

复杂化学流体在多孔介质中的传质

黄延章 刘福海 杨正明

(中国科学院渗流流体力学研究所, 河北廊坊 065007)

摘要 化学驱油技术已从单一化学剂驱油发展到了复杂化学流体复合体系驱油. 化学驱油过程中存在扩散、弥散、吸附、滞留、化学反应等一系列物理化学作用, 影响化学剂在多孔介质中的传质过程. 碱水驱油实验证明了单一化学剂在多孔介质中存在运移滞后; 文中分析了上述物理化学作用, 研究了复合体系各种化学剂的运移滞后及滞后差, 指出综合吸附作用引起化学剂运移滞后, 不同化学剂的运移滞后差导致色谱分离现象. 在上述研究的基础上, 提出了吸附对流扩散方程, 得到了解析解. 并用该解析解处理实验资料, 求出了方程中化学剂运移滞后系数和综合扩散系数等相应的参数, 可描述和预测复杂化学流体在多孔介质中的传质过程.

关键词 化学驱油, 吸附, 扩散, 弥散, 传质, 解析解

引 言

20 世纪 80 年代以来, 化学驱油技术有了很大的发展, 从单一的化学剂驱油发展到复杂化学流体复合体系驱油, 驱油效率及其技术经济指标都有很大提高. 相应的采油成本也大幅度下降, 矿场试验也取得很好效果. 但同时也反映出了一系列急需解决的问题. 其中一个关键问题就是物理化学渗流的理论问题, 特别是复杂化学流体在多孔介质中的传质问题. 正确地认识和掌握带有物理化学作用的复杂化学流体的渗流规律及各种化学剂的传质规律就可以更准确地评价和预测化学驱油的过程.

人们用对流扩散方程研究流体的弥散传质问题^[1], 主要研究溶剂驱油的过程. 但是, 在化学驱, 特别是三元复合驱的情况下, 化学剂在渗流过程中除了扩散、弥散以外还存在吸附、化学反应、离子交换等更复杂的物理化学作用时, 对流扩散方程就不能用以描述这类流体的传质过程了. 文献 [2] 介绍了一个带吸附作用的对流扩散方程, 它是一个二阶变系数非线性偏微分方程, 很难求解. 文献 [3] 用对流扩散方程来研究三元复合驱的传质问题, 理论分析与实验结果差别较大. 文献 [4] 研究了单一化学剂的运移滞后, 本文研究了复合体系驱油时化学剂的运移滞后和滞后差, 提出了一个新的吸附对流扩散方程, 得到了解析解, 并用该解析解处理了实验资料, 求出了相应的参数, 进而用以描述和预测这类流体的传质过程.

1 复合体系化学剂在多孔介质中的运移滞后和滞后差

化学驱油中三元复合体系是由碱、表面活性剂及聚合物组成的复杂化学流体, 它是由多种化学剂组成的混合物. 由于各种化学剂的物理化学性质不同, 它们在液液和液固相互作用中的

损耗也就不同. 与此相应, 它们在渗流过程中的运移滞后程度也不同. 这样, 不同的化学剂就有不同的运移前沿. 随着运移距离的延展, 在相同的空间位置上, 各种化学剂的相对浓度出现差异而不能保持相同的值. 这是复合驱油体系渗流的规律性的特征. 这些特征的具体表现决定于流体的性质 (流体的组成、结构、相态、流变性等)、多孔介质的性质 (矿物成分、表面性质、比表面、渗透率、孔隙度及其非均质性等) 和渗流环境条件 (液液及液固相互作用、离子强度、温度、压力、流速等). 这样, 由于化学剂在多孔介质中的吸附和化学反应等产生损耗, 因而, 在渗流过程中出现化学剂的运移滞后. 由于各化学剂的物理化学性质的差别, 滞后程度不同. 因而, 就产生了各化学剂的运移滞后差. 这些化学剂的运移滞后差就形成了所谓的色谱分离现象.

图 1 是三元复合体系段塞在渗流过程中的流出物浓度变化曲线. 纵坐标为各化学剂的相对浓度, 横坐标为注入孔隙体积倍数. 从图中可以看出, 聚合物、碱及表面活性剂都有自己的流出曲线分布. 首先, 在流出液中初现的时间不同; 其次, 它们相对浓度的极值大小不同 (这表明它们在渗流过程中的损耗不同); 第三, 它们相对浓度的极值出现的时间不同; 第四, 在整个横坐标上 (除初始点和终点外), 各种化学剂相对浓度的比例是不断变化的. 这表明, 在地面按一定配方调制好的三元复合体系, 一旦注入地下, 就会立即遭到破坏, 其破坏程度则随具体情况而定.

