

ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ

**АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Научно-технический
сборник

«Вести газовой науки»

№ 2 (47) / 2021

Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов

Издается

с 2010 г.

ISSN

2306-8949

Учредитель

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий –
Газпром ВНИИГАЗ»

**Включен в Перечень ВАК российских рецензируемых научных журналов,
в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций
на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук**

Свидетельство
о регистрации СМИ

ПИ № ФС77-56652
от 26.12.2013 г.

Главный редактор

Б.А. Григорьев, член-корреспондент РАН, д.т.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Зам. главного редактора

В.А. Истомин, д.х.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
А.Е. Рыжов, к.г.-м.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Редакционная коллегия

М.А. Анисимов, д.ф.-м.н., профессор, Мэрилендский университет, США
Б.А. Сулейманов, д.т.н., профессор, Азербайджанская государственная нефтяная академия
В.Н. Башкин, д.б.н., профессор, Институт физико-химических и биологических проблем
почвоведения РАН
А.Н. Дмитриевский, д.г.-м.н., профессор, академик РАН, Институт проблем нефти и газа РАН

Научный редактор

Б.А. Григорьев, член-корреспондент РАН, д.т.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Над номером работали

Ответственный редактор

Т.Г. Осияненко

Редактор

А.Я. Стефанова

Корректор

М.В. Бурова

Редактор перевода

А.Я. Стефанова

Верстка

Н.А. Владимиров

Дизайн

И.Ю. Белов

Адрес редакции

142717, Московская область, г.о. Ленинский, п. Развилка,
пр-д Проектируемый № 5537, зд. 15, стр. 1.

По вопросам подписки и приобретения обращаться:

Тел./факс: + 7 (498) 657-41-73

E-mail: vesti-gas@vniigaz.gazprom.ru

www.vesti-gas.ru

Подписано в печать 01.10.2021 г. Тираж 500 экз.

Подписной индекс по каталогу ОАО Агентство «Роспечать» № 58685.

Отпечатано в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

142717, Московская область, г.о. Ленинский, п. Развилка,
пр-д Проектируемый № 5537, зд. 15, стр. 1.

© ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2021

Цена свободная.

Правообладатель уведомляет о недопустимости полного или частичного
воспроизведения и распространения материалов сборника (ст. 1233 и 1255 ч. IV ГК РФ).

Слово редактора

В настоящем сборнике продолжена публикация статей по материалам III Международной практической конференции «Актуальные проблемы исследования пластовых систем» (SPRS-2020), состоявшейся в сентябре 2020 г. в Москве, ставшей традиционной. В докладах конференции затрагиваются крайне важные вопросы исследования пластовых систем сложностроенных месторождений Восточной Сибири.

Возрастающая многозадачность геологоразведочных работ предполагает повышение требований как к достоверности исходной геологической информации, так и к исследованиям петрофизических и теплофизических свойств ядра и пластовых флюидов при термобарических условиях пласта. Применение тепловых и газохимических воздействий на пласт с целью повышения компонентоотдачи предполагает расширение интервалов исследований и по температуре, и по давлению.

Значительное внимание в сборнике уделено фильтрационным исследованиям, анализу фундаментальных законов фильтрации, созданию новых методов и установок специальных исследований ядра, моделированию фильтрационных процессов, процессов воздействия на пористую среду и т.п. Ряд работ направлены на решение вопросов магистрального и промыслового трубопроводного транспорта.

Материалы сборника будут полезны научным работникам, занимающимся вопросами освоения и разработки нефтегазоконденсатных месторождений, расчетами теплофизических свойств пластовых флюидов и флюидонасыщенных горных пород, фазовых равновесий, а также промыслового и магистрального транспорта газа.



Б.А. Григорьев,
член-корреспондент
РАН, д.т.н., профессор,
ООО «Газпром
ВНИИГАЗ»

Содержание

- 4 **Григорьев Б.А., Колдаев А.И., Болдырев Д.В.**
Нейросетевой метод прогнозирования вязкости жидких нефтепродуктов
- 14 **Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К., Джаппаров Т.А.-Г.**
Фазовые превращения и объемные свойства системы «н-гексан – вода»
- 31 **Недзвецкий М.Ю., Трифионов О.В.**
Научно-технические и организационные решения по обеспечению эксплуатационной надежности и промышленной безопасности объектов транспорта газа в условиях ненормативных сближений со зданиями, сооружениями, объектами транспортной инфраструктуры
- 43 **Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К., Григорьев Е.Б.**
Определение фактора сжимаемости для модельных систем пластовых газов и жидкостей при высоких температурах и давлениях
- 54 **Сулейманов В.А.**
Расчет изобарной и изохорной теплоемкостей природных газов в сверхкритическом состоянии
- 63 **Парфёнова Н.М., Косякова Л.С., Григорьев Е.Б., Шафиев И.М., Логинов В.А., Наренков Р.Ю., Кубанова М.М., Люгай А.Д.**
Нефтяной потенциал Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции
- 81 **Волков А.Н., Поляков А.В., Киян П.И., Киян М.М.**
Экспериментальное измерение влагоемкости пластового газа при снижении давления в процессе разработки
- 87 **Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Александров И.С.**
Теплофизические свойства ухтинской и западносибирской нефти
- 94 **Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Рамазанова Э.Н., Амирова А.А., Бейбалаев В.Д., Заричняк Ю.П., Алиев Р.М.**
Экспериментальные исследования температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности флюидонасыщенных песчаников
- 100 **Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Заричняк Ю.П., Алиев Р.М., Бейбалаев В.Д., Рамазанова Э.Н., Амирова А.А.**
Вклад водонасыщения в температурно-барическое поведение эффективной теплопроводности песчаников различной упорядоченности
- 107 **Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Алиев Р.М., Рамазанова Э.Н., Заричняк Ю.П., Григорьев Б.А.**
Влияние упорядочения структуры, температуры и давления на процессы переноса тепла в минералах и сплавах
- 112 **Пономарева Е.А.**
Принципы аналитической обработки стандартных исследований керна с данными метода ядерно-магнитного резонанса с целью уточнения подсчетных параметров залежей углеводородов
- 118 **Троицкий В.М., Рассохин С.Г., Соколов А.Ф., Мизин А.В., Ваньков В.П., Рассохин А.С.**
О результатах исследования фильтрационных свойств пористых сред с ультранизкой газопроницаемостью
- 126 **Троицкий В.М.**
О физическом механизме нелинейного закона фильтрации газа в пористых средах
- 138 **Гайдаров А.М., Кадыров Н.Т., Хуббатов А.А., Изюмченко Д.В., Мнацаканов В.А., Гайдаров М.М.-Р.**
Исследование реологических показателей поликатионных буровых растворов
- 149 **Иванова Д.Д., Кособреева А.А., Сувейд М.А.М., Курьяков В.Н., Григорьев Е.Б.**
Исследование фазового поведения нефтяных парафинов оптическим методом
- 155 **Сергеева Д.В., Крапивин В.Б., Истомин В.А., Долгаев С.И., Прокопов А.В., Квон В.Г., Герасимов Ю.А.**
Моноэтиленгликоль как ингибитор газовых гидратов: термодинамический анализ
- 164 **Муратов А.Р., Митичкин С.К., Самсонова В.В.**
Описание фазового поведения газоконденсатной смеси при добавлении ингибитора гидратообразования
- 171 **Соколов А.Ф., Рассохин С.Г., Троицкий В.М., Мизин А.В., Ваньков В.П., Алеманов А.Е., Рассохин А.С., Монахова О.М., Малышев С.В.**
Универсальный автоматизированный комплекс для специальных исследований керна, моделирования фильтрационных процессов и методов воздействия на пористую среду в термобарических условиях залегания пласта
- 177 **Запезалов Д.Н., Вагапов Р.К., Михалкина О.Г.**
Влияние пластовых условий на коррозионную агрессивность среды и защиту от внутренней коррозии на объектах добычи газа

- 190 **Сокотущенко В.Н., Григорьев Б.А., Григорьев Е.Б., Богданов А.В.**
Определение термобарических условий проведения фильтрационных экспериментов на моделях пластовых систем (керна и флюиды) ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов Чайядинского нефтегазоконденсатного месторождения
- 202 **Еникеева С.Р., Плехотников С.П., Лившиц С.А., Лебедев Р.В.**
Анализ двухфазной фильтрации на основе усредненных моделей в пластах, обладающих слоистой и зональной неоднородностью
- 211 **Данилевская Н.С.**
Особенности состава углеводородных флюидов Баренцевоморского региона
- К защите диссертации**
- 221 **Захаров Д.Ю., Ремишевская К.В.**
Возможности использования блокчейн-технологий в газовой отрасли на примере управления материально-техническими ресурсами при ремонте скважин
- 228 **Сведения об авторах**
- 233 **Information about the authors**

В 38

Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 2 (47): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – 237 с. – ISSN 2306-8949.

Настоящим сборником продолжена публикация материалов III Международной практической конференции «Актуальные проблемы исследования пластовых систем» (SPRS-2020), состоявшейся в сентябре 2020 г. в Москве. В сборник вошли 24 статьи, описывающие внедрение новых технологий отбора и анализа керна и проб пластовых флюидов, физических и математических моделей нефтегазовых систем, современного лабораторного и промышленного оборудования. Отдельные статьи посвящены вопросам магистрального и промышленного трубопроводного транспорта.

Материалы предназначены для ученых, инженеров и учащихся, занимающихся вопросами освоения и разработки углеводородных месторождений, а также созданием программного обеспечения для моделирования фазовых равновесий, фильтрационных и тепло- и массообменных процессов в условиях пласта, скважины, промышленных устройств.

Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 2(47): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, 237 pp. ISSN 2306-8949. (Russ.).

This collected book (24 articles) continues the previous issue as an extension of the 3rd International scientific conference “Studies of Petroleum Reservoir Systems: Challenges & Prospects” (SPRS-2020). Articles highlight the state-of-art techniques for selection and analysis of core and in-situ fluid samples, physical and math models of embedded hydrocarbon systems, modern lab and field measuring instruments. Some articles concern with gas mains and field pipelines.

Revealed information could be interesting for a wide range of specialists employed in chemical and petroleum-and-gas industries and occupied with exploration and development of hydrocarbon fields, creation of domestic software simulators of phase equilibrium, filtration, or heat and mass transfer in conditions of strata, wells, and field equipment. It will be also useful for students and post graduates from correspondent universities.

УДК 536.4+53.023+53.092+53.096+665.7

Нейросетевой метод прогнозирования вязкости жидких нефтепродуктов

Б.А. Григорьев¹, А.И. Колдаев², Д.В. Болдырев^{2*}

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

² ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Невинномысский технологический институт, 357108, Ставропольский край, г. Невинномысск, ул. Гагарина, д. 1

* E-mail: d.bpltd@yandex.ru

Ключевые слова: нефтепродукты, искусственная нейронная сеть, прогнозирование вязкости, прогнозирование плотности.

Тезисы. На основе надежных экспериментальных данных о свойствах нефтепродуктов, существенно различающихся физико-химическими свойствами и групповым углеводородным составом, разработаны модели многослойных нейронных сетей с различным количеством скрытых слоев. Обучение нейронных сетей проводилось с использованием алгоритмов Левенберга – Марквардта и байесовской регуляризации. Для обучения и перекрестной проверки использовался тренировочный набор экспериментальных данных. Для оценки качества моделей нейронных сетей использовался тестовый набор данных. Оценка качества прогнозирования показала высокую степень соответствия прогнозируемых и экспериментальных значений вязкости. С точки зрения соотношения точности прогнозирования и вычислительных затрат наилучшей признана нейронная сеть с тремя скрытыми слоями, обученная по алгоритму байесовской регуляризации.

Вязкость жидкостей является ключевым фактором при решении множества инженерных задач, поскольку качество проектирования процессов теплопередачи и массопереноса зависит от ее точной оценки. Вязкость нефтепродуктов играет важную роль при разработке объектов добычи и транспортировки нефти, расчете технологического оборудования и магистральных трубопроводов [1], поэтому крайне важно определять ее с максимальной точностью.

Самый надежный метод определения вязкости – ее непосредственное измерение. Однако экспериментальные данные о вязкости большинства технически важных веществ доступны редко из-за высокой стоимости подготовки образцов и проведения экспериментов [2]. Поэтому с целью сокращения затрат времени и материальных ресурсов регулярно предпринимаются попытки разработки и совершенствования математических методов ее прогнозирования.

В последнее время для решения сложных инженерных задач успешно применяются методы искусственного интеллекта, основанные на машинном обучении [3–5]. Ниже представлена попытка построения модели искусственной нейронной сети, которую можно было бы использовать для оценки теплофизических свойств нефтепродуктов в широком диапазоне параметров состояния.

Искусственные нейронные сети

Искусственная нейронная сеть (ИНС) состоит из большого количества взаимосвязанных обрабатывающих элементов, или нейронов, расположенных в несколько слоев. Ее структура обычно предполагает наличие входного слоя, нескольких скрытых слоев и выходного слоя. Количество скрытых слоев и количество нейронов каждого слоя зависят от характера и сложности решаемой задачи [6]. Увеличение числа нейронов может привести к переобучению ИНС, а уменьшение – к снижению ее производительности [7].

Сигналы, которые поступают на вход ИНС, распространяются далее на входы нейронов скрытых слоев [8]. Выход от каждого нейрона определяется выражением

$$y_j = f\left(\sum_{i=1}^N w_{ji}x_i + b_j\right),$$

где N – общее количество входных параметров; x_i – значение i -го входного параметра; b_j – смещение для j -го нейрона скрытого слоя; y_j – выход j -го нейрона скрытого слоя; w_{ji} – вес связи между i -м нейроном входного слоя и j -м нейроном скрытого слоя; f – сигмоидальная передаточная функция.

Назначение ИНС заключается в установлении соответствия между входными и выходными наборами данных. Для этого сеть обучается на соответствующих примерах, после чего производится обобщение. С помощью таких обобщений формируются выходные наборы, соответствующие элементам, которые ранее не использовались при обучении [9, 10].

Существует множество методов обучения ИНС, минимизации ошибок и поиска оптимальных значений весов и смещений. Особого внимания заслуживают алгоритмы Левенберга – Марквардта и байесовской регуляризации [11–13]. Первый алгоритм обычно требует больше памяти, но обеспечивает более высокую скорость работы. Обучение автоматически прекращается при отсутствии улучшений [12, 13]. Второму алгоритму нужно больше времени на обучение, но он дает возможность получить хорошее обобщение для сложных или зашумленных наборов данных.

Скорость обучения, количество необходимых для обеспечения сходимости итераций и погрешности ИНС при обучении являются одними из решающих факторов для оценки эффективности разработанных моделей на основе искусственного интеллекта [13]. Все эти факторы следует учитывать при выборе оптимального количества скрытых слоев и количества нейронов в каждом скрытом слое, а также выборе метода обучения [14, 15].

Разработка, обучение и моделирование нейронной сети

На рис. 1 изображена предлагаемая структура ИНС прямого распространения для прогнозирования вязкости и плотности нефтепродуктов. Она имеет один уровень, на входы которого поступают значения пяти величин

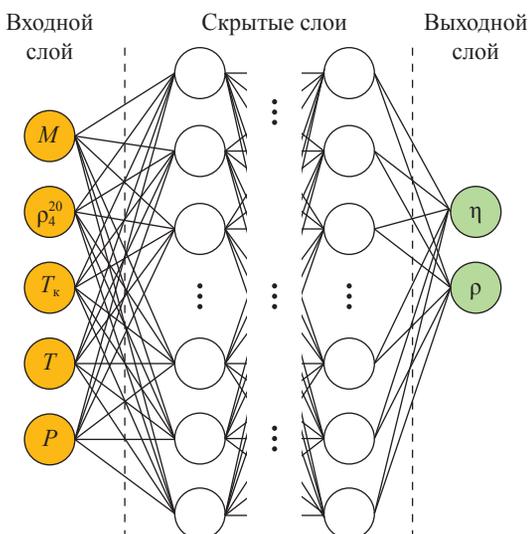


Рис. 1. Структура многослойной ИНС

(M – молярной массы; ρ_4^{20} – относительной плотности; $T_{\text{кип}}$ – среднеобъемной температуры кипения; T и P – соответственно температуры и давления, при которых определяются свойства), несколько скрытых слоев и выходной слой, с которого считываются два параметра нефтепродукта – вязкость η и плотность ρ).

Для обучения ИНС использованы экспериментальные данные о физико-химических свойствах, плотности и вязкости продуктов переработки западносибирской и мангышлакской нефти [16] в диапазоне $T = 20 \dots 300$ °С при $P \leq 10$ МПа. Погрешность экспериментального определения η составляет 2 %, ρ – 0,05 %. Поскольку диапазоны изменения исходных данных достаточно велики, для устранения нестабильности функционирования ИНС проведена их нормализация: вместо абсолютных значений переменных использованы их относительные безразмерные значения в диапазоне от 0 до 1.

Полученный набор нормализованных данных случайным образом разделен на два кластера: тренировочных данных, участвующих в обучении и перекрестной проверке моделей ИНС (75 % от общего числа данных); тестовых данных, не участвующих в обучении и используемых для оценки точности модели (25 % от общего числа данных).

Построение структуры, обучение и моделирование ИНС производилось в среде программирования MATLAB. Наилучшая с точки зрения количества скрытых слоев и нейронов архитектура выбиралась методом проб и ошибок [17]. Исследование проводилось в два этапа:

на первом предпринималась попытка определения оптимальных структуры и алгоритма обучения ИНС с использованием тренировочного набора данных; на втором осуществлялась проверка точности прогнозирования ИНС с использованием тестового набора данных.

С использованием алгоритмов Левенберга–Марквардта и байесовской регуляризации проведены моделирование и обучение многослойных ИНС прямого распространения с одним, двумя и тремя скрытыми слоями при вариации количества скрытых нейронов. Оптимальное количество скрытых слоев и нейронов определялось итеративным конструктивным методом: количество скрытых нейронов и слоев постепенно увеличивалось до тех пор, пока ошибка предсказания значений элементов тестируемого подмножества не начинала расти. Точность обучения оценивалась с помощью среднеквадратической ошибки (СКО), коэффициента корреляции (R) и среднего относительного отклонения (СОО). Результаты сравнения показателей качества обучения ИНС сети с архитектурой 5–50–20–50–2 (т.е. состоящей из входного слоя с пятью нейронами, трех скрытых слоев с 50, 20 и 50 нейронами соответственно и выходного слоя с двумя нейронами) с использованием различных алгоритмов приведены в таблице и на рис. 2 и 3.

Согласно данным таблицы из всех ИНС с одним скрытым слоем (см. первые три строки) наилучшими способностями к обучению обладает архитектура со 100 скрытыми нейронами (см. 3-ю строку). Дальнейшее увеличение их количества не дало улучшения качества обучения и потребовало больших вычислительных затрат. Из всех ИНС с двумя скрытыми слоями (см. строки 4...6 в таблице) лучшие показатели обучения при наименьших вычислительных затратах имеет сеть с архитектурой

5–50–50–2 (см. 5-ю строку). Наилучшей с точки зрения соотношения точности и вычислительных затрат обладает нейронная сеть с тремя скрытыми слоями и архитектурой 5–50–20–50–2 (см. 8-ю строку таблицы), обученная по алгоритму байесовской регуляризации (рис. 4 и 5). Для нее СОО прогнозных и экспериментальных значений η при обучении на тренировочном наборе данных составило 0,8 %, а соответствующих значений ρ – 0,4 %.

ИНС с тремя скрытыми слоями и архитектурой 5–50–20–50–2, обученная по алгоритму байесовской регуляризации, использована для прогнозирования вязкости и плотности нефтепродуктов из тестового набора данных (рис. 6–9). Установлено, что для образцов с $M < 250$ г/моль прогнозные значения η значительно отличаются от экспериментальных данных. Для образцов с $M > 250$ г/моль удалось достигнуть достаточно высокого качества прогнозирования.

