

УДК 532.546:534.1

© 2003 г. И. В. Бочкарева, Л. А. Ковалева

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ АДсорбЦИИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В рамках кинетического подхода к изучению сорбционных процессов формулируется система уравнений, описывающая движение многокомпонентных смесей в пористой среде с учетом явлений конкурентной адсорбции. Предлагается уравнение кинетики сорбции, которое реализует ряд колебательных режимов при определенных значениях исходных параметров. Проводится численный анализ устойчивости соответствующей динамической системы. Дается качественное сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

Экспериментальные исследования адсорбционных явлений в многокомпонентных системах показывают наличие конкурентных эффектов, что приводит к немонотонному распределению адсорбирующихся веществ на поверхности твердого тела, причем наблюдается взаимное влияние компонентов на степень адсорбции каждого из них [1]. Эти эффекты особенно существенны при течениях тяжелых нефтей, содержащих поверхностно-активные компоненты (асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты). Разработка теории нелинейной неравновесной динамики адсорбции многокомпонентных смесей представляет теоретический и прикладной интерес, связанный с адсорбционным разделением газовых и жидких смесей, хроматографическим эффектом при фильтрации нефтей, вытеснением нефти активными примесями и растворителями, закачкой ингибиторов отложений в призабойной зоне скважин и др. [1–3]. С другой стороны, существует класс задач, связанных с проявлением неравновесных явлений в пористых средах. Это фильтрация жидкостей со сложными реологическими свойствами (глинистые растворы, неньютоновские нефти, полимеры), а также двухфазная фильтрация с пространственным перераспределением фаз и переменной фазовой проницаемостью [4–6].

Цель работы – построение теоретической модели конкурентной адсорбции в многокомпонентных фильтрационных потоках с учетом имеющихся экспериментальных данных и современных представлений о характере неравновесных процессов в пористых средах.

1. Постановка задачи. Рассматривается фильтрация многокомпонентной углеводородной системы, включающей n поверхностно-активных компонентов, диффундирующих в поровом пространстве среды и одновременно адсорбирующихся на ее поверхности.

Динамика адсорбции из многокомпонентной смеси, движущейся в пористой среде, в рамках одномерной диффузионной модели описывается уравнением материального баланса i -го компонента в порах и имеет вид

$$m \frac{\partial c_i}{\partial t} + v \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial a_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right), \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (1.1)$$

Здесь c_i – концентрация i -го компонента в подвижной фазе, a_i – его концентрация в адсорбированном состоянии, v – средняя скорость фильтрации смеси, m – пористость, L – характерные размеры пористой среды, $D_i = D_{0i} + \chi_i v$ – эффективный коэффициент диффузии, χ_i – параметр рассеивания пористой среды.

Систему (1.1) следует дополнить уравнениями кинетики сорбции, которые имеют различный вид в зависимости от принимаемой модели адсорбции. Полагая, что ос-

новой массоперенос происходит за счет диффузии в объеме пор, примем следующее кинетическое уравнение для модели адсорбции [7]:

$$\partial a_i / \partial t = \beta_i c_i - F_i(a_1, \dots, a_n) a_i \quad (1.2)$$

в котором функция $F_i(a_1, \dots, a_n)$ в самом общем виде записывается следующим образом:

$$F_1(a_1, \dots, a_n) = b_i a_i \left(1 - \sum_i \lambda_i a_i \right)^{-p} - \sum_j k_{ij} a_j \quad (1.3)$$

Здесь b_i – коэффициент адсорбции i -го компонента, λ_i – коэффициент, характеризующий степень заполняемости монослоя, p – предполагаемое количество адсорбционных слоев, k_{ij} – коэффициент межмолекулярного взаимодействия адсорбирующихся компонентов.

Уравнение (1.3) в частном случае $n = 2$, $k_{ij} = 0$, $\lambda_i = 1$, $p = 1$ отражает теорию адсорбции Ленгмюра для двухкомпонентной смеси [8]. Если же принять $n = 2$, $b_i = 0$, $k_{ij} \neq 0$, получим классическую систему уравнений Лотки – Вольтерры [9].

