

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МНОГОМАСШТАБНОГО УСРЕДНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ГЕОМАТЕРИАЛАХ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ\*

Саваторова В.Л.<sup>1,2</sup>, Талонов А.В.<sup>2,3</sup>, Власов А.Н.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*University of Nevada, Las Vegas, USA*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
г. Москва, Россия*

<sup>4</sup>*ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия*

### АННОТАЦИЯ

В данной работе осуществляется моделирование процессов массопереноса в геоматериалах органического происхождения, содержащих газ в нанопорах органических включений, а также микропорах и микротрещинах неорганической матрицы. Органические включения предполагаются рассеянными в неорганической матрице. Распределение структурных неоднородностей среды предполагается периодическим. В предлагаемой модели рассматриваются процессы молекулярной диффузии и фильтрации газа через систему микротрещин и пор, а также переходы молекул газа из связанного в свободное состояние во включениях органического материала. Мы пренебрегаем проницаемостью нанопор органических включений и считаем, что основными механизмами переноса в них являются поверхностная диффузия десорбированного газа и молекулярная диффузия свободного газа. Органические включения в геоматериалах характеризуются малыми размерами и для описания процессов массопереноса в поровом пространстве содержащем поры нано- и микро размеров необходимо использовать многомасштабные модели описания физических процессов в структурно неоднородных материалах. В предположении существования пространственного разделения масштабов и возможности выделения представительных элементов объема предлагается модель двух поровых пространств, описывающая процессы массопереноса в неорганической матрице, включениях органического происхождения и возможность переноса свободного газа из включений в матрицу. Многомасштабное усреднение было применено к уравнениям массопереноса, дополненным уравнением состояния газа, изотермой адсорбции и законом фильтрации Дарси. В результате усреднения определяющих уравнений с соответствующими начальными и граничными условиями была получена и решена макроскопическая задача массопереноса с эффективными характеристиками среды. Усредненное макроскопическое уравнение содержит источник, который характеризует обмен веществом между органическими включениями и неорганической матрицей. Эффективные коэффициенты определялись из решения нелинейной краевой задачи на ячейках периодичности.

**Ключевые слова:** многомасштабное усреднение; пористые среды; сланцевый газ; адсорбция; фильтрация; диффузия

---

\* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 16-05-00857).

## USING THE MULTISCALE HOMOGENIZATION TECHNIQUE FOR THE DESCRIPTION OF MASS TRANSFER IN GEOMATERIALS HAVING ORGANIC NATURE

Savatorova V.L.<sup>1,2</sup>, Talonov A.V.<sup>2,3</sup>, Vlasov A.N.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*University of Nevada, Las Vegas, USA*

<sup>2</sup>*National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*National University of Science and Technology "MIS&S", Moscow, Russia*

<sup>4</sup>*Institute of Applied Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

### ABSTRACT

In this study, we perform mathematical modeling of gas transport in geomaterials, consisting of nanoporous organic material, microporous inorganic material, and a system of secondary fractions. We treat the material as a dual porosity system consisting of organic nanoporous and inorganic microporous. Organic material appears as small inclusions scattered in the inorganic matrix. We assume periodic distribution of heterogeneities. The proposed model takes into account processes of molecular diffusion and filtration of free gas through micro pores in inorganic material. It also incorporates desorption of gas from nanoporous organic inclusions. We neglect the permeability of nanoporous organic material, and assume that the primary mechanisms of gas transport in the organic inclusions are molecular diffusion of free gas and surface diffusion of desorbed gas. There exist contrast of spatial scales and physical properties of the matrix and inclusions, and this makes multi-scale consideration to be important for modeling gas storage and transport. We apply multi-scale asymptotic analysis to mass balance equations combined with an equation of state, isotherm of adsorption, and the Darcy-like law of filtration. As a result of homogenization of constitutive equations with appropriate initial and boundary conditions, macroscopic problem of mass transfer in effective medium was derived and solved. The problem contains a source term that represents the flow of desorbed gas from organic inclusions into the inorganic matrix. The characteristics of effective medium were determined from the solution of nonlinear boundary value problem on the periodic cell.

**Keywords:** gas phase transport; porous media; multi-scale homogenization; adsorption; filtration; diffusion

### ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование процессов переноса газовой фазы в пористой среде представляется актуальной задачей, имеющей ряд важных приложений, к числу которых можно отнести, например, добычу природного газа из сланцевых осадочных пород. Сложность описания физических процессов в геоматериалах органического происхождения, прежде всего, связана с существенной неоднородностью среды. Так, недавние исследования свидетельствуют о том, что в сланцевых породах основная часть природного газа сосредоточена в нанопорах органического вещества, керогена, в адсорбированном состоянии [1,2]. При этом объем керогена составляет лишь малую часть от объема пористой неорганической матрицы, которая в свою очередь может быть рассечена сетью трещин (рис.1). Из этого следует, что богатые природным газом сланцевые породы имеют многомасштабную структуру.

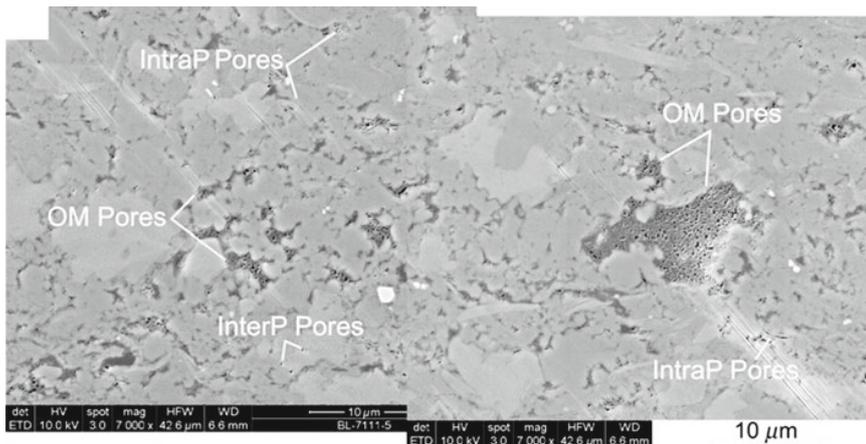


Рис.1. Микроструктура сланцевых пород [1].

В предположении, что органические включения в матрице распределены достаточно регулярно, и в среде можно выделить характерный представительный объем (ячейку периодичности), к уравнениям переноса можно применять многомасштабные методы усреднения. В данной работе производится усреднение уравнения баланса массы газа в пористом веществе с учетом его уравнения состояния, возможности процессов адсорбции и десорбции, молекулярной и поверхностной диффузии, а также фильтрации. Исследуется влияние концентрации органических включений, а следовательно десорбции газа из нанопор в органическом материале на распределение газа в образце, а также эффект зависимости проницаемости матрицы от величины давления.

## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УРАВНЕНИЯ

В качестве модели реальных геоматериалов органического происхождения предлагается рассматривать неоднородную среду, состоящую из микропористой неорганической матрицы с нанопористыми включениями из органического вещества (керогена) образующими периодическую структуру (рис.2).

Пусть область  $Y$  определяет ячейку периодичности среды, содержащей блок органического материала  $Y_k$ , окруженный неорганической матрицей  $Y_i$ . Тогда  $\partial Y_k$  будет являться поверхностью отделяющей кероген от неорганической матрицы. Совокупность всех областей керогена будем обозначать  $\Omega_k$ , область занимаемую матрицей –  $\Omega_i$ , а  $\partial \Omega_k$  будет определять совокупность всех поверхностей  $\partial Y_k$ .

Предполагается, что ввиду малой проницаемости нанопор, основным механизмом переноса вещества в органических включениях является диффузия десорбированного газа, а перенос газа в неорганической матрице осуществляется за счет молекулярной диффузии и фильтрации. С учетом данных механизмов массопереноса уравнения баланса газовой фазы в неорганической матрице и органических включениях могут быть записаны с учетом подхода, изложенного в работах [3-4], в следующем виде

$$\phi_k \frac{\partial C_k}{\partial t} + (1 - \phi_k) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \phi_k D_{ij}^k \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( (1 - \phi_k) D_{ij}^s \frac{\partial C_\mu}{\partial x_j} \right); x \in \Omega_k, t > 0 \quad (1)$$

$$\phi_i \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \phi_i D_{ij}^i \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\phi_i v_i C), \quad x \in \Omega_i, \quad t > 0, \quad (2)$$

где  $t$  – время,  $v$  – скорость движения газа в неорганической матрице,  $\phi_k$  – пористость керогена,  $\phi_i$  – пористость неорганического материала.  $C_k$  и  $C$  обозначают количество свободного газа, измеряемое в молях на единицу объема пористого пространства в керогене и неорганическом материале соответственно.  $C_\mu$  – количество адсорбированного газа, измеряемое в молях, отнесенных к единице объема керогена. Тензор диффузии  $D_{ij}$  может быть представлен в следующем виде

$$D = \begin{cases} D^k & \text{в керогене} \\ D^i & \text{в неорганической матрице} \end{cases}$$

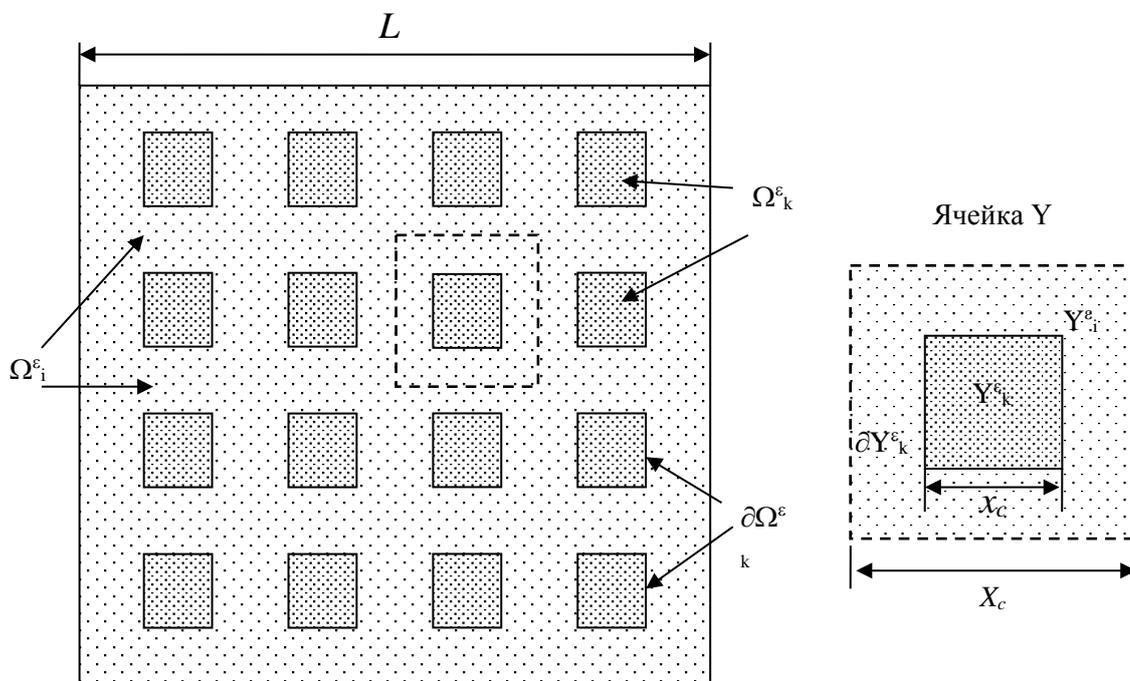
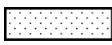


Рис.2.  – неорганический материал,  – органические включения (кероген).

Кроме того, компоненты тензора  $D_{ij}^s$  определяют поверхностную диффузию адсорбированного газа в керогене.

Для определения концентрации свободного газа в материале уравнения (1)-(2) должны быть дополнены уравнением состояния свободного газа, законом описывающим скорость фильтрации газа в неорганической матрице и уравнением для определения изменения концентрации адсорбированного газа в керогене. Также как и в работах [3-4], будем предполагать, что в качестве уравнения состояния свободного газа может быть использовано уравнение идеального газа

$$pV = \nu RT; \Rightarrow p = \frac{\nu}{V} RT = C RT, \quad (3)$$

где  $\nu$  число молей газа при температуре  $T$  и давлении  $p$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Скорость фильтрации свободного газа в неорганической матрице может быть определена из закона Дарси

$$\mathbf{v} = -\frac{\mathbf{K}}{\mu} \nabla p = -\frac{\mathbf{K}}{\mu} RT \nabla C. \quad (4)$$

где,  $\mathbf{K} = \{K_{ij}\}$  – тензор проницаемости среды и  $\mu$  – вязкость.