В статье рассмотрен новый подход к прогнозированию вязкости и плотности с использованием ИНС. Для обучения ИНС использованы экспериментальные данные о физико-химических свойствах, плотности и вязкости продуктов переработки западносибирской и мангышлакской нефти. С использованием тренировочного набора данных проведено обучение ИНС с различными архитектурами по различным алгоритмам обучения. Установлено, что наилучшими прогнозными свойствами с точки зрения соотношения точности и вычислительных затрат обладает ИНС с тремя скрытыми слоями и архитектурой 5-50-20-50-2, обученная по алгоритму байесовской регуляризации. При ее моделировании на тренировочном наборе данных обеспечиваются СОО прогнозных

Показатели качества обучения ИНС

| | Структура ИНС | Алгоритм Левенберга – Марквардта | | | Алгоритм байесовской регуляризации | | |
|----|--|----------------------------------|--------|--------|------------------------------------|--------|--------|
| | | СКО, % | R | СОО, % | СКО, % | R | СОО, % |
| 1. | С одним скрытым слоем (5–30–2) | 907,6 | 0,9781 | 12,710 | 0,8751 | 0,9973 | 3,820 |
| 2. | С одним скрытым слоем (5–50–2) | 7,35 | 0,9987 | 1,280 | 0,0193 | 0,9987 | 1,990 |
| 3. | С одним скрытым слоем (5–100–2) | 0,0097 | 0,9998 | 0,033 | 0,00103 | 0,9995 | 0,890 |
| 4. | С двумя скрытыми слоями (5–30–30–2) | 0,0560 | 0,9675 | 1,972 | 0,7452 | 0,9878 | 1,532 |
| 5. | С двумя скрытыми слоями (5–50–50–2) | 0,0063 | 0,9999 | 0,650 | 0,00057 | 0,9998 | 0,491 |
| 6. | С двумя скрытыми слоями (5–70–70–2) | 0,0138 | 0,9997 | 1,344 | 0,00257 | 0,9993 | 2,465 |
| 7. | С тремя скрытыми слоями (5–30–20–30–2) | 0,0137 | 0,9999 | 3,150 | 0,0087 | 0,9997 | 2,174 |
| 8. | С тремя скрытыми слоями (5–50–20–50–2) | 0,000653 | 0,9999 | 1,480 | 0,00013 | 1,0000 | 0,801 |
| 9. | С тремя скрытыми слоями (5–70–20–70–2) | 0,000653 | 0,9999 | 1,561 | 0,00013 | 1,0000 | 0,953 |

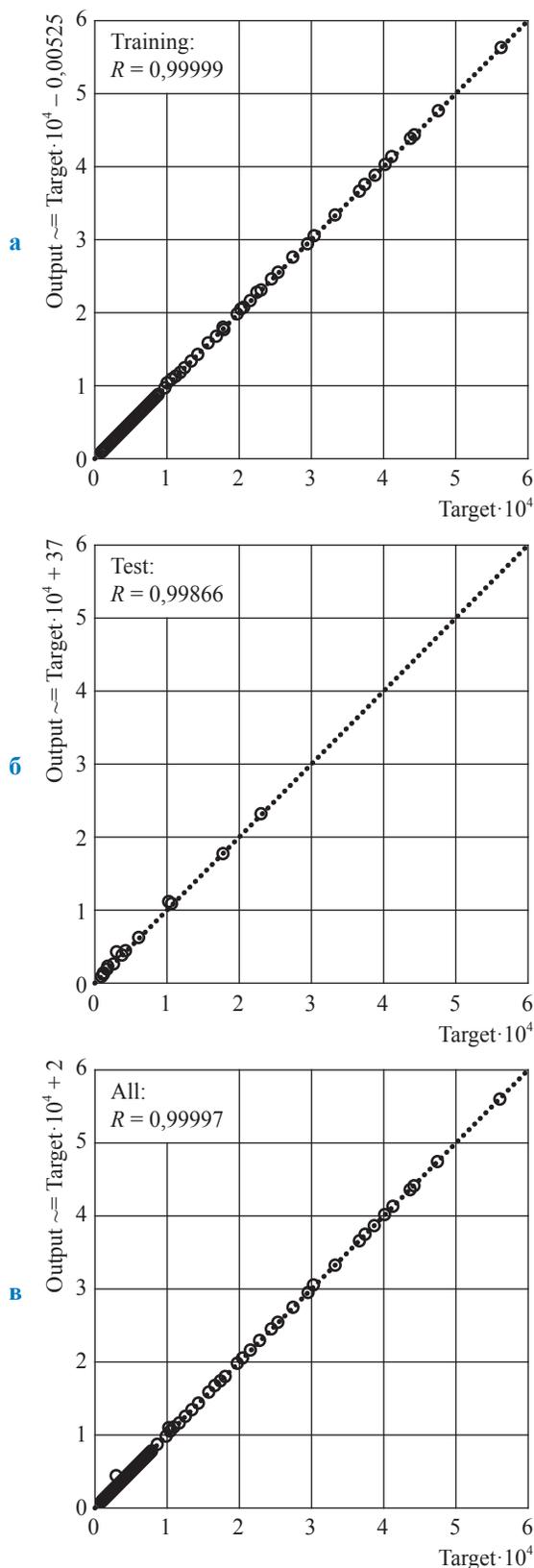


Рис. 2. Показатели качества обучения ИНС с архитектурой 5–50–20–50–2 (см. структуру 9 в таблице) с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта:
а – обучение; б – тестирование; в – обобщенный график

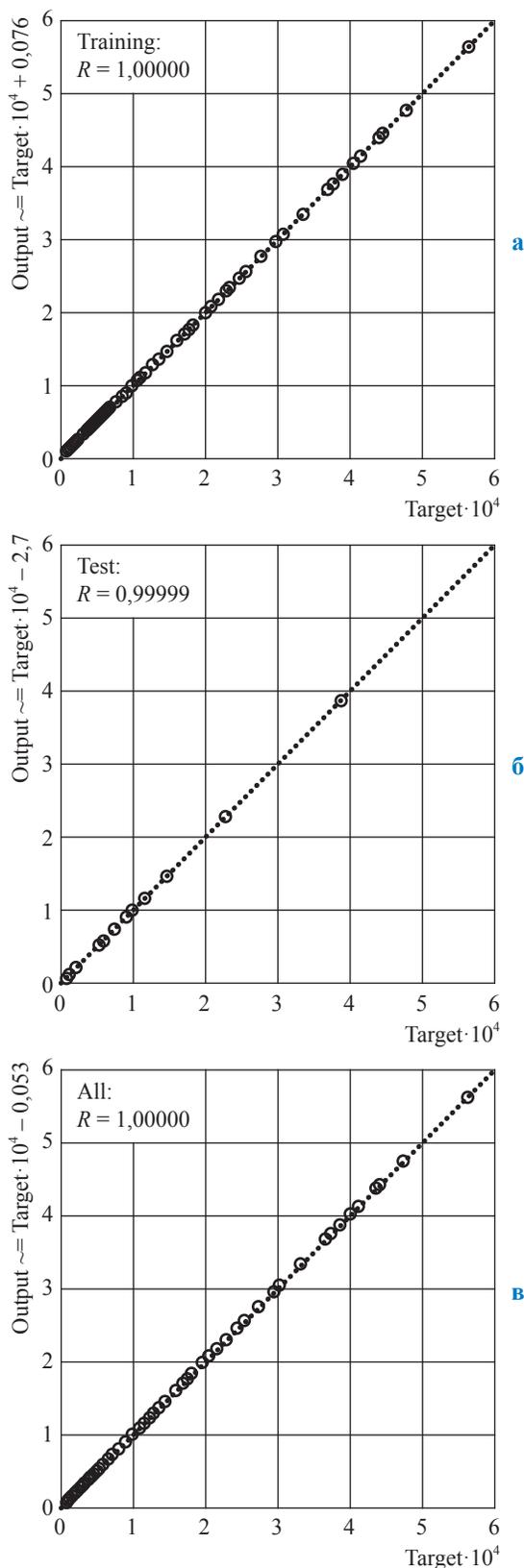


Рис. 3. Показатели качества обучения ИНС с архитектурой 5–50–20–50–2 (см. структуру 9 в таблице) с использованием алгоритма байесовской регуляризации:
а – обучение; б – тестирование; в – обобщенный график

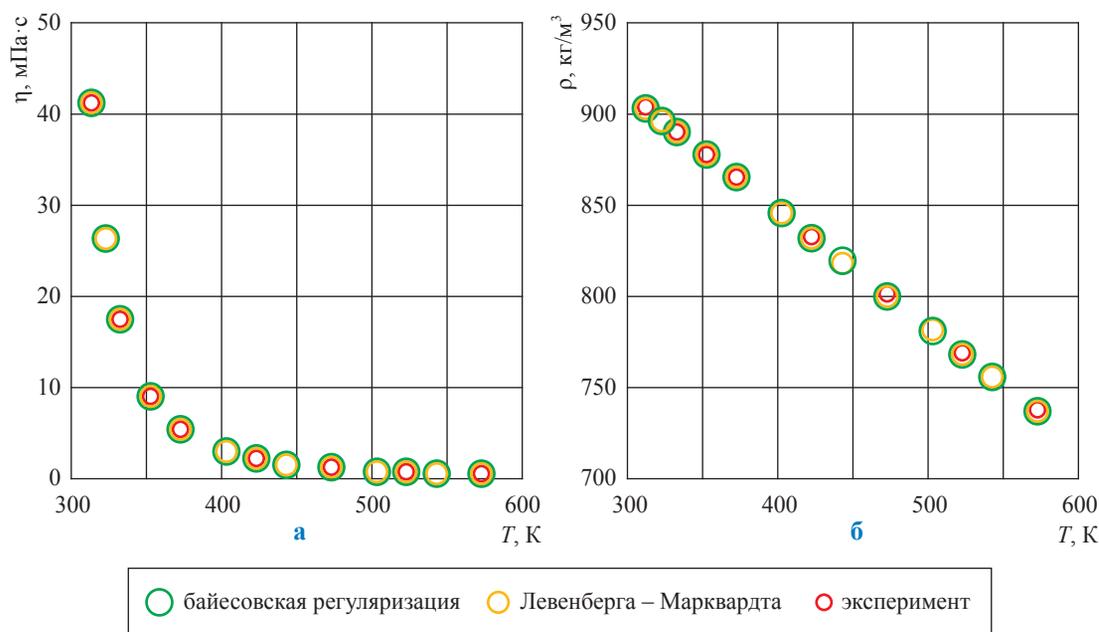


Рис. 4. Результаты прогнозирования вязкости (а) и плотности (б) нефтепродукта с параметрами $M = 160$, $\rho_4^{20} = 0,8787$, $T_{\text{книп}} = 213,6$ °С для ИНС с архитектурой 5–50–20–50–2 при использовании тренировочного набора данных

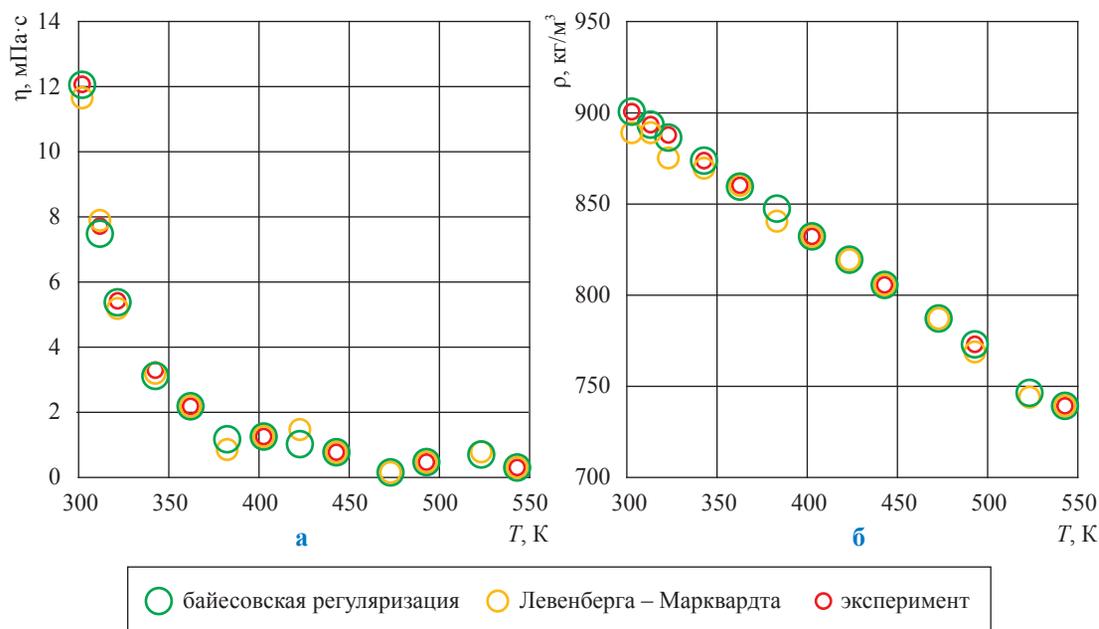


Рис. 5. Результаты прогнозирования вязкости (а) и плотности (б) нефтепродукта с параметрами $M = 230$, $\rho_4^{20} = 0,9055$, $T_{\text{книп}} = 365,8$ °С для ИНС с архитектурой 5–50–20–50–2 при использовании тренировочного набора данных

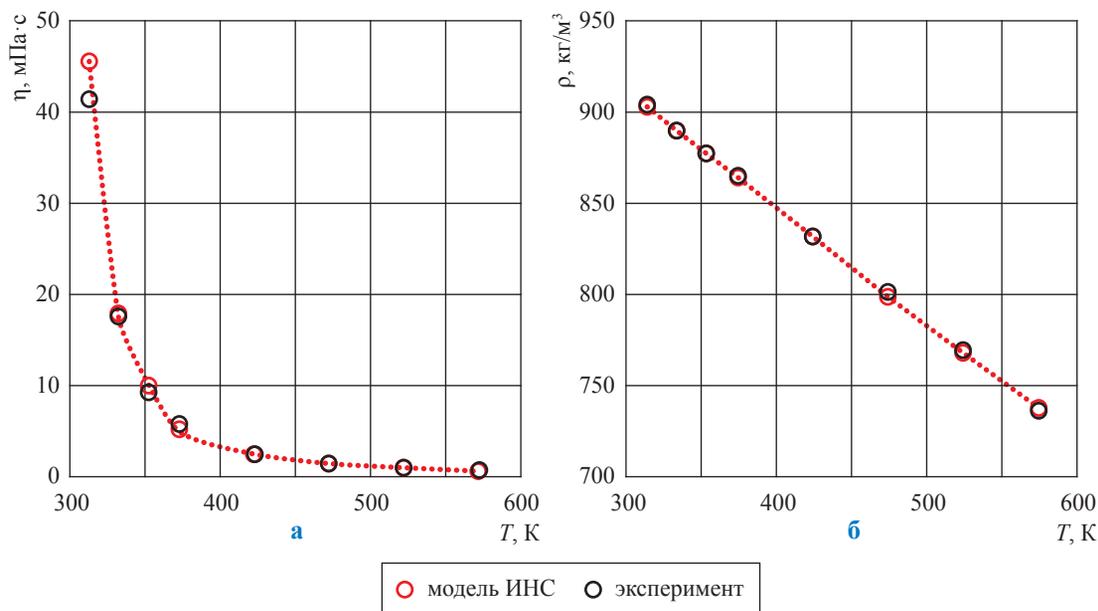


Рис. 6. Результаты прогнозирования вязкости (а) и плотности (б) нефтепродукта с параметрами $M = 360$, $\rho_4^{20} = 0,9151$, $T_{кин} = 437,7$ °С для ИНС с архитектурой 5–50–20–50–2 при использовании тестового набора данных

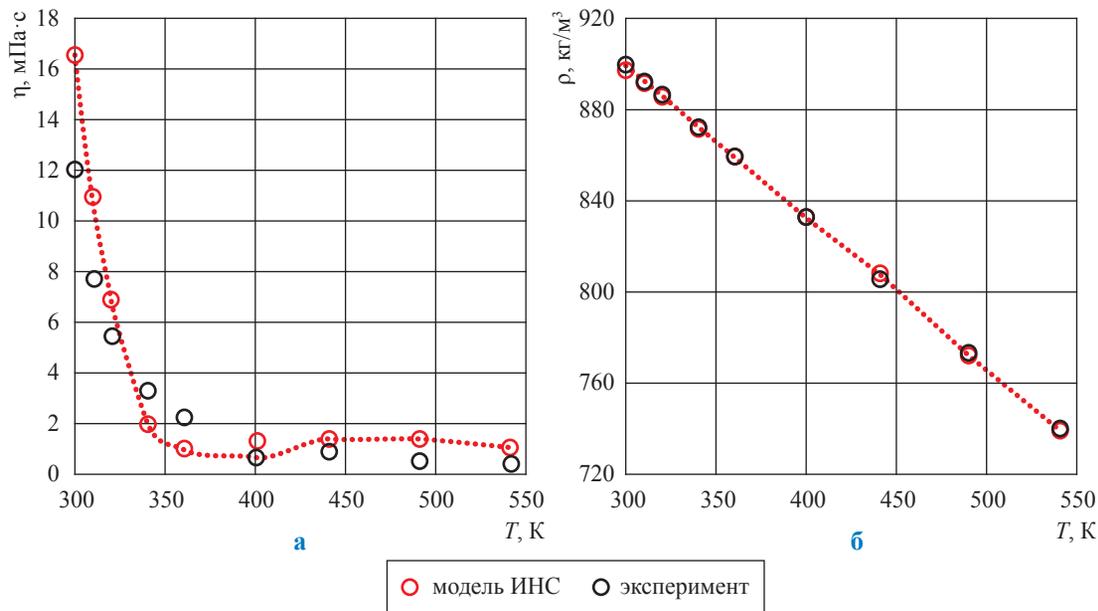


Рис. 7. Результаты прогнозирования вязкости (а) и плотности (б) нефтепродукта с параметрами $M = 230$, $\rho_4^{20} = 0,9055$, $T_{кин} = 365,8$ °С для ИНС с архитектурой 5–50–20–50–2 при использовании тестового набора данных

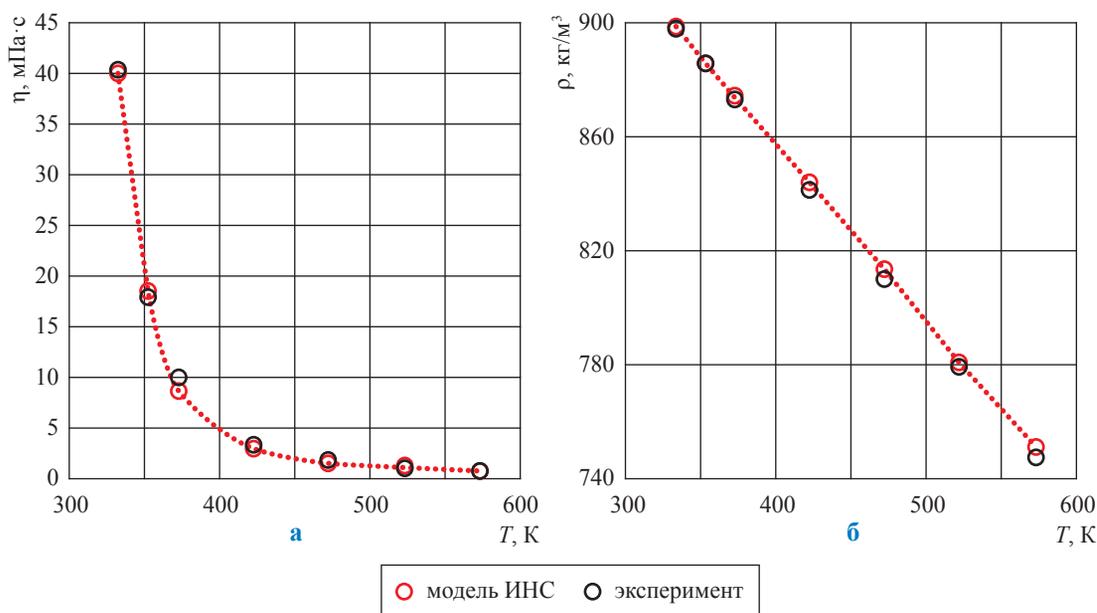


Рис. 8. Результаты прогнозирования вязкости (а) и плотности (б) нефтепродукта с параметрами $M = 415$, $\rho_4^{20} = 0,9234$, $T_{\text{кип}} = 483,8$ °С для ИНС с архитектурой 5–50–20–50–2 при использовании тестового набора данных

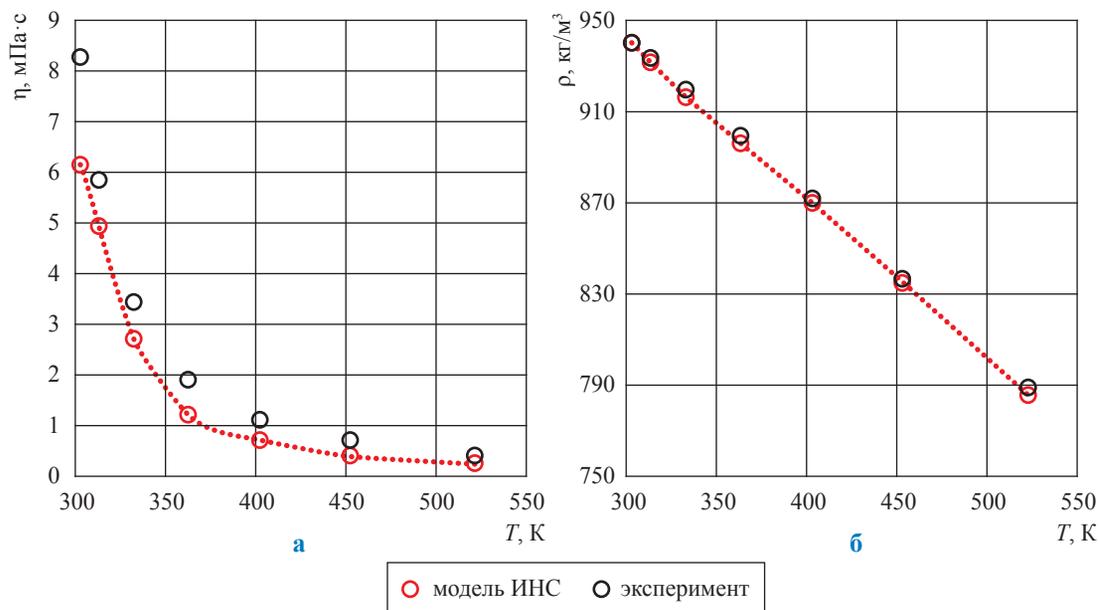


Рис. 9. Результаты прогнозирования вязкости (а) и плотности (б) нефтепродукта с параметрами $M = 192$, $\rho_4^{20} = 0,9459$, $T_{\text{кип}} = 304$ °С для ИНС с архитектурой 5–50–20–50–2 при использовании тестового набора данных

и экспериментальных значений вязкости и плотности соответственно 0,8 и 0,4 %.

