Statisztikus fizika alapú rezervoár-modellezés lehetőségei

Előadó: Bánhidi István okl. olajmérnök, okl. matematikus

2018

Bevezetés

„Az előttünk álló 21. század egyik fő feladata a rendelkezésre álló energiaforrások számbavétele. Már most látható, hogy a hagyományos, zömében a fosszilis források nem lesznek elegendőek az energiaigények kielégítésére.

Paradigmaváltásra van szükség,

az alternatívák megtalálása létfontosságú lett.”

Paradigmaváltás

https://hu.wikipedia.org/wiki/Paradigma[2]

Alternatívák:
Nem konvencionális foszcillis energia-források

- Olajhomok
- Palaolaj
- Szénhez kötött metán
- Palagáz
- Kis permeabilitású homokkövek gázai
- Metánhidrátok

Paradigmaváltás igénye a rezervoár tudományok területén 1

- CH genezis revíziója
- CH anyakőzet vs rezervoár dichotómia feloldása
- A üledékes kőzetek agyagásványai termikus diagenézisének megállapítása
- A kőzetterekben(mikro/makro repedésekben, pórusokban) tartózkodó fluidum egyensúlyi egyenleteinek meghatározása
- A molekuláris kölcsönhatások teljes körének feltárása

Paradigmaváltás igénye a rezervoár tudományok területén 2

- A négy fázisú termodinamikai rendszer: szilárd 1(kőzet), szilárd 2 (kerogén, gázhidrát) folyékony (víz, elektrolit, olaj) és a gázelegyek egyensulyi egyenleteinek megállapítása.
- A fentiek alapján definiált statisztikus rendszer transzport egyenleteinek megfogalmazása.

Néhány gondolat a statisztikus fizikáról

A statisztikus fizika alapjai 1

A fenomenologikus termodinamika elméletének kialakulása során több tudós is megpróbálta értelmezni annak összefüggéseit a molekulák sokaságának mozgása alapján.

A kezdeti sikerek gázok állapotegyenleteinek molekuláris származtatása terén keletkeztek, ezért az ezzel kapcsolatos számítások összefoglaló neve a [illegible].

Sikerei ellenére ez az elmélet több ellentmondást tartalmazott, amire nem volt magyarázat. Legfontosabb ezek közül az elmélet alapjául szolgáló klasszikus mechanikai leírás időbeli megfordíthatósága, miközben a valódi termodinamikai folyamatok időben

Megfordíthatatlanok!

A statisztikus fizika alapjai 2

- Az áttörés **Maxwell** és **Boltzmann** nevéhez köthető, akik beépítették az elméletbe a molekulák energiájának **valószínűségi eloszlását**, ami Boltzmannt elvezette a termodinamika második főtételének, ezen belül az entrópiának molekuláris magyarázatához.

- A [illegible] kifejezés megalkotása, valamint a Maxwell-Boltzmanni elmélet általánosítása és az arra alapuló termodinamikai számítások rendszerezése Gibbs nevéhez füződik.

Statisztikus fizika alapjai 3

- Amennyiben egy rendszer állapotát pontosan ismerjük (vagyis ismerjük az összes részecskéhez tartozó helykoordinátát és minden egyes részecske impulzusát), azt mondjuk, hogy ismerjük a rendszer **mikroállapotát**. Egy mikroállapot a 6 dimenziós fázistér egyetlen pontja (ahol N a molekulák száma).
- Vegyünk egy egyensúlyi izolált állapotú gázt. Ha egy adott pillanatban ismernénk a molekulák helyzetét és sebességét, a megfigyelés eredménye egy fázispont lenne. Ha a megfigyelést többször megismételnénk, nyilvánvalóan más és más mikroállapotokat kapnánk. Ennek az az oka, hogy a rendszert jellemző adatok – melyek általában az energia, a térfogat és az részecskeszám –, rengeteg különböző mikroállapottal férnek össze.
- Az egyensúlyi állapotok meghatározzák azon mikroállapotokat, melyek hozzájuk tartoznak, illetve azt a valószínűséget, amellyel az egyes mikroállapotokat megtalálhatjuk.
- A részleges egyensúlyi állapotokat **makroállapotoknak** tekintjük. A makroállapotokat tehát azzal az alaptulajdonságukkal jellemezhetjük, hogy a rendszer részletes megfigyelésekor a különféle mikroállapotokat meghatározott valószínűséggel kapjuk eredményül.