И, наконец, для описания изменения концентрации адсорбированного газа в керогене может быть использовано уравнение следующего вида [5]

$$\frac{\partial C_\mu}{\partial t} = k_{des} \left[ K(C_{\mu s} - C_\mu) C_k - C_\mu \right], \quad (5)$$

где  $C_{\mu s}$  – максимальная адсорбция для монослоя газа в порах органических включений,  $K = k_{ads}/k_{des}$ ,  $k_{ads}$  и  $k_{des}$  – коэффициенты скорости адсорбции и десорбции соответственно. В стационарном состоянии, когда выполняется условие  $\partial C_\mu / \partial t = 0$ , уравнение (5) принимает вид изотермы Ленгмюра [4]

$$C_\mu = \frac{KC_{\mu s} C_k}{1 + KC_k} = F(C_k). \quad (6)$$

Следует отметить, что для описания изменения концентрации адсорбированного газа в работе [6] также использовалось более простое уравнение (изотермическое уравнение адсорбции Генри)

$$C_\mu = \kappa C, \quad \kappa = const, \quad (7)$$

В дальнейшем мы проведем сравнение расчетов выполненных с использованием уравнений (6) и (7) и определим области их применения для описания изменения концентрации свободного газа в материалах с органическими включениями.

Предполагая, что функция  $F$  в уравнении (6) является гладкой, уравнение (1) может быть записано в виде

$$\left( \phi_k + (1 - \phi_k) \frac{\partial F}{\partial C_k} \right) \frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \phi_k D_{ij}^k + (1 - \phi_k) D_{ij}^s \frac{\partial F}{\partial C_k} \right) \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right), \quad x \in \Omega_k, \quad t > 0, \quad (8)$$

а принимая во внимания выражения (3) и (4), уравнение (2) может быть представлено в виде

$$\phi_i \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC \right) \frac{\partial C}{\partial x_j} \right), \quad x \in \Omega_i, \quad t > 0 \quad (9)$$

Движение свободного газа через поверхность раздела между керогеном и неорганическим материалом определяется разностью концентраций и, как следствие, будем предполагать, что на поверхности раздела выполняется условие

$$C_k = \alpha C, \quad x \in \partial \Omega_k, \quad t > 0, \quad (10)$$

где  $\alpha$  – постоянная, определяющая особенности процесса диффузии газа через поверхность раздела.

Кроме того, уравнения (8)-(9) следует дополнить условием непрерывности потока свободного газа на границе раздела между керогеном и неорганической матрицей

$$\left[ \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC \right) \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] n = \left[ \left( \phi_k D_{ij}^k + (1 - \phi_k) D_{ij}^s \frac{\partial F}{\partial C_k} \right) \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right] n, \quad x \in \partial\Omega_k, \quad t > 0 \quad (11)$$

где  $n$  – внешняя нормаль к поверхности раздела  $\partial\Omega_k$ .

В качестве начальных условий предлагается использовать условие вида

$$C_k(x, 0) = C_{init}(x), \quad x \in \Omega_k, \quad (12)$$

$$C(x, 0) = C_{init}(x), \quad x \in \Omega_i. \quad (13)$$

Выражения (10) и (11) определяют контактные условия на поверхностях раздела между включениями и матрицей. Для задания граничного условия на внешней поверхности материала  $\partial\Omega$  может быть предложено условие отсутствия потока через часть внешней границы  $\partial\Omega_1$  и выполнение условий Дирихле на других частях внешней поверхности  $\partial\Omega_2$  и  $\partial\Omega_3$  ( $\partial\Omega = \partial\Omega_1 \cup \partial\Omega_2 \cup \partial\Omega_3$ )

$$\left[ \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC \right) \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] n = 0, \quad x \in \partial\Omega_1, \quad t > 0 \quad (14)$$

$$C|_{\partial\Omega_2} = C_1; \quad C|_{\partial\Omega_3} = C_2$$

Следует отдельно рассмотреть вопрос о зависимости параметров, определяющих процессы диффузии, адсорбции и фильтрации газа, от давления. В данной работе, также как и в работах [3,4,6], мы предполагаем, что наиболее чувствительным к изменению давления будет процесс фильтрации свободного газа в поровом пространстве неорганической матрицы. В работах [7-8] было показано, что изменение проницаемости среды под действием давления зависит от структуры ее порового пространства. Так, для модельной среды образованной соприкасающимися сферами изменение проницаемости среды от давления определяется выражением [7]

$$K(p) = k_0 \left( 1 - \tau (\tilde{p} / p_1)^{2/3} \right)^4 \quad (15)$$

а для среды ослабленной трещинами эллиптического сечения [8]

$$K(p) = k_0 \left( 1 - \tilde{p} / p_1 \right)^3 \quad (16)$$

С учетом сложного характера порового пространства реального геоматериала и учитывая выражения (15) и (16), соотношение для изменения компонент тензора проницаемости может быть записано в обобщенном виде [7]

$$K_{ij} = k_0 \delta_{ij} \left[ 1 - \left( \frac{p_c - \omega p}{p_1} \right)^m \right]^3 \quad (17)$$

где  $k_0$  – проницаемость изотропной среды при отсутствии внешнего давления;  $p_1$  – эффективное давление при котором происходит полное закрытие пор в среде;  $\tilde{p} = p_c - \omega p$  – эффективное давление в матрице;  $p_c$  – нейтральное давление;  $p$  – поровое давление;  $\tau, \omega$  – константы материала;  $m$  – постоянная, характеризующая структуру порового пространства неорганической матрицы;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДЫ

Применим процедуру усреднения для периодической структуры, моделирующей реальный материал, содержащий включения керогена и неорганическую матрицу (рис.2). Будем масштабировать периодическую структуру, используя малый параметр  $\varepsilon$  ( $0 < \varepsilon < 1$ ). Обозначим  $\Omega_i^\varepsilon$  как часть неорганического материала  $\varepsilon Y_i$ ,  $\Omega_k^\varepsilon$  – включения керогена  $\varepsilon Y_k$ ,  $\partial\Omega_k^\varepsilon$  – границ раздела  $\partial(\varepsilon Y_k)$ . Проведем процедуру обезразмеривания исходных уравнений (8)-(11).

Для этого введем следующие безразмерные переменные

$$C_k = C_{kc} C'_k, \quad C_\mu = C_{k\mu} C'_\mu, \quad x = x_c x', \quad t = t_c t', \quad D^s = D_c^s D^{s'}, \quad D^k = D_c^k D^{k'}$$

В предположении, что выполняются условия  $\frac{C_{\mu c}}{C_{kc}} \sim 1$  и  $\frac{D_c^s}{D_c^k} \sim 1$ , обезразмеренное уравнение (8) записывается в виде

$$\frac{1}{t_c} \left( \phi_k \frac{\partial C_k}{\partial t} + (1 - \phi_k) \frac{\partial C_\mu}{\partial t} \right) = \frac{D_c^k}{x_c^2} \left( \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \phi_k D_{ij}^k \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( (1 - \phi_k) D_{ij}^s \frac{\partial C_\mu}{\partial x_j} \right) \right). \quad (18)$$

Для простоты обозначения мы будем в дальнейшем опускать в уравнениях символ «'».