При моделировании ИНС на тестовом наборе данных установлено значительное расхождение прогнозных и экспериментальных значений η для образцов молярной массой менее 250 г/моль. В то же время для образцов молярной массой более 250 г/моль установлена высокая степень соответствия прогнозных и экспериментальных значений вязкости, СОО которых составило 5,14 %.

Вся изложенная в статье информация говорит о перспективности использования ИНС для прогнозирования теплофизических свойств нефтепродуктов в практической деятельности организаций, занимающихся проектированием процессов и аппаратов нефтепереработки и нефтехимии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, договор № 20-08-00438/20 от 21.02.2020.

Список литературы

1. Torabi F. The development of an artificial neural network model for prediction of crude oil viscosities / F. Torabi, A. Abedini, R. Abedini // *Petroleum Science and Technology*. – 2011. – Т. 29. – № 8. – С. 804–816. – DOI:10.1080/10916460903485876.
2. Hemmati-Sarapardeh A. Experimental measurement and modeling of saturated reservoir oil viscosity / A. Hemmati-Sarapardeh, S.-M.-J. Majidi, B. Mahmoudi, et al. // *Korean J. Chem. Eng.* – 2014. – Т. 31. – № 7. – С. 1253–1264.
3. Faraji F. Modelling viscosity of liquid dropout near wellbore region in gas condensate reservoirs using modern numerical approaches / F. Faraji, J.O. Ugwu, P.L. Chong, et al. // *J. Pet. Sci. Eng.* – 2020. – Т. 185. – Статья № 106604.
4. Khayat O. Performance evaluation of multilayer perceptron, radial basis function, fuzzy inference system, and an adaptively tuned fuzzy wavelet neural network in parameter prediction of multiphase flow measurement instrumentation / O. Khayat, H. Afarideh // *Expert Syst.* – 2019. – Т. 36. – № 3. – С. e12386.
5. Ahmadi M.A. Evolving smart approach for determination dew point pressure through condensate gas reservoirs / M.A. Ahmadi, M. Ebadi // *Fuel*. – 2014. – Т. 117. – С. 1074–1084.
6. Thomas L. Discovery of optimal neurons and hidden layers in feed-forward Neural Network / L. Thomas, M.V. Manoj Kumar, B. Annappa // 2016 IEEE International conference on emerging technologies and innovative business practices for the transformation of societies (EmergiTech). – 2016. – С. 286–291.
7. Wilamowski B.M. Comparison of training algorithms and network architectures / B.M. Wilamowski // *IEEE 17th International conference on intelligent engineering systems (INES)*. – 2013. – С. 11.
8. Niebur D. Neural networks / D. Niebur, G.K. Venayagamoorthy, E. Gursoy // *Advanced solutions in power systems: HVDC, FACTS, and artificial intelligence* / M. Eremia, C.-C. Liu, A.-A. Edris (eds.). – Hoboken, NJ: Wiley-IEEE Press, 2016. – С. 755–783. – DOI:10.1002/9781119175391.
9. Du K.-L. Neural networks in a softcomputing framework / K.-L. Du, M.N.S. Swamy. – London: Springer-Verlag, 2006.
10. Chen H. A fast learning strategy for multilayer feedforward neural networks / H. Chen, H. Zhong, H. Yuan, et al. // 6th World congress on intelligent control and automation. – 2006. – Т. 1. – С. 3019–3023.
11. Dowla F.U. Neural networks: methods and algorithms / F.U. Dowla, L.L. Rogers // *Solving problems in environmental engineering and geosciences with artificial neural networks*. – Cambridge, MA: MIT Press, 2003. – С. 15–39.
12. Yue Zh. Bayesian regularization BP Neural Network model for predicting oil-gas drilling cost / Zhao Yue, Zhao Songzheng, Liu Tianshi // *International conference on business management and electronic information*. – IEEE, 2011. – Т. 2. – С. 483–487. – DOI: 10.1109/ICBMEI.2011.5917952.
13. Payal A. Comparative analysis of Bayesian regularization and Levenberg-Marquardt training algorithm for localization in wireless sensor network / A. Payal, C.S. Rai, B.V.R. Reddy // 15th International conference on advanced communications technology (ICACT). – 2013. – С. 191–194.
14. Saravanan K. Review on classification based on artificial neural networks / K. Saravanan, S. Sasithra // *International Journal of Ambient Systems and Applications (IJASA)*. – 2014. – Т. 2. – № 4. – С. 11–18. – <http://aircse.org/journal/ijasa/papers/2414asa02.pdf>

15. Ghanbari S. Prediction of degree of crystallinity for the LTA zeolite using artificial neural networks / S. Ghanbari, B. Vaferi // *Mater. Sci.-Pol.* – 2017. – Т. 35. – № 3. – С. 486–495.
16. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов; под ред. Б.А. Григорьева. – М.: МЭИ, 1999. – 373 с.: ил.
17. Khalifeh A. Intelligent assessment of effect of aggregation on thermal conductivity of nanofluid – Comparison by experimental data and empirical correlations / A. Khalifeh, B. Vaferi // *Thermochim. Acta.* – 2019. – Т. 681. – № 178377. – DOI: 10.1016/j.tca.2019.178377.

Neural network method for predicting viscosity of liquid petroleum products

B.A. Grigoryev¹, A.I. Koldayev², D.V. Boldyrev^{2*}

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyecktiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

² North-Caucasus Federal University (NCFU), Nevinnomyssk Institute of Technology (Branch of NCFU), Bld. 1, Gagarina street, Nevinnomyssk, Stavropol Territory, 357108, Russian Federation

* E-mail: d.bpltd@yandex.ru

Abstract. Based on reliable experimental data on the properties of petroleum products that differ significantly in their physicochemical properties and fractional composition, models of multilayer neural networks with a different number of hidden layers are developed. Neural networks were trained using Levenberg-Marquardt algorithms and Bayesian regularization. A training set of experimental data was used for training and cross-validation. A test dataset was used to evaluate the quality of neural network models. The estimation of the prediction quality showed a high degree of correspondence between the predicted and experimental values of viscosity. In terms of the ratio of prediction accuracy and computational costs, a neural network with three hidden layers trained using the Bayesian regularization algorithm is considered the best.

Keywords: petroleum products, artificial neural network, viscosity prediction, density prediction.

References

1. TORABI, F., A. ABEDINI, R. ABEDINI. The development of an artificial neural network model for prediction of crude oil viscosities. *Petroleum Science and Technology*, 2011, vol. 29, no. 8, pp. 804–816. ISSN 1091-6466. DOI:10.1080/10916460903485876.
2. HEMMATI-SARAPARDEH, A., S.-M.-J. MAJIDI, B. MAHMOUDI, et al. Experimental measurement and modeling of saturated reservoir oil viscosity. *Korean J. Chem. Eng.*, 2014, vol. 31, no. 7, pp. 1253–1264. ISSN 0256-1115.
3. FARAJI, F., J.O. UGWU, P.L. CHONG, et al. Modelling viscosity of liquid dropout near wellbore region in gas condensate reservoirs using modern numerical approaches. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2020, vol. 185, art. no. 106604. ISSN 0920-4105.
4. KHAYAT, O., H. AFARIDEH. Performance evaluation of multilayer perceptron, radial basis function, fuzzy inference system, and an adaptively tuned fuzzy wavelet neural network in parameter prediction of multiphase flow measurement instrumentation. *Expert Syst.*, 2019, vol. 36, no. 3, pp. e12386. ISSN 1468-0394.
5. AHMADI, M.A., M. EBADI. Evolving smart approach for determination dew point pressure through condensate gas reservoirs. *Fuel*, 2014, vol. 117, pp. 1074–1084. ISSN 0016-2361.
6. THOMAS, L., M.V. MANOJ KUMAR, B. ANNAPPA. Discovery of optimal neurons and hidden layers in feed-forward Neural Network. In: *2016 IEEE International conference on emerging technologies and innovative business practices for the transformation of societies (EmergiTech)*, pp. 286–291.
7. WILAMOWSKI, B.M. Comparison of training algorithms and network architectures. In: *IEEE 17th International conference on intelligent engineering systems (INES)*, 2013, pp. 11.
8. NIEBUR, D., G.K. VENAYAGAMOORTHY, E. GURSOY. Neural networks. In: EREMIYA, M., C.-C. LIU, A.-A. EDRIS (eds.). *Advanced solutions in power systems: HVDC, FACTS, and artificial intelligence*. Hoboken, NJ: Wiley-IEEE Press, 2016, pp. 755–783. DOI:10.1002/9781119175391.
9. DU, K.-L., M.N.S. SWAMY. *Neural networks in a softcomputing framework*. London: Springer-Verlag, 2006.
10. CHEN, H., H. ZHONG, H. YUAN, et al. A fast learning strategy for multilayer feedforward neural networks. In: *6th World congress on intelligent control and automation*, 2006, vol. 1, pp. 3019–3023.
11. DOWLA, F.U., L.L. ROGERS. Neural networks: methods and algorithms. In: *Solving problems in environmental engineering and geosciences with artificial neural networks*. Cambridge, MA: MIT Press, 2003, pp. 15–39.

12. YUE, Zh., Zh. SONGZHENG, L. TIANSHI. Bayesian regularization BP Neural Network model for predicting oil-gas drilling cost. In: *International conference on business management and electronic information*, IEEE, 2011, vol. 2, pp. 483–487. DOI: 10.1109/ICBMEI.2011.5917952.
13. PAYAL, A., C.S. RAI, B.V.R. REDDY. Comparative analysis of Bayesian regularization and Levenberg-Marquardt training algorithm for localization in wireless sensor network. In: *15th International conference on advanced communications technology (ICTACT)*, 2013, pp. 191–194.
14. SARAVANAN, K., S. SASITHRA. Review on classification based on artificial neural networks. *International Journal of Ambient Systems and Applications (IJASA)*, 2014, vol. 2, no. 4, pp. 11–18. ISSN 2320-9259. Available from: <http://airccse.org/journal/ijasa/papers/2414asa02.pdf>
15. GHANBARI, S., B. VAFERI. Prediction of degree of crystallinity for the LTA zeolite using artificial neural networks. *Mater. Sci.-Pol.*, 2017, vol. 35, no. 3, pp. 486–495. ISSN 1369-8001.
16. GRIGORYEV, B.A. (ED.), G.F. BOGATOV, A.A. GERASIMOV. *Thermophysical properties of oil, oil products, gas condensates and their fractions* [Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газovykh конденсатов и их фракций]. Moscow: National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, 1999. (Russ.).
17. KHALIFEH, A., B. VAFERI. Intelligent assessment of effect of aggregation on thermal conductivity of nanofluid – Comparison by experimental data and empirical correlations. *Thermochim. Acta*, 2019, vol. 681, no. 178377. ISSN 0040-6031. DOI: 10.1016/j.tca.2019.178377.

УДК 536.7

Фазовые превращения и объемные свойства системы «н-гексан – вода»

А.Р. Базаев¹, Э.А. Базаев^{1*}, Б.К. Османова¹, Т.А.-Г. Джаппаров¹

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН в г. Махачкала, Российская Федерация, 367030, Махачкала, пр. Шамиля, д. 39А

* E-mail: emilbazaev@gmail.com

Ключевые слова:

пъезометр постоянного объема, фазовые превращения, растворимость, сжимаемость, объемные свойства, уравнение состояния.

Тезисы. С помощью пъезометра постоянного объема методом сжимаемости получены по изохорам значения p, T -зависимости для расслаивающейся эквимольной системы «н-гексан – вода» в 3- и 2-фазной областях параметров состояния в диапазонах температуры, давления и плотности соответственно $T = 373,15...673,15$ К, $p = 0,25...56$ МПа и $\rho = 55...554$ кг/м³. По точкам изломов и изгибов изохор фазовой диаграммы на p, T -плоскости определены значения параметров фазовых превращений ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ, ЖЖП \rightleftharpoons ЖП и ЖЖ \rightleftharpoons ЖП (где Ж – жидкость, П – пар). Зависимость $p(T, \rho)$ вдоль кривой сосуществования фаз ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ и ЖЖП \rightleftharpoons ЖП описана полиномиальным уравнением. Среднее относительное отклонение расчетных значений p от экспериментальных составляет 0,1 %.

По изотермам (523,15...648,15 К) получены p, V_m, T -зависимости паровой фазы и сверхкритического флюида этой системы в диапазонах $p = 2,00...40,42$ МПа и $\rho = 13,98...516,33$ кг/м³ для

различных концентраций (x) воды (где V_m – молярный объем): $V_m(\rho, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} \rho^i x^j$, где коэффи-

циенты a_{ij} определены методом наименьших квадратов. Относительное отклонение расчетных значений V_m от экспериментальных составляет 0,7...1,7 %.

Сведения о фазовых превращениях (ФП) расслаивающихся бинарных жидких систем (ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ, ЖЖП \rightleftharpoons ЖП и ЖЖ \rightleftharpoons ЖП, где Ж – жидкость, П – пар), состоящих из полярных и неполярных молекул (вода, углеводород), отличающихся структурой и температурами кипения, в широком диапазоне параметров состояния нужны как для теории растворов (знание характера взаимодействия полярных и неполярных молекул, разработка адекватных моделей потенциалов взаимодействия, получение единого уравнения состояния «жидкость – пар» и т.д.) [1–3], так и для инженерных расчетов технологических процессов в химической и нефтехимической отраслях промышленности [4, 5]. Особый интерес для теории растворов и практического приложения представляют экспериментальные данные о ФП системы, состоящей из н-гексана и воды. Эта система отличается тем, что значения¹ давления насыщенных паров н-гексана и воды вдоль их критических изохор в диапазоне температур до критической температуры н-гексана практически близки [6] (рис. 1).

Вода и н-гексан при нормальных температуре и давлении практически не растворимы друг в друге. По научным данным, максимальная растворимость воды в н-гексане при фазовых равновесиях ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ и ЖЖП \rightleftharpoons ЖП в верхней конечной критической точке (ВККТ) с параметрами $T_k = 495,3$ К, $p_k = 5,28$ МПа, $\rho_k = 260,01$ кг/м³ не превышает 0,25...0,27 мольных (0,06...0,07 массовых) долей [7]. Только при высоких температурах (523,15 К и выше) увеличивается взаимная растворимость воды и н-гексана, которые образуют концентрированные жидкие и газообразные растворы [8, 9]. В аналогичных термобарических условиях протекают процессы в недрах при применении термических методов разработки нефтяных и газовых месторождений [10–12].

¹ Здесь и далее в статье: нижний индекс s применяется для обозначения значений давления (p), плотности (ρ), температуры (T), объема (V) вдоль кривой насыщения, нижний индекс «м» – если объем или плотность молярные, индекс «к» – для обозначения критических значений величин. Если в условном обозначении плотности индекс отсутствует, то подразумевается удельная плотность.

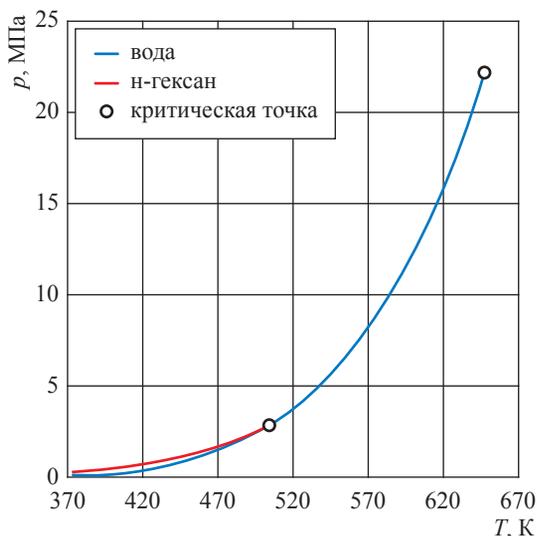


Рис. 1. Зависимость давления от температуры вдоль критических изохор н-гексана и воды [5]

ФП и критические свойства системы «н-гексан – вода» исследованы разными методами [13–28]. Так, Илинг и др. [13] приводят значения параметров ФП смеси в составе 0,5 мольных долей н-гексан и вода. С целью составления собственного мнения о достоверности опубликованных данных и в связи с исследованием ФП тройной системы «вода – 1-пропанол – н-гексан» методом сжимаемости с помощью пьезометра постоянного объема по изломам (изгибам) изохор фазовой диаграммы на p, T -плоскости авторам необходимо было сначала получить этим же методом значения параметров ФП систем «1-пропанол – вода» [29], «1-пропанол – н-гексан» [30] и ключевой составляющей тройной системы «н-гексан – вода».

Далее приведены экспериментальные значения параметров ФП (ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ, ЖЖП \rightleftharpoons ЖП и ЖЖ \rightleftharpoons ЖП) системы «н-гексан – вода» состава 0,5 мольных долей компонентов и p, V_m, T -зависимостей ее паровой фазы и сверхкритического флюида для различных значений концентрации воды (x).

Эксперимент

Для изучения ФП в объем пьезометра подаются под вакуумом нужные количества (m) компонентов смеси ($m_{C_6H_{14}} + m_{H_2O} = m_{см}$). Далее определяется зависимость изохор давления от температуры в диапазоне $T = 373,15 \dots 673,15$ К с шагом 10 К и с шагом 0,01...1 К в области ФП. Значение $m_{см}$ уточняют по завершении

измерений, выпуская смесь при $T = 673,15$ К в охлаждаемый жидким азотом пробоотборник и затем взвешивания его на аналитических весах. По значению $m_{см}$ и объему пьезометра ($V_{T,p}$) при температуре T_s и давлении p_s определяются значения плотности для фаз системы.

Для изучения объемных свойств гомогенной паровой фазы системы «н-гексан – вода» в составе x мольных долей воды в пьезометр подается такое количество смеси, чтобы давление ее пара при температуре T было ниже давления пара чистой воды. Определяются зависимости изотерм давления паров смеси от плотности в диапазоне $T = 523,15 \dots 648,15$ К путем отбора смеси в несколько этапов.

В процессе измерений использовались: вода хроматографическая и н-гексан марки ХЧ («Компонент-Реактив», Москва). Экспериментальная установка, а также методика проведения p, ρ, T, x -измерений и определения значений параметров ФП и критических состояний двойных жидких систем описаны ранее [29, 31, 32].

Анализ результатов измерений

Получены экспериментальные значения изохор $p(T)$ -зависимости системы «н-гексан – вода» для $x = 0,5$ мольных долей (табл. 1, рис. 2).

В отличие от индивидуальных и двойных гомогенных жидких систем, в расслаивающейся системе, какой является система «н-гексан – вода», наблюдаются два ФП 1-го рода. В зависимости от подаваемой в пьезометр массы смеси данного состава при соответствующих значениях температуры опыта T_s трехфазная система ЖЖП превращается в двухфазную ЖЖ (при $\rho > \rho_k$) или ЖП (при $\rho < \rho_k$) со значениями параметров в ВККТ: $T_k = 495,15$ К, $p_k = 5,15$ МПа, $\rho_k = 250,0$ кг/м³. Как отмечено выше, для $x = 0,257$ мольных долей (максимальная растворимость воды в н-гексане) значения этих параметров немного отличаются [7]. При $T > 495,15$ К происходят ФП ЖЖ \rightleftharpoons ЖП. ФП 2-го рода и связанные с ними критические свойства этой системы, которые наблюдаются при больших давлениях, в данном случае не исследовались.

На рис. 3 (см. кривую 2) видно, что полученные значения параметров ФП 1-го рода (табл. 2) системы «н-гексан – вода» состава $x = 0,5$ мольных долей хорошо согласуются с данными других исследователей [13, 14].

