

УДК 532.546

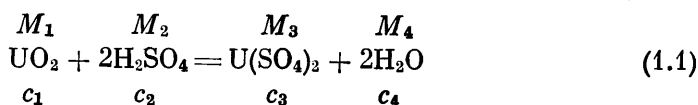
НЕСТАЦИОНАРНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ПРИ НАЛИЧИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОРИСТОЙ СРЕДОЙ

ФЕДОРОВ К. М.

Подземное выщелачивание урановых руд, цветных и драгоценных металлов в условиях их естественного залегания является одним из новых методов добычи полезных ископаемых [1]. Оно осуществляется путем закачки в изолированные пласты через реакционные скважины раствора кислоты, которая при реакции с породой дает хорошо растворимую соль, извлекаемую с водой на поверхность через добывающие скважины. Совместно с раствором кислоты могут заканчиваться в пласт другие реагенты, участвующие в химической реакции, в том числе и газы, например кислород. Попутные газы могут образовываться также в результате химической реакции. Таким образом, химическая реакция протекает при наличии одно- или двухфазного потока в пористой среде.

Математическое моделирование этих процессов обычно основывается на приближении однофазного потока в пренебрежении изменениями пористости и проницаемости среды в результате реакции [2]. В работе приведено решение задачи о нестационарной фильтрации при наличии химической реакции для двухфазного потока с учетом изменения фильтрационных параметров пористой среды. Анализируется условие устойчивости плоского фронта химической реакции.

1. Рассмотрим процесс выщелачивания пористой среды, содержащей окисел четырехвалентного урана, путем закачки раствора серной кислоты. Химическая реакция, происходящая в пористой среде, описывается уравнением



где M_i — суммарный молекулярный вес i -го вещества, участвующего в реакции; c_i — концентрация i -го реагента в потоке ($i=2, 3, 4$) и пористой среде ($i=1$).

Плоский одномерный процесс выщелачивания описывается следующими уравнениями сохранения масс компонентов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial mc_2\rho}{\partial t} + \frac{\partial mc_2\rho v}{\partial x} &= -K_2J, & \frac{\partial mc_3\rho}{\partial t} + \frac{\partial mc_3\rho v}{\partial x} &= K_3J \\ \frac{\partial mc_4\rho}{\partial t} + \frac{\partial mc_4\rho v}{\partial x} &= K_4J, & \frac{\partial (m-m_*)\rho_R}{\partial t} &= J \end{aligned} \quad (1.2)$$

где ρ — плотность фильтрующейся жидкости, ρ_R — плотность выщелачиваемого реагента, m и m_* — текущая и исходная пористости среды, J — скорость выделения соли урана в результате реакции, $K_i = M_i/M_1$ — относительный молекулярный вес i -го вещества, v — скорость жидкости.

Начальные и граничные условия в задаче фронтального выщелачивания имеют вид

$$t=0, x>0: c_4=1, c_1=c_{10}, m=m_* \quad (1.3)$$

$$t>0, x=0: c_2=c_{20}, c_1=0, m=m_0, v=v_0$$

В уравнениях (1.2) пренебрегается диффузионным переносом компонентов по сравнению с конвективным. Рассмотрим класс задач, в которых

можно пренебречь также характерным временем реакции по сравнению с общим временем процесса. Такому условию отвечают многие процессы разработки месторождений, характеризующиеся большим расстоянием между скважинами, время разработки которых составляет десятки месяцев. В этом случае процесс можно считать равновесным, т. е. размеры области, где происходит реакция, много меньше расстояния между скважинами. Условия равновесия позволяют замкнуть систему уравнений (1.2)

$$c_1=0: m_0-m_* = c_{10}, c_{20}=1-c_{40}, \rho_0=c_{20}\rho_a+c_{40}\rho_w \quad (1.4)$$

$$c_1=c_{10}; c_4=1-c_3, \rho=c_3\rho_u+c_4\rho_w$$

где ρ_a, ρ_w, ρ_u — плотности кислоты, воды и соли урана соответственно.

Из суммарного уравнения сохранения массы всего потока следует, что скорость потока v может изменяться лишь в зоне химической реакции, вне этой зоны $\partial v/\partial x=0$. Решение гиперболической системы уравнений (1.2) в этом случае представляется в виде трех зон с постоянными параметрами: невозмущенная зона, зона течения продуктов реакции и зона течения раствора кислоты по прореагировавшей пористой среде. Задача сводится к отысканию законов движения разрывов, разделяющих эти зоны.

