

УДК 532.546

## Влияние концентрации солей на вязкость воды при течении в пористой среде

В. В. Кадет, А. С. Корюзлов

*Кафедра подземной гидромеханики  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина  
Ленинский пр-т, 65, Москва, Россия, 119991*

В данной работе представлена перколяционная модель электрокинетического течения раствора электролита в пористой среде. Проанализировано влияние ионной концентрации раствора, дзета-потенциала поверхности порового пространства и вида порометрической кривой на скорость течения. Спланирован и поставлен эксперимент, проведено сравнение экспериментальных данных с результатами численного расчёта.

**Ключевые слова:** пористая среда, течение электролита в пористой среде, теория перколяции, двойной электрический слой, эффект электровязкости.

### 1. Введение

В ряде экспериментов по исследованию течения флюидов в пористых средах отмечалось превышение эффективной, т.е. наблюдаемой в эксперименте, вязкости по сравнению с её классическим значением для капельной жидкости. В экспериментальных работах [1–3] убедительно показано, что в тонких каналах наблюдается превышение гидравлического сопротивления по сравнению с величинами гидравлического сопротивления, предсказываемыми классической теорией, причем течение в микроканалах зависит от природы жидкости и геометрических параметров канала.

Для объяснения данного явления может быть привлечено понятие двойного электрического слоя (ДЭС), влияние которого на течение жидкости как в отдельных микроканалах, так и собственно в пористых средах должно приводить к возникновению эффекта электрокинетической вязкости (или электровязкости). Целью данной работы является построение модели, позволяющей рассчитывать эффективную вязкость при фильтрационном течении электролитов с учётом влияния ДЭС.

### 2. Модель процесса

Воспользуемся подходом, развитым в [4], который позволяет получать макроскопические законы течения в пористой среде на базе детального анализа течения флюида в отдельном элементе такой среды — поровом канале. В рамках этого подхода в качестве модели порового пространства используется регулярная пространственная решётка, узлами которой являются поры, а связями — капиллярные каналы между ними. Предполагается, что капиллярные каналы имеют круговую цилиндрическую форму. Характеристиками такой решётки служат длина ребра (связи)  $l$ , функция плотности распределения поровых каналов по радиусам (порометрическая кривая)  $f(r)$  и число рёбер, выходящих из одного узла (координационное число решётки)  $\theta$ .

Пусть жидкость, текущая по решётке под влиянием приложенного градиента давления, представляет собой раствор симметричного электролита, обладающий диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и вязкостью  $\mu$ . При этом на стенках капилляров существует дзета-потенциал  $\zeta$  [5].

Для вывода зависимости макропараметров течения от микрохарактеристик среды получим вначале соотношение между внешним перепадом давлений в среде и расходом жидкости по каждому проводящему пути в такой системе.

В качестве первого шага рассмотрим течение по отдельному каналу радиуса  $a$ . Когда жидкость течёт за счёт градиента давления через микроканал, ионы подвижной части ДЭС увлекаются жидкостью, вызывая электрический ток, называемый *током протекания*. Накопление ионов в области, определяемой направлением течения, является причиной возникновения электрического потенциала, который принято называть *потенциалом протекания*. В свою очередь потенциал протекания способствует появлению тока ионов в направлении, обратном направлению течения жидкости (*ток проводимости*).

Массовая сила, действующая в такой системе, будет определяться взаимодействием потенциала протекания  $\phi$  с зарядом ионного облака объёмной плотностью  $\rho_e$ . Таким образом, установившееся течение в капилляре будет описываться уравнением Навье–Стокса следующего вида

$$\mu \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) - \nabla p - \rho_e \nabla \phi = 0, \quad (1)$$

где  $u$  — скорость течения,  $\mu$  — динамическая вязкость капельной жидкости,  $\nabla p$  — градиент давления,  $\nabla \phi$  — градиент потенциала протекания вдоль оси канала. Объёмная плотность заряда  $\rho_e$  определяется при этом уравнением Пуассона [5, 6]

$$\rho_e = -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\Psi}{dr} \right), \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума, а  $\Psi$  — потенциал ДЭС. Подставив (2) в (1) и проинтегрировав со следующими граничными условиями:  $u(a) = 0$ ,  $\psi(a) = \zeta$  (условие прилипания и условие равенства дзета-потенциала на стенке канала величине  $\zeta$ ), и  $u'(0) = \psi'(0) = 0$  (условия симметричности решения относительно оси канала), получим выражение для скорости течения в канале с учётом влияния потенциала ДЭС

$$u = \frac{1}{4\mu} (r^2 - a^2) \nabla p - \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\mu} \left( \frac{\psi}{\zeta} - 1 \right) \nabla \phi. \quad (3)$$