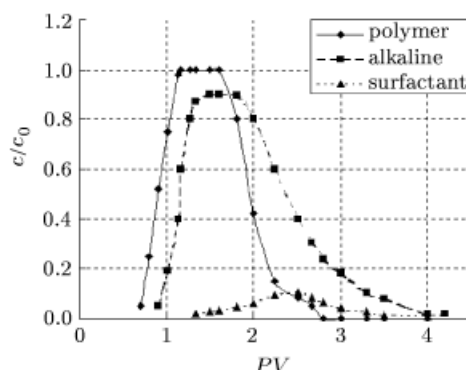


图 1 复合体系流出浓度变化曲线

Fig.1 The concentration variation at the outlet of core sample for ASP system

2 化学剂在多孔介质中的传质

在复合驱过程中, 化学剂的传质受许多因素的影响, 如前面所述, 其主要的物理化学作用有扩散、弥散、吸附、化学反应、离子交换、滞留捕集以及化学剂在各相中的分配等. 我们可以把这些因素归纳为几个等效因素, 如吸附、化学反应、离子交换和滞留捕集等归纳为综合吸附损耗; 而化学剂在各相中的分配、扩散和弥散等可视为综合扩散作用. 这样复合驱化学剂传质渗流方程可归纳为吸附对流扩散方程.

当有吸附作用存在的情况下, 在物质传输的方程中应考虑吸附速度的因素, 多孔介质中吸附量增长速度为

$$\frac{(1-\phi)s}{\phi} \frac{\partial c_r}{\partial t} \quad (1)$$

式中, ϕ 为孔隙度, s 为化学剂波及到的孔隙介质体积分数. 这样, 吸附对流扩散方程为

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{(1-\phi)s}{\phi} \frac{\partial c_r}{\partial t} \quad (2)$$

首先我们研究综合吸附过程. 综合吸附速度方程为

$$\frac{dc_r}{dt} = K \left(1 - \frac{c_r}{c_m} \right) c \quad (3)$$

式中, c_m 为最大吸附浓度, c_r 为吸附浓度, K 为吸附常数.

解式 (3) 经变换可得

$$\frac{\partial c_r}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial c_r}{\partial c} = \frac{\partial c}{\partial t} K t e^{-\frac{K}{c_m} c t} \quad (4)$$

这样吸附对流扩散方程可写为

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \left[1 + \frac{(1-\phi)s}{\phi} K t e^{-\frac{K}{c_m} c t} \right] \frac{\partial c}{\partial t} \quad (5)$$

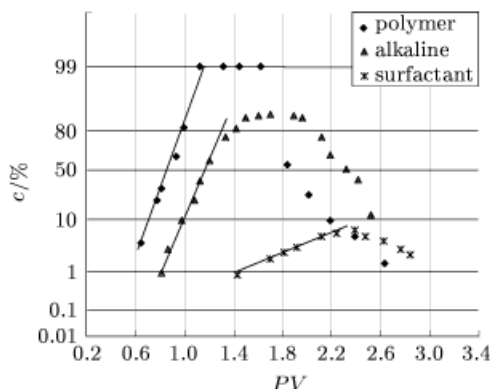


图 2 三元复合驱时浓度变化曲线
Fig.2 The concentration variation
for ASP flooding

式 (5) 是一个二阶变系数非线性偏微分方程, 难以求解. 因此, 必须对该方程加以分析. 从式中可以看到, 括号内的值与综合吸附作用有关. 当 $K = 0$ 时, 则该值等于 1, 它表示无吸附过程. 当 $K \neq 0$ 时, 则该值大于 1, 它取决于吸附程度. 现在需要研究式 (5) 括号内的值是不是常数. 如果是常数, 则式 (5) 就变为二阶常系数偏微分方程. 为此必须用实验资料来检验. 我们把实验中浓度对注入量的变化数据在正态分布的坐标系中作图. 如果是直线则表明上述括号内的值为常数. 图 2 为三元复合驱时相对浓度的变化曲线, 前段实验数据分布均为直线, 后段为水驱复合体系过程.

令

$$t = T \frac{V}{V_p} \quad (6)$$

同时, 令

$$\theta = 1 + \frac{1-\phi}{\phi} s K T \frac{V}{V_p} e^{-\frac{K}{c_m} c T \frac{V}{V_p}} \quad (7)$$

式中: T 为注入一个孔隙体积流体所需时间.

我们取 $c = 0.5c_0$, 则 V 为与 c 相对应的 $V_{0.5}$, 式 (7) 即为

$$\theta = 1 + \frac{1-\phi}{\phi} s K T \frac{V_{0.5}}{V_p} e^{-\frac{K}{c_m} c_0 T \frac{V_{0.5}}{V_p}} \quad (8)$$

式 (8) 中的各参数均为实验常数.

这样, 式 (5) 括号内的值为定值, 则式 (5) 可写为

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \theta \frac{\partial c}{\partial t} \quad (9)$$

式 (9) 的解析解为

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x - vt/\theta}{\sqrt{Dt/\theta}} \right] \quad (10)$$

为了应用式 (10) 处理实验数据, 求得方程中所需要的参数, 我们将对该方程加以变换. 在实验模型的出口端, $X = L$, 同时考虑式 (6), 这时式 (10) 可写为

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{L(\theta V_p - V)}{\sqrt{DT\theta} \sqrt{VV_p}} \right] \quad (11)$$

1) 求运移滞后系数 θ

由式 (11) 可知, 当 $V = \theta V_p$ 时, $c/c_0 = 0.5$, 因此有

$$\theta = \frac{V_{0.5}}{V_p} \quad (12)$$

式中, $V_{0.5}$ 为相对浓度等于 0.5 时化学剂的注入体积.