Разрыв, разделяющий невозмущенную зону и зону течения продуктов реакции, является контактным и движется со скоростью конвективного переноса v . Условия баланса масс на разрыве, отвечающем фронту химической реакции, имеют вид

$$\rho_0 m_0 c_{20} (v_0 - D) - K_2 (m_0 - m_*) \rho_R D = 0$$

$$K_3 (m_0 - m_*) \rho_R D = \rho m_* c_3 (v - D) \quad (1.5)$$

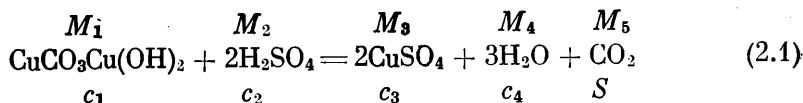
$$\rho_0 m_0 c_{40} (v_0 - D) + K_4 (m_0 - m_*) \rho_R D = \rho m_* c_4 (v - D)$$

где D — скорость движения этого разрыва. В уравнениях (1.5) левые части представляют потоки веществ, входящих в разрыв, правые — потоки продуктов реакции. Положив для простоты в (1.5) $\rho = \rho_0$, получим

$$D = \frac{v_0}{A}, \quad A = 1 + \frac{K_2 c_{10} \rho_R}{(c_{10} + m_*) c_{20} \rho}, \quad m_* v = \frac{v_0 B}{A} \quad (1.6)$$

$$B = m_* + \frac{c_{10} \rho_R (K_2 / c_{20} + 1)}{\rho}, \quad c_3 = \frac{K_3 c_{10} \rho_R}{\rho (B - m_*)}$$

2. Процесс равновесного выщелачивания при наличии двухфазного потока рассмотрим на примере растворения малахита при закачке в пористую среду раствора соляной кислоты



Из уравнения химической реакции видно, что образование соли меди идет с выделением двуокиси углерода. Пусть S — объемная концентрация CO_2 , а $1-S$ — соответственно концентрация жидкости в поровом пространстве. Остальные обозначения аналогичны введенным выше. Процесс описывается уравнениями сохранения масс компонентов и фаз и уравнением фильтрации в форме закона Дарси

$$\frac{\partial m \rho (1-S) c_2}{\partial t} + \frac{\partial m \rho (1-S) c_2 v}{\partial x} = -K_2 J$$

$$\frac{\partial m \rho (1-S) c_3}{\partial t} + \frac{\partial m \rho (1-S) c_3 v}{\partial x} = K_3 J$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial m\rho(1-S)c_i}{\partial t} + \frac{\partial m\rho(1-S)c_iv}{\partial x} = K_i J \\
& \frac{\partial m\rho_g S}{\partial t} + \frac{\partial m\rho_g S v_g}{\partial x} = K_3 J, \quad \frac{\partial (m-m_*)\rho_R}{\partial t} = J \\
m S v_g = -\frac{k K_g(S)}{\mu_g} \frac{\partial p}{\partial x} = V F, \quad m(1-S)v = -\frac{k K(S)}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} = V(1-F) \\
F(S) = \left[1 + \frac{K(S)\mu_g}{K_g(S)\mu} \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Здесь ρ_g — плотность газовой фазы, v_g — ее скорость, p — давление, k — абсолютная проницаемость пористой среды, K и K_g — фазовые проницаемости жидкости и газа, μ и μ_g — их вязкости, V — фильтрационная скорость потока (потока жидкости и газа через единичное сечение), F — функция Баклея — Леверетта. Плотность газовой фазы ρ_g считается постоянной и определяется средним пластовым давлением. Растворимость газов в соленых растворах мала, поэтому растворением CO_2 в минерализованной водной фазе пренебрегается.