Отсутствие адсорбционного слоя в модели (потенциал на стенке равен  $\zeta$ ) связано с особенностями межфазных процессов на границе кварц–раствор электролита, при фильтрации воды в песчаниках. Наиболее часто в пластовых условиях кислотность лежит в пределах рН=3–8. Согласно исследованиям, проведённым в работах [7, 8], в этом диапазоне кислотности на поверхности контакта кварца (составляющего большую часть поверхности пор песчаника) и водного раствора соли образуется достаточно тонкий адсорбционный слой Штерна, поэтому в данной работе используется модель ДЭС Гуи–Чэпмена.

Как видно из (3), скорость зависит от потенциала протекания, для определения которого запишем закон сохранения заряда. Объёмный ток имеет аксиальное направление и складывается из двух частей: конвекционного тока (тока протекания) и тока проводимости, при этом его плотность есть

$$j = ze(n_+ - n_-)u - mze(n_+ + n_-)\nabla \phi, \quad (4)$$

где  $m$  — подвижность ионов,  $z$  — их валентность,  $e$  — заряд электрона,  $n_+$  и  $n_-$  — объёмные плотности катионов и анионов соответственно.

Когда ток проводимости становится равным току протекания, устанавливается равновесное состояние (установившийся режим течения). Локальная концентрация ионов подчиняется закону распределения Больцмана [5]  $n_{\pm} = n_0 \exp(\mp z e \psi / k_B T)$ , где  $n_0$  — суммарная объёмная концентрация ионов. Тогда (4) может быть записано в виде

$$j = \rho_e u - \sigma \nabla \phi, \quad (5)$$

где проводимость жидкости  $\sigma = 2mzen_0 \operatorname{ch}(ze\psi/k_B T)$ , а

$$\rho_e = ze(n_+ - n_-) = -2zen_0 \operatorname{sh}(ze\psi/k_B T). \quad (6)$$

Проинтегрировав уравнения (3) и (5) по области поперечного сечения канала, получим выражения для объёмного расхода  $q$  и тока  $I$

$$q = L_{11}\Delta p + L_{12}\Delta\phi, \quad (7)$$

$$I = L_{12}\Delta p + L_{22}\Delta\phi. \quad (8)$$

Здесь  $\Delta p = \nabla pl$ ,  $\Delta\phi = \nabla\phi l$ ,  $l$  — длина канала. Значения коэффициентов  $L_{11}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{21}$ ,  $L_{22}$  зависят от свойств жидкости и размеров канала

$$L_{11} = -\frac{\pi a^4}{8\mu l}, \quad L_{12} = L_{21} = \frac{\pi\varepsilon\varepsilon_0 a^2 \zeta}{\mu l} G_1, \quad L_{22} = -\frac{\pi\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \zeta}{\mu l} G_2 - \frac{\pi a^2 \sigma}{l} G_3,$$

$$G_1 = 1 - 2 \int_0^a \frac{r}{a^2} \frac{\psi}{\zeta} dr, \quad G_2 = 2 \int_0^a \frac{r}{a^2} \left[ \frac{d(\psi/a)}{d(r/a)} \right]^2 dr, \quad G_3 = 2 \int_0^a \frac{r}{a^2} \operatorname{ch} \left( \frac{ze\psi}{k_B T} \right) dr.$$

Для их определения необходимо знать распределение потенциала в канале. Подставляя выражение (6) в (2), получаем уравнение Пуассона–Больцмана

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{2zen_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh} \left( \frac{ze\psi}{k_B T} \right).$$

В области потенциалов  $\psi$ , которая нас интересует (характерные значения потенциала от  $\sim 20$  до  $\sim 70$  мВ), функция гиперболического синуса может быть линеаризована

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\psi}{dr} \right) = k^2 \psi,$$

где  $1/k$  — толщина ДЭС, выраженная через параметр Дебая–Хюккеля  $k = (2z^2 e^2 n_0 / \varepsilon\varepsilon_0 k_B T)^{1/2}$  [9].