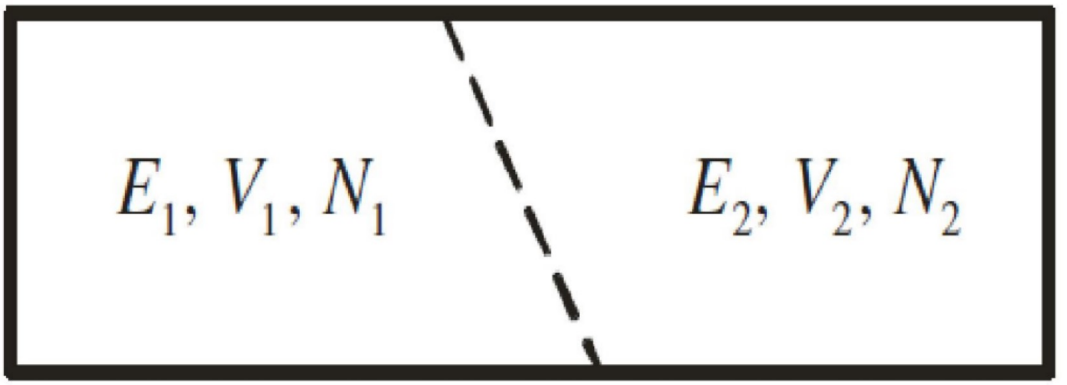
Statisztikus fizika 4

- A makroszkopikus mennyiségű anyag az Avogadro-állandó ($6{,}022 \times 10^{23}$ db / mol) nagyságrendjébe esik, ezért szóba sem jöhet ennyi részecske egyedi leírása:
- Sokaság. A részecskék sokaságát a valószínűségszámítás felkínálta lehetőségek alapján, statisztikai módszerekkel írjuk le.
- A valószínűségszámításból ismert összefüggések eredményeit a gyakorlattal összevetve meghatározhatók azok az átlagos tulajdonságok – azaz [illegible] – amelyek makroszkopikus mennyiségek formájában is megjelennek.
- A termodinamikának ez a valószínűségszámításra alapozott felépítése a [illegible], vagy tágabb értelemben a

[illegible]

A termodinamika második főtétele

Az entrópia



Mivel az $S(E, V, N)$ entrópiafüggvény változói extenzívek, ezért felírhatjuk az

$N = N1 + N2$
$V = V1 + V2$
$E = E1 + E2$

összefüggéseket. Az entrópia is extenzív mennyiség, ezért additív a két rendszer felett, azaz egyúttal
érvényes a

$S(E, V, N) = S1(E1, V1, N1) + S2(E2, V2, N2)$

Az állapotok számáról viszont tudjuk, hogy az az egyesített két alrendszerben az alrendszerek állapotai számának [illegible]. (Mivel minden egyes állapothoz az egyik alrendszerben tartozhat bármelyik – azaz az összes – állapot a másik alrendszerben.) Az állapotok számát nagy Ω görög betűvel jelölve ezt az összefüggést

$$\Omega\,([illegible], [illegible], [illegible]) = \Omega([illegible]_1, [illegible]_1, [illegible]_1)\ \Omega([illegible]_2, [illegible]_2, [illegible]_2)$$

Ha az előző egyenlet mindkét oldalának logaritmusát vesszük, az egyenlet érvényes marad:

$$\ln \Omega (\square, \square, \square) = \ln \Omega_1 (\square_1, \square_1, \square_1) + \ln \Omega_2 (\square_2, \square_2, \square_2)$$

A fentiekből következik, hogy az $\square(\square, \square, \square)$ függvény csak egy konstans szorzóban különbözhet az $(\square, \square, \square)$ függvény logaritmusától, azaz adódik a Boltzmann egyenlet

$$\mathbf{S=k \ln W}$$

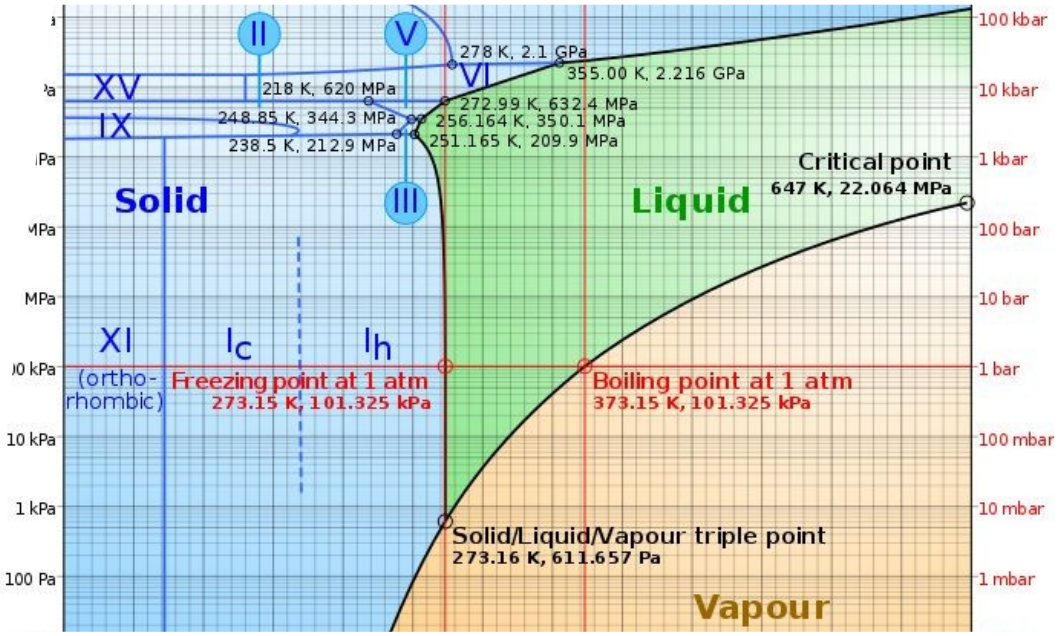
$$\square(\square, \square, \square) = \square \ln (\square, \square, \square)$$

alakban

A fenti összefüggés [illegible] a mikrokanonikus sokaság állapotai számának függvényében. Az ([illegible], [illegible], [illegible]) függvényt szokás mikrokanonikus [illegible], vagy mikrokanonikus [illegible] [illegible] nevezni[1].