Гиперболическая система уравнений (2.2) допускает наличие разрывных решений. Условия баланса масс на фронте химической реакции при условии равновесности процесса и начальных и граничных условиях (1.3) имеют вид

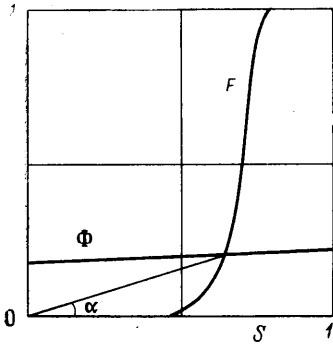
$$\begin{aligned}
\rho_0 m_0 c_{20} (v_0 - D) - K_2 (m_0 - m_*) \rho_R D &= 0 \\
K_3 (m_0 - m_*) \rho_R D &= \rho c_3 (V(1-F) - m_* D(1-S)) \\
\rho_0 m_0 c_{40} (v_0 - D) + K_4 (m_0 - m_*) \rho_R D &= \rho c_4 (V(1-F) - m_* D(1-S)) \\
K_5 (m_0 - m_*) \rho_R D &= \rho_g (V F - m_* D S)
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Как и ранее, правые и левые части соотношений (2.3) относятся к потокам жидкости и газа до и после разрыва соответственно. Значения неизвестных параметров на разрыве получаем после простых преобразований (2.3)

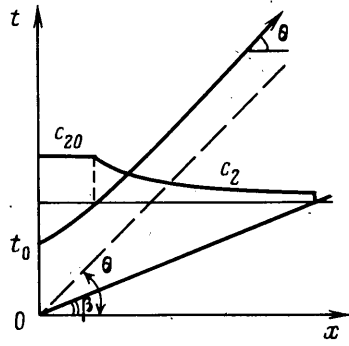
$$\begin{aligned}
D = \frac{v_0}{A}, \quad V = \frac{v_0 B'}{A}, \quad B' = m_* + \frac{c_{10}}{\rho'} \left[K_3 + K_4 + \frac{\rho}{\rho_g} K_5 + K_2 \left(\frac{1}{c_{20}} - 1 \right) \right] \\
c_3 = \frac{K_3 c_{10}}{(B' - m_*) \rho' - K_5 c_{10} \rho'}, \quad \rho' = \frac{\rho}{\rho_R} \\
F = \Phi, \quad \Phi = (K_5 c_{10} \rho_R / \rho_g + S m_*) / B'
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Так как вид функций $F(S)$ определяется зависимостями фазовых проницаемостей от объемной концентрации газа S , которые описываются довольно сложными функциями, удобно искать решение последнего уравнения системы (2.4) графически. На фиг. 1 приведено решение с использованием экспериментально полученных фазовых проницаемостей для раствора солей и двуокиси углерода [3]. В области двухфазного потока продуктов реакции решение продолжается с использованием известной теории Баклея — Леверетта [4]. Согласно этой теории, решение представляется в виде разрывной кинематической волны; скорость разрыва D_s определяется углом α на фиг. 1: $\text{tg } \alpha = D_s m_* / V$.

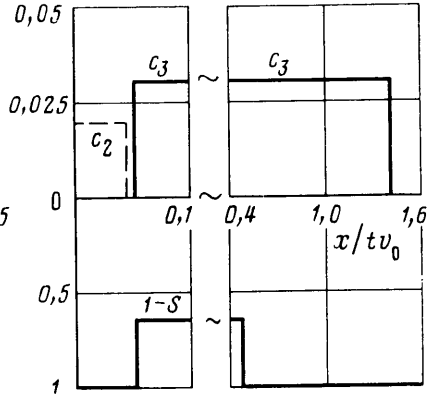
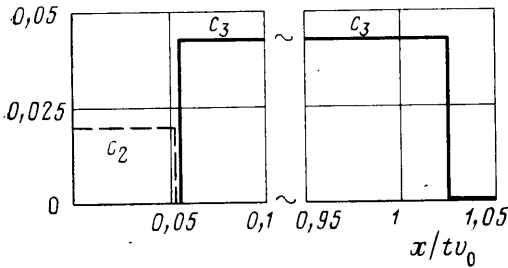
На фиг. 2, а приведено решение задачи о выщелачивании урановой руды, на фиг. 2, б — малахитовой руды. В обоих случаях параметры пласта и закачиваемых агентов полагались следующими: $\rho_R = 3000$, $\rho = 1000$, $\rho_g = 19,8$ кг/м³, $m_* = 0,3$, $c_{10} = 0,05$, $c_{20} = 0,02$, $\mu = 1$, $\mu_g = 0,0886$ мПа·с. Решения задач равновесного внутрипластового выщелачивания автомодельны: распределения насыщенностей фаз и концентраций компонентов зависят лишь от переменной $\xi = x/tv_0$.