Решив его с граничными условиями  $\psi(a) = \zeta$ ,  $\psi'(0) = 0$  (условие равенства дзета-потенциала на стенке канала величине  $\zeta$  и условие симметричности решения относительно оси канала), получим распределение потенциала в сечении канала

$$\psi = \zeta \frac{I_0(kr)}{I_0(ka)}.$$

Здесь  $I_0$  — модифицированная функция Бесселя первого рода нулевого порядка,  $ka$  обычно называют безразмерным электрокинетическим радиусом (отношение радиуса канала к толщине ДЭС).

Теперь  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  приобретут следующий вид

$$G_1 = 1 - \frac{2I_0(ka)}{kaI_0(ka)}, \quad G_2 = (ka)^2 \left[ \frac{I_1^2(ka)}{I_0^2(ka)} + \frac{2I_1(ka)}{kaI_0(ka)} - 1 \right],$$

$$G_3 = 2 \int_0^a \frac{r}{a^2} \operatorname{ch} \left( \frac{ze\zeta}{k_B T} \frac{I_0(kr)}{I_0(ka)} \right) dr.$$

При установившемся электрокинетическом течении в канале ток проводимости равен току протекания, следовательно, общий ток  $I$  в (7) равен нулю. Учитывая также, что  $L_{12} = L_{21}$ , найдём перепад давлений на концах канала

$$\Delta p_i = q / (L_{11} - L_{12}^2 / L_{22}). \quad (9)$$

Перепад давления на проводящем пути, составленном из чередующихся узлов и капилляров, выражается следующим образом [4, 10]

$$\Delta P = \sum_{i=1}^N \Delta p_i, \quad (10)$$

где  $i$  — номер капилляра, а  $N$  — общее число капилляров, составляющих рассматриваемую проводящую цепочку. Учитывая, что перепад давления  $\Delta P$  имеет место на характерном макроскопическом расстоянии  $L \cong Nl$  (т. е. внешний градиент давления  $\nabla P = \Delta P/L$ ), и, поделив обе части (10) на  $L$ , получим

$$\nabla P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta p_i}{l}. \quad (11)$$

Если минимальный радиус капилляра, принадлежащего данному проводящему пути, равен  $r$ , а радиусы капилляров распределены с плотностью  $f(r)$  (далее будет считаться, что  $f(r)$  — нормирована), то в (11) можно перейти от суммирования к интегрированию

$$\nabla P = \int_r^{r_{\max}} \frac{\Delta p}{l} f(\omega) d\omega. \quad (12)$$

Подставляя (9) в (12), получаем выражение для градиента давления вдоль проводящей цепочки

$$\nabla P = \frac{q}{l} \int_r^{r_{\max}} \frac{f(r)}{(L_{11} - L_{12}^2/L_{22})} dr. \quad (13)$$

Выразив из (13) расход по проводящей цепочке, имеем

$$q = \nabla Pl \left[ \int_r^{r_{\max}} \frac{f(r)}{(L_{11} - L_{12}^2/L_{22})} dr \right]^{-1}. \quad (14)$$

Вычислим количество путей с минимальным радиусом  $r_1$ , приходящихся на единицу площади поперечного сечения потока в пористой среде. Вероятность того, что капилляр имеет радиус  $r \geq r_1$

$$W_b(r_1) = \int_{r_1}^{r_{\max}} f(\omega) d\omega. \quad (15)$$

Критический радиус  $r_c$  связан с порогом протекания по решётке соотношением [4]

$$W_b(r_c) = \frac{D}{(D-1)\theta}, \quad (16)$$

где  $D$  — размерность пространства,  $\theta$  — координационное число решётки.

Для того чтобы посчитать общую проводимость решётки капилляров, необходимо ввести классификацию проводящих путей, которая позволит просуммировать их проводимости. В работе [4] была введена иерархия проводящих путей по минимальному радиусу входящих в них капилляров, согласно которой в процесс фильтрации сначала вовлекаются наиболее «толстые» цепочки, а затем постепенно «подключаются» все более «тонкие», то есть с меньшим минимальным радиусом капилляров. Следовательно, при любом  $r_1 < r_c$  совокупность капилляров с радиусами больше  $r_1$  образуют *бесконечный кластер* — связную систему капилляров, по которой может осуществляться перенос флюида в системе.