Введем предположение о возможном неравновесном характере процесса адсорбции, связанном с конечной скоростью массообмена у поверхности скелета пористой среды и наличием характерного времени запаздывания установления локального (в каждой точке пространства) термодинамического равновесия. В этом случае систему уравнений (1.1)–(1.3) необходимо дополнить релаксационным уравнением

$$\tau \partial a_i / \partial t + a_i = \tilde{a}_i \quad (1.4)$$

Таким образом, получаемое из системы уравнений (1.1)–(1.3) решение относительно концентрации адсорбированного вещества рассматривается как неравновесное значение $\tilde{a}_i$, а искомое равновесное значение a_i уточняется из решения релаксационного уравнения (1.4).

Скорость фильтрации в уравнении (1.1) определяется законом фильтрации Дарси, а распределение давления находится из уравнения пьезопроводности. Имеем

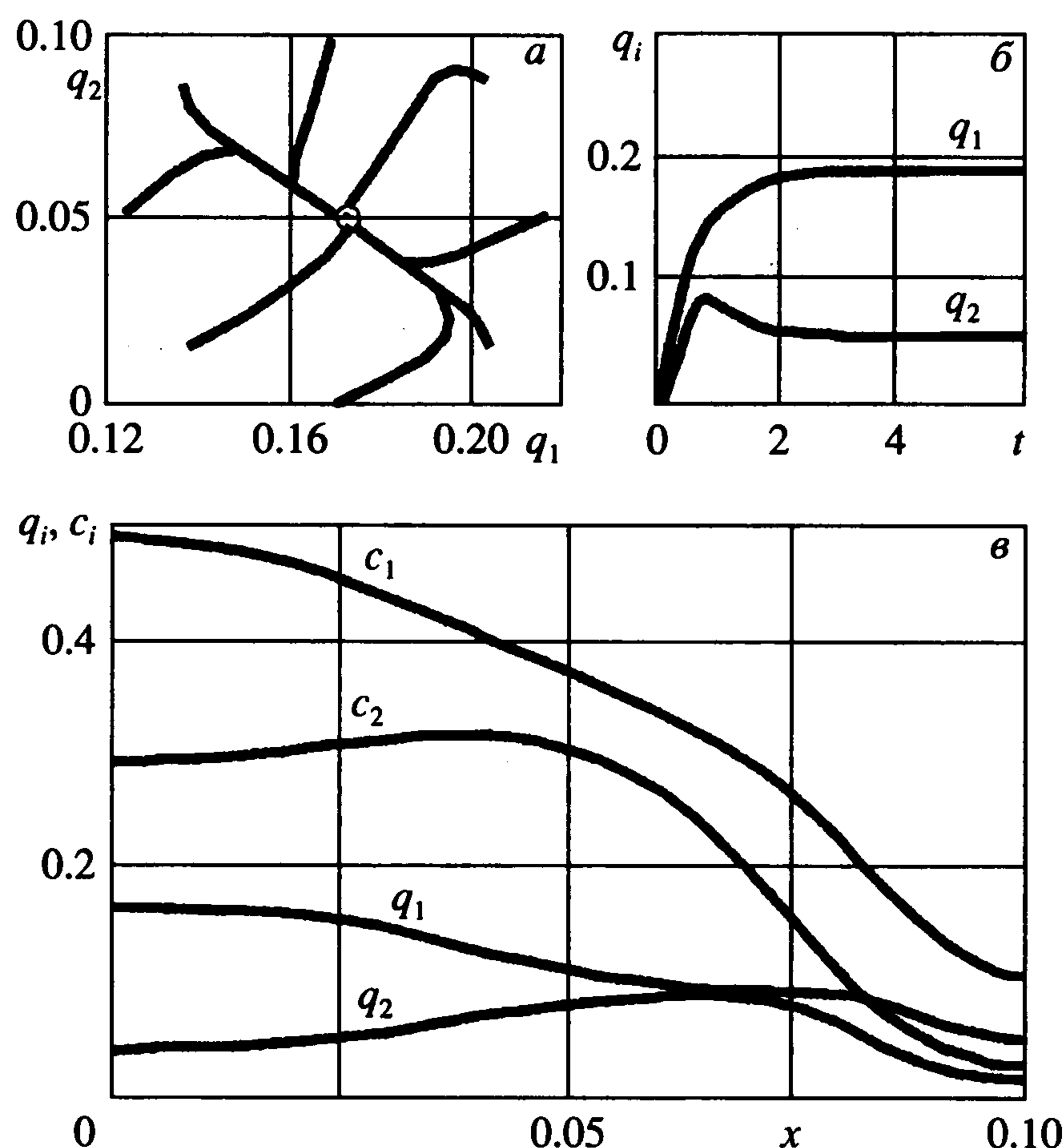
$$v = -\frac{k \partial p}{\mu \partial x}, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k}{\mu m \beta} \frac{\partial p}{\partial x} \right), \quad \ln \mu = \sum_i c_i \ln \mu_i \quad (1.5)$$

Здесь μ , β – коэффициенты динамической вязкости и сжимаемости фильтрующейся смеси соответственно, k – коэффициент проницаемости насыщенной пористой среды; вязкость смеси зависит от коэффициентов динамической вязкости компонентов μ_i и определяется последним выражением (1.5).