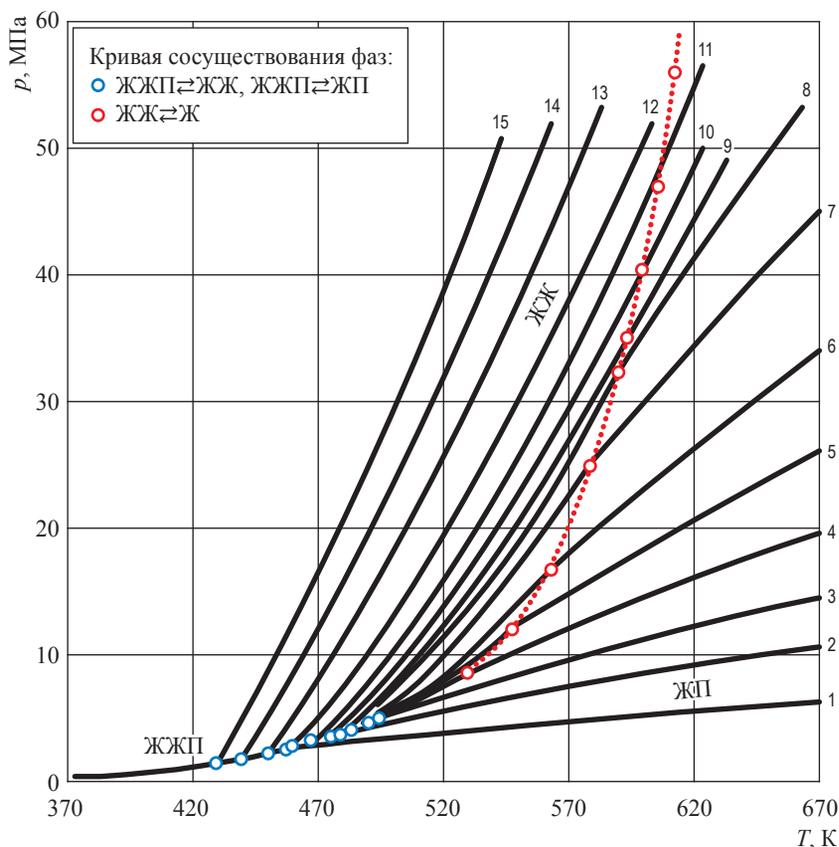


Рис. 2. Фазовая диаграмма изохор 55...554 кг/м³ (см. номера 1...15) $p(T)$ -зависимости давления от температуры системы «н-гексан – вода» при $x = 0,5$ мольных долей

Таблица 1

Экспериментальные значения p, T -зависимости системы «н-гексан – вода» при $x = 0,5$ мольных долей компонентов: фактор сжимаемости $Z = p/(RT\rho)$, где $R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – универсальная газовая постоянная

| ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z | ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z | |
|----------------------------|---------|-----------|--------|----------------------------|---------|-----------|-------|-------|
| 63,16 | 373,15 | 0,322 | 0,086 | 63,16 | 563,15 | 4,658 | 0,821 | |
| | 383,15 | 0,405 | 0,105 | | 573,15 | 4,829 | 0,836 | |
| | 393,15 | 0,536 | 0,135 | | 583,15 | 4,996 | 0,850 | |
| | 403,15 | 0,715 | 0,176 | | 593,15 | 5,157 | 0,863 | |
| | 413,15 | 0,943 | 0,226 | | 603,15 | 5,314 | 0,874 | |
| | 423,15 | 1,219 | 0,286 | | 613,15 | 5,466 | 0,884 | |
| | 433,15 | 1,543 | 0,353 | | 623,15 | 5,613 | 0,894 | |
| | 443,15 | 1,916 | 0,429 | | 633,15 | 5,755 | 0,902 | |
| | 453,15 | 2,336 | 0,512 | | 643,15 | 5,892 | 0,909 | |
| | 456,15 | 2,473 | 0,538 | | 653,15 | 6,025 | 0,915 | |
| | 457,15 | 2,520 | 0,547 | | 663,15 | 6,154 | 0,921 | |
| | 458,15 | 2,544 | 0,551 | | 673,15 | 6,278 | 0,925 | |
| | 463,15 | 2,657 | 0,569 | | 108,40 | 373,15 | 0,325 | 0,050 |
| | 473,15 | 2,882 | 0,604 | | | 383,15 | 0,407 | 0,061 |
| | 483,15 | 3,101 | 0,637 | | | 393,15 | 0,538 | 0,079 |
| 493,15 | 3,314 | 0,667 | 403,15 | 0,717 | | 0,103 | | |
| 503,15 | 3,522 | 0,694 | 413,15 | 0,944 | | 0,132 | | |
| 513,15 | 3,724 | 0,720 | 423,15 | 1,220 | | 0,167 | | |
| 523,15 | 3,922 | 0,744 | 433,15 | 1,544 | | 0,206 | | |
| 533,15 | 4,113 | 0,765 | 443,15 | 1,917 | | 0,250 | | |
| 543,15 | 4,300 | 0,785 | 453,15 | 2,338 | | 0,298 | | |
| 553,15 | 4,482 | 0,804 | 463,15 | 2,807 | | 0,350 | | |

Продолжение табл. 1

| ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z | ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z |
|----------------------------|---------|-----------|--------|----------------------------|---------|-----------|-------|
| 108,40 | 473,15 | 3,366 | 0,411 | 218,43 | 373,15 | 0,330 | 0,025 |
| | 478,15 | 3,650 | 0,441 | | 383,15 | 0,414 | 0,031 |
| | 479,15 | 3,711 | 0,448 | | 393,15 | 0,540 | 0,039 |
| | 480,15 | 3,758 | 0,452 | | 403,15 | 0,718 | 0,051 |
| | 483,15 | 3,905 | 0,467 | | 413,15 | 0,947 | 0,066 |
| | 493,15 | 4,376 | 0,513 | | 423,15 | 1,226 | 0,083 |
| | 503,15 | 4,828 | 0,555 | | 433,15 | 1,548 | 0,103 |
| | 513,15 | 5,262 | 0,593 | | 443,15 | 1,916 | 0,124 |
| | 523,15 | 5,679 | 0,628 | | 453,15 | 2,335 | 0,148 |
| | 533,15 | 6,081 | 0,659 | | 463,15 | 2,821 | 0,175 |
| | 543,15 | 6,467 | 0,688 | | 473,15 | 3,396 | 0,206 |
| | 553,15 | 6,840 | 0,715 | | 483,15 | 4,093 | 0,243 |
| | 563,15 | 7,201 | 0,739 | | 493,15 | 4,950 | 0,288 |
| | 573,15 | 7,550 | 0,761 | | 494,15 | 5,047 | 0,293 |
| | 583,15 | 7,888 | 0,782 | | 494,95 | 5,125 | 0,297 |
| | 593,15 | 8,218 | 0,801 | | 495,15 | 5,140 | 0,298 |
| | 603,15 | 8,540 | 0,818 | | 503,15 | 5,780 | 0,330 |
| | 613,15 | 8,854 | 0,835 | | 513,15 | 6,721 | 0,376 |
| | 623,15 | 9,163 | 0,850 | | 523,15 | 7,850 | 0,430 |
| | 633,15 | 9,467 | 0,864 | | 529,15 | 8,510 | 0,461 |
| 643,15 | 9,767 | 0,878 | 530,15 | 8,611 | 0,466 | | |
| 653,15 | 10,065 | 0,891 | 531,15 | 8,710 | 0,470 | | |
| 663,15 | 10,362 | 0,903 | 533,15 | 8,897 | 0,479 | | |
| 673,15 | 10,658 | 0,915 | 543,15 | 9,870 | 0,521 | | |
| 373,15 | 0,327 | 0,035 | 553,15 | 10,755 | 0,558 | | |
| 383,15 | 0,409 | 0,043 | 563,15 | 11,624 | 0,592 | | |
| 393,15 | 0,539 | 0,055 | 573,15 | 12,459 | 0,624 | | |
| 403,15 | 0,718 | 0,072 | 583,15 | 13,266 | 0,653 | | |
| 413,15 | 0,945 | 0,092 | 593,15 | 14,047 | 0,679 | | |
| 423,15 | 1,221 | 0,116 | 603,15 | 14,806 | 0,704 | | |
| 433,15 | 1,545 | 0,144 | 613,15 | 15,548 | 0,727 | | |
| 443,15 | 1,918 | 0,174 | 623,15 | 16,276 | 0,749 | | |
| 453,15 | 2,339 | 0,208 | 633,15 | 16,995 | 0,770 | | |
| 463,15 | 2,808 | 0,244 | 643,15 | 17,707 | 0,790 | | |
| 473,15 | 3,388 | 0,289 | 653,15 | 18,417 | 0,809 | | |
| 483,15 | 4,071 | 0,340 | 663,15 | 19,128 | 0,827 | | |
| 490,15 | 4,590 | 0,377 | 673,15 | 19,844 | 0,846 | | |
| 493,15 | 4,813 | 0,393 | 373,15 | 0,334 | 0,020 | | |
| 503,15 | 5,500 | 0,441 | 383,15 | 0,414 | 0,024 | | |
| 513,15 | 6,178 | 0,485 | 393,15 | 0,544 | 0,031 | | |
| 523,15 | 6,837 | 0,527 | 413,15 | 0,948 | 0,051 | | |
| 533,15 | 7,478 | 0,565 | 423,15 | 1,224 | 0,064 | | |
| 543,15 | 8,101 | 0,601 | 433,15 | 1,548 | 0,079 | | |
| 553,15 | 8,706 | 0,634 | 443,15 | 1,921 | 0,096 | | |
| 563,15 | 9,292 | 0,665 | 453,15 | 2,342 | 0,115 | | |
| 573,15 | 9,860 | 0,693 | 463,15 | 2,823 | 0,135 | | |
| 583,15 | 10,411 | 0,720 | 473,15 | 3,384 | 0,158 | | |
| 593,15 | 10,943 | 0,744 | 483,15 | 4,068 | 0,187 | | |
| 603,15 | 11,456 | 0,766 | 493,15 | 4,949 | 0,222 | | |
| 613,15 | 11,952 | 0,786 | 494,15 | 5,052 | 0,227 | | |
| 623,15 | 12,430 | 0,804 | 494,40 | 5,078 | 0,228 | | |
| 633,15 | 12,889 | 0,820 | 503,15 | 5,887 | 0,259 | | |
| 643,15 | 13,330 | 0,835 | 513,15 | 7,016 | 0,303 | | |
| 653,15 | 13,753 | 0,849 | 523,15 | 8,295 | 0,351 | | |
| 663,15 | 14,155 | 0,860 | 533,15 | 9,674 | 0,402 | | |
| 673,15 | 14,548 | 0,871 | 543,15 | 11,325 | 0,462 | | |

Продолжение табл. 1

| ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z | ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z |
|----------------------------|---------|-----------|--------|----------------------------|---------|-----------|-------|
| 282,78 | 546,15 | 11,887 | 0,482 | 400,14 | 403,15 | 0,726 | 0,028 |
| | 547,15 | 12,082 | 0,489 | | 413,15 | 0,950 | 0,036 |
| | 548,15 | 12,200 | 0,493 | | 423,15 | 1,226 | 0,045 |
| | 553,15 | 12,814 | 0,513 | | 433,15 | 1,552 | 0,056 |
| | 563,15 | 14,030 | 0,552 | | 443,15 | 1,925 | 0,068 |
| | 573,15 | 15,231 | 0,589 | | 453,15 | 2,343 | 0,081 |
| | 583,15 | 16,415 | 0,624 | | 463,15 | 2,817 | 0,095 |
| | 593,15 | 17,584 | 0,657 | | 473,15 | 3,384 | 0,112 |
| | 603,15 | 18,737 | 0,688 | | 482,15 | 4,040 | 0,131 |
| | 613,15 | 19,875 | 0,718 | | 483,15 | 4,126 | 0,134 |
| | 623,15 | 20,996 | 0,747 | | 483,40 | 4,148 | 0,134 |
| | 633,15 | 22,102 | 0,774 | | 484,15 | 4,223 | 0,137 |
| | 643,15 | 23,192 | 0,799 | | 485,15 | 4,334 | 0,140 |
| | 653,15 | 24,267 | 0,823 | | 493,15 | 5,299 | 0,168 |
| | 663,15 | 25,325 | 0,846 | | 503,15 | 6,688 | 0,208 |
| | 673,15 | 26,368 | 0,868 | | 513,15 | 8,469 | 0,258 |
| | 373,15 | 0,335 | 0,016 | | 523,15 | 10,678 | 0,320 |
| | 383,15 | 0,422 | 0,020 | | 533,15 | 12,930 | 0,380 |
| 393,15 | 0,543 | 0,025 | 543,15 | 15,371 | 0,443 | | |
| 403,15 | 0,719 | 0,033 | 553,15 | 17,975 | 0,509 | | |
| 413,15 | 0,951 | 0,042 | 563,15 | 20,717 | 0,576 | | |
| 423,15 | 1,231 | 0,053 | 573,15 | 23,557 | 0,644 | | |
| 433,15 | 1,552 | 0,066 | 576,15 | 24,463 | 0,665 | | |
| 443,15 | 1,916 | 0,079 | 577,15 | 24,751 | 0,672 | | |
| 453,15 | 2,335 | 0,094 | 578,15 | 25,050 | 0,679 | | |
| 463,15 | 2,829 | 0,112 | 579,15 | 25,308 | 0,684 | | |
| 473,15 | 3,422 | 0,132 | 580,15 | 25,498 | 0,688 | | |
| 483,15 | 4,131 | 0,156 | 583,15 | 26,158 | 0,702 | | |
| 489,15 | 4,613 | 0,173 | 593,15 | 28,419 | 0,750 | | |
| 490,15 | 4,697 | 0,175 | 603,15 | 30,661 | 0,796 | | |
| 490,60 | 4,733 | 0,177 | 613,15 | 32,881 | 0,840 | | |
| 491,15 | 4,790 | 0,178 | 623,15 | 35,080 | 0,882 | | |
| 493,15 | 4,980 | 0,185 | 633,15 | 37,272 | 0,922 | | |
| 503,15 | 6,104 | 0,222 | 643,15 | 39,418 | 0,960 | | |
| 513,15 | 7,394 | 0,264 | 653,15 | 41,557 | 0,996 | | |
| 523,15 | 8,907 | 0,312 | 663,15 | 43,675 | 1,031 | | |
| 533,15 | 10,739 | 0,369 | 673,15 | 45,773 | 1,065 | | |
| 543,15 | 12,676 | 0,427 | 373,15 | 0,341 | 0,013 | | |
| 553,15 | 14,762 | 0,488 | 383,15 | 0,421 | 0,016 | | |
| 562,15 | 16,580 | 0,540 | 393,15 | 0,548 | 0,020 | | |
| 563,15 | 16,796 | 0,546 | 403,15 | 0,725 | 0,026 | | |
| 564,15 | 16,990 | 0,551 | 413,15 | 0,953 | 0,034 | | |
| 573,15 | 18,555 | 0,593 | 423,15 | 1,228 | 0,042 | | |
| 583,15 | 20,306 | 0,637 | 433,15 | 1,551 | 0,052 | | |
| 593,15 | 22,020 | 0,679 | 443,15 | 1,922 | 0,063 | | |
| 603,15 | 23,688 | 0,719 | 453,15 | 2,350 | 0,075 | | |
| 613,15 | 25,335 | 0,756 | 463,15 | 2,848 | 0,090 | | |
| 623,15 | 26,945 | 0,791 | 473,15 | 3,437 | 0,106 | | |
| 633,15 | 28,471 | 0,823 | 476,15 | 3,635 | 0,111 | | |
| 643,15 | 30,057 | 0,855 | 477,15 | 3,703 | 0,113 | | |
| 653,15 | 31,559 | 0,884 | 477,65 | 3,738 | 0,114 | | |
| 663,15 | 33,024 | 0,911 | 479,15 | 3,910 | 0,119 | | |
| 673,15 | 34,596 | 0,941 | 483,15 | 4,440 | 0,134 | | |
| 373,15 | 0,340 | 0,014 | 493,15 | 6,005 | 0,177 | | |
| 383,15 | 0,418 | 0,017 | 503,15 | 7,806 | 0,226 | | |
| 393,15 | 0,549 | 0,022 | 513,15 | 9,821 | 0,279 | | |

Продолжение табл. 1

| ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z | ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z |
|----------------------------|---------|-----------|--------|----------------------------|---------|-----------|-------|
| 430,42 | 523,15 | 12,052 | 0,335 | 454,56 | 393,15 | 0,550 | 0,019 |
| | 533,15 | 14,497 | 0,396 | | 403,15 | 0,727 | 0,025 |
| | 543,15 | 17,158 | 0,460 | | 413,15 | 0,952 | 0,032 |
| | 553,15 | 20,034 | 0,527 | | 423,15 | 1,228 | 0,040 |
| | 563,15 | 23,125 | 0,598 | | 433,15 | 1,553 | 0,049 |
| | 573,15 | 26,432 | 0,671 | | 443,15 | 1,924 | 0,060 |
| | 583,15 | 29,953 | 0,748 | | 453,15 | 2,347 | 0,071 |
| | 589,15 | 32,169 | 0,795 | | 463,15 | 2,842 | 0,085 |
| | 590,15 | 32,501 | 0,802 | | 471,15 | 3,323 | 0,097 |
| | 591,15 | 32,792 | 0,808 | | 471,85 | 3,370 | 0,098 |
| | 593,15 | 33,374 | 0,819 | | 472,15 | 3,412 | 0,100 |
| | 603,15 | 36,272 | 0,876 | | 473,15 | 3,545 | 0,103 |
| | 613,15 | 39,152 | 0,930 | | 483,15 | 5,245 | 0,150 |
| | 623,15 | 42,013 | 0,982 | | 493,15 | 7,235 | 0,202 |
| | 633,15 | 44,856 | 1,031 | | 503,15 | 9,537 | 0,261 |
| | 643,15 | 47,681 | 1,079 | | 513,15 | 11,931 | 0,321 |
| | 653,15 | 50,488 | 1,125 | | 523,15 | 14,473 | 0,381 |
| 663,15 | 53,277 | 1,170 | 533,15 | 17,337 | 0,448 | | |
| 441,29 | 373,15 | 0,342 | 0,013 | 543,15 | 20,381 | 0,517 | |
| | 383,15 | 0,420 | 0,016 | 553,15 | 23,498 | 0,586 | |
| | 393,15 | 0,550 | 0,020 | 563,15 | 26,800 | 0,656 | |
| | 403,15 | 0,726 | 0,026 | 573,15 | 30,482 | 0,733 | |
| | 413,15 | 0,951 | 0,033 | 583,15 | 34,450 | 0,814 | |
| | 423,15 | 1,228 | 0,041 | 593,15 | 38,244 | 0,889 | |
| | 433,15 | 1,553 | 0,051 | 598,15 | 40,199 | 0,926 | |
| | 443,15 | 1,923 | 0,062 | 599,15 | 40,580 | 0,934 | |
| | 453,15 | 2,339 | 0,073 | 600,15 | 40,980 | 0,941 | |
| | 463,15 | 2,822 | 0,087 | 603,15 | 42,158 | 0,964 | |
| | 473,15 | 3,429 | 0,103 | 613,15 | 46,238 | 1,040 | |
| | 474,15 | 3,500 | 0,105 | 623,15 | 50,072 | 1,108 | |
| | 475,15 | 3,574 | 0,107 | 633,15 | 54,124 | 1,178 | |
| | 476,15 | 3,685 | 0,110 | 373,15 | 0,343 | 0,012 | |
| | 483,15 | 4,692 | 0,138 | 383,15 | 0,422 | 0,015 | |
| | 493,15 | 6,385 | 0,184 | 393,15 | 0,550 | 0,019 | |
| | 503,15 | 8,512 | 0,240 | 403,15 | 0,727 | 0,024 | |
| 513,15 | 10,652 | 0,295 | 413,15 | 0,953 | 0,031 | | |
| 523,15 | 13,099 | 0,356 | 423,15 | 1,228 | 0,039 | | |
| 533,15 | 15,754 | 0,420 | 433,15 | 1,552 | 0,048 | | |
| 543,15 | 18,515 | 0,484 | 443,15 | 1,925 | 0,058 | | |
| 553,15 | 21,477 | 0,551 | 453,15 | 2,355 | 0,069 | | |
| 563,15 | 24,662 | 0,622 | 467,15 | 3,095 | 0,089 | | |
| 573,15 | 28,038 | 0,695 | 467,80 | 3,135 | 0,090 | | |
| 583,15 | 31,538 | 0,768 | 468,15 | 3,205 | 0,092 | | |
| 591,15 | 34,358 | 0,825 | 473,15 | 4,172 | 0,118 | | |
| 592,15 | 34,715 | 0,832 | 483,15 | 6,340 | 0,175 | | |
| 593,15 | 35,085 | 0,840 | 493,15 | 8,615 | 0,234 | | |
| 594,15 | 35,426 | 0,847 | 503,15 | 11,075 | 0,294 | | |
| 595,15 | 35,815 | 0,855 | 513,15 | 13,754 | 0,358 | | |
| 603,15 | 38,610 | 0,909 | 523,15 | 16,659 | 0,426 | | |
| 613,15 | 42,074 | 0,974 | 533,15 | 19,782 | 0,496 | | |
| 623,15 | 45,487 | 1,037 | 543,15 | 23,107 | 0,569 | | |
| 633,15 | 48,930 | 1,097 | 553,15 | 26,594 | 0,643 | | |
| 643,15 | 52,450 | 1,158 | 563,15 | 30,282 | 0,719 | | |
| 653,15 | 55,700 | 1,211 | 573,15 | 34,106 | 0,796 | | |
| 454,56 | 373,15 | 0,343 | 0,013 | 583,15 | 38,083 | 0,873 | |
| | 383,15 | 0,421 | 0,015 | 593,15 | 42,145 | 0,950 | |