Для того чтобы получить общую проводимость решётки, зафиксируем произвольный  $r_1 < r_c$ . Соответствующий ему бесконечный кластер имеет нерегулярную ячеистую структуру с характерным размером ячейки [4, 10]

$$R = l \left[ \frac{1 - W_b(r_c)}{W_b(r_1) - W_b(r_c)} \right]^\nu,$$

где  $\nu$  — индекс радиуса корреляции, равный 0,85 для  $D = 3$ . Тогда концентрация  $n(r_1)$  ориентированных коллинеарно действующему внешнему градиенту давления проводящих путей, составленных из пор с  $r \geq r_1$ , с учётом (15), (16) будет выражаться следующей формулой

$$n(r_1) = \frac{1}{R^2} = \frac{1}{l^2} \left[ \frac{1}{1 - W_b(r_c)} \cdot \int_{r_1}^{r_c} f(\omega) d\omega \right]^{2\nu}. \quad (17)$$

Следовательно, распределение числа проводящих путей (приходящихся на единицу площади поперечного сечения) по минимальному радиусу  $r_1$  есть

$$F(r_1) = -\frac{dn(r_1)}{dr_1}. \quad (18)$$

Просуммировав расходы по всем проводящим путям с использованием (14) и (18), получим закон фильтрации

$$w = \nabla Pl \int_0^{r_c} \left[ \int_r^{r_{\max}} \frac{f(r)}{(L_{11} - L_{12}^2/L_{22})} dr \right]^{-1} F(r) dr. \quad (19)$$

Для того чтобы провести анализ эффекта электровязкости, удобно получить представление о зависимости скорости течения от градиента давления, в которое вязкость жидкости и проницаемость среды входят в явном виде. Если сравнить (19) с законом Дарси  $|\vec{w}| = (K/\mu) |\nabla P|$ , то видно, что

$$\frac{K}{\mu} = l \int_0^{r_c} \left[ \int_r^{r_{\max}} \frac{f(r)}{(L_{11} - L_{12}^2/L_{22})} dr \right]^{-1} F(r) dr,$$

откуда

$$\mu_\Theta = K \left[ l \int_0^{r_c} \left[ \int_r^{r_{\max}} \frac{f(r)}{(L_{11} - L_{12}^2/L_{22})} dr \right]^{-1} F(r) dr \right]^{-1}. \quad (20)$$

В работе [10] получено выражение для проницаемости пористой среды, моделируемой пространственной решёткой капилляров

$$K = 2\gamma\nu l^{-2} (1 - W_c^b)^{-2\nu} \int_0^{r_c} \left[ \int_{r_1}^{r_c} f(r) dr \right]^\nu \frac{f(r_1)}{I(r_1)} dr_1, \quad (21)$$

где  $I(r_1) = \frac{8}{\pi} \int_{r_1}^{\infty} f(r)/r^4 dr \left( \int_{r_1}^{\infty} f(r) dr \right)^{-1}$ . Таким образом, подставив (21) в (20), получаем выражение

$$\mu_\Theta = \frac{2\gamma\nu l^{-2} (1 - W_c^b)^{-2\nu} \int_0^{r_c} \left[ \int_{r_1}^{r_c} f(r) dr \right]^\nu \frac{f(r_1)}{I(r_1)} dr_1}{\left[ l \int_0^{r_c} \left[ \int_r^{r_{\max}} \frac{f(r)}{(L_{11} - L_{12}^2/L_{22})} dr \right]^{-1} F(r) dr \right]^{-1}}, \quad (22)$$

определяющее эффективную вязкость электролита в процессе его течения в пористой среде.

### 3. Эксперимент

С целью проверки полученной зависимости для эффективной вязкости авторами был спланирован и проведён эксперимент по фильтрации дистиллированной воды и растворов соли NaCl различной концентрации ( $10^{-3}$  Н,  $10^{-2}$  Н и 0,1 Н) через керновые образцы песчаника из скважин одного из месторождений Западной Сибири. Для каждого из образцов была получена порометрическая кривая, а  $\zeta$ -потенциал определялся методом потенциала протекания, в котором учитывается вклад поверхностной проводимости в тонких капиллярах [11]. Характеристики образцов керна приведены в табл. 1.