Система уравнений (1.1)–(1.5) дополняется следующими начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned} c_i(0, t) &= c_i^0, \quad \partial c_i / \partial x|_{x=L} = 0, \quad t \geq 0, \quad 1 \leq i \leq n \\ a_i(x, 0) &= 0, \quad c_i(x, 0) = c_{0i}, \quad 0 < x < L \\ p(0, t) &= p_1, \quad p(x, 0) = p_0, \quad p(L, t) = p_0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

2. Численный анализ устойчивости динамической системы. Как показали численные эксперименты, решения задачи существенно зависят от вида функций $F_i(a_1, \dots, a_n)$ в уравнении (1.3). Рассматриваемая система проявляет неожиданные свойства, в том числе и осцилляции в решениях $a_i(x, t)$, которые в свою очередь могут вызвать наличие нескольких экстремумов в решениях $c_i(x, t)$. В связи с этим был проведен анализ



Фиг. 1

устойчивости системы уравнений кинетики сорбции (1.2), (1.3) для случая двух одновременно адсорбирующихся компонентов

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \beta_i c_i - \frac{b_i a_i^2}{(1 - \lambda_1 a_1 - \lambda_2 a_2)^2} + k_i a_1 a_2, \quad i = 1, 2 \quad (2.1)$$

Анализ устойчивости положений равновесия системы (2.1) в фиксированной точке пространства ($x = 0$) осуществлялся численно методом Рунге–Кутты в большом диапазоне значений входящих в нее коэффициентов. Все полученные результаты можно разделить на два класса: решения типа бегущей концентрационной волны, реализуемые в случаях, когда один из компонентов явно доминирует над другим, либо по скорости, либо по степени активности адсорбции на поверхности скелета пористой среды, и решения, соответствующие различным колебательным процессам. Решения второго класса представляют наибольший интерес с точки зрения подтверждения конкурентного характера адсорбции. Как показал численный эксперимент, возможны различные типы колебаний в распределениях концентраций.

Расчеты проводились при фиксированных значениях следующих исходных параметров:

$$\beta_1 = 0.5, \quad \beta_2 = 0.4, \quad k_2 = 10, \quad \lambda_1 = \lambda_2 = 0.5, \quad c_1^0 = 0.5, \quad c_2^0 = 0.3$$