Фиг. 1
а



Фиг. 3
б



Фиг. 2

3. Перейдем к рассмотрению случая неравновесного процесса, когда кинетика химической реакции играет заметную роль в динамике выщелачивания. В качестве примера рассмотрим процесс, реакция которого описывается уравнением (1.1). В неравновесном случае система уравнений (1.2) замыкается уравнением кинетики реакции, например в виде [5]

$$J = \sigma c_2^n / \tau \quad (3.1)$$

где σ — удельная площадь реакции или удельная поверхность пористого скелета, τ — кинетическая константа, n — показатель реакции.

Положим, что плотности реагентов равны, т. е. $\rho = \rho_R = \text{const}$, тогда с учетом (3.1) система уравнений (1.2) приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_2}{\partial t} + \frac{m_0 v_0}{m} \frac{\partial c_2}{\partial x} &= - \frac{J}{m \rho} (K_2 + c_2) \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} + \frac{m_0 v_0}{m} \frac{\partial c_3}{\partial x} &= \frac{J}{m \rho} (K_3 - c_3) \\ \frac{\partial m v}{\partial x} &= 0, \quad \frac{\partial m}{\partial t} = \frac{J}{\rho} = \frac{\sigma c_2^n}{\tau \rho} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Рассматривается задача фронтального выщелачивания с краевыми условиями (1.3). Гиперболическая система уравнений (3.2), записанная в характеристической форме, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{m_0 v_0}{m}; & \frac{dc_2}{dt} &= - \frac{\sigma c_2^n}{m \tau \rho} (K_2 + c_2), & \frac{dc_3}{dt} &= \frac{\sigma c_2^n}{m \tau \rho} (K_3 - c_3) \\ \frac{dx}{dt} &= 0; & \frac{dm}{dt} &= \frac{\sigma c_2^n}{\tau \rho} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Решение неравновесной системы (3.3) должно сходиться к равновесному реше-

нию, полученному в разд. 1, при $t \rightarrow \infty$ ($\tau \rightarrow 0$) и к конвективному переносу разрыва начальных и граничных условий (1.3) при $t \rightarrow 0$ ($\tau \rightarrow \infty$) [6].

Начальный разрыв концентраций c_1 и c_3 в неравновесном случае движется с конвективной скоростью, т. е. является контактным и совпадает с первой характеристической (3.3). При этом на разрыве скачок пористости равен нулю. Скорость движения этого разрыва равна $D_k = m_0 v_0 / m_*$, а изменение концентрации кислоты за разрывом описывается решением уравнений (3.3) при $m = m_*$

$$\sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m (c_2^{m-n} - c_{20}^{m-n})}{(n-m)K_2^m} + \frac{(-1)^n}{K_2^n} \ln \frac{(K_2 + c_2)c_{20}}{(K_2 + c_{20})c_2} = - \frac{\sigma t}{m_* \tau \rho} \quad (3.4)$$

В момент $t_0 = \sigma c_{20}^n / \tau \rho (m_0 - m_*)$ происходит полное выщелачивание входного сечения пористой среды и начинается распространение зоны полного выщелачивания, где $m = m_0$, $c_2 = c_{20}$, $c_3 = 0$. Причем скорость переднего фронта зоны полного выщелачивания асимптотически стремится к равновесному значению D_p , определяемому по формуле (1.6), что следует из сходимости неравновесной системы (3.2) к решению равновесной системы (1.2), (1.4).

Динамика процесса в координатах $x - t$ приведена на фиг. 3, где $\text{ctg } \beta = D_k$, $\text{ctg } \theta = D_p$; штриховая прямая соответствует равновесному фронту выщелачивания.

4. Одной из актуальных задач внутрипластовой разработки месторождений полезных ископаемых является анализ устойчивости поверхностей разрывов. При неустойчивых фронтах химических реакций происходит ранний прорыв раствора кислоты к добывающим скважинам и неполная выработка месторождения.

В первом приближении условия устойчивости можно получить из решения неоднородной задачи методом малых возмущений [4]. Малые возмущения объемной концентрации газа и концентраций компонентов распространяются с конечными характеристическими скоростями, причем условия эволюционности скачка, отвечающего фронту химической реакции (в частности, условия Лакса [6]), обеспечивают невозрастание этих возмущений, так как их скорость распространения перед скачком меньше скорости разрыва, а за скачком, наоборот, больше. Поэтому для анализа устойчивости плоской поверхности фронта химической реакции достаточно рассмотреть условия затухания только возмущений скорости потока и поверхности фронта.