Характеристики образцов керна

Таблица 1

Образец	Пористость, д.ед.	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Проницаемость по газу, мД
1	0,0974	2340	0,99
2	0,12	2310	1,29

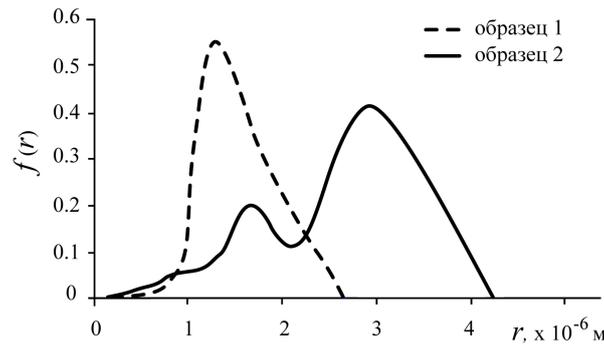


Рис. 1. Порометрические кривые образцов. Пунктирной линией обозначен первый образец, сплошной линией — второй

Из приведённых данных (табл. 1, рис. 1) видно, что второй образец обладает большей проницаемостью, и в нём преобладают более крупные капилляры (2–4 мкм).

Установка, на которой проводился эксперимент (см. рис. 2), состоит из кернодержателя (1), электродов из нержавеющей стали (2), патрубков (3), микронасоса “ZLIMP-304”, ёмкости с раствором, измерительного капилляра (4) со средним диаметром 3,5 мм и длиной 250 мм, со шкалой с ценой деления 0,5 мм и абсолютной погрешностью измерения 0,05 мм. Измерение удельной электропроводности солевого раствора осуществлялось с помощью кондуктометра типа PRL-T, концентрация определялась весовым методом на аналитических весах ET-600W. Относительная погрешность измерения объёмной скорости движущегося электролита не превышала 6%, относительная погрешность измерения проводимости и потенциала протекания не превышала 5%, а относительная погрешность измерения перепада давления — 4%.

Начальное насыщение образцов происходило в вакуумной камере, где они выдерживались сначала в сухом состоянии, а затем погружались в жидкость. Такой

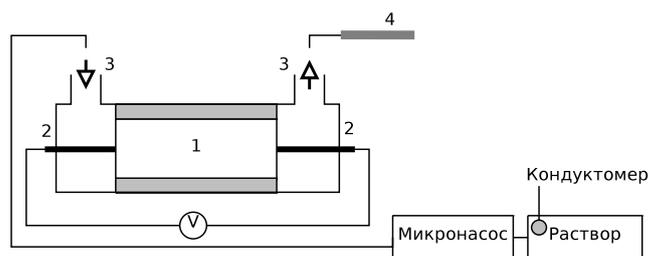


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — образец керна, 2 — электроды из нержавеющей стали, 3 — впускной и выпускной патрубки, 4 — измерительный капилляр

способ пропитки позволил заполнить даже мелкие капилляры, которые при прокачке раствора через керн без вакуумирования, из-за высокого капиллярного давления, остались бы заполнены воздухом и не включились в процесс фильтрации.

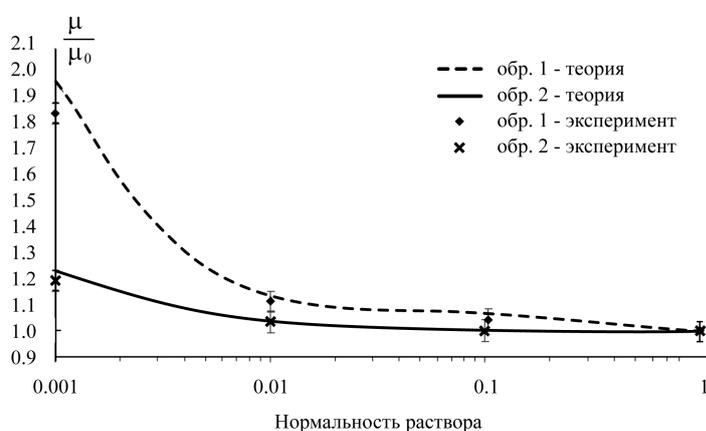


Рис. 3. Отношение эффективной вязкости к вязкости капельной жидкости, данные эксперимента и теоретические кривые. Пунктирная линия — образец №1, сплошная — образец №2; рН=7, 1,  $\zeta$ -потенциал для образца №1:  $-62,7$  мВ ( $10^{-3}$  Н),  $-42,1$  мВ ( $10^{-2}$  Н),  $-28,0$  мВ ( $10^{-1}$  Н), для образца №2:  $-58,2$  мВ ( $10^{-3}$  Н),  $-35,0$  мВ ( $10^{-2}$  Н),  $-23,3$  мВ ( $10^{-1}$  Н)