Окончание табл. 1

| ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z | ρ , кг/м ³ | T , К | p , МПа | Z |
|----------------------------|---------|-----------|--------|----------------------------|---------|-----------|-------|
| 468,67 | 603,15 | 46,208 | 1,024 | 517,07 | 443,15 | 1,944 | 0,053 |
| | 604,15 | 46,547 | 1,030 | | 449,15 | 2,230 | 0,060 |
| | 605,15 | 46,986 | 1,038 | | 449,55 | 2,251 | 0,061 |
| | 606,15 | 47,525 | 1,048 | | 450,15 | 2,405 | 0,065 |
| | 607,15 | 47,985 | 1,057 | | 451,15 | 2,672 | 0,072 |
| | 613,15 | 51,200 | 1,116 | | 453,15 | 3,225 | 0,086 |
| | 623,15 | 56,522 | 1,213 | | 463,15 | 5,965 | 0,156 |
| 490,85 | 373,15 | 0,344 | 0,012 | | 473,15 | 9,036 | 0,231 |
| | 383,15 | 0,424 | 0,014 | | 483,15 | 12,240 | 0,307 |
| | 393,15 | 0,550 | 0,018 | | 493,15 | 15,626 | 0,384 |
| | 403,15 | 0,729 | 0,023 | | 503,15 | 19,156 | 0,461 |
| | 413,15 | 0,955 | 0,029 | | 513,15 | 22,852 | 0,540 |
| | 423,15 | 1,227 | 0,037 | | 523,15 | 26,708 | 0,619 |
| | 433,15 | 1,554 | 0,046 | | 533,15 | 30,724 | 0,698 |
| | 443,15 | 1,949 | 0,056 | | 543,15 | 34,899 | 0,779 |
| | 453,15 | 2,407 | 0,068 | | 553,15 | 39,354 | 0,862 |
| | 459,15 | 2,691 | 0,075 | | 563,15 | 44,001 | 0,947 |
| | 460,15 | 2,737 | 0,076 | | 573,15 | 48,380 | 1,023 |
| | 460,40 | 2,748 | 0,076 | | 583,15 | 53,193 | 1,105 |
| | 461,15 | 2,921 | 0,081 | 537,24 | 373,15 | 0,347 | 0,011 |
| | 463,15 | 3,374 | 0,093 | | 383,15 | 0,425 | 0,013 |
| | 473,15 | 5,724 | 0,154 | | 393,15 | 0,553 | 0,016 |
| | 483,15 | 8,215 | 0,217 | | 403,15 | 0,729 | 0,021 |
| | 493,15 | 10,991 | 0,285 | | 413,15 | 0,955 | 0,027 |
| | 503,15 | 13,930 | 0,353 | | 423,15 | 1,233 | 0,034 |
| | 513,15 | 17,055 | 0,424 | | 433,15 | 1,575 | 0,042 |
| | 523,15 | 20,359 | 0,497 | | 438,15 | 1,777 | 0,047 |
| 533,15 | 23,833 | 0,571 | 439,15 | | 1,820 | 0,048 | |
| 543,15 | 27,467 | 0,646 | 439,40 | | 1,831 | 0,049 | |
| 553,15 | 31,252 | 0,721 | 440,15 | | 2,075 | 0,055 | |
| 563,15 | 35,180 | 0,797 | 443,15 | | 3,022 | 0,080 | |
| 573,15 | 39,241 | 0,874 | 453,15 | | 6,208 | 0,160 | |
| 583,15 | 43,426 | 0,951 | 463,15 | | 9,650 | 0,243 | |
| 593,15 | 47,728 | 1,027 | 473,15 | | 13,100 | 0,323 | |
| 603,15 | 52,135 | 1,103 | 483,15 | | 16,856 | 0,407 | |
| 611,85 | 56,050 | 1,169 | 493,15 | | 20,691 | 0,489 | |
| 613,15 | 56,850 | 1,184 | 503,15 | | 24,795 | 0,575 | |
| 517,07 | 373,15 | 0,346 | 0,011 | | 513,15 | 28,951 | 0,658 |
| | 383,15 | 0,424 | 0,013 | 523,15 | 33,463 | 0,746 | |
| | 393,15 | 0,552 | 0,017 | 533,15 | 37,970 | 0,831 | |
| | 403,15 | 0,728 | 0,022 | 543,15 | 42,563 | 0,914 | |
| | 413,15 | 0,955 | 0,028 | 553,15 | 47,109 | 0,993 | |
| | 423,15 | 1,229 | 0,035 | 563,15 | 51,830 | 1,073 | |
| | 433,15 | 1,553 | 0,043 | | | | |

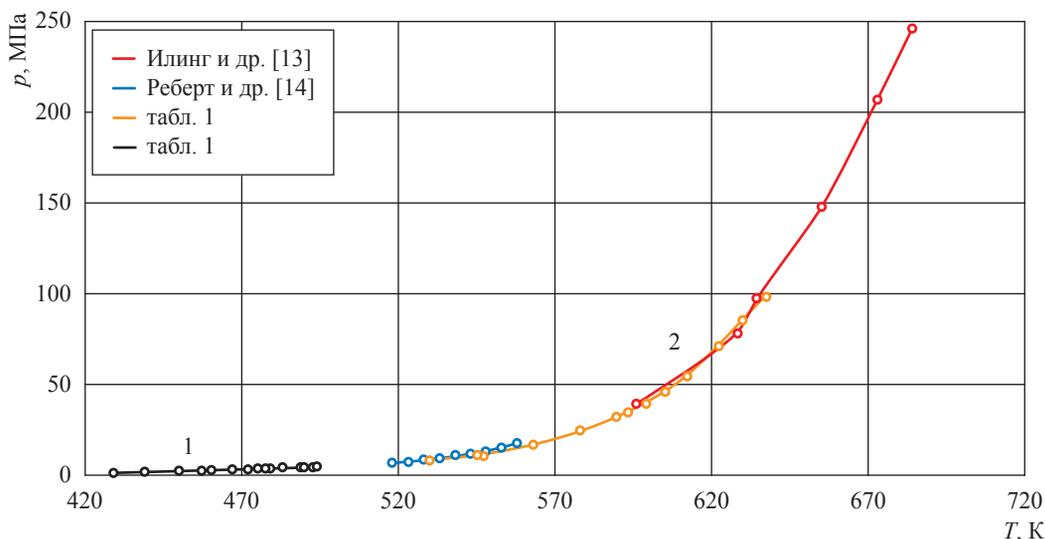


Рис. 3. Зависимость давления от температуры для системы «н-гексан – вода» при $x = 0,5$ мольных долей вдоль кривых сосуществования фаз: 1 – ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ, ЖЖП \rightleftharpoons ЖП; 2 – ЖЖ \rightleftharpoons Ж

Таблица 2

Экспериментальные значения ФП системы «н-гексан – вода» состава $x = 0,5$ мольных долей

| T_s, K | p_s, MPa | $\rho, kg/m^3$ | $Z_s = p_s / (RT_s \rho_{ms})$ |
|-----------------------------|------------|----------------|--------------------------------|
| ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ | | | |
| 429,15 | 1,423 | 554,41 | 0,037 |
| 439,15 | 1,807 | 537,24 | 0,048 |
| 450,15 | 2,281 | 517,07 | 0,061 |
| 460,15 | 2,751 | 490,85 | 0,076 |
| 467,15 | 3,100 | 468,67 | 0,089 |
| 472,15 | 3,376 | 454,56 | 0,099 |
| 475,15 | 3,578 | 441,29 | 0,107 |
| 478,15 | 3,751 | 430,42 | 0,114 |
| 483,15 | 4,150 | 400,14 | 0,135 |
| 489,15 | 4,640 | 342,37 | 0,174 |
| 493,15 | 4,919 | 282,80 | 0,221 |
| ЖЖП \rightleftharpoons ЖП | | | |
| 494,15 | 4,957 | 218,43 | 0,288 |
| 490,15 | 4,585 | 155,48 | 0,377 |
| 479,15 | 3,711 | 108,40 | 0,448 |
| 457,15 | 2,520 | 63,16 | 0,547 |
| ЖЖ \rightleftharpoons Ж | | | |
| 530,15 | 8,611 | 218,43 | 0,466 |
| 547,15 | 12,082 | 282,80 | 0,489 |
| 563,15 | 16,796 | 342,37 | 0,546 |
| 578,15 | 25,050 | 400,98 | 0,677 |
| 590,15 | 32,501 | 430,42 | 0,802 |
| 593,15 | 35,085 | 441,29 | 0,840 |
| 599,15 | 40,580 | 454,56 | 0,934 |
| 605,15 | 46,986 | 468,67 | 1,038 |
| 611,85 | 56,050 | 490,85 | 1,169 |

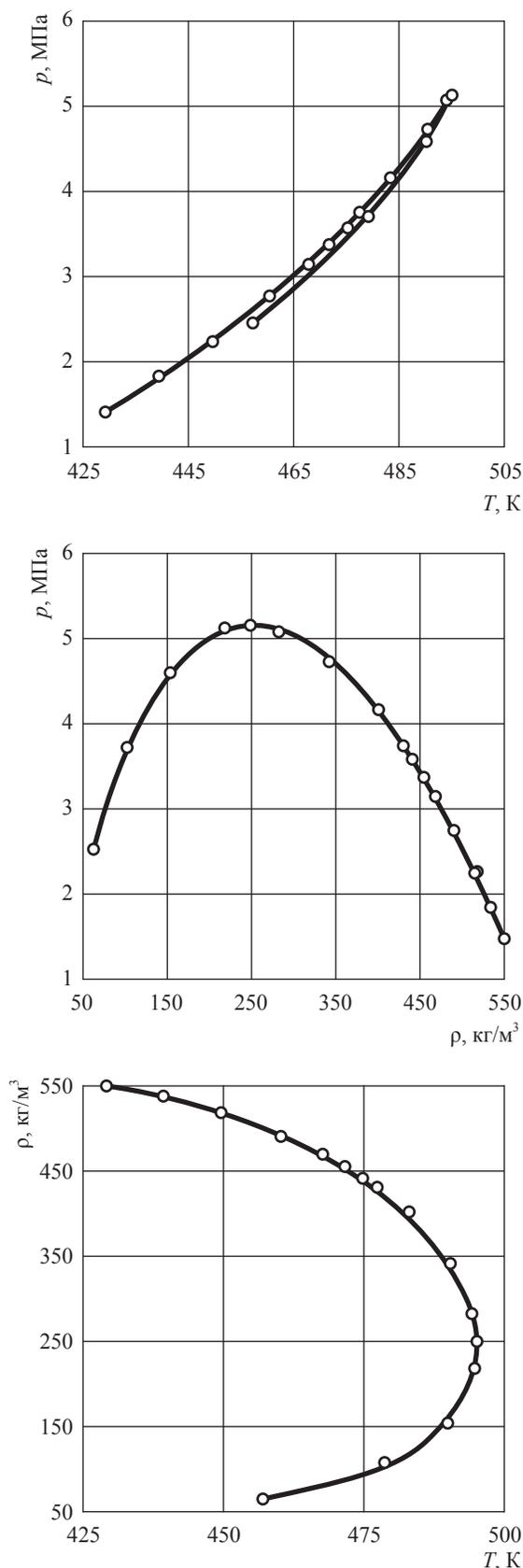


Рис. 4. Проекция кривой сосуществования фаз на разные координатные плоскости

Вид проекции кривой сосуществования фаз (ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ и ЖЖП \rightleftharpoons ЖП) системы на координатные плоскости (рис. 4) совпадает с видом проекций кривых сосуществования индивидуальных и двойных жидких гомогенных систем. Принимая это во внимание, зависимость давления системы от плотности и температуры вдоль проекции кривой сосуществования фаз ЖЖП \rightleftharpoons ЖЖ и ЖЖП \rightleftharpoons ЖП на p, ρ -плоскости можно описать полиномиальным уравнением состояния – разложением фактора сжимаемости $Z_s = p_s / (RT_s \rho_{MS})$ в ряды по степеням приведенной плотности $\omega = \rho_s / \rho_K$ (где $\rho_K = 250 \text{ кг/м}^3$) и приведенной температуры $\tau = T_s / T_K$ ($T_K = 495,15 \text{ К}$)

вида [33]: $Z_s = \frac{p_s}{RT_s \rho_{MS}} = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \frac{a_{ij} \omega^i}{\tau^j}$, отку-

да $p_s = RT_s \rho_{MS} \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \frac{a_{ij} \omega^i}{\tau^j} \right]$. Здесь коэффи-

циенты a_{ij} определены обобщенным методом наименьших квадратов [34]. Средняя относительная погрешность отклонений расчетных значений p от экспериментальных не превышает 0,1 %.

Зависимость V_M паровой фазы и сверхкритического флюида от давления и состава системы при исследованных значениях температуры (табл. 3) описана уравнением вида

$V_M(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j$, где коэффициенты

a_{ij} определены методом наименьших квадратов (n, m – степени полинома). Относительная погрешность отклонений расчетных значений V_M от экспериментальных составляет 0,7...1,7 % в зависимости от T .

Новые значения параметров ФП эквимольной системы «н-гексан – вода», полученные методом сжимаемости с помощью безбалластного пьезометра постоянного объема, подтверждают достоверность ранее опубликованных научных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-08-00124 А).

Таблица 3

**Экспериментальные значения p, ρ, T, x -зависимостей системы «н-гексан – вода»
(паровая фаза и сверхкритическая область)**

| T, K | p, MPa | $\rho, kg/m^3$ | $V_m \cdot 10^{-3} m^3/kmol$ | x | Z |
|--------|----------|----------------|------------------------------|-------|-------|
| 523,15 | 2,00 | 8,97 | 2008,79 | 0,000 | 0,607 |
| | 2,50 | 11,49 | 1567,58 | | 0,592 |
| | 3,00 | 14,17 | 1271,57 | | 0,576 |
| | 3,50 | 17,03 | 1057,72 | | 0,559 |
| | 3,90 | 19,49 | 924,22 | | 0,544 |
| | 2,10 | 19,60 | 1881,92 | | 0,277 |
| | 4,19 | 42,20 | 874,07 | 0,842 | |
| | 2,10 | 30,70 | 1830,92 | 0,560 | 0,884 |
| | 3,02 | 46,20 | 1216,65 | | 0,846 |
| | 4,05 | 66,00 | 851,66 | | 0,793 |
| | 2,10 | 43,60 | 1674,80 | 0,807 | 0,807 |
| | 3,05 | 70,10 | 1041,67 | | 0,731 |
| | 3,54 | 86,90 | 840,29 | | 0,685 |
| | 4,04 | 107,20 | 681,17 | | 0,633 |
| | 2,13 | 54,50 | 1505,90 | 0,940 | 0,737 |
| | 3,00 | 90,80 | 903,87 | | 0,623 |
| | 3,59 | 131,00 | 626,50 | | 0,517 |
| | 4,11 | 190,20 | 431,50 | | 0,408 |
| | 4,60 | 259,30 | 316,51 | | 0,335 |
| | 5,08 | 304,50 | 269,53 | | 0,315 |
| | 6,10 | 350,30 | 234,29 | | 0,328 |
| | 7,06 | 374,40 | 219,21 | | 0,356 |
| | 1,64 | 42,50 | 2027,53 | 1,000 | 0,764 |
| | 2,57 | 80,60 | 1069,11 | | 0,632 |
| | 3,07 | 114,70 | 751,26 | | 0,530 |
| | 3,48 | 170,00 | 506,88 | | 0,406 |
| | 3,76 | 244,20 | 352,87 | | 0,305 |
| | 4,06 | 295,30 | 291,81 | | 0,273 |
| | 4,33 | 318,30 | 270,72 | | 0,269 |
| | 0,50 | 1,91 | 9414,26 | | 0,000 |
| | 1,00 | 3,88 | 4646,87 | 0,975 | |
| | 2,50 | 10,11 | 1781,42 | 0,935 | |
| 5,00 | 22,08 | 816,13 | 0,856 | | |
| 7,50 | 37,44 | 481,21 | 0,757 | | |
| 8,00 | 41,24 | 436,89 | 0,734 | | |
| 2,16 | 18,20 | 2114,68 | 0,300 | 0,957 | |
| 4,01 | 35,30 | 1090,29 | | 0,918 | |
| 6,05 | 56,60 | 679,99 | | 0,863 | |
| 8,25 | 83,70 | 459,82 | | 0,796 | |
| 2,12 | 28,50 | 2042,83 | 0,590 | 0,908 | |
| 4,08 | 58,50 | 995,23 | | 0,853 | |
| 6,05 | 94,30 | 617,40 | | 0,784 | |
| 8,07 | 137,90 | 422,20 | 0,844 | 0,715 | |
| 2,12 | 39,00 | 1936,91 | | 0,860 | |
| 4,05 | 86,10 | 877,35 | | 0,746 | |
| 6,04 | 152,10 | 496,64 | | 0,630 | |
| 6,96 | 187,70 | 402,45 | | 0,588 | |
| 7,97 | 226,10 | 334,10 | | 0,559 | |
| 2,10 | 42,40 | 1901,40 | | 0,919 | 0,838 |
| 4,05 | 97,90 | 823,49 | | | 0,700 |
| 5,04 | 136,30 | 591,49 | 0,626 | | |
| 6,04 | 181,80 | 443,45 | 0,562 | | |
| 7,04 | 227,90 | 353,75 | 0,523 | | |

Продолжение табл. 3

| T, K | p, MPa | $\rho, \text{кг/м}^3$ | $V_m \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ | x | Z | |
|--------|----------|-----------------------|--|---------|-------|-------|
| 573,15 | 7,96 | 264,10 | 305,26 | 0,919 | 0,510 | |
| | 1,78 | 38,70 | 2226,62 | 1,000 | 0,833 | |
| | 3,07 | 76,50 | 1126,41 | | 0,726 | |
| | 3,58 | 95,30 | 904,20 | | 0,680 | |
| | 3,98 | 112,30 | 767,32 | | 0,641 | |
| | 5,13 | 173,70 | 496,09 | | 0,534 | |
| | 6,10 | 231,50 | 372,23 | | 0,477 | |
| | 7,20 | 281,70 | 305,89 | | 0,462 | |
| | 8,25 | 314,10 | 274,34 | | 0,475 | |
| 623,15 | 2,50 | 9,11 | 1977,26 | | 0,000 | 0,954 |
| | 5,00 | 19,26 | 935,57 | 0,903 | | |
| | 7,50 | 30,85 | 584,08 | 0,846 | | |
| | 10,00 | 44,60 | 403,92 | 0,780 | | |
| | 12,50 | 62,04 | 290,42 | 0,701 | | |
| | 15,00 | 87,19 | 206,63 | 0,598 | | |
| | 3,13 | 20,00 | 1571,27 | 0,197 | | 0,949 |
| | 6,02 | 40,20 | 781,72 | | 0,908 | |
| | 8,96 | 63,70 | 493,33 | | 0,853 | |
| | 11,94 | 91,40 | 343,82 | | 0,793 | |
| | 15,04 | 126,00 | 249,41 | | 0,724 | |
| | 3,10 | 32,30 | 1576,10 | 0,483 | 0,944 | |
| | 6,03 | 66,70 | 763,24 | | 0,889 | |
| | 8,97 | 105,50 | 482,54 | | 0,835 | |
| | 11,97 | 149,40 | 340,75 | | 0,787 | |
| | 15,11 | 196,60 | 258,94 | | 0,755 | |
| | 3,08 | 45,20 | 1511,35 | 0,738 | 0,898 | |
| | 6,02 | 98,20 | 695,65 | | 0,809 | |
| | 8,98 | 159,70 | 427,76 | | 0,741 | |
| | 10,97 | 201,70 | 338,69 | | 0,717 | |
| | 12,92 | 239,10 | 285,71 | | 0,712 | |
| | 15,01 | 273,60 | 249,68 | 0,892 | 0,723 | |
| | 3,11 | 55,30 | 1425,56 | | 0,855 | |
| | 6,03 | 125,20 | 629,66 | | 0,732 | |
| | 8,98 | 206,40 | 381,95 | | 0,662 | |
| | 10,85 | 251,30 | 313,70 | | 0,657 | |
| | 12,94 | 290,30 | 271,56 | 1,000 | 0,678 | |
| | 14,84 | 317,80 | 248,06 | | 0,710 | |
| | 3,11 | 62,80 | 1372,13 | | 0,825 | |
| | 5,08 | 117,50 | 733,36 | | 0,718 | |
| | 6,57 | 167,20 | 515,37 | | 0,654 | |
| | 8,53 | 230,20 | 374,33 | 0,616 | 0,616 | |
| | 10,00 | 268,10 | 321,41 | | 0,620 | |
| | 11,47 | 297,60 | 289,55 | | 0,641 | |
| | 12,96 | 320,90 | 268,53 | | 0,672 | |
| | 15,11 | 347,00 | 248,33 | | 0,724 | |
| | 643,15 | 2,00 | 6,96 | 2587,10 | 0,000 | 0,968 |
| | | 5,00 | 18,40 | 979,17 | | 0,916 |
| | | 10,00 | 41,43 | 434,91 | | 0,813 |
| | | 15,00 | 74,13 | 243,04 | | 0,682 |
| | | 17,00 | 93,28 | 193,13 | | 0,614 |
| | | 20,00 | 143,86 | 125,23 | | 0,468 |
| 21,50 | | 476,42 | 37,82 | 0,152 | | |
| 3,05 | | 22,73 | 1352,36 | 0,187 | 0,772 | |
| 6,68 | | 42,67 | 720,39 | | 0,900 | |
| 10,06 | 67,97 | 452,22 | 0,851 | | | |