Аналогичным образом, вводя безразмерные переменные

$$C = C_c C', \quad x = X_c x', \quad t = t_c t', \quad v = v_c v', \quad D^i = D_c^i D^{i'}$$

и опуская символ «'», уравнение (9) может быть следующим образом записано в безразмерном виде

$$\frac{1}{t_c} \phi_i \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_c^i}{X_c^2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \phi_i D_{ij}^i \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{v_c}{X_c} \frac{\partial}{\partial x_i} (\phi_i v_i C) \quad (19)$$

Переходя к безразмерным переменным, условие непрерывности потока свободного газа на границе раздела между керогеном и неорганической матрицей определяемое соотношением (11) в предположении  $\varepsilon \sim x_c/X_c$  может быть записано в интегральном виде

$$D_c^i \int_{Y_i} \nabla_x \cdot \left( \left( \phi_i D^i \nabla_x C + \frac{v_c X_c}{D_c^i} \phi_i v C \right) \right) X_c^3 dx = \varepsilon^{-2} D_c^k \int_{Y_k} \nabla_x \cdot \left( \phi_k D^k \nabla_x C_k + (1 - \phi_k) D^s \nabla_x C_\mu \right) dx \quad (20)$$

Из данного выражения следует, что коэффициенты диффузии  $D^k$  и  $D^s$  имеют масштаб пропорциональный  $\varepsilon^2$  и соответственно уравнения (8)-(11) могут быть записаны в масштабированном виде следующим образом

$$\left( \phi_k + (1 - \phi_k) \frac{\partial F}{\partial C_k^\varepsilon} \right) \frac{\partial C_k^\varepsilon}{\partial t} = \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \phi_k D_{ij}^k + (1 - \phi_k) D_{ij}^s \frac{\partial F}{\partial C_k^\varepsilon} \right) \frac{\partial C_k^\varepsilon}{\partial x_j} \right), \quad x \in \Omega_k^\varepsilon, \quad t > 0 \quad (21)$$

$$\phi_i \frac{\partial C^\varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} R T C^\varepsilon \right) \frac{\partial C^\varepsilon}{\partial x_j} \right), \quad x \in \Omega_i^\varepsilon, \quad t > 0 \quad (22)$$

$$C_k^\varepsilon = \alpha C^\varepsilon, \quad x \in \partial\Omega_k^\varepsilon, \quad t > 0 \quad (23)$$

$$\left[ \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^\varepsilon \right) \frac{\partial C^\varepsilon}{\partial x_j} \right] \cdot n = \varepsilon^2 \left[ \left( \phi_k D_{ij}^k + (1 - \phi_k) D_{ij}^s \frac{\partial F}{\partial C_k^\varepsilon} \right) \frac{\partial C_k^\varepsilon}{\partial x_j} \right] \cdot n, \quad x \in \partial \Omega_k^\varepsilon, \quad t > 0 \quad (24)$$

Для решения системы уравнений (21)-(24) можно воспользоваться методом асимптотического усреднения для периодических сред [3,9-11]. В соответствии с данным методом выделим в периодической среде следующую иерархию размеров: макроуровень, характеризуемой координатами  $x = \{x_1, x_2, x_3\} \in \Omega$  и микроуровень, характеризуемый координатами  $\xi = \{\xi_1, \xi_2, \xi_3\} \in Y$ , задаваемыми в пределах ячейки периодичности. Координаты  $x$  и  $\xi$  связаны соотношением  $\xi = x/\varepsilon$ ,  $\varepsilon \ll 1$ . Тогда, в общем случае, количество газа в материале будет являться функцией координат  $x$  и  $\xi$ , а также времени  $t$ .

Решения системы уравнений (21)-(24) будем искать в виде разложения по малому параметру  $\varepsilon$

$$C_k^\varepsilon = C_k^{(0)}(x, \xi, t) + \varepsilon C_k^{(1)}(x, \xi, t) + \varepsilon^2 C_k^{(2)}(x, \xi, t) + \dots, \quad x \in \Omega, \quad \xi \in Y_k, \quad t > 0, \quad (25)$$

$$C^\varepsilon = C^{(0)}(x, \xi, t) + \varepsilon C^{(1)}(x, \xi, t) + \varepsilon^2 C^{(2)}(x, \xi, t) + \dots, \quad x \in \Omega, \quad \xi \in Y_i, \quad t > 0. \quad (26)$$

Предполагаем, что все функции в вышеприведённых выражениях  $Y$ -периодичны по переменной  $\xi$ . Тогда подставив разложения (25), (26) в соотношения (21)-(24), учитывая  $\nabla = \nabla_x + \frac{1}{\varepsilon} \nabla_\xi$ , и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях малого параметра  $\varepsilon$ , мы получим рекуррентную цепочку уравнений.

Так, с помощью уравнения (23), приравнявая коэффициенты при  $\varepsilon^0$ , получим

$$\left( \phi_k + (1 - \phi_k) \frac{\partial F}{\partial C_k^\varepsilon} \Big|_{C_k = C_k^{(0)}} \right) \frac{\partial C_k^{(0)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \left( \phi_k D_{ij}^k + (1 - \phi_k) D_{ij}^s \frac{\partial F}{\partial C_k^\varepsilon} \Big|_{C_k = C_k^{(0)}} \right) \frac{\partial C_k^{(0)}}{\partial \xi_j} \right), \quad (27)$$

$$x \in \Omega, \quad \xi \in Y_k, \quad t > 0$$

С помощью (22), приравнявая коэффициенты при  $\varepsilon^{-2}$ ,  $\varepsilon^{-1}$ ,  $\varepsilon^0$ , получим соответственно

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \frac{\partial C^{(0)}}{\partial \xi_j} \right) = 0, \quad (28)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \frac{\partial C^{(0)}}{\partial \xi_j} \right) = 0 \quad (29)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial C^{(1)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(2)}}{\partial \xi_j} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(1)} \left( \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(1)} \frac{\partial C^{(0)}}{\partial \xi_j} \right) = \phi_i \frac{\partial C^{(0)}}{\partial t} \end{aligned} \quad (30)$$

Следует отметить, что уравнения (30)-(32) записаны для значений  $x \in \Omega, \xi \in Y_i, t > 0$ .