Из приведённых графиков (рис. 3) видно, что эффект электровязкости более значителен при течении через керн с меньшей проницаемостью. Это обусловлено тем, что в этом образце присутствует большее число капилляров, радиус которых сопоставим с толщиной ДЭС. На этом же графике показаны теоретические кривые, полученные для следующих параметров: длина ребра решётки  $l = 110$  мкм (образец 1),  $l = 180$  мкм (образец 2), координационное число  $\theta = 6$ , диэлектрическая проницаемость раствора  $\varepsilon = 80$ , корректировочный коэффициент  $\gamma$ , учитывающий отсутствие перетоков между проводящими цепочками равен 1, 45.

## 4. Заключение

Построена перколяционная модель течения электролита в пористой среде. В рамках этой модели получена аналитическая зависимость скорости фильтрации раствора электролита от вида порометрической кривой, дзета-потенциала и концентрации ионов электролита. Результаты расчётов согласуются с данными проведённого авторами эксперимента. Установлено, что при наличии достаточного числа каналов с радиусом, сравнимым с толщиной ДЭС, скорость фильтрации

электролита значительно (в разы) замедляется по сравнению со скоростью фильтрации при отсутствии влияния ДЭС, что интерпретируется как возрастание вязкости (эффект электровязкости).

## Литература

1. *Tuckermann D. B., Pease R. F. W.* High Performance Heat Sinking for VLSI // IEEE Electron Device Lett. — Vol. 5, No 2. — 1981.
2. *Pfahler J. N.* Liquid Transport in Micron and Submicron Size Channels: Ph.D. thesis / Department of Mechanical Engineering and Applied Mechanics, Univ. of Pennsylvania. — 1992.
3. *Peng X. F., Peterson G. P., Wang B. X.* Frictional Flow Characteristics of Water Flowing Through Rectangular Microchannels // Exp. Heat Transfer. — No 7. — 1994.
4. *Селяков В. И., Кадет В. В.* Перколяционные модели процессов переноса в микрогетодородных средах. — М.: Недра, 1995. — 224 с.
5. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. — М.: Химия, 1982. — 400 с.
6. *Pride S.* Governing Equations for the Coupled Electromagnetics and Acoustics of Porous Media // Phys. Rev. B. — Vol. 50. — 1994. — Pp. 15678–15696.
7. *Iler R. K.* The Chemistry of Silica. — NY: John Wiley, 1979.
8. *Revil A., Leroy P.* Governing Equations for Ionic Transport in Porous Shale // Geophys. Res. — Vol. 109. — 2004.
9. *Синайский Э. Г.* Гидродинамика физико-химических процессов. — М.: Недра, 1997. — 340 с.
10. *Кадет В. В., Максименко А. А.* Принципы аналитического описания течения жидкости в решётчатых моделях пористых сред // Изв. РАН. — Т. 1. — 2000. — С. 79–83.
11. *Lua F., Howa T. Y., Kwok. D. Y.* An Improved Method for Determining Zeta Potential and Pore Conductivity of Porous Materials // Colloid Interface Sci. — Vol. 299. — 2006. — Pp. 972–976.

UDC 532.546

## Influence of Salinity on Water Flow in Porous Media

V. V. Kadet, A. S. Koryuzlov

*Oil and Gas Underground Hydromechanics Department  
Gubkin Russian State University of Oil and Gas  
Leninskiy prospekt, 65, Moscow, Russia, 119991*

The percolation model for electrokinetic flow of electrolyte in porous media is developed. In the context of this model taking into account ionic concentration of solution, zeta-potential, pore-metric curve and surface properties of porous media analytic dependence for filtration rate is obtained. The model results are in good agreement with experimental data obtained by authors (filtration of saline water in sandstone samples). Determined that in the presence of sufficient amount of capillaries with radius comparable with the thickness of EDL, the rate of filtration noticeably decreases as against the velocity of filtration without influence of EDL, that is interpreted as electro-viscous effect in porous media.