Продолжение табл. 3

| T, K | p, MPa | $\rho, \text{кг/м}^3$ | $V_{мг} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ | x | Z | |
|--------|----------|-----------------------|---|-------|-------|-------|
| 643,15 | 15,24 | 114,69 | 267,99 | 0,187 | 0,764 | |
| | 20,42 | 174,78 | 175,85 | | 0,672 | |
| | 3,06 | 25,92 | 1659,57 | 0,367 | 0,949 | |
| | 6,96 | 62,41 | 689,10 | | 0,896 | |
| | 9,96 | 93,90 | 458,03 | | 0,853 | |
| | 15,18 | 155,43 | 276,69 | | 0,785 | |
| | 20,22 | 218,42 | 196,90 | | 0,745 | |
| | 3,05 | 36,28 | 1626,05 | 0,601 | 0,929 | |
| | 6,98 | 90,16 | 654,25 | | 0,853 | |
| | 10,07 | 137,89 | 427,77 | | 0,806 | |
| | 15,11 | 216,11 | 272,94 | | 0,772 | |
| | 20,94 | 290,55 | 203,01 | | 0,795 | |
| | 3,00 | 39,59 | 1649,60 | 0,694 | 0,925 | |
| | 5,46 | 77,40 | 843,77 | | 0,862 | |
| | 7,44 | 110,55 | 590,75 | | 0,821 | |
| | 9,97 | 156,10 | 418,34 | | 0,780 | |
| | 15,23 | 244,42 | 267,19 | | 0,761 | |
| | 20,68 | 311,50 | 209,64 | 0,872 | 0,811 | |
| | 3,06 | 50,02 | 1548,34 | | 0,887 | |
| | 4,57 | 79,50 | 974,15 | | 0,833 | |
| | 6,03 | 111,26 | 696,10 | | 0,785 | |
| | 7,47 | 144,59 | 535,65 | | 0,749 | |
| | 10,00 | 203,78 | 380,05 | 1,000 | 0,711 | |
| | 15,17 | 294,74 | 262,77 | | 0,746 | |
| | 20,57 | 351,07 | 220,61 | | 0,849 | |
| | 6,05 | 135,66 | 635,18 | | 0,718 | |
| | 7,43 | 176,64 | 487,84 | | 0,678 | |
| | 10,03 | 245,76 | 350,63 | 0,000 | 0,658 | |
| | 15,24 | 330,89 | 260,42 | | 0,742 | |
| | 20,90 | 380,97 | 226,19 | | 0,884 | |
| | 5,43 | 20,00 | 900,80 | | 0,000 | 0,910 |
| | 9,82 | 40,00 | 450,40 | | | 0,823 |
| 15,91 | 80,00 | 225,20 | 0,666 | | | |
| 20,31 | 140,00 | 128,69 | 0,486 | | | |
| 25,42 | 520,00 | 34,65 | 0,164 | | | |
| 31,04 | 570,00 | 31,61 | 0,182 | | | |
| 36,83 | 600,00 | 30,03 | 0,206 | | | |
| 4,76 | 19,42 | 1021,52 | 0,027 | 0,904 | | |
| 10,13 | 46,39 | 427,75 | | 0,805 | | |
| 19,13 | 122,62 | 161,81 | | 0,576 | | |
| 21,08 | 155,00 | 128,02 | | 0,502 | | |
| 24,05 | 271,01 | 73,22 | | 0,327 | | |
| 26,70 | 378,77 | 52,39 | | 0,260 | | |
| 30,31 | 450,57 | 44,04 | | 0,248 | | |
| 37,20 | 516,33 | 38,43 | 0,266 | | | |
| 4,74 | 19,94 | 1037,48 | 0,039 | 0,914 | | |
| 10,09 | 47,54 | 435,05 | | 0,816 | | |
| 15,20 | 84,05 | 246,07 | | 0,695 | | |
| 20,22 | 141,10 | 146,58 | | 0,551 | | |
| 24,11 | 234,17 | 88,32 | | 0,396 | | |
| 26,06 | 305,03 | 67,80 | | 0,329 | | |
| 29,25 | 395,65 | 52,27 | | 0,284 | | |
| 38,29 | 496,25 | 41,68 | 0,297 | | | |
| 4,67 | 20,69 | 1059,97 | 0,057 | 0,919 | | |
| 9,83 | 48,53 | 451,92 | | 0,826 | | |

Продолжение табл. 3

| T, K | $p, \text{МПа}$ | $\rho, \text{кг/м}^3$ | $V_{\text{м}^3} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ | x | Z | |
|--------|-----------------|-----------------------|---|---------|-------|-------|
| 647,05 | 14,05 | 77,93 | 281,41 | 0,057 | 0,735 | |
| | 18,66 | 122,27 | 179,37 | | 0,622 | |
| | 22,67 | 185,63 | 118,14 | | 0,498 | |
| | 25,07 | 245,09 | 89,48 | | 0,417 | |
| | 28,17 | 326,75 | 67,12 | | 0,352 | |
| | 39,39 | 471,50 | 46,51 | | 0,341 | |
| | 4,60 | 24,39 | 1064,70 | 0,117 | 0,910 | |
| | 9,73 | 55,89 | 464,57 | | 0,840 | |
| | 15,86 | 105,83 | 245,35 | | 0,723 | |
| | 22,85 | 192,57 | 134,83 | | 0,573 | |
| | 31,42 | 333,83 | 77,78 | | 0,454 | |
| | 39,94 | 420,29 | 61,78 | | 0,459 | |
| | 4,75 | 35,38 | 1037,60 | 0,274 | 0,916 | |
| | 9,85 | 79,34 | 462,72 | | 0,847 | |
| | 16,24 | 145,27 | 252,71 | | 0,763 | |
| | 23,13 | 228,60 | 160,59 | | 0,690 | |
| | 29,94 | 306,38 | 119,82 | | 0,667 | |
| | 39,83 | 384,95 | 95,36 | | 0,706 | |
| | 4,72 | 51,68 | 1030,99 | 0,518 | 0,905 | |
| | 9,95 | 119,30 | 446,65 | | 0,826 | |
| | 15,09 | 191,01 | 278,97 | | 0,783 | |
| | 22,11 | 278,03 | 191,65 | | 0,788 | |
| | 29,95 | 347,05 | 153,54 | | 0,855 | |
| | 40,42 | 405,66 | 131,36 | | 0,987 | |
| | 4,71 | 61,50 | 1069,40 | 0,701 | 0,937 | |
| | 9,58 | 137,71 | 477,58 | | 0,850 | |
| | 16,51 | 245,50 | 267,89 | | 0,822 | |
| | 22,48 | 304,68 | 215,85 | | 0,902 | |
| | 30,04 | 361,73 | 181,81 | | 1,015 | |
| | 38,57 | 404,22 | 162,70 | | 1,166 | |
| | 3,00 | 56,42 | 1527,26 | 1,000 | 0,852 | |
| | 5,22 | 110,39 | 780,61 | | 0,757 | |
| | 7,52 | 175,93 | 489,80 | | 0,685 | |
| | 10,48 | 251,46 | 342,68 | | 0,668 | |
| | 13,05 | 297,79 | 289,37 | | 0,702 | |
| | 17,99 | 354,49 | 243,08 | | 0,813 | |
| | 24,05 | 397,04 | 217,03 | | 0,970 | |
| | 30,18 | 426,57 | 202,01 | | 1,133 | |
| | 39,79 | 459,13 | 187,68 | | 1,388 | |
| | 648,15 | 2,50 | 8,70 | 2071,30 | 0,000 | 0,961 |
| | | 5,00 | 18,21 | 989,62 | | 0,918 |
| | | 7,50 | 28,77 | 626,24 | | 0,872 |
| | | 10,00 | 40,76 | 441,97 | | 0,820 |
| | | 12,50 | 54,80 | 328,74 | | 0,763 |
| | | 15,00 | 72,00 | 250,22 | | 0,697 |
| | | 17,50 | 94,75 | 190,14 | | 0,618 |
| | | 20,00 | 130,41 | 138,15 | | 0,513 |
| | | 22,50 | 410,34 | 43,91 | | 0,183 |
| 3,05 | | 13,98 | 1683,40 | 0,081 | 0,952 | |
| 7,04 | | 34,37 | 684,44 | | 0,894 | |
| 9,87 | | 50,83 | 462,85 | | 0,848 | |
| 15,11 | | 88,80 | 264,94 | | 0,743 | |
| 22,37 | | 174,45 | 134,86 | | 0,560 | |
| 3,09 | | 15,57 | 1953,45 | | 0,182 | 1,121 |
| 6,18 | 35,69 | 852,44 | 0,977 | | | |

Окончание табл. 3

| T, K | p, MPa | $\rho, kg/m^3$ | $V_m \cdot 10^{-3} m^3/kmol$ | x | Z |
|--------|----------|----------------|------------------------------|-------|-------|
| 648,15 | 11,55 | 76,16 | 399,41 | 0,182 | 0,856 |
| | 17,79 | 135,49 | 224,52 | | 0,741 |
| | 22,77 | 195,76 | 155,40 | | 0,657 |
| | 3,05 | 28,87 | 1675,23 | 0,445 | 0,948 |
| | 6,76 | 68,04 | 710,85 | | 0,891 |
| | 10,15 | 108,06 | 447,59 | | 0,843 |
| | 14,29 | 161,19 | 300,08 | | 0,796 |
| | 18,22 | 211,89 | 228,27 | | 0,772 |
| | 22,43 | 262,09 | 184,54 | | 0,768 |
| | 3,08 | 39,62 | 1633,43 | 0,685 | 0,932 |
| | 5,21 | 70,86 | 913,20 | | 0,882 |
| | 7,63 | 109,74 | 589,67 | | 0,835 |
| | 10,93 | 166,59 | 388,45 | | 0,788 |
| | 16,06 | 247,71 | 261,24 | | 0,779 |
| | 23,37 | 328,17 | 197,19 | | 0,855 |
| | 3,05 | 45,43 | 1584,61 | 0,792 | 0,896 |
| | 5,15 | 81,97 | 878,24 | | 0,839 |
| | 7,80 | 133,92 | 537,56 | | 0,778 |
| | 10,97 | 197,89 | 363,78 | | 0,741 |
| | 14,07 | 252,68 | 284,90 | | 0,744 |
| | 18,16 | 307,03 | 234,46 | | 0,790 |
| | 23,11 | 353,23 | 203,80 | 0,902 | 0,874 |
| | 3,08 | 49,97 | 1590,19 | | 0,910 |
| | 4,58 | 79,86 | 994,88 | | 0,846 |
| | 6,95 | 133,63 | 594,60 | | 0,767 |
| | 9,20 | 188,14 | 422,31 | | 0,721 |
| | 13,32 | 269,96 | 294,32 | | 0,728 |
| | 17,25 | 321,56 | 247,09 | 1,000 | 0,791 |
| | 24,93 | 382,56 | 207,69 | | 0,961 |
| | 2,74 | 49,70 | 1733,84 | | 0,881 |
| | 4,56 | 91,78 | 938,90 | | 0,794 |
| | 6,14 | 134,67 | 639,86 | | 0,729 |
| | 7,50 | 173,37 | 497,04 | | 0,692 |
| | 9,04 | 215,32 | 400,19 | 0,671 | |
| | 12,11 | 281,02 | 306,63 | 0,689 | |
| | 17,03 | 344,53 | 250,11 | 0,790 | |
| 23,86 | 394,76 | 218,28 | 0,967 | | |

Список литературы

1. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Г. Стенли. – М.: Мир, 1973. – 419 с.
2. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов / Н.А. Смирнова. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.
3. Дуров В.А. Термодинамическая теория растворов / В.А. Дуров, Е.П. Агеев. – 2-е изд., испр. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 248 с.
4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч. / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – Ч. 1. – 304 с.
5. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч. / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – Ч. 2. – 360 с.
6. NIST Chemistry WebBook. – <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
7. Scheffer F.E.C. On the system hexane-water / F.E.C. Scheffer // KNAW, Proceedings. – Amsterdam: KNAW, 1913. – Т. 16. – № 1. – С. 404–418. – <https://www.dwc.knaw.nl/DL/publications/PU00012845.pdf>
8. Султанов Р.Г. Влагосодержание метана при высоких температурах / Р.Г. Султанов, В.Г. Скрипка, А.Ю. Намиот // Газовая промышленность. – 1971. – № 4. – С. 6–8.
9. Султанов Р.Г. Растворимость воды в н. алканах при повышенных температурах и давлениях / Р.Г. Султанов, В.Г. Скрипка // ЖФХ. – 1972. – Т. 46. – Вып. 8. – С. 2170.

10. Шейнман А.Б. Воздействие на пласт теплом при добыче нефти / А.Б. Шейнман, Г.Е. Малофеев, А.И. Сергеев. – М.: Недра, 1965. – 160 с.
11. Намиот А.Ю. Методика расчета испарения нефти при закачке водяного пара в пласт / А.Ю. Намиот, М.З. Карнаев. – М.: ВНИИНефти, 1973. – 26 с.
12. Оганов К.А. Основы теплового воздействия на нефтяной пласт / К.А. Оганов. – М.: Недра, 1967. – 203 с.
13. Yiling T. High-pressure phase equilibria and critical curves of (water + n-butane) and (water + n-hexane) at temperatures to 700 K and pressures to 300 MPa / T. Yiling, Th. Michelberger, E.U. Franck // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1991. – Т. 23. – С. 105–112.
14. Rebert Ch. The gas and liquid solubility relations in hydrocarbon-water systems / Ch. J. Rebert, K.E. Hayworth // *A.I.Ch.E. Journal*. – 1967. – Т. 13. – № 1. – С. 118–121.
15. Abdulagatov I.M. PVTX measurements for dilute water+n-hexane mixtures in the near-critical and supercritical regions / I.M. Abdulagatov, E.A. Bazaev, A.R. Bazaev et al. // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2001. – Т. 19. – № 3. – С. 219–237.
16. Расулов С.М. PVTx-свойства и фазовые равновесия жидкость–жидкость и жидкость–пар бинарной системы н-гексан–вода / С.М. Расулов, А.Р. Расулов // *TBT*. – 2001. – Т. 39. – № 6. – С. 890–898.
17. Loos T.W., de. Phase equilibria and critical phenomena in fluid (n-hexane+water) at high pressures and temperatures / Loos T.W., de, W.G. Penders, R.N. Lichtenthaler // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1982. – Т. 14. – С. 83–91.
18. Brunner E. Fluid mixtures at high pressures. IX: Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane+water) mixtures / E. Brunner // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1990. – Т. 22. – С. 335–353.
19. Tsonopoulos C. High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Pt. I: Benzene, cyclohexane and n-hexane / C. Tsonopoulos, G.M. Wilson // *AIChE J.* – 1983. – Т. 29. – С. 990–999.
20. Marche C. Solubilities of n-alkanes (C₆ to C₈) in water from 30 °C to 180 °C / C. Marche, C. Ferronato, J. Jose // *J. Chem. Eng. Data*. – 2003. – Т. 48. – С. 967–971.
21. Mokraoui S. New solubility data of hydrocarbons in water and modeling concerning vapor-liquid-liquid binary systems / S. Mokraoui, C. Coquelet, A. Valtz, et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – Т. 46. – С. 9257–9262.
22. Smith G.R. The excess molar enthalpy of gaseous water+alkanes for n = 5, 6, 7, and 8 / G.R. Smith, M.J. Fahy, C.J. Wormald // *J. Chem. Thermodyn.* – 1984. – Т. 16. – С. 825–831.
23. Barrufet M.A. Simultaneous vapor-liquid-liquid equilibria and phase molar densities of a quaternary system of propane + pentane + octane + water / M.A. Barrufet, K. Liu, S. Rahman, et al. // *J. Chem. Eng. Data*. – 1996. – Т. 41. – С. 918–922.
24. Razzouk A. Liquid-liquid equilibria for monoethylene glycol+hexane and 2,2,4-trimethylpentane, water + hexane and 2,2,4-trimethylpentane, monoethylene glycol + water + hexane, and monoethylene glycol + water + 2,2,4-trimethylpentane in the temperature range between T = 283.15 K and T = 323.15 K / A. Razzouk, R.A. Naccouli, I. Mokbel, et al. // *J. Chem. Eng. Data*. – 2010. – Т. 55. – № 4. – С. 1468–1472.
25. Pereda S. Solubility of hydrocarbons in water: Experimental measurements and modeling using a group contribution with association equation of state (GCA-EoS) / S. Pereda, J.A. Awan, A.H. Mohammadi, et al. // *Fluid Phase Equilibria*. – Т. 275. – № 1. – С. 52–59.
26. Marche C. Solubilities of n-alkanes (C₆ to C₈) in water from 30 °C to 180 °C / C. Marche, C. Ferronato, J. Jose // *J. Chem. Eng. Data*. – 2003. – Т. 48. – С. 967–971.
27. Габитов И.Р. Теплофизические свойства бинарной смеси гексан-вода / И.Р. Габитов, Р.Р. Гайфуллина, Р.А. Шарафутдинов и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 6. – С. 64–66.
28. Jung S. Vapor-liquid equilibria for the n-pentane+1-propanol and n-pentane+2-methyl-1-propanol systems near the critical region / SeungHo Jung, Moon Sam Shin, Hwayong Kim // *J. Chem. Eng. Data*. – 2006. – Т. 51. – С. 656–659.
29. Базаев Э.А. Фазовые превращения в двойных системах вода – алифатический спирт / Э.А. Базаев, А.Р. Базаев // *Теплофизика высоких температур*. – 2013. – Т. 51. – № 2. – С. 253.
30. Abdulagatov I.M. PVTX properties of the binary 1-propanol + n-hexane mixtures in the critical and supercritical regions / I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Т. 239. – С. 14–30.
31. Abdurashidova A.A. The thermal properties of water-ethanol system in the near-critical and supercritical states / A.A. Abdurashidova, A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, et al. // *High Temperature*. – 2007. – Т. 45. – № 2. – С. 178–186.

32. Базаев Э.А. Исследование фазовых переходов и критических свойств бинарных смесей этанол-н-алканы / Э.А. Базаев, А.Р. Базаев, Т.А. Джаппаров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 242–249.
33. Карабекова Б.К. Уравнение состояния для смесей вода-спирт в широком диапазоне параметров состояния / Б.К. Карабекова, Э.А. Базаев // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 9. – С. 1386–1396.
34. Сычев В.В. Термодинамические свойства азота / В.В. Сычев, А.А. Вассерман и др. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 352 с.

Phase transitions and volumetric properties of an n-hexane-water system

A.R. Bazayev¹, E.A. Bazayev^{1*}, B.K. Osmanova¹, T.A.-G. Dzhapparov¹

¹ Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS, Bld. 39A, Prospekt Shamilya, Makhachkala, 367030, Russian Federation
* E-mail: emilbazaev@gmail.com

Abstract. Using a constant-volume piezometer and a compression technique, by reference to the isochors authors got the p, T -dependence values for a splitting equimolar n-hexane-water system being in the binary-phase and the triple-phase areas of the parameters of state in the $T = 373,15...673,15$ K, $p = 0,25...56$ MPa and $\rho = 55...554$ kg/m³ ranges of temperature, pressure and density relatively. According to the hinge and salient points of the isochors at a phase p, T -plot they determined parameters of the LLV \rightleftharpoons LL, LLV \rightleftharpoons LV, and LL \rightleftharpoons LV phase transitions (where L – liquid, V – vapor). The $p(T, \rho)$ dependence along a curve of LLV \rightleftharpoons LL, LLV \rightleftharpoons LV coexistence is described by a polynomial equation. Average relative deviation of the calculated p values versus the experimental data amounts to 0,1 %.

According to the 523,15...648,15 K isotherms authors got the p, V_m, T -dependencies (V_m – molar volume) for a vapor phase and a supercritical fluid of the named system in the $p = 2,00...40,42$ MPa and

$\rho = 13,98...516,33$ kg/m³ ranges depending on water concentrations (x): $V_m(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j$, where the a_{ij}

coefficients were determined using the least square method. Relative deviation of the calculated V_m values versus the experimental data amounts to 0,7...1,7 %.

Keywords: constant-volume piezometer, phase transitions, solubility, compressibility, volumetric properties, equation of state.