Из соотношения (23) мы получаем следующее выражение при  $\varepsilon^0$

$$C_k^{(0)} = \alpha C^{(0)}, \quad x \in \Omega, \xi \in \partial Y_k, t > 0 \quad (31)$$

а из уравнения (24) мы получаем следующие выражения при  $\varepsilon^{-1}, \varepsilon^0, \varepsilon^1$  соответственно

$$\left[ \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \frac{\partial C^{(0)}}{\partial \xi_j} \right] n = 0, \quad (32)$$

$$\left[ \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(1)} \frac{\partial C^{(0)}}{\partial \xi_j} \right] n = 0 \quad (33)$$

$$\begin{aligned} & \left[ \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial C^{(1)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(2)}}{\partial \xi_j} \right) + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(1)} \left( \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) + \right. \\ & \left. + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(2)} \frac{\partial C^{(0)}}{\partial \xi_j} \right] n = \left[ \left( \phi_k D_{ij}^k + (1 - \phi_k) D_{ij}^s \frac{\partial F}{\partial C_k^\varepsilon} \Big|_{C_k^\varepsilon = C_k^{(0)}} \right) \frac{\partial C_k^{(0)}}{\partial \xi_j} \right] n \end{aligned} \quad (34)$$

Уравнения (32)-(34) также записаны для  $x \in \Omega, \xi \in \partial Y_k, t > 0$ .

Теперь проведем усреднение уравнений (27)-(34) по ячейке периодичности  $Y$ . Для этого введем процедуру усреднения в виде

$$\langle f \rangle_\xi = \frac{1}{|Y|} \int_{Y_i} f d\xi, \quad (35)$$

где  $|Y|$  обозначает объем ячейки периодичности  $Y$ .

В результате усреднения уравнения (30) можно показать, что его решение не должно зависеть от быстрой переменной  $\xi$  и соответственно удовлетворяет условию

$$C^{(0)} = C^{(0)}(x, t). \quad (36)$$

Принимая во внимание выражение (36), уравнение (33) записывается в виде

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) \right) = 0 \quad (37)$$

Проводя усреднение данного уравнения, с учетом соотношений (35) и (36) определяем, что  $\xi$  – периодическая функция  $C^{(1)}$ , может быть записано в виде

$$C^{(1)}(x, \xi, t) = N_j(x, \xi, C^{(0)}) \frac{\partial C^{(0)}(x, t)}{\partial x_j} + Q(x, t), \quad (38)$$

где  $N_j(x, \xi, C^{(0)})$  –  $\xi$ -периодическая функция, удовлетворяющая условию  $\langle N_j(x, \xi, C^{(0)}) \rangle_\xi = 0$  ( $j=1,2,3$ ), и  $Q(x, t)$  произвольная функция не зависящая от  $\xi$ .

Соответственно, подставляя выражение (38) в уравнение (37) мы получаем следующее уравнение для определения функции  $N_j(x, \xi, C^{(0)})$  (задача на ячейке периодичности)

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial N_l(x, \xi, C^{(0)})}{\partial \xi_j} + \delta_{ij} \right) \right) = 0, \quad l = 1, 2, 3 \quad (39)$$

$$\langle N_l(x, \xi, C^{(0)}) \rangle_{\xi} = 0$$

С помощью соотношения (38) уравнение (30) представляется в виде

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial C^{(1)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(2)}}{\partial \xi_j} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left( \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(1)} \left( \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} + \frac{\partial C^{(1)}}{\partial \xi_j} \right) \right) = \phi_i \frac{\partial C^{(0)}}{\partial t} \quad (40)$$

В результате проведения усреднения уравнения (40) по ячейке периодичности мы получаем уравнение следующего вида

$$\frac{1}{|Y|} \int_{Y_i} \nabla_{\xi} \cdot \left( \left( \phi_i D^i + \phi_i \frac{K}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \nabla_x C^{(1)} + \nabla_{\xi} C^{(2)} \right) + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(1)} \left( \nabla_x C^{(0)} + \nabla_{\xi} C^{(1)} \right) \right) d\xi + \frac{1}{|Y|} \int_{Y_i} \nabla_x \cdot \left( \left( \phi_i D^i + \phi_i \frac{K}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \nabla_x C^{(0)} + \nabla_{\xi} C^{(1)} \right) \right) d\xi = \frac{1}{|Y|} \int_{Y_i} \phi_i \frac{\partial C^{(0)}}{\partial t} d\xi. \quad (41)$$

С учетом уравнений (27) и (34), а также периодичности функций по быстрой переменной уравнение (41) после проведения усреднения может быть представлено в виде

$$\phi_i^{eff} \frac{\partial C^{(0)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( K_{ij}^{eff} \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} \right) + q_k, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (42)$$

где эффективный коэффициент  $K^{eff}$  может быть определен из следующего соотношения

$$K_{ij}^{eff} = \frac{1}{|Y|} \int_{Y_i} \left( \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial N_l}{\partial \xi_j} + \delta_{ij} \right) \right) d\xi = \left\langle \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \left( \frac{\partial N_l}{\partial \xi_j} + \delta_{ij} \right) \right\rangle_{\xi} \quad (43)$$

Эффективный коэффициент  $\phi_i^{eff}(x, C^{(0)})$  и  $q_k$  определяются следующими выражениями

$$\phi_i^{eff} = \frac{1}{|Y|} \int_{Y_i} \phi_i d\xi = \langle \phi_i \rangle_{\xi}, \quad (44)$$

$$q_k = -\frac{1}{|Y|} \int_{Y_k} \left( \phi_k + (1 - \phi_k) \frac{\partial F}{\partial C_k^{\varepsilon}} \Big|_{C_k^{\varepsilon} = C_k^{(0)}} \right) \frac{\partial C_k^{(0)}}{\partial t} d\xi. \quad (45)$$

Полученное усредненное уравнение с эффективными характеристиками материала дополняется начальными условиями вида

$$C^{(0)}(x, 0) = C_{init}, \quad (46)$$

а также следующими граничными условиями

$$\left[ \left( \phi_i D_{ij}^i + \phi_i \frac{K_{ij}}{\mu} RTC^{(0)} \right) \frac{\partial C^{(0)}}{\partial x_j} \right] n = 0, \quad x \in \partial\Omega_1, \quad t > 0 \quad (47)$$

$$C^{(0)}|_{\partial\Omega_2} = C_1; \quad C^{(0)}|_{\partial\Omega_3} = C_2.$$

Таким образом, для решения усредненного уравнения (42) необходимо с помощью выражения (44) определить сначала эффективную пористость среды  $\phi_i^{eff}$ . Далее с помощью выражения (43), используя решение задачи на ячейке периодичности (39), определяются компоненты эффективного тензора проницаемости среды  $K^{eff}$ . Затем компоненты вектора  $q_k$  определяются из уравнений (45) и (27) с учетом начальных условий

$$C_k^{(0)}(x, \xi, 0) = C_{init} \quad (48)$$

и условия на границе «кероген-матрица», определяемого выражением (31).