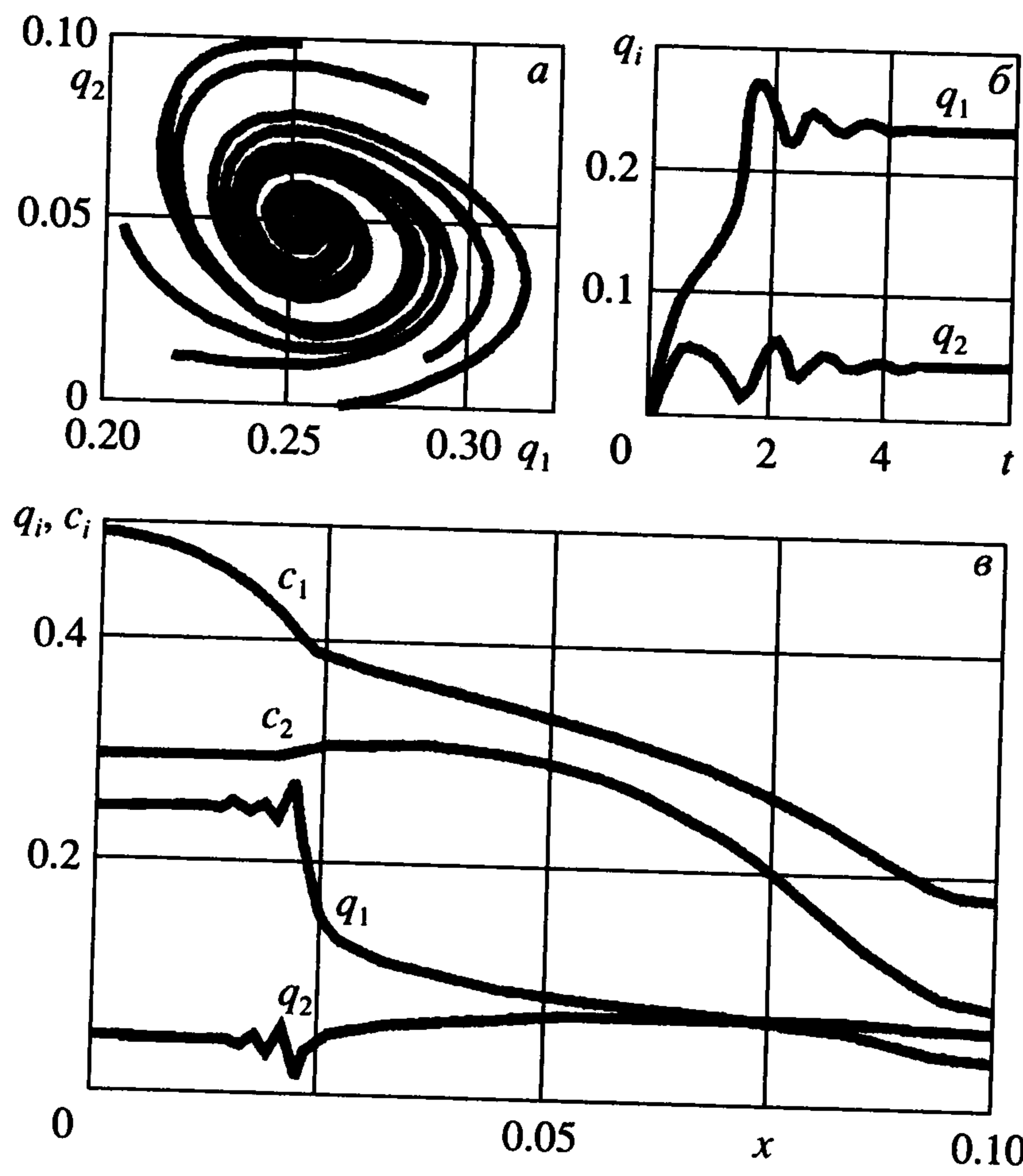
и при таких наборах значений других параметров:

$$k_1 = -30, \quad b_1 = 0.005, \quad b_2 = 0.1 \text{ (фиг.1)}$$

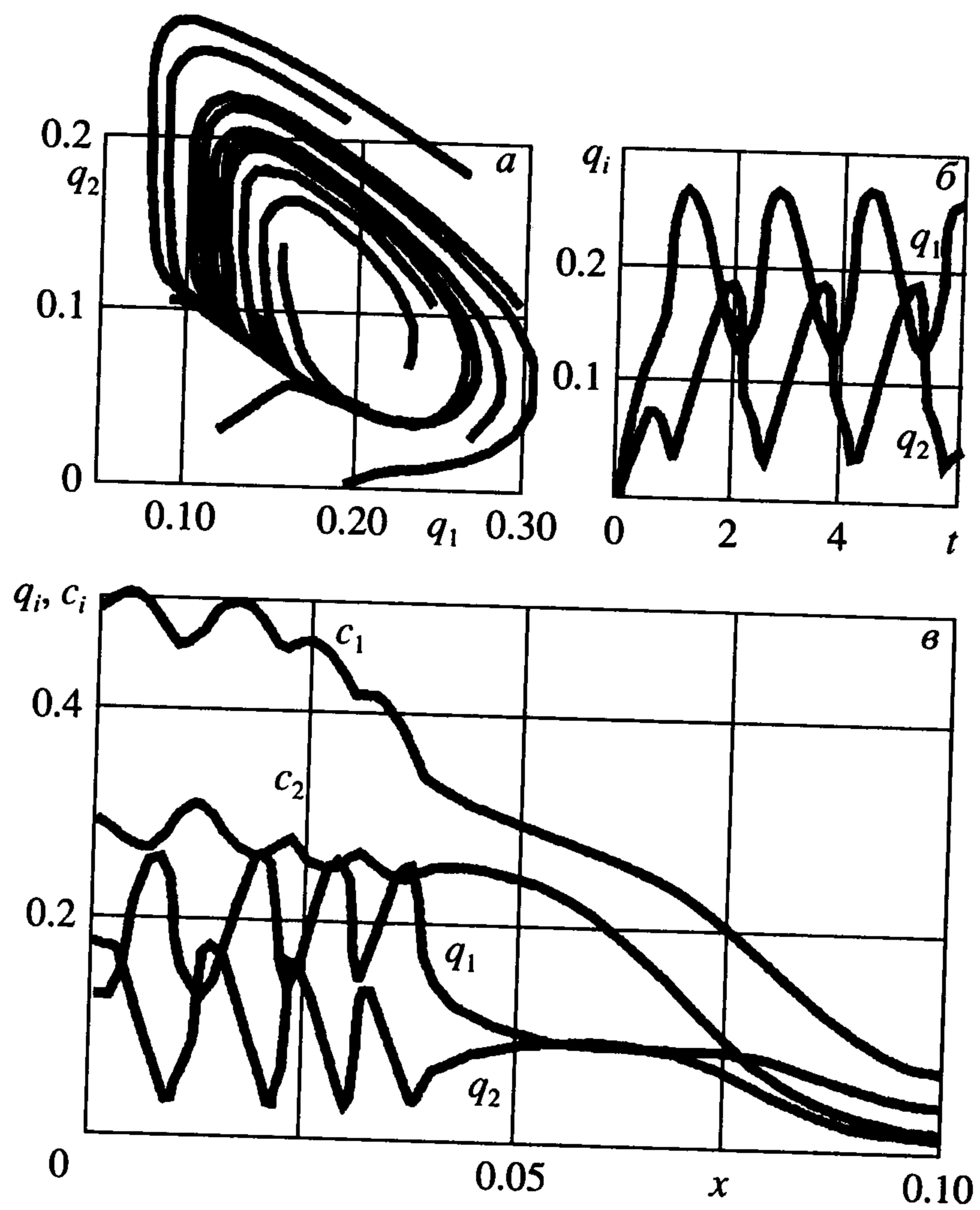
$$k_1 = -50, \quad b_1 = -0.005, \quad b_2 = 0.5 \text{ (фиг.2)}$$

$$k_1 = -30, \quad b_1 = -0.005, \quad b_2 = 0.1 \text{ (фиг.3)}$$

Результаты представлены на фиг. 1–3, а в виде фазовых портретов на плоскости (q_1, q_2) , где $q_i = a_i/c_i^0$ – значения концентраций адсорбированного компонента, отне-



Фиг. 2



Фиг. 3

сенные к максимальному (граничному в точке $x = 0$) значению концентрации данного компонента в поровом пространстве. Соответствующие полученным решениям зависимости $q_i(t)$ приведены на фиг. 1–3, б.

Видно, что незначительное изменение значений некоторых параметров существенно меняет характер процесса от затухающих колебаний, что, как известно, обусловлено наличием особой точки типа "устойчивый фокус" (фиг. 2, а), до незатухающих автоколебаний, связанных с появлением в системе особых точек типа "неустойчивый фокус" и предельных циклов (фиг. 3, а). Фиг. 1, а ("устойчивый узел") иллюстрирует случай отсутствия колебаний.

3. Численное решение краевой задачи. Сформулированная начально-краевая задача (1.1)–(1.6) в частном случае двухкомпонентной адсорбции ($i = 1, 2$, $C_i(x, 0) = 0$) была решена численно разностным методом с использованием "шахматной" схемы при следующих, кроме указанных выше, значениях исходных параметров:

$$m = 0.2, \quad k = 0.5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2, \quad \mu_1 = 0.8 \text{ Па} \cdot \text{с}, \quad \mu_2 = 0.2 \text{ Па} \cdot \text{с}, \quad \mu_0 = 0.01 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