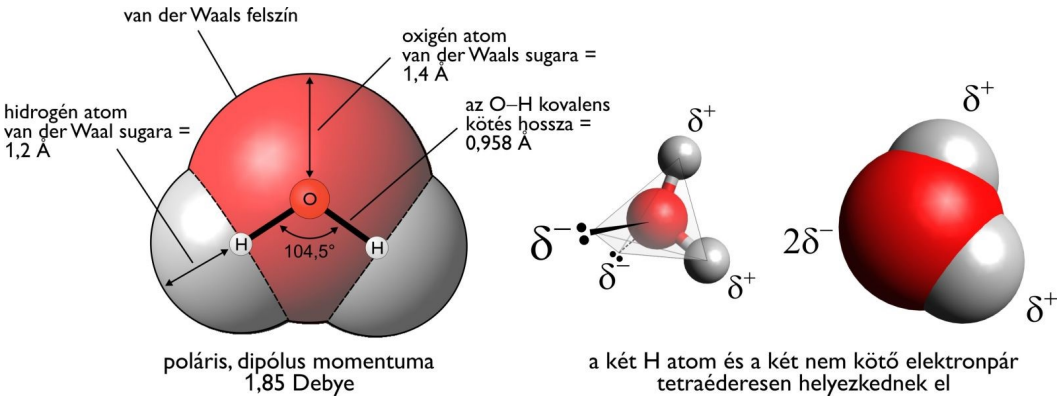
Ezzel el is értük a kitűzött célt, és összefoglalva megállapíthatjuk a termodinamikai függvények statisztikus mechanikai számításának módszerét mikrokanonikus reprezentációban: határozzuk meg az állapotok lehetséges számát az [illegible], [illegible] és [illegible] függvényében, majd ennek logaritmusát a [illegible] állandóval megszorozva megkapjuk az [illegible].

Metánhidrát



Víz az Univerzumban. Fázisdiagram

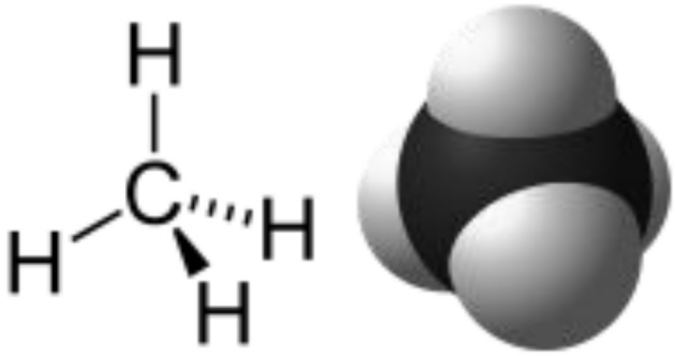
A dipoláris víz



poláris, dipólus momentuma
1,85 Debye

a két H atom és a két nem kötő elektronpár
tetraéderesen helyezkednek el

Az apoláris metán



A metán egy telített szénhidrogén, az alkánok (paraffinok) homológ sorának első tagja. Összegképlete CH4, szerkezete: a központi atom, a C atom körül a ligandumok, a H atomok tetraéderesen helyezkednek el. A C-H kötésszög 109,5 fokos. A molekulában 4 szigma-kötés található.

A hidrofób hatás (effektus)1

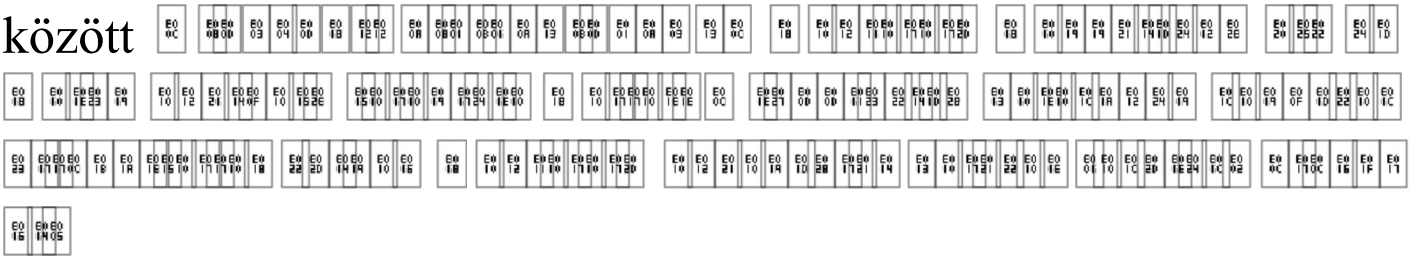
- Az apoláros molekulák, mint például a szénhidrogének, nem, illetve kis mennyiségben oldódnak vízben, emiatt nevezik ezeket hidrofób molekuláknak.
- A kölcsönhatási energia alapú mérlegben tehát nem csak azt kell figyelembe venni, hogy a poláros oldószer-molekulák egymással stabilabb kölcsönhatást létesítenek, mint az oldandó apoláros anyaggal, hanem azt is, hogy az apolárosak egymással kevésbé stabil kölcsönhatást létesítenek, mint a vízzel.
- Ennek következtében……..