大量实验表明, 当有综合吸附作用存在时, θ 值总大于 1, 即化学剂相对浓度达到 0.5 时的注入流体体积总大于孔隙体积. 这表明, 当有吸附作用存在时, 化学剂在多孔介质中的传输必有某种程度的运移滞后. 这是碱和表面活性剂在多孔介质中传输的重要特征.

这里应该强调指出, 对于聚合物, 虽然存在吸附作用, 但是, 因为同时还存在不可入孔隙体积和摩阻效应, 所以它的值往往都小于 1. 这是大分子聚合物在多孔介质中传输的一个重要特征. 由图 2 可知, 在该实验条件下, 聚合物的 θ 值为 0.90, 碱的 θ 值为 1.25, 表面活性剂的 θ 值为 3.66.

2) 求综合扩散系数 D

根据式 (11) 可得

$$1 - 2\frac{c}{c_0} = \operatorname{erf} \frac{L(\theta V_p - V)}{\sqrt{DT\theta} \sqrt{VV_p}} \quad (13)$$

令

$$Z = \frac{L(\theta V_p - V)}{\sqrt{DT\theta} \sqrt{VV_p}} \quad (14)$$

由式 (14) 可得

$$D = \frac{L^2(\theta V_p - V)^2}{Z^2 T \theta V V_p} \quad (15)$$

其中 Z 可由下式求得

$$1 - 2\frac{c}{c_0} = \operatorname{erf}(Z) \quad (16)$$

式 (15) 即为求 D 的公式. 式中各参数均由实验得到. 根据上述实验资料, 求得聚合物的 D 为 0.205, 碱的 D 为 0.195, 表面活性剂的 D 为 0.788.

3 结 论

研究了复合体系驱油时化学剂在多孔介质中的运移滞后及滞后差. 指出, 由于各化学剂的物理化学性质不同, 运移滞后的程度不同, 形成滞后差导致色谱分离现象. 提出了吸附对流扩散方程, 得到了解析解. 并用它处理了实验资料, 求出方程中的化学剂运移滞后系数和综合扩散系数, 可描述和预测复杂化学流体在多孔介质中的传质过程.

参 考 文 献

- 1 Николаевский ВН. Конвективная диффузия в пористых средах. *Прикладная Математика и Механика*, 1959, 23(6): 1042~1052
- 2 葛家理主编. 油气层渗流力学. 北京: 石油工业出版社, 1982 (Ge Jiali. Porous Flow Mechanics in Oil and Gas Reservoirs. Beijing: Petroleum Press, 1982 (in Chinese))
- 3 王健, 姚恒申, 罗平亚. 化学驱过程中的扩散弥散机理研究. 石油勘探与开发, 2000, 27(3): 40~43 (Wang Jian, Yao Hengshen, Luo Pingya. The dispersion and diffusion mechanism during chemical flooding process. *Petroleum Exploration and Development*, 2000, 27(3): 40~43 (in Chinese))
- 4 黄延章, 于大森. 化学驱油过程中碱剂的传输与消耗. 化学驱油技术中基础研究学术会议论文集. 北京, 1996. 72~73 (Huang Yanzhang, Yu Dasen. Alkali transformation and loss in chemical flooding process. In: Proceedings of the Symposium on Chemical Flooding Base Research. Beijing, 1996. 72~73(in Chinese))

MASS TRANSFER OF COMPLEX CHEMICAL FLUID IN POROUS MEDIA

Huang Yanzhang Liu Fuhai Yang Zhengming

(Institute of Porous Flow and Fluid Mechanics, CAS, Langfang 065007, China)

Abstract With the development of EOR (enhanced oil recovery) technology, chemical flooding technique has been switched from single chemical agent to complex chemical fluid to displace oil. In chemical flooding process, there exist a series of physical-chemical phenomena, such as: diffusion, dispersion, adsorption, retention, and chemical reaction etc. These phenomena will affect mass transfer of chemical agents in porous media. In this paper, the above physical-chemical phenomena are analyzed. It is proved by alkali aqueous solution displacing oil experiments that there exists motion lag for a single chemical agent when it is transferred in porous media. The motion lag and lag-difference for alkaline/surfactant/polymer complex system porous flow were also investigated, results show that the all-around adsorption will lead to motion lag. The lag-difference for different chemical agents lead to chromatographic separation phenomena. Based on the above work, a adsorptive-convective-diffusive equation is established, and its analytical solution is obtained. Experimental data are treated by using this solution, and the lag coefficient and all-around diffusive coefficient in the equation were extracted, with these results, the mass transfer process for complex chemical fluid can be described and predicted.

Key words chemical flooding, adsorption, diffusion, dispersion, mass transfer, analytical solution