References

1. STANLEY, H.E. *Introduction to phase transitions and critical phenomena* [Fazovyie perekhody i kriticheskiye yavleniya]. Translated from Engl. Moscow: Mir, 1973. (Russ.).
2. SMIRNOVA, N.A. *Molecular theories for solutions* [Molekulyarnyye teoriiy rastvorov]. Leningrad: Khimiya, 1987. (Russ.).
3. DUROV, V.A., Ye.P. AGEYEV. *Thermodynamic theory for solutions* [Termodinamicheskaya teoriya rastvorov]. 2nd ed. Moscow: Yeditorial URSS, 2003. (Russ.).
4. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering* [Fazovyie ravnovesiya v khimicheskoy tekhnologii]: in 2 pts. Translated from Engl. Moscow: Mir, 1989, pt. 1. (Russ.).
5. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering* [Fazovyie ravnovesiya v khimicheskoy tekhnologii]: in 2 pts. Translated from Engl. Moscow: Mir, 1989, pt. 2. (Russ.).
6. *NIST Chemistry WebBook* [online]. Available from: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
7. SCHEFFER, F.E.C. On the system hexane-water. In: *KNAW, Proceedings* [online]. Amsterdam: KNAW, 1913, vol. 16, no. 1, pp. 404–418. Available from: <https://www.dwc.knaw.nl/DL/publications/PU00012845.pdf>
8. SULTANOV, R.G., V.G. SKRIPKA, A.Yu. NAMIOT. Humidity of methane at high temperatures [Vlagosoderzhaniye metana pri vysokokh temperaturakh]. *Gazovaya Promyshlennost*, 1971, no. 4, pp. 6–8. ISSN 0016-5581. (Russ.).
9. SULTANOV, R.G., V.G. SKRIPKA. n-Alkane-solubility of water at elevated temperatures and pressures [Rastvorimost vody v n.alkanakh pri povyshennykh temperaturakh i davleniyakh]. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 1972, vol. 46, is. 8, pp. 2170. ISSN 0044-4537. (Russ.).
10. SHEYNMAN, A.B., G.Ye. MALOFEYEV, A.I. SERGEYEV. *Heat stimulation of a reservoir in course of oil recovery* [Vozdeystviye nap last teplom pri dobyche nefi]. Moscow: Nedra, 1965. (Russ.).
11. NAMIOT, A.Yu., M.Z. KARNAYEV. *Procedure for calculating oil evaporation during aqueous vapor injection into a reservoir* [Metodika rascheta isparenii nefi pri zakachke vodyanogo para v plast]. Moscow: All-Union Scientific and Research Institute of Oil (VNIINEfti), 1973. (Russ.).

12. OGANOV, K.A. *Principals of thermal stimulation of oil reservoirs* [Osnovy teplovogo vozdeystviya na neftyanoy plast]. Moscow: Nedra, 1967. (Russ.).
13. YILING, T., Th. MICHELBERGER, E.U. FRANCK. High-pressure phase equilibria and critical curves of (water + n-butane) and (water + n-hexane) at temperatures to 700 K and pressures to 300 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 1991, vol. 23, pp. 105–112. ISSN 0021-9614.
14. REBERT, Ch., K.E. HAYWORTH. The gas and liquid solubility relations in hydrocarbon-water systems. *A.I.Ch.E. Journal*, 1967, vol. 13, no. 1, pp. 118–121. ISSN 0001-1541.
15. ABDULAGATOV, I.M., E.A. BAZAEV, A.R. BAZAEV, et al. PVTX measurements for dilute water+n-hexane mixtures in the near-critical and supercritical regions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2001, vol. 19, no. 3, pp. 219–237. ISSN 0896-8446.
16. RASULOV, S.M., A.H. RASULOV. PVTx properties and liquid-liquid and liquid-vapor phase equilibria in a hexane-water binary system [PVTx-svoystva i fazovyye ravnovesiya zhidkost-zhidkost i zhidkost-par binarnoy sistemy n-geksan – voda]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 2001, vol. 39, no. 6, pp. 890–898. ISSN 0040-3644. (Russ.).
17. LOOS, T.W., de, W.G. PENDERS, R.N. LICHTENTHALER. Phase equilibria and critical phenomena in fluid (n-hexane+water) at high pressures and temperatures. *J. Chem. Thermodynamics*, 1982, vol. 14, pp. 83–91. ISSN 0021-9614.
18. BRUNNER, E. Fluid mixtures at high pressures. IX: Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane+water) mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, 1990, vol. 22, pp. 335–353. ISSN 0021-9614.
19. TSONOPOULOS, C., G.M. Wilson. High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Pt. I: Benzene, cyclohexane and n-hexane. *AIChE J.*, 1983, vol. 29, pp. 990–999. ISSN 0001-1541.
20. MARCHE, C., C. FERRONATO, J. JOSE. Solubilities of n-alkanes (C₆ to C₈) in water from 30 °C to 180 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, vol. 48, pp. 967–971. ISSN 0021-9568.
21. MOKRAOUI, S., C. COQUELET, A. VALTZ, et al. New solubility data of hydrocarbons in water and modeling concerning vapor-liquid-liquid binary systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, vol. 46, pp. 9257–9262. ISSN 0888-5885.
22. SMITH, G.R., M.J. FAHY, C.J. WORMALD. The excess molar enthalpy of gaseous water+alkanes for n = 5, 6, 7, and 8. *J. Chem. Thermodyn.*, 1984, vol. 16, pp. 825–831. ISSN 0021-9614.
23. BARRUFET, M.A., K. LIU, S. RAHMAN, et al. Simultaneous vapor-liquid-liquid equilibria and phase molar densities of a quaternary system of propane + pentane + octane + water. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, vol. 41, pp. 918–922. ISSN 0021-9568.
24. RAZZOUK, A., R.A. NACCOUL, I. MOKBEL, et al. Liquid-liquid equilibria for monoethylene glycol+hexane and 2,2,4-trimethylpentane, water + hexane and 2,2,4-trimethylpentane, monoethylene glycol + water + hexane, and monoethylene glycol + water + 2,2,4-trimethylpentane in the temperature range between T = 283.15 K and T = 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data.*, 2010, vol. 55, no. 4, pp. 1468–1472. ISSN 0021-9568.
25. PEREDA, S., J.A. AWAN, A.H. MOHAMMADI, et al. Solubility of hydrocarbons in water: Experimental measurements and modeling using a group contribution with association equation of state (GCA-EoS). *Fluid Phase Equilibria*, vol. 275, no. 1, pp. 52–59. ISSN 0378-3812.
26. MARCHE C., C. FERRONATO, J. JOSE. Solubilities of n-alkanes (C₆ to C₈) in water from 30 °C to 180 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, vol. 48, pp. 967–971. ISSN 0021-9568.
27. GABITOV, I.R., R.R. GAYFULLINA, R.A. SHARAFURDINOV, et al. Thermophysical behavior of a hexane-water binary mixture [Teplofizicheskiye svoystva binarnoy smesi geksan-voda]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, 2013, vol. 16, no. 6, pp. 64–66. ISSN 1998-7072. (Russ.).
28. JUNG, S., M.S. SHIN, H. KIM. Vapor-liquid equilibria for the n-pentane+1-propanol and n-pentane+2-methyl-1-propanol systems near the critical region. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, vol. 51, pp. 656–659. ISSN 0021-9568.
29. BAZAYEV, E.A., A.R. BAZAYEV. Phase transitions in water – aliphatic alcohol binary systems [Fazovyye prevrashcheniya v dvoynnykh sistemakh voda – alifateskiy spirt]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 2013, vol. 51, no. 2, pp. 253. ISSN 0040-3644. (Russ.).
30. ABDULAGATOV, I.M., A.R. BAZAEV, E.A. BAZAEV, et al. PVTX properties of the binary 1-propanol + n-hexane mixtures in the critical and supercritical regions. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 239, pp. 14–30. ISSN 0167-7322.
31. ABDURASHIDOVA, A.A., A.R. BAZAEV, E.A. BAZAEV, et al. The thermal properties of water-ethanol system in the near-critical and supercritical states. *High Temperature*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 178–186. ISSN 0018-151X.
32. BAZAYEV, E.A., A.R. BAZAYEV, T.A. DJAPPAROV. Studying phase transitions and critical properties of ethanol–n-alkanes binary mixtures [Issledovaniye fazovykh perekhodov i kriticheskikh svoystv binarnykh smesey etanol–n-alkany]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, 2010, no. 1, pp. C. 242–249. ISSN 1998-7072. (Russ.).
33. KARABEKOVA, B.K., E.A. BAZAYEV. Equation of state for water-alcohol mixtures within a wide range of parameters of state [Uravneniye sostoyaniya dlya smesey voda–spirt v shirokom diapazone parametrov sostoyaniya]. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 2015, vol. 89, no. 9, pp. 1386–1396. ISSN 0044-4537. (Russ.).
34. SYCHEV, V.V., A.A. VASSERMAN, et al. *Thermodynamic properties of nitrogen* [Termodinamicheskiye svoystva azota]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 1977. (Russ.).

УДК 622.691.4.07

Научно-технические и организационные решения по обеспечению эксплуатационной надежности и промышленной безопасности объектов транспорта газа в условиях ненормативных сближений со зданиями, сооружениями, объектами транспортной инфраструктуры

М.Ю. Недзвецкий^{1,2}, О.В. Трифонов^{1*}

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

² ПАО «Газпром», Российская Федерация, 190900, г. Санкт-Петербург, BOX 1255

* E-mail: O_Trifonov@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. В условиях плотной застройки и высокой антропогенной активности, значительного числа пересечений с объектами транспортной инфраструктуры обеспечение надежности и безопасности объектов транспорта газа требует нестандартных научно-технических и организационных решений. В рамках действующего правового механизма, установленного Федеральным законом № 384-ФЗ «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений», такие решения обосновываются специальными техническими условиями (СТУ).

В статье рассмотрена законодательная и методологическая основа разработки технических и организационных решений для объектов ПАО «Газпром» в отношении их пересечения с объектами инфраструктуры, сближения со зданиями и сооружениями. Решения, разработанные и обоснованные в СТУ для пересечения полосы воздушного подхода к взлетно-посадочной полосе ВПП-3 аэропорта Шереметьево, в настоящее время стали типовыми для аналогичных объектов (аэропортов Благовещенска, Магнитогорска, Ижевска, Самары). Решения в части пересечения коммуникаций и объектов транспортной инфраструктуры (в том числе Центральной кольцевой автомобильной дороги) нашли отражение в Изменении № 3 свода правил СП 36.13330.2012, что позволит в дальнейшем сократить число разрабатываемых СТУ. Проанализирована возможность нормативного снижения на основе риск-ориентированного подхода требований к минимальным расстояниям, а также обоснованы действующие и перспективные требования к пересечениям магистральных газопроводов с автодорогами и подземными коммуникациями.

Методология обоснования отступлений от нормативных требований в отношении минимальных расстояний

Действующий в настоящее время механизм обоснования размещения зданий и сооружений с отступлениями от требований к минимальным расстояниям (МР) до магистрального газопровода (МГ) (или размещение МГ относительно существующих зданий и сооружений) определен в п. 8 ст. 6 Технического регламента о безопасности зданий и сооружений¹: «В случае если для подготовки проектной документации требуется отступление от требований, установленных включенными в указанный в части 1 настоящей статьи перечень национальными стандартами и сводами правил, недостаточно требований к надежности и безопасности, установленных указанными стандартами и сводами правил, или такие требования не установлены, подготовка проектной документации и строительство здания или сооружения осуществляются в соответствии со специальными техническими условиями, разрабатываемыми и согласовываемыми в порядке, установленном уполномоченным федеральным органом исполнительной власти».

Порядок разработки и согласования специальных технических условий (СТУ) установлен в приказе Министерства строительства и жилищно-коммунального

Ключевые слова: магистральный газопровод, эксплуатационная надежность, промышленная безопасность, минимальные расстояния, риск.

¹ См. Федеральный закон от 30.12.2009 № 384-ФЗ.

| Конструктивные технические решения для ЛЧ МГ | Механизм влияния на безопасность | | | № |
|--|----------------------------------|--|---------------------|------|
| | Вероятность аварии | Поражающие факторы | Проблемы применения | |
| Увеличение глубины заложения | | Защита от внешнего повреждения. При значительной глубине (~10 м) исключение или значительное снижение поражающих факторов на поверхности | | 3 |
| Увеличение толщины стенки трубы за счет повышения категории участков газопроводов / введение новой категории МГ («СВ») | | Повышение запаса прочности по отношению к эксплуатационным нагрузкам (давление, температура). Снижение вероятности развития критического дефекта в период между обследованиями | | 1, 4 |
| | | Защита от внешнего повреждения | | 3 |
| Прокладка способом «труба в трубе» | | Защита от внешнего повреждения. Исключение выхода поражающих факторов на участке применения. Неремонтопригодность (протяженных участков). Качество выполнения работ. Необходимость компенсации температурных деформаций (протяженных участков) | | 3 |
| | | Снижение объема истечения и времени воздействия поражающих факторов. Вероятность отказов выше, чем ЛЧ. Сложность размещения свечи в стесненных условиях. На размер зон поражения не влияет | | |

Рис. 1. Конструктивные технические решения для ЛЧ МГ

хозяйства Российской Федерации от 30 ноября 2020 г. № 734/пр «Об утверждении Порядка разработки и согласования специальных технических условий для разработки проектной документации на объект капитального строительства» (ранее – в приказе от 15.04.2016 № 248/пр).

В случаях отступлений от требований обязательного применения, установленных национальными стандартами и сводами правил, в состав СТУ должны быть включены положения, компенсирующие эти отступления, при обосновании одним или несколькими способами, установленными в п. 6 ст. 15 Федерального закона № 384-ФЗ, а именно:

- 1) результатами исследований;
- 2) расчетами и (или) испытаниями, выполненными по сертифицированным или апробированным иным способом методикам;
- 3) моделированием сценариев возникновения опасных природных процессов и явлений и (или) техногенных воздействий, в том числе при неблагоприятном сочетании опасных природных процессов и явлений и (или) техногенных воздействий;
- 4) оценкой риска возникновения опасных природных процессов и явлений и (или) техногенных воздействий.

Отступления от требований СП 36.13330.2012*² к МР от МГ до сторонних

объектов, зданий и сооружений обосновываются посредством количественного анализа риска. Такой анализ проводится с учетом принятых компенсирующих мероприятий и включает расчет индивидуального и социального риска на территориях и объектах вблизи МГ и сопоставление полученных расчетных значений с нормативно установленными и фоновыми показателями риска.

Применяемые в СТУ компенсирующие мероприятия в отношении линейной части МГ можно разделить на следующие группы:

- конструктивные технические решения для линейной части (ЛЧ) МГ (рис. 1, 2);
- конструктивные технические решения для крановых узлов (КУ) (рис. 3);
- требования к материалам и изделиям (рис. 4);
- требования к выполнению работ, контролю и испытаниям (рис. 5);
- организационно-технические мероприятия (рис. 6, 7).

Также компенсирующие мероприятия можно разделить по принципу их влияния на надежность и безопасность:

- мероприятия, влияющие на причины аварий (частоту аварий, происходящих по той или иной причине);
- мероприятия, влияющие на последствия аварий (снижение последствий

² См. СП 36.13330.2012 «СНиП 2.05.06-85* Магистральные трубопроводы».

| Конструктивные технические решения для ЛЧ МГ (перспективные или неприменяемые) | Механизм влияния на безопасность | | | № |
|--|----------------------------------|--|---------------------|---|
| | Вероятность аварии | Поражающие факторы | Проблемы применения | |
| Прокладка методом горизонтально направленного бурения (ГНБ) | | Защита от внешнего повреждения. Исключение выхода поражающих факторов на участке применения. Неремонтопригодность. Вероятность повреждения при протаскивании | | 3 |
| Усиление композитными защитными и усиливающими конструкциями (бандажи, оболочки) | | Повышение запаса прочности по отношению к эксплуатационным нагрузкам (давление). Снижение вероятности развития критического дефекта в период между обследованиями за счет изменения общего и локального напряженно-деформированного состояния (НДС) Качество выполнения работ. Методы усиления зон сварных соединений | | 1 |
| Применение обетонирования | | Защита от внешнего повреждения. Разлет осколков (в случае аварии) | | 3 |
| Применение железобетонных плит | | Защита от внешнего повреждения. Разлет осколков (в случае аварии) | | 3 |

Рис. 2. Конструктивные технические решения для ЛЧ МГ (перспективные или неприменяемые)

| Конструктивные технические решения для КУ | Механизм влияния на безопасность | | | № |
|---|----------------------------------|--|---------------------|---|
| | Вероятность аварии | Поражающие факторы | Проблемы применения | |
| Применение КУ на повышенное давление | | Повышение запаса прочности по отношению к эксплуатационным нагрузкам (давление, температура) | | 1 |
| Требования к классу герметичности «А» по ГОСТ 9544-2015 | | Снижение допустимых (нормируемых) утечек | | 1 |
| Требования к огнестойкости арматуры | | Снижение вероятности эскалации аварии | | |
| Требования к времени перестановки затвора | | Снижение объема истечения и времени воздействия поражающих факторов | | |

Рис. 3. Конструктивные технические решения для КУ

| Требования к материалам и изделиям | Механизм влияния на безопасность | | | № |
|---|----------------------------------|--|---------------------|---|
| | Вероятность аварии | Поражающие факторы | Проблемы применения | |
| Повышенные требования к прочностным характеристикам металла труб | | Снижение вероятности развития критического дефекта в период между обследованиями. Снижение (исключение) разлета осколков трубы (хрупкое разрушение) | | 1 |
| Повышенные требования к прочности и трещиностойкости металла сварных соединений | | Повышение прочности сварных соединений. Снижение вероятности развития критического дефекта в период между обследованиями | | 1 |
| Повышенные требования к защитным покрытиям. | | Снижение вероятности развития коррозионных дефектов | | 1 |

Рис. 4. Требования к материалам и изделиям

за счет секционирования МГ и применения «физических барьеров»).

Исходя из распределения основных причин аварийных событий на МГ ПАО «Газпром» в период с 2013-го по 2020 г. наибольший вклад в аварийность вносят аварии по причине

дефектов труб и сварных соединений, а также действий третьих лиц (рис. 8).

Большинство компенсирующих мероприятий (см. рис. 1–7) направлены на снижение вероятности аварий, возникающих по наиболее распространенным причинам, а именно

| Требования к выполнению работ, контролю и испытаниям | Механизм влияния на безопасность | | | № |
|---|----------------------------------|---|---------------------|---|
| | Вероятность аварии | Поражающие факторы | Проблемы применения | |
| Повышенные требования к составу и объему неразрушающего контроля сварных соединений: • состав и порядок применения средств контроля; • адаптация норм оценки дефектов | | Снижение вероятности наличия опасных дефектов сварных соединений | | 1 |
| Повышенные требования к организации и технологии строительно-монтажных работ (земляные работы, сторонние коммуникации, безопасность персонала и третьих лиц) | | Снижение вероятности повреждения МГ и сторонних коммуникаций. Безопасность персонала и третьих лиц | | 3 |
| Повышенные требования к составу, последовательности и параметрам гидравлических испытаний и проверки на герметичность | | Снижение вероятности наличия опасных дефектов труб и сварных соединений | | 1 |

Рис. 5. Требования к выполнению работ, контролю и испытаниям

| Организационно-технические мероприятия | Механизм влияния на безопасность | | | № |
|--|----------------------------------|---|---------------------|---|
| | Вероятность аварии | Поражающие факторы | Проблемы применения | |
| Оснащение объектов МГ средствами автоматики системы контроля загазованности | | Снижение вероятности развития аварии (своевременное обнаружение малых утечек). Снижение объема истечения и времени воздействия поражающих факторов | | 1 |
| Оснащение КУ системой телемеханизации диспетчерского контроля технологических параметров и управления | | Снижение объема истечения и времени воздействия поражающих факторов | | |
| Требования к организации оперативного взаимодействия диспетчерских и эксплуатационных служб МГ и объектов другой ведомственной принадлежности, находящихся в пределах минимальных расстояний до МГ | | Снижение вероятности эскалации аварии | | |
| Оснащение МГ системами контроля доступа и контроля НДС | | Защита от повреждения третьими лицами и снижение вероятности развития аварии | | |

Рис. 6. Организационно-технические мероприятия (часть 1)

из-за дефектов труб и сварных соединений (см. 1 на рис. 8) и действий третьих лиц (см. 3 на рис. 8). На рис. 1–7 все конструктивные и организационно-технические решения систематизированы по приведенным выше группам мероприятий. Во втором столбце таблицы указаны механизмы влияния решений на безопасность. Синим цветом выделены мероприятия,

влияющие на вероятность возникновения аварии, зеленым – влияющие на распространение поражающие факторы, красным цветом обозначены проблемы применения соответствующего решения. В последнем столбце приведен номер причины аварии, на устранение которой направлено данное решение. Номера и цветовая заливка соответствуют рис. 8.

| Организационно-технические мероприятия | Механизм влияния на безопасность | | | № |
|--|---|--------------------|---------------------|---|
| | Вероятность аварии | Поражающие факторы | Проблемы применения | |
| Повышенные требования к параметрам системы электрохимической защиты | Снижение вероятности развития коррозионных дефектов | | | 1 |
| Оснащение участков газопроводов устройствами для обеспечения пропуска-приема внутритрубных устройств | Снижение вероятности наличия опасных дефектов труб и сварных соединений | | | 1 |
| Сокращение интервалов между периодическим техническим диагностированием ЛЧ МГ | Снижение вероятности развития опасных дефектов труб и сварных соединений в межинспекционном периоде | | | 1 |
| Повышенные требования к оснащению трассы газопроводов опознавательными знаками | Защита от непреднамеренного повреждения третьими лицами | | | 3 |
| Применение сигнальной ленты для обозначения трассы МГ | Защита от непреднамеренного повреждения третьими лицами | | | 3 |
| Ужесточение мер контроля хозяйственной деятельности сторонних организаций в охранной зоне и зоне МР | Защита от непреднамеренного повреждения третьими лицами при незаконных строительномонтажных и прочих работах. Снижение последствий аварии (при наличии незаконных зданий и сооружений в охранной зоне и зоне МР) | | | 3 |
| Применение инженерно-технических средств охраны | Защита от повреждения третьими лицами | | | 3 |

Рис. 7. Организационно-технические мероприятия (часть 2)

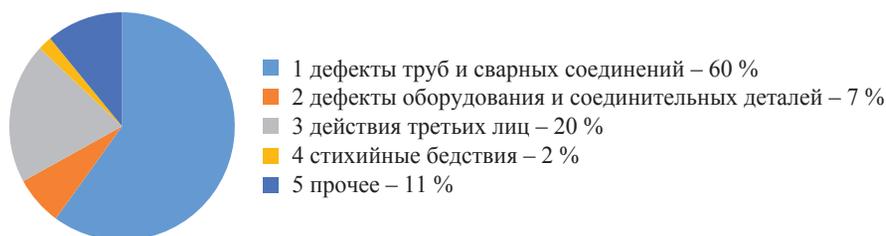


Рис. 8. Распределение основных причин аварийных событий на МГ в период 2013–2020 гг.