A hidrofób hatás 2.

- Amikor a vízben [illegible] is vannak az apoláros molekulák felszínén a vízmolekulák egymással hidrogénhíd kölcsönhatást létesítenek, [illegible] számának maximálása során szabályosan rendeződnek el, és a jégben mutatott elrendeződéshez hasonló, úgynevezett [illegible] hoznak létre.
- Mivel a folyamat exoterm, az [illegible]

Metánhidrát, mint a termodinamika második főtételének „terméke”

A metánhidrát többféle módon is keletkezhet metánból és vízből. Természetes (és bármely technológiai) körülmények között

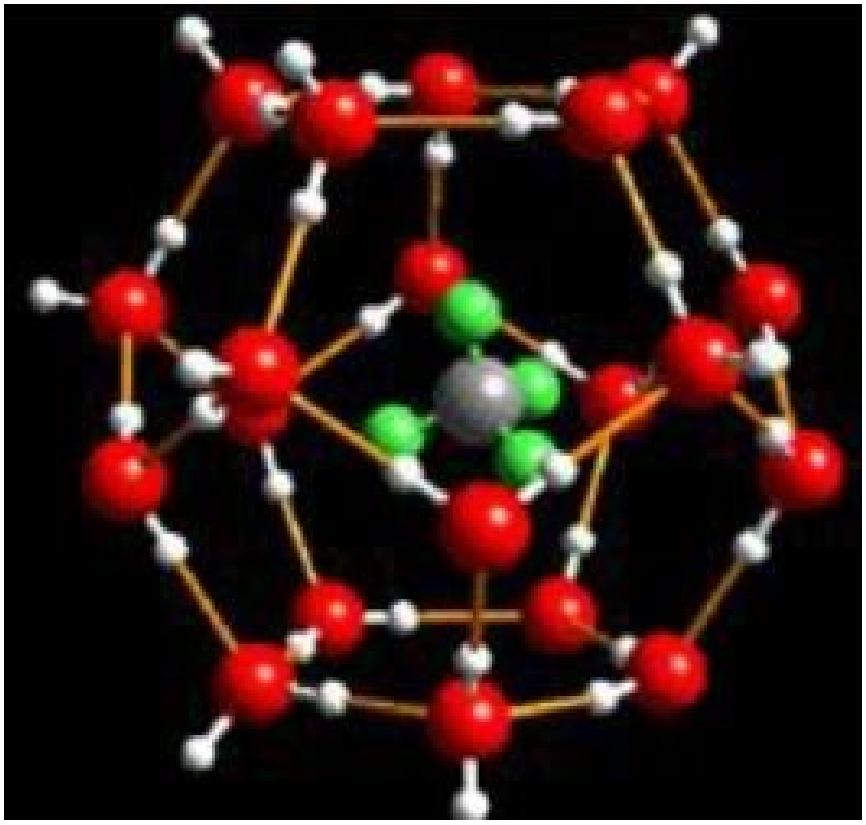


A gázhidrátok metastabilis állapotukban mindig két- vagy több-komponensű kristályok

Statisztikus termodinamika erőterei. Molekuláris kölcsönhatások

1. Gravitáció
2. Elektrosztatikus erőtér – a poláris víz és az apoláris metán között fellépő hidrofób hatások
3. Tömegvonzás, Van der Waals erők
4. Fázis határok felületén fellépő erők- Kapilláris hatások. Felületaktivitás, adszorpció
5. Ozmózis

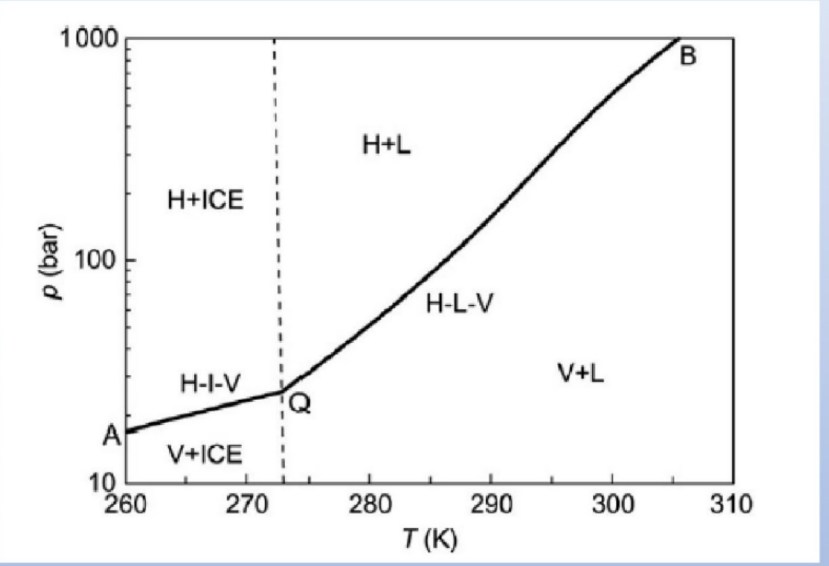
Klatrátmolekula struktúrája. Hidrogénhidak