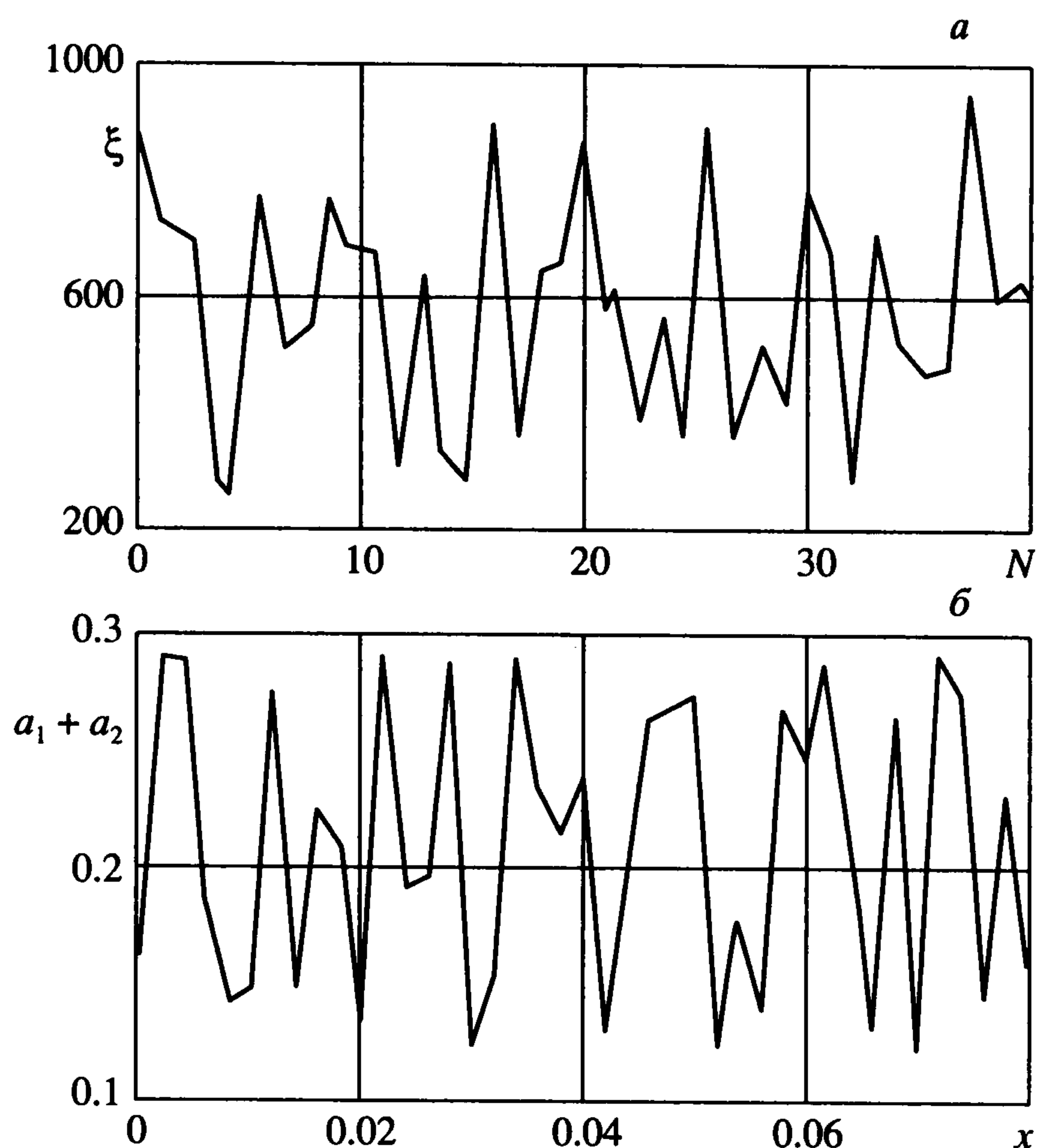
$$\chi_1 = \chi_2 = 0.1 \text{ м}, \quad \beta = 10^{-9} \text{ Па}^{-1}, \quad \tau = 0.02 \text{ с}, \quad L = 100 \text{ м},$$

$$p_0 = 10^7 \text{ Па}, \quad p_1 = 1.5 \cdot 10^7 \text{ Па}$$

Установлено, что в зависимости от исходных данных и параметров данная система ведет себя весьма различным образом. Распределения концентраций в пространстве, соответствующие трем рассмотренным качественно различным картинам в граничной точке $x = 0$, представлены на фиг. 1–3, в. Видно, что в обоих случаях, когда в динамической системе наблюдаются колебания (фиг. 2 и 3), отклик на возбужденные в граничной точке колебания проявляется через определенные промежутки времени (в приведенных графиках – порядка нескольких часов). Однако если в первом случае (фиг. 2, в) колебания проявляются лишь в распределении концентраций адсорбированных веществ, то во втором случае (фиг. 3, в) они настолько ощутимы, что, в свою очередь, вызывают колебания и концентраций компонентов в потоке.