### 3. ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ СЛОИСТОЙ СРЕДЫ

В качестве примера рассмотрим случай массопереноса в среде представляющей собой чередование слоев керогена и неорганического материала (упрощенная одномерная модель) (рис.3). Будем предполагать, что слои располагаются параллельно плоскости  $x = 0$ . Пусть  $h$  является размером ячейки периодичности,  $L$  – характерный размер блока материала содержащего неорганические включения ( $h/L = \varepsilon \ll 1$ ) и объемная доля керогена составляет 20% ( $h_k = 0.2h$ ,  $h = h_k + h_i$ ).

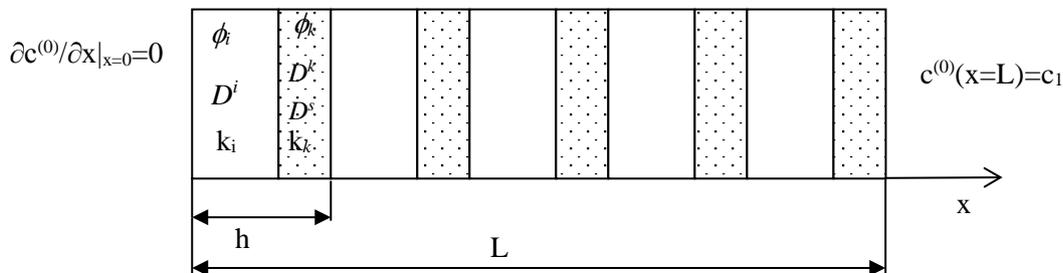


Рис.3. Упрощенная одномерная модель.

Ниже будут представлены результаты решения уравнения (42) для упрощенной одномерной модели, выполненные с помощью пакета программ MATLAB. Расчеты проводились для неоднородной периодической среды, характеризуемой пористостью 6%, суммарным размером  $L = 80 \text{ см}$  и размером ячейки периодичности  $h = 1 \text{ см}$ . Предполагалось, что начальное давление газа в материале составляет  $p_0 = 8350 \text{ Па}$ . Граничные условия для данной геометрии задачи выбирались следующим образом: постоянное давление газа на свободной поверхности  $p_l = 500 \text{ Па}$  и условие Неймана на поверхности  $x = 0$ , когда градиент давления равен нулю. Подобные граничные условия моделируют ситуацию, когда блок неоднородного материала размера  $160 \text{ см}$  ограничен двумя трещинами, в которых установилось постоянное давление газа.

Расчеты проводились для двух моделей описания изменения концентрации адсорбированного газа: модели Ленгмюра (уравнение (6)) и Генри (уравнение (7)). Основные параметры модели для расчета изменения концентрации газа в материале приведены в таблице 1. Их значения соответствуют характеристикам реальных геоматериалов органического происхождения представленных в работах [3,12].

На рис.4 представлены результаты расчета изменения концентрации газа в образце материала с течением времени при отсутствии внешнего давления и, соответственно, проницаемости среды определяемой следующим значением  $k=k_0=10^{-15} \text{см}^2$ . В качестве соотношения определяющего абсорбцию газа в керогене использовался закон Генри с коэффициентом  $\kappa=0.4$ . Результаты расчета показывают, что при выбранных параметрах модели процесс массопереноса в неоднородном материале достаточно медленный и характеризуется монотонным убыванием концентрации газа во всем объеме материала со временем.

Таблица 1.

	Неорганическая матрица	Кероген
Пористость	$\phi_i = 0.06$	$\phi_k = 0.06$
Коэффициент диффузии	$D_i = D_k = 10^{-4} \text{см}^2/\text{с}$	$D_k = 10^{-6} \text{см}^2/\text{с};$ $D^s = 10^{-6} \text{см}^2/\text{с}$
Температура	$T = 413\text{К}$	
Вязкость газа	$\mu = 10^{-4} \text{г}/(\text{см} \cdot \text{с})$	
Закон изменения проницаемости от внешнего давления $k = k_0 \left( 1 - \left( \frac{p_c - \omega p}{p_1} \right)^m \right)^3$		
Начальный коэффициент проницаемости, $k_0$	$(10^{-15} - 10^{-14}) \text{см}^2$	
Эффективное давление закрытия пор, $p_1$	26000 Па	
$p_c$	15000 Па	
$m$	0.5	
$\alpha$	0.5	
Модель Генри: $C_\mu = \kappa C$		
Модель Ленгмюра $C_\mu = \frac{KC_{\mu s} C}{1 + KC} = C_{\mu s} \frac{p/p_L}{1 + p/p_L}$ $K = k_{ads}/k_{des} = RT/p_L$		
Давление Ленгмюра, $p_L$	1800 Па	
максимальная адсорбция газа в керогене, $C_{\mu s}$	0.02504 моль/см <sup>3</sup>	

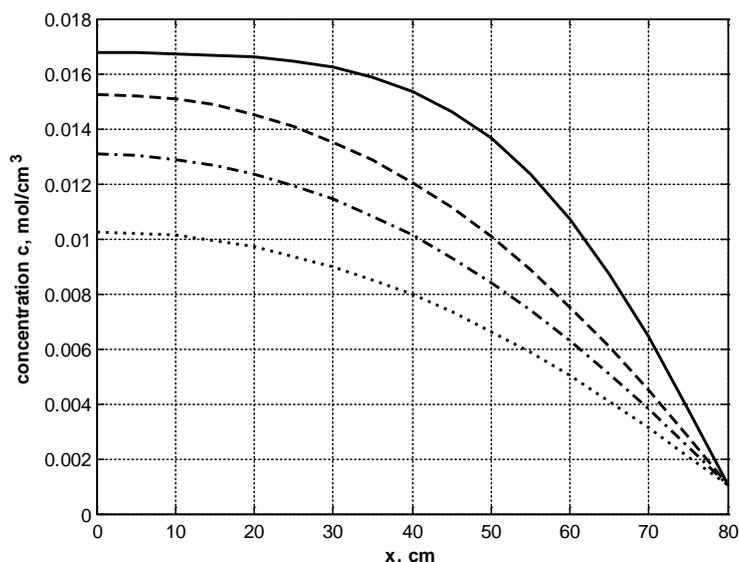


Рис.4. Распределение концентрации свободного газа в неоднородной среде для следующих моментов времени:  $t=360$  дней (сплошная линия);  $t=1080$  дней (штриховая линия);  $t=1800$  дней (штрих-пунктирная линия);  $t=2880$  дней (пунктирная линия).