A metánhidrát kristály- és térszerkezetei

A metánhidrát tapasztalati képlete molekulaegységekkel kifejezve:
$(CH_4)x5,75H_2O$ vagy másképp írva $4CH_4x23H_2O$, nem sztöchiometrikus vegyület. Ez a tapasztalati képlet a hidrát keletkezésétől függően változhat. Háromféle kristályszerkezete ismeretes. Mindháromban a vízmolekulák enyhén torzult pentagonális dodekaédereket alkotnak, amelyekben a metánmolekula helyezkedik el. Ezt az elrendezést az teszi lehetővé, hogy a víz kötésszöge közel van a 108 fokos ötszög belső szöghöz.

Metánhidrát egyensúly elektrolitot nem tartalmazó vízben



A metánhidrát magas nyomáson és alacsony hőmérsékleten stabil. Az alábbi ábra mutatja a CH_4-H_2O bináris rendszer fázisdiagramját.

Gibbs-féle fázistörvény

$$F+Sz=K+2$$

Heterogén rendszerekben tehát maximálisan K+2 fázis lehet egymással egyensúlyban, ekkor azonban a szabadságfokok száma nulla.

Statisztikus fizika: 4 fázisú állapotegyenlet

A Q a nulla szabadságfokkal rendelkező invariáns (négyes) pont helyzete az AQB törtvonalon ott van, ahol termodinamikai egyensúlyban vannak:

1. a metánhidrát: H,
2. a jég: I ,
3. a metán tartalmú víz: L és
4. a vízgőzt tartalmazó metán gázt V komponensek.

Fázisok egyensúlya

- Fontos hangsúlyozni, hogy amíg a mechanikai és a termikus egyensúly feltétele mindössze egy-egy intenzív mennyiség – a nyomás, illetve a hőmérséklet – azonossága az egész rendszerben, addig
- a kémiai egyensúly feltétele a kémiai potenciálok egyenlősége *komponensenként*, mindazon
- komponensekre vonatkozóan, amelyek szabadon átjárhatnak az egyik alrendszerből a másikba.

Kémiai potenciálok egyenlősége a vízfázisban

$$\mu_{\mathrm{w}}^{\mathrm{H}} = \mu_{\mathrm{w}}^{\mathrm{L}}$$

A hidrát kialakulásának folyamata

$$\Delta\mu_{\mathrm{w}}^{\mathrm{H}} = \mu_{\mathrm{w}}^{\beta} - \mu_{\mathrm{w}}^{\mathrm{H}} = \mu_{\mathrm{w}}^{\beta} - \mu_{\mathrm{w}}^{\mathrm{L}} = \Delta\mu_{\mathrm{w}}^{\mathrm{L}}$$

Adszorbció
(A Langmuir egyenletek)

A $\Delta\mu_w^H$ számítható a Van der Waals és Platteeuw e. alapján:

$$\Delta\mu_w^H(T,P) = -RT\sum_{i=1}^{2} v_i \ln\left(1-\sum_{j=1}^{N_c}\theta_{ij}\right)$$

$$\theta_{ij} = C_{ij}f_j l\left(1+\sum_{j=1}^{N_c} C_{ij}f_j\right)$$

. The Langmuir constant is defined as

$$C_{ij} = \frac{1}{RT}\int\int \exp\left[-\frac{W(r,\Omega)}{kT}\right] dr\, d\Omega$$

A kémiai potenciál változása a nyomás- és hőmérséklet-változás következtében

Holder egyenlete alapján számítható a kémiai potenciálkülönbség az üres hidráthely és a víz vagy a jég között:

$$\frac{\Delta\mu_w^L(T.p)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0(T_0,0)}{RT_0} - \int_{T_0}^{T}\left(\frac{\Delta h_w^{\beta-L}}{RT^2}\right)dT + \int_0^p\left(\frac{\Delta V_w^{\beta-L}}{RT}\right)dp - \ln a_w$$