Наложим на решение плоской одномерной задачи о внутрипластовом выщелачивании малые возмущения скорости и поверхности фронта химической реакции

$$\begin{aligned} x_f &= Dt + \varepsilon x^*(y, z, t), & v_x' &= v_x + \varepsilon v_x^* \\ v_y' &= \varepsilon v_y^*, & v_z' &= \varepsilon v_z^*, & p' &= p + \varepsilon p^* \end{aligned} \quad (4.1)$$

где индекс f обозначает величины на фронте, штрихом обозначены возмущенные переменные, ε — малый параметр. Решение вблизи разрыва описывается уравнениями

$$\text{div } \mathbf{v} = 0, \quad p = p_0 - \left(\frac{v_x}{\lambda} + \rho g_x \right) (x - Dt), \quad \lambda = k \left(\frac{K}{\mu} + \frac{K_g}{\mu_g} \right) \quad (4.2)$$

где λ — подвижность жидкости, g_x — проекция ускорения сил гравитации на ось x , p_0 — давление на разрыве.

Условия на поверхности разрыва в силу малости возмущений будем сносить на невозмущенную поверхность. Эти условия запишем в виде

$$[p] = 0, \quad D = \frac{v_0}{A}, \quad [mv_x] = m_0 v_0 \left(\frac{B}{A m_0} - 1 \right), \quad [f] = f_+ - f_- \quad (4.3)$$

Квадратными скобками в (4.3) и далее обозначается разность величин до и после скачка.

Задача о распространении малых возмущений формулируется после подстановки (4.1) в (4.2) и (4.3)

$$\text{div } \mathbf{v}^* = 0, \quad [p^*] = ([mv_x] / \lambda + [\rho] g_x) x^* \quad (4.4)$$

Решение ищем в виде

$$x^* = X(t) \exp(i\gamma_1 y + i\gamma_2 z), \quad p^* = P(x, t) \exp(i\gamma_1 y + i\gamma_2 z) \quad (4.5)$$

Подстановка (4.5) в (4.4) и простые преобразования приводят к уравнению, описывающему изменение амплитуды произвольного синусоидального возмущения

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = \frac{N\gamma}{A(m_0 v_0 \lambda_-^{-1} + m_* v \lambda_+^{-1})}, \quad N = \left[\frac{m v_x}{\lambda} \right] + [\rho] g_x, \quad \gamma = \sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_2^2} \quad (4.6)$$

Так как $A > 0$ и $B > 0$, условие устойчивости фронта химической реакции или затухания амплитуды наложенных возмущений имеют вид $N < 0$.

Оценим скачок $[m v_x / \lambda]$ для рассмотренных ранее случаев. Пусть $[\mu] = 0$, $\mu_e = 0,0886$ мПа·с, а отношение абсолютных проницаемостей до и после скачка химической реакции определяется по формуле Козени — Кармана [4]: $k_*/k_0 = m_*^3 / m_0^3$. В этом случае отношение величин $m_0 v_0 \lambda_+ / m_* v \lambda_-$ для процесса выщелачивания урановой руды равно 0,71, а для процесса растворения малахита 3,85, т. е. при $[\rho] = 0$ первый процесс неустойчив. В общем случае анализ уравнения (4.6) показывает, что практически все процессы в горизонтальных пластах, в которых в результате реакции выделяется газ, формируют устойчивые поверхности реакций, а те процессы, в которых для осуществления реакции производят совместную закачку раствора кислоты и газа, неустойчивы.

Автор благодарен Р. И. Нигматулину за полезные обсуждения и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грабовников В. А. Геотехнологические исследования при разведке металлов. М.: Недра, 1983. 121 с.
2. Голубев В. С., Грабовников В. А., Кричевец Г. Н., Рослякова И. Ю. О динамике подземного выщелачивания полезных ископаемых на основе математического и физического моделирования. — В кн.: Математическое и физическое моделирование рудообразующих процессов. М., 1978, с. 122—142.
3. Маскет М. Физические основы технологии добычи нефти. М.—Л.: Гостоптехиздат, 1953. 606 с.
4. Аксельруд Г. А., Альтшулер М. А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983. 263 с.
5. Баренблатт Г. И., Енгов В. М., Рыжик В. М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. М.: Недра, 1984. 208 с.
6. Бедриковецкий П. Г., Каневская Р. Д., Лурье М. В. Эффекты неравновесной сорбции, растворения и теплообмена при вытеснении нефти активными жидкостями. — Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 6, с. 1324—1329.

Уфа

Поступила в редакцию
28.XI.1985