Из приведенных графиков видно, что для каждого адсорбированного вещества характерно существование бегущего фронта концентрации, перемещающегося по пространству с постепенным увеличением величины концентрации до некоторого максимального значения. С течением времени этот фронт размывается, так как одновременно с процессом адсорбции происходит частичная десорбция компонента, который уносится потоком жидкости. При выбранных исходных данных распределения концентраций представляют собой различного вида колебаний. Адсорбция одного компонента вначале подавляется другим, однако затем первый компонент начинает быстрее занимать адсорбционные центры, что и приводит к колебательному режиму, подтверждающему конкурентный характер процесса сорбции.

4. Сопоставление с экспериментом. Выводы о поведении параметров многокомпонентной сорбции, полученные на основании математической модели, вполне согласуются с результатами специально проведенных экспериментов [10]. Изучались адсорбционно-хроматографические эффекты, которые проявляются при фильтрации высоковязкой нефти Арланского месторождения с большим содержанием поверхностно-активных компонентов. В качестве моделей пористой среды использовались полихлорвиниловые трубки длиной 1 м и диаметром 22 мм, которые заполнялись кварцевым песком. Для оценки степени адсорбции по длине модели пористой среды во всех сериях экспериментов после окончания процесса фильтрации трубку разрезали на 10, 20 или 40 элементов, каждый из которых анализировали. Свободную, не адсорбированную часть профильтрованной жидкости из каждого элемента отделяли на центрифуге, а оставшуюся экстрагировали по известной методике и исследовали фотокolorиметрическим способом. Измерялся коэффициент светопоглощения ξ , который количе-



Фиг. 4

ственно характеризует содержание адсорбированного остатка [1, 2]. Обнаружен нелинейный характер продольного распределения ξ вдоль модели пористой среды. Об этом свидетельствуют зависимости ξ для модели, разделенной на 40 проанализированных элементов, приведенные на фиг. 4, а.

Для сопоставления результатов экспериментальных и теоретических исследований начально-краевая задача (1.1)–(1.6) в случае двух компонент решалась при условиях, по возможности приближенных к экспериментальным. Результаты не могут претендовать на количественное сравнение, так как в экспериментах значения ξ дают лишь косвенное представление о содержании адсорбированных веществ, а в теоретической постановке используются приближенные значения коэффициентов. На фиг. 4, б приведены зависимости суммарной концентрации адсорбированных компонентов от пространственной координаты в фиксированных точках пространства (что соответствует условиям эксперимента). Полученные результаты показывают хорошее качественное сходство численных расчетов и экспериментальных данных и колебательный характер протекающих процессов конкурентной адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мархасин И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: Недра, 1977. 214 с.
2. Милешина А.Г., Калинин М.К., Сафонова Г.И. Изменение нефтей при фильтрации через породы. М.: Недра, 1983. 175 с.
3. Николаевский В.Н., Бондарев Э.А., Миркин М.И. и др. Движение углеводородных смесей в пористой среде. М.: Недра, 1968. 190 с.
4. Ахатов И.Ш., Хасанов М.М., Хусаинов И.Г. Авто- и стохастические колебания в гидродинамике неньютоновских жидкостей // ПММ. 1993. Т. 57. Вып. 1. С. 71–76.

5. Хасанов М.М., Булгакова Г.Т. Неравновесные и нелинейные эффекты в процессах двухфазной фильтрации // Докл. РАН. 1999. Т. 366. № 6. С. 768–770.
6. Ентов В.М. К теории неравновесных эффектов при фильтрации неоднородных жидкостей // Изв. АН СССР. МЖГ. 1980. № 3. С. 52–57.
7. Филиппов Л.К. Динамика физической адсорбции смесей в изотермическом случае // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 2. С. 416–421.
8. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
9. Volterra V. Lecons sur la Théorie Mathématique de la Lutte pour la Vie. Paris: Gauthier-Villars, 1931 = Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование. М.: Наука, 1976. 286 с.
10. Ковалева Л.А., Ишмурзина Н.М. // Тез. докл. Института механики и матем. АН АзССР. Баку, 1990. С. 74–75.

Уфа
e-mail: liana@ic.bashedu.ru

Поступила в редакцию
10.IX.2001