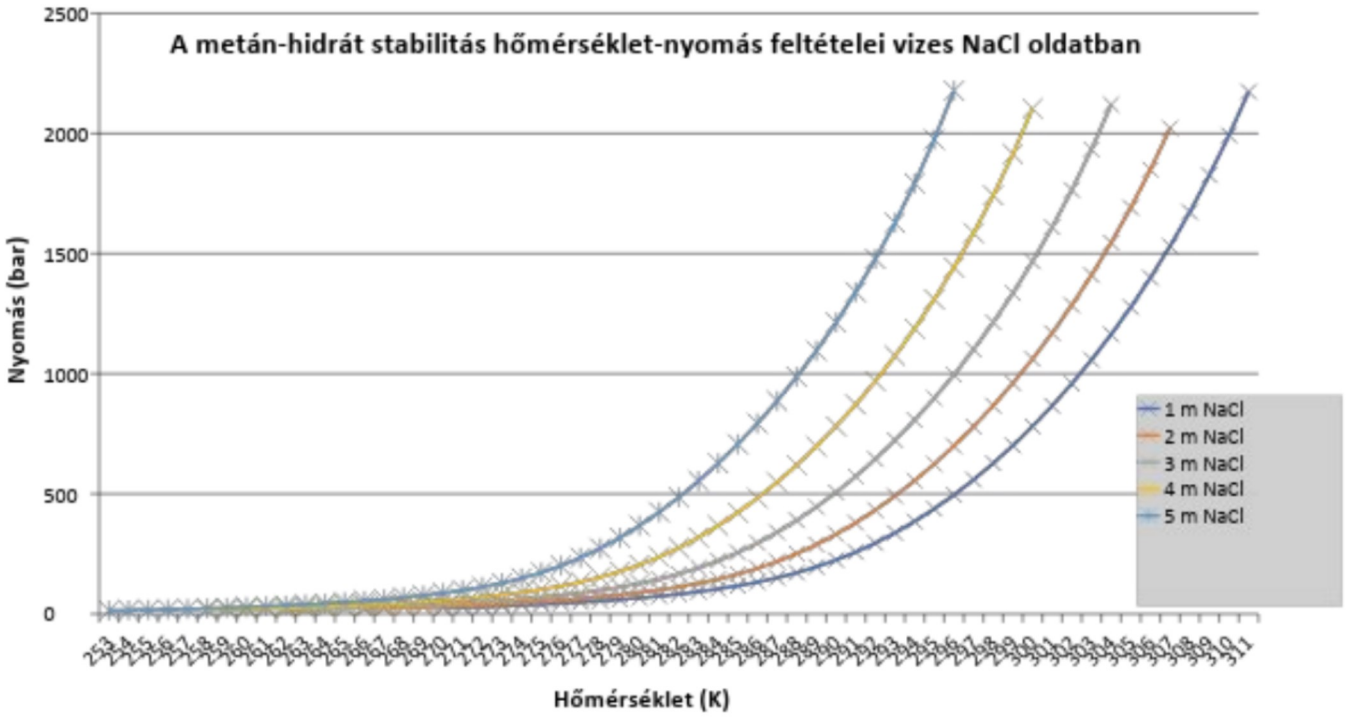
(5)

ahol a $\Delta\mu_w^0(T_0,0)$ a fentebb említett kémiai potenciálkülönbség T=273.15 K, p=0 Pa valamint a a_w a víz kémiai aktivitása.

A (2) = (5) feltétellel kialakuló integrálegyenletet numerikus módszerekkel megoldva adódik:

P=f(T) függvény

Eredmények bemutatása



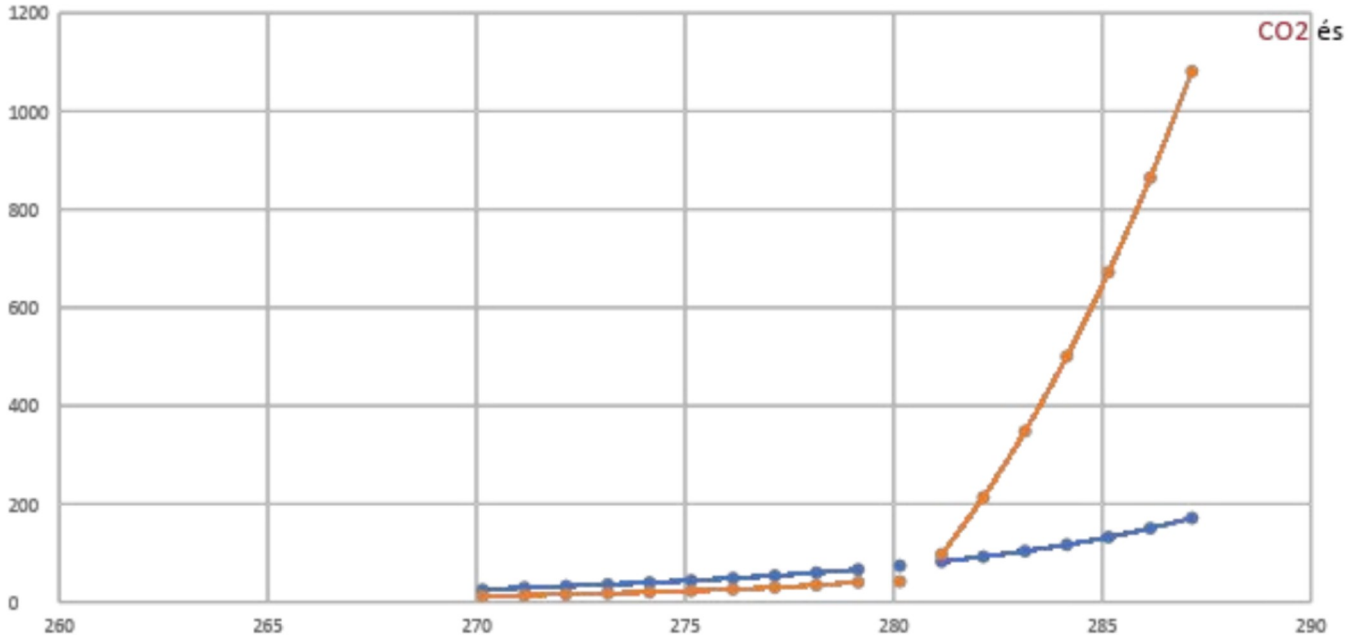
CO2 történet 1

- A CO2-hidrát kialakulását a fentiekben bemutatott molekuláris kölcsönhatás erőtere befolyásolja.
- A CO2 jól oldódik a vízben, igy módosul a 4-es pontok száma: 1-ről 2-re emelkedik.
- A magas forráspontja miatt a liquid fázisban megjelenik a folyékony CO2, melynek következtében ez a közeg gyakorlatilag inkompresszibilissé válik a Q2 jelű 4-es pontban.

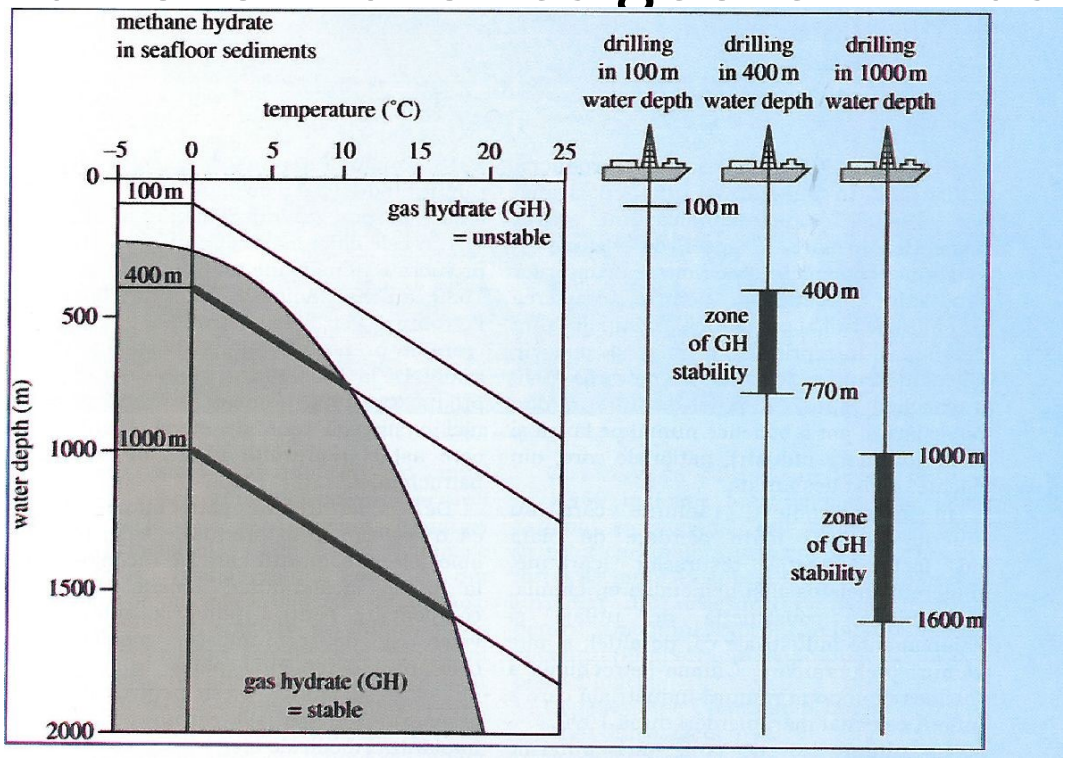
CO2 történet 2

- A folyadék fázisú CO2 kiváló oldószer, benne a CH4 jól oldódik, továbbá a mindkét gázhidrát I. típusú lévén kristályszerkezete megegyezik a metánhidrátéval.
- Igy fordulhat elő a hidrát-szerkezeten belüli CO2 CH4 molekula csere.
- A felsorolt tulajdonságok a metánhidrátot tartalmazó rétegek termelési technológiája kidolgozásában figyelembe veendők.

CH4 vs CO2 hasonlósága és különbözősége a p-T fázisdiagam tükrében



A metánhidrát termodinamikai egyensúlya különböző tengermélységekhez tartozó hidro- és geotermikus



Metánhidrát fázisegyensúlya valós geológiai környezetben

T-P condition

Temperature:	[illegible]	K
Salinity:	[illegible]	wt ‰
Radius of pore:	[illegible]	nm

