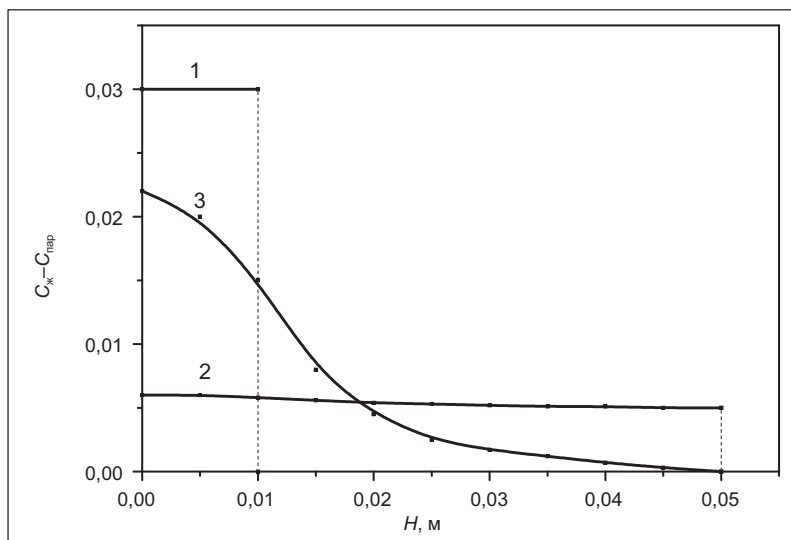


Рис. 2. Распределение концентрации высокомолекулярного компонента вдоль вертикальной оси калориметрической ячейки в начальный момент и через 4000 с

представляется плодотворным при теоретическом анализе и моделировании нефтегазоконденсатных систем как в пластовых условиях, так и в ряде других случаев (например, на стадии подготовки и переработки углеводородного сырья). Подобное представление потоков и вызывающих их сил полезно и при постановке экспериментальных исследований, в силу того что позволяет расчленять исследуемые явления на составляющие их эффекты, тем самым оптимизируя процесс экспериментальных исследований.

Список литературы

1. *Scheidegger A.E.* The physics of flow through porous media // University of Toronto press. – Third edition. – 1974. – P. 353.
2. *Ландау Л.Д.* Теоретическая физика. – Т. VI: Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – 736 с.
3. *Николаевский В.Н.* Движение углеводородных смесей в пористой среде / В.Н. Николаевский, Э.А. Бондарев, М.И. Миркин и др. – М.: Недра, 1968. – 191 с.
4. *Булейко В.М.* Закономерности фазовых превращений углеводородных смесей в нефтегазоносных пластах разрабатываемых месторождений (по экспериментальным данным): дисс. докт. техн. наук / Булейко Валерий Михайлович. – М.: ИПНГ РАН, 2007. – 277 с.
5. *Булейко В.М.* Закономерности поведения углеводородных систем залежей нефти и газа / В.М. Булейко, В.П. Воронов, С.Н. Закиров и др. // Доклады Российской академии наук. – 2007. – Т. 414, № 6. – С. 788–792.
6. *Булейко В.М.* Исследование фазового поведения углеводородных флюидов в пористых средах // Газовая промышленность. – 2005. – № 11. – С. 60–64.
7. *Булейко В.М.* Использование адиабатического калориметра для изучения фазового поведения флюидов в плотных низкопроницаемых коллекторах / В.М. Булейко, В.П. Воронов // Современное состояние и перспективы развития газоконденсатных и термодинамических исследований: сборн. науч. тр. – М.: ВНИИГАЗ, 2005. – С. 135–147.
8. *Haugen K.B., Firoozabadi A.* On measurement of thermal diffusion coefficients in multicomponent mixtures. J. Phys. Chem. 2005; 122:0145165 (1–7).