На рис.5 приведены результаты расчетов изменения концентрации свободного газа со временем в фиксированной точке среды ( $x=40$  см) для случая отсутствия (сплошная линия) и при учете выхода газа из керогена в неорганическую матрицу (пунктирная линия).

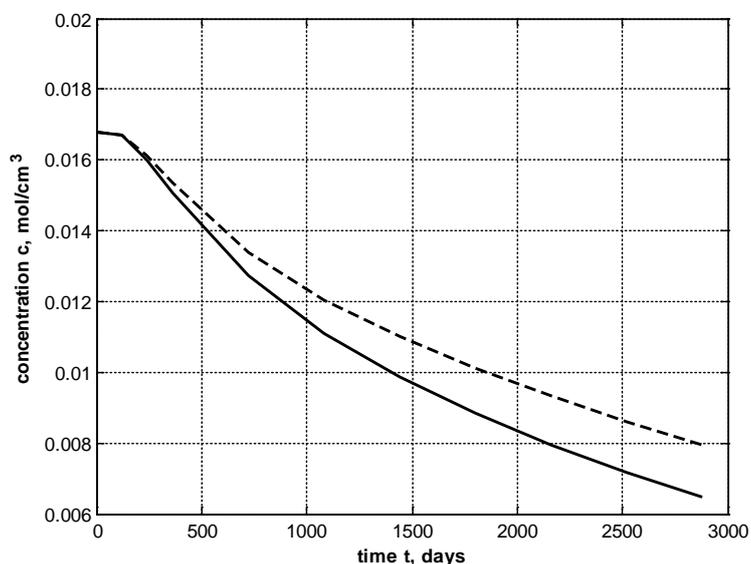


Рис.5. Изменение концентрации свободного газа со временем в заданной точке среды ( $x=40$  см) с учетом и без учета газообмена между компонентами неоднородной среды.

Результаты сравнительных расчетов изменения концентрации в фиксированной точке ( $x=40$  см) проведенных для двух различных моделей абсорбции газа в керогене приведены на рис.6. Сплошной линией с точками показаны результаты расчета, выполненные в рамках модели Ленгмюра и соответственно другие линии на рис.6 показывают результаты расчетов

выполненных в рамках модели Генри при различных значениях коэффициента  $\kappa$ . Сравнение результатов расчетов показывает, что достаточно хорошее совпадение двух моделей наблюдается при значении  $\kappa=0.4$  в определяющем уравнении модели Генри для времен порядка 1000 дней. Однако при увеличении времени уже наблюдается значительное расхождение в значениях концентрации свободного газа в материале.

На рис.7 представлены результаты расчетов проведенных для двух различных значений постоянной  $k_0$  для случая неизменных значений проницаемости и зависимости от давления согласно уравнению (19). Расчеты проводились для модели Ленгмюра. Сравнение результатов показывает, что при увеличении исходной проницаемости матрицы учет зависимости проницаемости от давления значительно влияет на результаты расчета даже на относительно малых временах наблюдения. В тоже время, при значении  $k_0=10^{-15} \text{ см}^2$  различие между результатами расчетов при постоянном коэффициенте проницаемости и зависящем от давления газа не значительны.

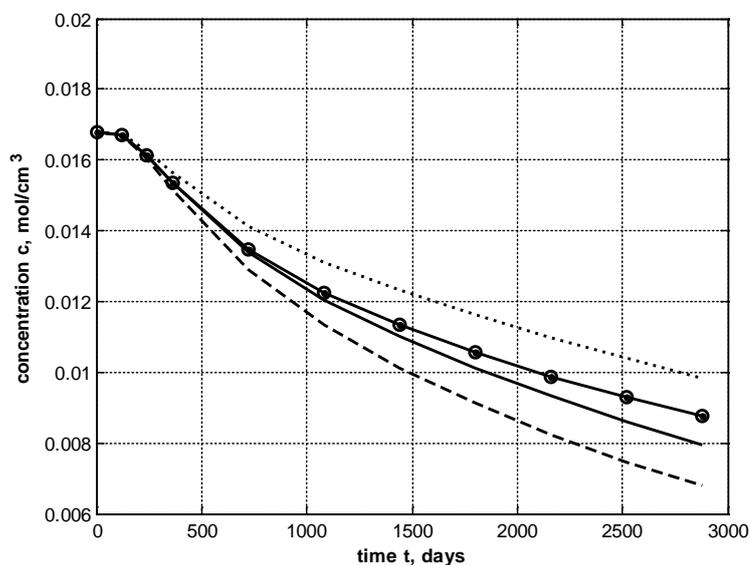


Рис.6. Изменение концентрации свободного газа в точке  $x=40$  см со временем при расчете в рамках линейной и нелинейной модели адсорбции газа в керогене. Модель Генри:  $\kappa=0.4$  (сплошная линия);  $\kappa=0.1$  (пунктирная линия);  $\kappa=0.9$  (точечная линия). Модель Ленгмюра (сплошная линия с кружками).