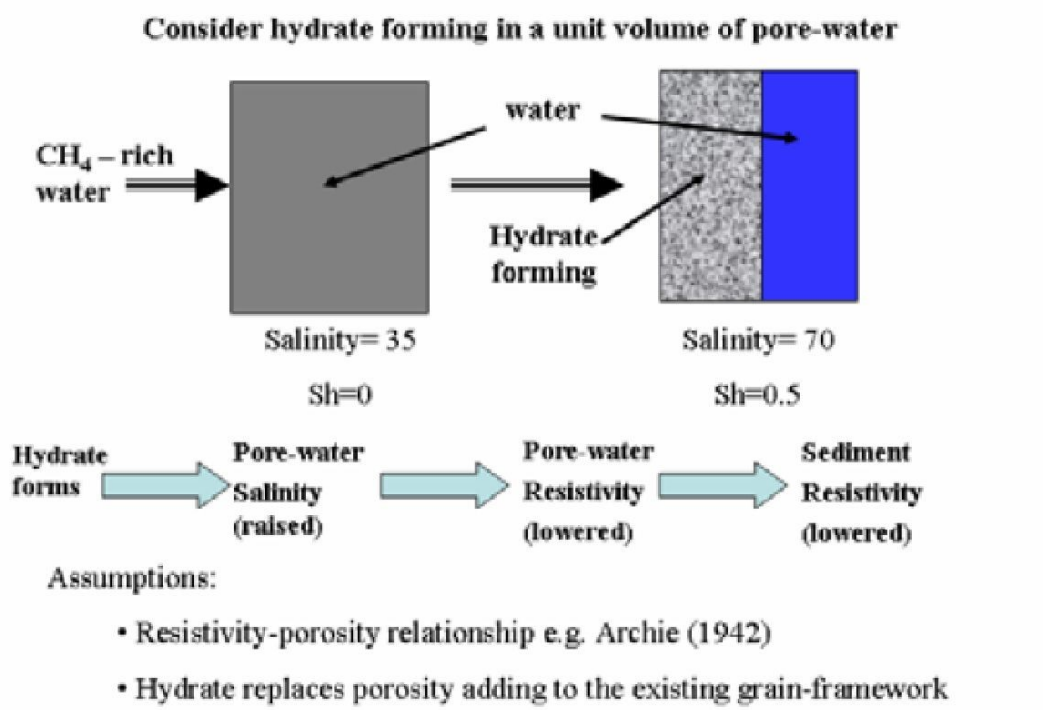
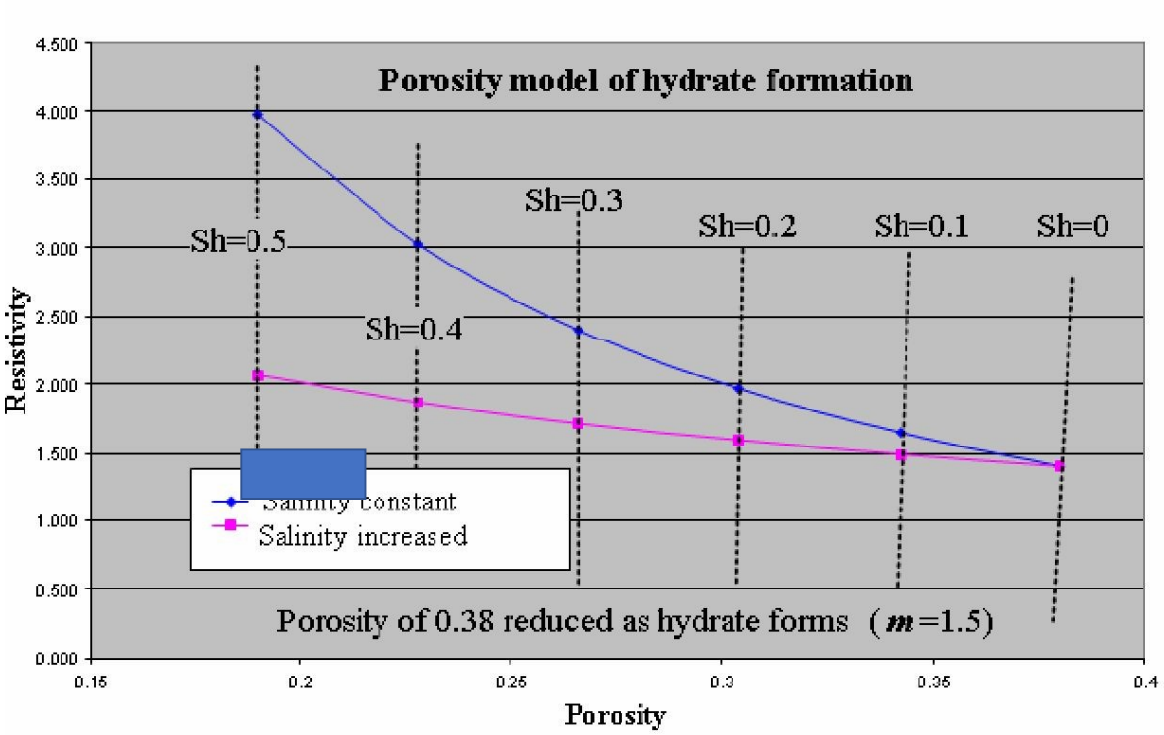
Phase equilibrium

Hydrate-Liquid-Vapor Equilibrium

Hydrate dissociation pressure:	[illegible]	bar
CH_4 solubility:	[illegible]	mol/kg

Köszönöm a megtisztelő figyelmet

Metánhidrát, mint tárolókőzet formáló anyag



Geofizikai szelvények értelmezéséhez….