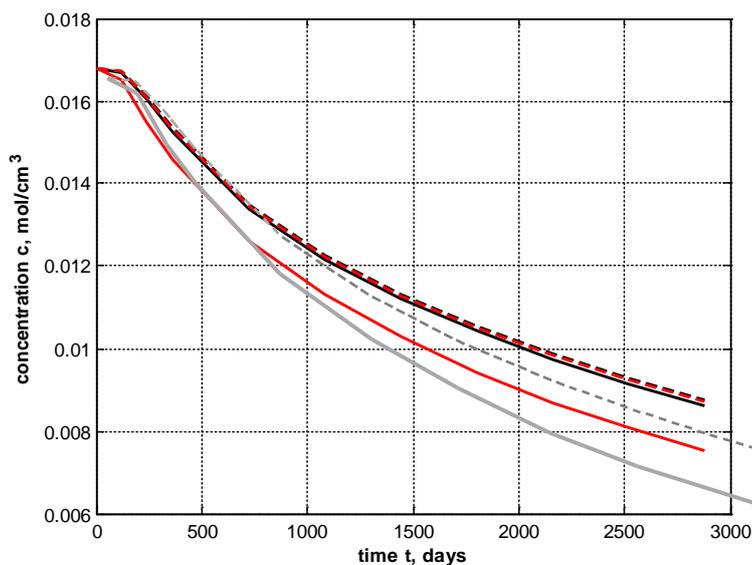


Рис.7. Изменение концентрации свободного газа в точке  $x=40$  см со временем при учете зависимости проницаемости от давления при  $k_0=10^{-15} \text{см}^2$  (черные линии) и  $k_0=10^{-14} \text{см}^2$  (серые линии). Сплошные линии соответствуют условию  $k=k_0=const$ , штриховые линии –  $k=k(p)$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом многомасштабного усреднения получено усредненное уравнение массопереноса для описания процессов диффузии, фильтрации и адсорбции газа в геоматериалах органического происхождения с учетом возможности газообмена между органическими и неорганическими составляющими материала. В рамках модели Ленгмюра проведен анализ влияния нелинейных процессов адсорбции газа в керогене на изменение концентрации свободного газа в неорганической матрице. Проведено сравнение результатов расчетов выполненных с помощью модели Ленгмюра и модели Генри (упрощенная модель). Показано, что при расчете изменения концентрации газа в материале необходимо учитывать влияние давления на изменение коэффициента проницаемости неорганической компоненты среды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Loucks R., Reed R., Ruppel S.C., Hammes U. *Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores* // AAPG Bull. – 2012. – Vol.96. – No.6. – Pp.1071-1098.
2. Bertoncello A., Honarpour M.M. *Standards for characterization of rock properties in unconventional reservoirs: Fluid flow mechanism, quality control and uncertainties* // SPE Journal. – 2013. – Vol.18. – Iss.05. – Pp.1-17.
3. Akkutlu I.Y., Efendiev Y., Savatorova V. *Multi-scale asymptotic analysis of gas transport in shale matrix* // J. of Transport in Porous Media. – 2015. – Vol.107. – No.1. – Pp.235-260.
4. Akkutlu I.Y., Fathi E. *Multi-scale gas transport in shales with local kerogen heterogeneities* // SPE Journal. – 2012. – Vol.17. – Iss.04. – Pp.1002-1011.

5. Do D.D., Wang K. *A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon* // Carbon. – 1998. – Vol.36. – No.10. – Pp.1539-1554.
6. Fathi E., Akkutlu I.Y. *Matrix heterogeneity effects on gas transport and adsorption in coalbed and shale gas reservoirs* // J. of Transport in Porous Media. – 2009. – Vol.80. – No.2. – Pp.281-304.
7. Gangi A.F. *Variation of whole and fractured porous rock permeability with confining pressure* // Int. J. Rock Mech. Mining Sci. Geomech. Abstr. – 1978. – Vol.15. – No.5. – Pp.249-257.
8. Талонов А.В., Тулинов Б.М. *Разрушение насыщенных хрупких тел в поле сжимающих напряжений* / Препринт. – МИФИ, 1989. – № 058-89. – 20 с.
9. Бахвалов Н.С., Панасенко Г.П. *Осреднение процессов в периодических средах*. – М.: Наука, 1984. – 352 с.
10. Sanchez-Palencia E. *Nonhomogeneous media and vibration theory. Lecture notes in physics*. – New York: Springer-Verlag, 1980. – 472 p.
11. Саваторова В.Л., Талонов А.В., Власов А.Н., Волков-Богородский Д.Б. *Усреднение нестационарных уравнений фильтрации вязкого вещества в недеформируемой пористой среде* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2013. – Т.19. – №4. – С.535-554.
12. Wasaki A., Akkutlu I.Y. *Permeability of organic-rich shale* / SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Proceedings. – The Netherlands, Amsterdam, 27-29 October, 2014. – SPE-170830.

## REFERENCES

1. Loucks R., Reed R., Ruppel S.C., Hammes U. *Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores*. AAPG Bull., 2012, Vol.96, No.6, Pp.1071-1098.
2. Bertonecello A., Honarpour M.M. *Standards for characterization of rock properties in unconventional reservoirs: Fluid flow mechanism, quality control and uncertainties*. SPE Journal, 2013, Vol.18, Iss.05, Pp.1-17.
3. Akkutlu I.Y., Efendiev Y., Savatorova V. *Multi-scale asymptotic analysis of gas transport in shale matrix*. J. of Transport in Porous Media, 2015, Vol.107, No.1, Pp.235-260.
4. Akkutlu I.Y., Fathi E. *Multi-scale gas transport in shales with local kerogen heterogeneities*. SPE Journal, 2012, Vol.17, Iss.04, Pp.1002-1011.
5. Do D.D., Wang K. *A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon*. Carbon, 1998, Vol.36, No.10, Pp.1539-1554.
6. Fathi E., Akkutlu I.Y. *Matrix heterogeneity effects on gas transport and adsorption in coalbed and shale gas reservoirs*. J. of Transport in Porous Media, 2009, Vol.80, No.2, Pp.281-304.
7. Gangi A.F. *Variation of whole and fractured porous rock permeability with confining pressure*. Int. J. Rock Mech. Mining Sci. Geomech. Abstr., 1978, Vol.15, No.5, Pp.249-257.
8. Talonov A.V., Tulinov B.M. *Razrushenie nasyshchennykh khrupkikh tel v pole szhimaiushchikh napriazhenii* [The destruction of saturated brittle bodies in a field of compressive stresses]. Preprint, MIFI, 1989, № 058-89, 20 p.
9. Bakhvalov N.S., Panasenko G.P. *Homogenization of processes in periodic media*. Dordrecht-Boston-London: Kluwer, 1989, 352 p.

10. Sanchez-Palencia E. *Nonhomogeneous media and vibration theory. Lecture notes in physics*. New York: Springer-Verlag, 1980, 472 p.
11. Savatorova V.L., Talonov A.V., Vlasov A.N., Volkov-Bogorodskii D.B. *Usrednenie nestatsionarnykh uravnenii fil'tratsii viazkogo veshchestva v nedeformiruemoi poristoi srede* [Averaging of equations describing transient flow through rigid porous media]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii*, 2013, Vol.19, No.4, P.535-554.
12. Wasaki A., Akkutlu I.Y. *Permeability of organic-rich shale*. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Proceedings, The Netherlands, Amsterdam, 27-29 October, 2014, SPE-170830.

*Поступила в редакцию 24 мая 2016 года.*

---

Сведения об авторах:

Саваторова Виктория Леонидовна – д.ф.-м.н., проф., University of Nevada, Las Vegas, USA; e-mail: [vsavatorova@gmail.com](mailto:vsavatorova@gmail.com)

Талонов Алексей Владимирович – д.ф.-м.н., проф., Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

Власов Александр Николаевич – д.ф.-м.н., зав.отд., дир., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: [bah1955@yandex.ru](mailto:bah1955@yandex.ru)