На последствия аварий (зоны поражения, вероятность эскалации аварии, объемы истечения) влияет ограниченный состав мероприятий, устанавливающих «физические барьеры» на пути распространения поражающих факторов (прокладка методом «труба в трубе», ГНБ на глубине более 10...15 м) или обеспечивающих снижение объемов истечения транспортируемого продукта (секционирование). Такие мероприятия, как правило, относятся к числу наиболее дорогостоящих, а также труднореализуемых в стесненных либо сложных грунтово-геологических условиях и на пересеченном рельефе.

Применение композитных усиливающих оболочек (бандажей) в настоящее время не имеет полноценного

нормативно-методического обеспечения, однако может оказаться перспективным при экспериментальном подтверждении эффективности данных конструкций в части снижения вероятности развития критического дефекта в период между обследованиями, а также при положительном влиянии на распространение протяженного разрушения и разлет осколков.

Обетонирование труб – эффективная мера защиты от внешнего воздействия. В то же время в случае аварии с разрывом газопровода возрастает риск разлета осколков. Поэтому для оценки значимости данного фактора требуется проведение испытаний.

Применение бетонных плит (в качестве меры защиты от внешнего повреждения) также может увеличить поражающее действие аварии

в части разлета осколков. В связи с этим применять бетонные плиты на участках с нарушением МР не рекомендуется.

Исходя из выполненного анализа наиболее перспективны разработка и применение мероприятий, направленных на снижение вероятности возникновения аварии. Среди таких мер значительную роль играют организационно-технические мероприятия, направленные на получение в непрерывном или периодическом режиме информации о фактическом техническом состоянии трубопровода (см. рис. 6). В частности, это оснащение наиболее ответственных участков МГ распределенными системами контроля НДС на основе волоконно-оптических сенсоров (ВОС), в том числе применение «умных труб» со встроенными в заводском исполнении ВОС [1].

С другой стороны, для адекватного учета влияния данных мероприятий на расчет удельной частоты аварии требуется корректировка нормативно-методического аппарата анализа риска. Действующие методики³ не в достаточной степени учитывают информацию о контроле технического состояния. В частности, в нормативных моделях расчета частоты аварии не реализованы методы теории надежности, учитывающие физические механизмы развития дефектов и влияние информации о дефектности на надежность ЛЧ МГ, а также актуальное развитие системы управления техническим состоянием и целостностью объектов газотранспортной системы [2–4].

Следует подчеркнуть, что конструктивные технические решения, принимаемые для компенсации вынужденных отступлений от требований в отношении МР, могут быть ранжированы по степени опасности нарушений. Выбор конкретного компенсирующего мероприятия или их группы для каждого типа вынужденных отступлений от требований к МР можно поставить в зависимость от относительного расстояния (R_N^*) между осью газопровода и соответствующим объектом, зданием или сооружением:

$$R_N^* = \frac{R}{[R]},$$

где R – фактическое расстояние от оси газопровода до данного объекта, здания или сооружения, м; $[R]$ – МР от оси газопровода соответствующего номинального диаметра до данного объекта, здания или сооружения, м, в соответствии с табл. 4 СП 36.13330.2012².

Пример разработки и обоснования технических и организационных мероприятий, компенсирующих вынужденные отступления от требований СП 36.13330.2012

В качестве примера рассмотрим состав компенсирующих мероприятий, разработанных и обоснованных в рамках специальных технических условий для пересечения полосы воздушного подхода (ПВП) к взлетно-посадочной полосе ВПП-3 аэропорта Шереметьево. В настоящее время данный состав решений фактически считается типовым для аналогичных объектов (в частности, это аэропорты Благовещенска, Магнитогорска, Ижевска, Самары).

Компенсирующие мероприятия разработаны для реконструируемых участков МГ – газопроводов-отводов DN 800 и DN 1000 с рабочим давлением 5,4 МПа, применительно к которым возникает необходимость отступления от требования СП 36.13330.2012 (см. примечание 10 к табл. 4 свода правил) в части пересечения трассой газопровода ПВП к аэродромам в связи со строительством ВПП.

По данному объекту приняты следующие основные конструктивные и организационно-технические мероприятия:

- 1) применение категории «В» для участков газопроводов, расположенных в пределах ПВП и примыкающих к ее границам с каждой стороны на расстоянии ≤ 25 м;
- 2) прокладка указанных выше участков газопроводов в защитном футляре на глубине не менее 3 м от верхней образующей футляра;
- 3) установка системы контроля загазованности межтрубного пространства между футляром и газопроводом с выводом сигнала на диспетчерский пульт линейно-производственного управления МГ и в диспетчерскую аэропорта.

Также установлены дополнительные требования к выполнению работ, контролю, испытаниям и организационно-техническим мероприятиям.

³ См.: Руководство по безопасности «Методика оценки риска аварий на опасных производственных объектах магистрального трубопроводного транспорта газа» (утв. приказом Ростехнадзора от 26.12.2019 № 647); Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах (с изм.): утв. приказом МЧС России от 10.07.2009 № 404 // Бюл. норматив. актов федер. органов исполнительной власти. – 2009. – № 37.

Достаточность мероприятий обоснована в соответствии с действующими нормативными документами⁴. Расчет базируется на сравнении распределений потенциального риска для случая «без мероприятий» и случая «с мероприятиями» с последующим вычислением риска гибели людей и сопоставлением полученных значений со статистическими данными. По результатам анализа риска для базового технического решения сделан вывод о необходимости разработки и применения в отношении рассматриваемого участка дополнительных компенсирующих мероприятий с целью снижения рисков для авиапассажиров, экипажей воздушных судов и персонала аэропорта в зоне полосы подхода к ВПП до допустимого уровня.

С целью исключения возможности образования горящего факела в зоне ПВП принято решение заложить участки газопроводов, пересекающие ПВП к ВПП-3, в защитном футляре на глубине не менее 3 м до верхней образующей защитного футляра.

Результаты расчета территориального распределения потенциального риска с учетом применения названных компенсирующих мероприятий показывают, что их выбор обеспечил снижение потенциального риска для пассажиров и персонала аэропорта, находящихся в воздушных судах в пределах ПВП. Также обеспечено сохранение приемлемого уровня потенциального риска для объектов, расположенных вблизи примыкающих участков.

Возможности нормативного снижения размеров зон МР до МГ с учетом риск-ориентированного подхода

Нормативно установленные МР (см. табл. 4 СП 36.13330.2012) в целом соответствуют размерам зон поражения при авариях на МГ при стандартном наборе конструктивных требований, предусмотренных нормами проектирования. По результатам статистической обработки данных о 680 авариях на МГ за 30-летний период (таблица) установлено, что для МГ большого диаметра (DN1400 и DN1200) не более

Распределение аварий, %, по радиусам сформированных ими зон теплового воздействия в сравнении с МР, нормативно установленными для МГ разных диаметров

| DN | Радиус зоны теплового воздействия аварии | | |
|------|--|------|------|
| | < 0,75MP | < MP | > MP |
| 1400 | 85 | 92 | 8 |
| 1200 | 76 | 93 | 7 |
| 1000 | 70 | 79 | 21 |
| 700 | 72 | 89 | 11 |

8 % аварий имеют зону теплового воздействия, превышающую установленные МР.

Применение дополнительных технических и организационных мероприятий позволяет повысить надежность участка трубопровода и снизить риск. В то же время применение на современных трубопроводах передовых технических и технологических решений снижает вероятность возникновения (удельную частоту) аварии, но мало влияет на размеры зон поражения (если авария все-таки произошла). Как показывает количественный анализ (рис. 9), снижение МР в 2 раза по критерию равенства потенциального риска $1 \cdot 10^{-6}$ потребует назначения газопроводу категории «В» с увеличением толщины стенки трубы (коэффициент условий работы $m = 0,55$). В то же время при повышении требований к безопасности (снижении потенциального риска до $1 \cdot 10^{-7}$ для объектов с большим количеством людей, а именно: торговых центров, больниц, детских учреждений, многоэтажных жилых и офисных зданий и т.п.) влияние технических мероприятий весьма незначительно. Поэтому снижение нормативно установленных МР до таких объектов нецелесообразно.

Таким образом, пересмотр требований по минимальным расстояниям на основе фактических показателей риска прежде всего может быть реализован для объектов с малым пребыванием людей.

Необходимо отметить, что риск-ориентированный подход в настоящее время рассматривается как перспективное направление оптимизации обязательных требований к размещению МГ. Это нашло отражение в рекомендациях Комитета Совета Федерации по экономической политике, сформулированных по итогам круглого стола «Реализация законодательного регулирования отношений собственников земельных участков, находящихся в зоне минимальных расстояний до объектов систем газоснабжения и нефтегазовых компаний».

⁴ См.: Руководство по безопасности «Методические основы по проведению анализа опасностей и оценки риска аварий на опасных производственных объектах», утверждено приказом Ростехнадзора от 11 апреля 2016 года № 144; СТО Газпром 2-2.3-351-2009 Методические указания по проведению анализа риска для опасных производственных объектов газотранспортных предприятий ОАО «Газпром». – М.: 2009.

Снижение МР в 2 раза по критерию равенства потенциального риска 10^{-6} потребует присвоения газопроводу категории «В» с увеличением толщины стенки трубы

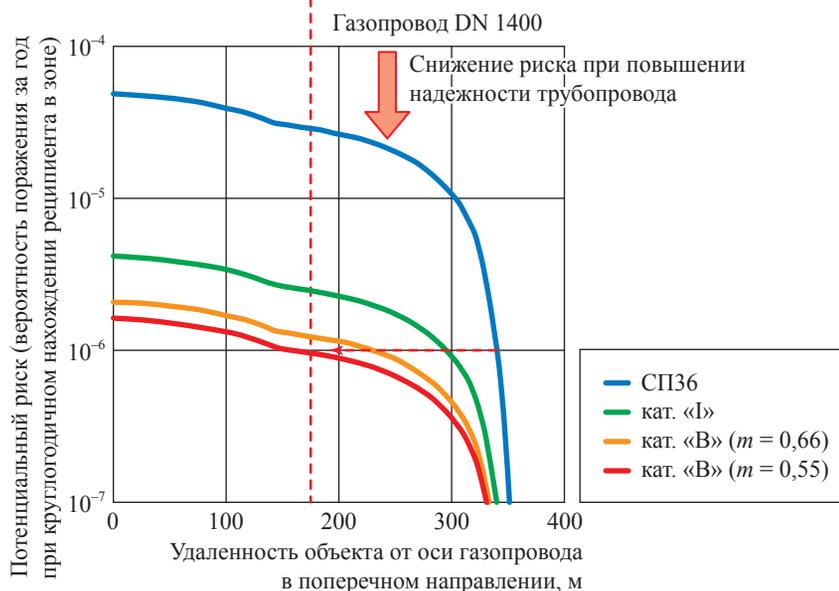


Рис. 9. Возможности снижения МР до МГ с учетом риск-ориентированного подхода

Обоснование нормативных требований к пересечениям МГ с автодорогами

В процессе общественных обсуждений Изменения № 3 к СП 36.13330.2012 организациями, не относящимися к Группе «Газпром», высказывались предложения снизить требования к протяженности футляров на пересечениях с автодорогами и длине участков МГ повышенной категории. Эти предложения не могут быть приняты по следующим причинам:

1) требование располагать концы футляра на расстоянии 25 м от бровки земляного полотна призвано обеспечить обоюдную безопасность и транспортных средств на автодороге (в случае аварии на МГ), и МГ (в случае дорожной аварии);

2) действующее требование к длине участка МГ повышенной категории на переходе через автодорогу также является требованием безопасности, влияющим на частоту аварий на участке МГ.

С целью обоснования недопустимости снижения указанных требований выполнен расчет риска реципиентов на автодороге для наиболее критических случаев (дороги категорий I и II с переходом МГ протяженностью более 100 м), различных диаметров МГ и углов пересечения МГ с автодорогой (рис. 10–12).

Расчеты показали, что снижение длины футляра негативно сказывается на распределении

потенциального риска на участке автодороги и приводят к увеличению зон повышенного риска (см. рис. 12). В связи с этим в целях повышения безопасности участков автодорог категорий I и II и железных дорог общей сети на пересечениях с МГ Изменение № 3 к СП 36.13330.2012 предусматривает повышение категорий МГ до категории «В» на участке перехода и до категории «I» на примыкающих к переходам участках.

О внесении в СП 36.13330.2012 требований к прокладке подземных пересечений МГ с коммуникациями с использованием метода горизонтального направленного бурения

До принятия Изменения № 3 к СП 36.13330.2012 в отношении пересечений МГ с коммуникациями действовали требования, ориентированные на открытый способ прокладки коммуникации (в траншее). К ним относятся следующие:

- назначение категории II участкам подземных МГ, пересекающим подземные коммуникации, в пределах 20 м по обе стороны от пересекаемых коммуникаций (см. СП 36.13330.2012, п. 6.5, поз. 20 табл. 3);
- проведение диагностического обследования МГ для обоснования сохранения категории (см. СП 36.13330.2012, примечание 5 к табл. 3).

В действовавшей редакции свода правил отсутствовали требования к применению метода горизонтального направленного бурения (ГНБ) при выполнении пересечения МГ с другими трубопроводами и коммуникациями.

В Изменение № 3 к СП 36.13330.2012 внесены дополнения, устанавливающие возможность применения метода ГНБ на переходах

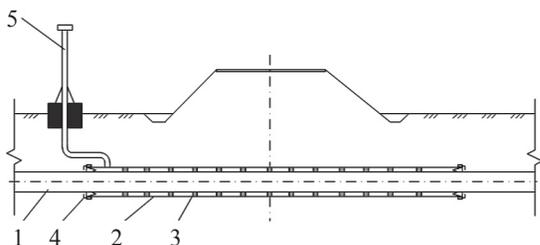


Рис. 10. Подземное пересечение МГ с автодорогой:

- 1 – МГ; 2 – защитный футляр;
- 3 – опорно-центрирующее кольцо;
- 4 – устройство защиты межтрубного пространства; 5 – вытяжная свеча

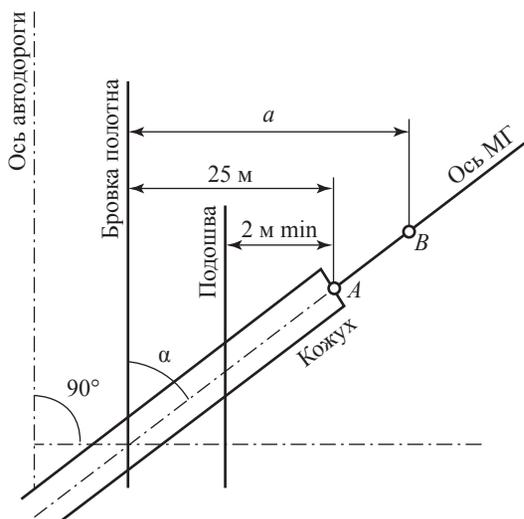


Рис. 11. Схема назначения длин участков повышенной категории

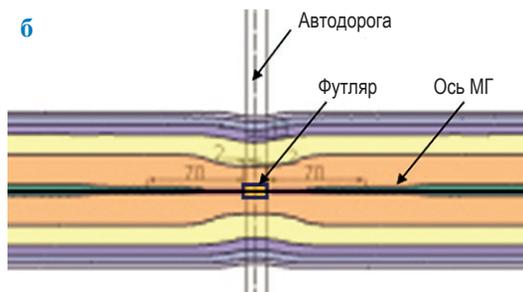
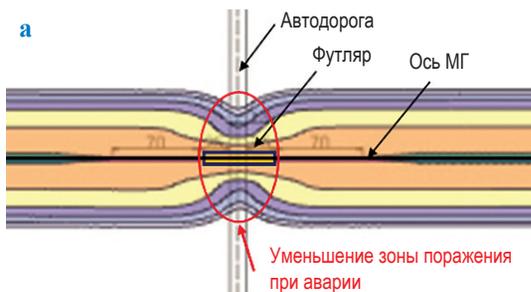


Рис. 12. Качественное сравнение полей потенциального риска для футляров длиной 25 м (а) и 2 м (б)

коммуникаций через МГ без повышения категории пересекаемого МГ с дополнительными условиями по глубине прохождения, конструкции перехода и технологии проведения работ. Принятое уточнение дает основание выполнять пересечение действующего трубопровода методом ГНБ без повышения категории МГ. Это позволит повысить эффективность проектирования и строительства объектов трубопроводного транспорта с учетом обеспечения безопасности пересекаемых объектов и объектов сближения.

Обоснованием таких требований являются результаты расчетной оценки влияния выполнения перехода методом ГНБ на НДС пересекаемого трубопровода (рис. 13–15).

Для оценки влияния бурового канала на величину деформаций грунта разработана модель участка грунтовой среды с отверстием, глубина расположения и диаметр которого соответствуют условиям прокладки кабеля волоконно-оптической линии связи методом ГНБ. Для описания материала грунтовой среды использована модель Друкера – Прагера [5–7] как наиболее часто применяемая в соответствующих случаях. В качестве нагрузок рассматриваются весовые нагрузки, действующие на грунтовую среду. Обрушение грунта (заполнение бурового канала) не рассматривается. В результате расчета получены поля напряжений и деформаций грунтового массива при действии весовых нагрузок, свидетельствующие о незначительном влиянии бурового канала на НДС пересекаемого трубопровода.

Полученные численные результаты также сопоставлены с требованиями СП 36.13330.2012 для трубопроводов, прокладываемых на подрабатываемых территориях. При этом для аналитического расчета использован принципиальный методический подход к оценке НДС трубопроводов [8].

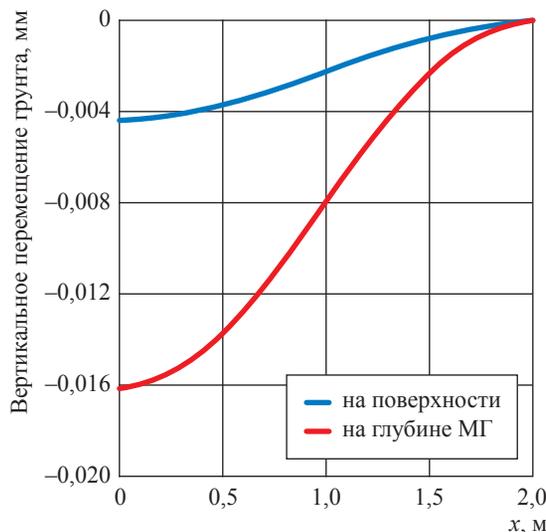
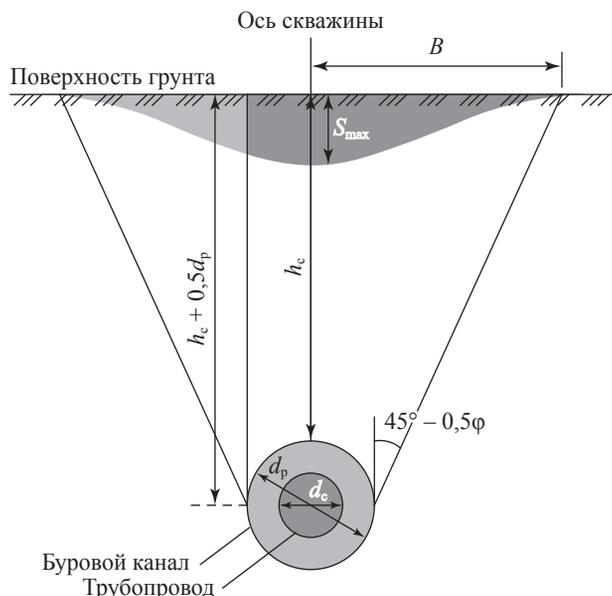


Рис. 13. Схема осадок поверхности для скважин ГНБ: d_p – наибольший диаметр расширения скважины (бурового канала), м; h_c – глубина заложения свода скважины от дневной поверхности, м; φ – угол внутреннего трения грунта, град.; B – полуширина зоны осадки грунта, м; S_{max} – наибольшее значение величины осадки дневной поверхности, м

Рис. 14. Зависимости вертикальных перемещений грунта от координаты (x) в поперечном направлении

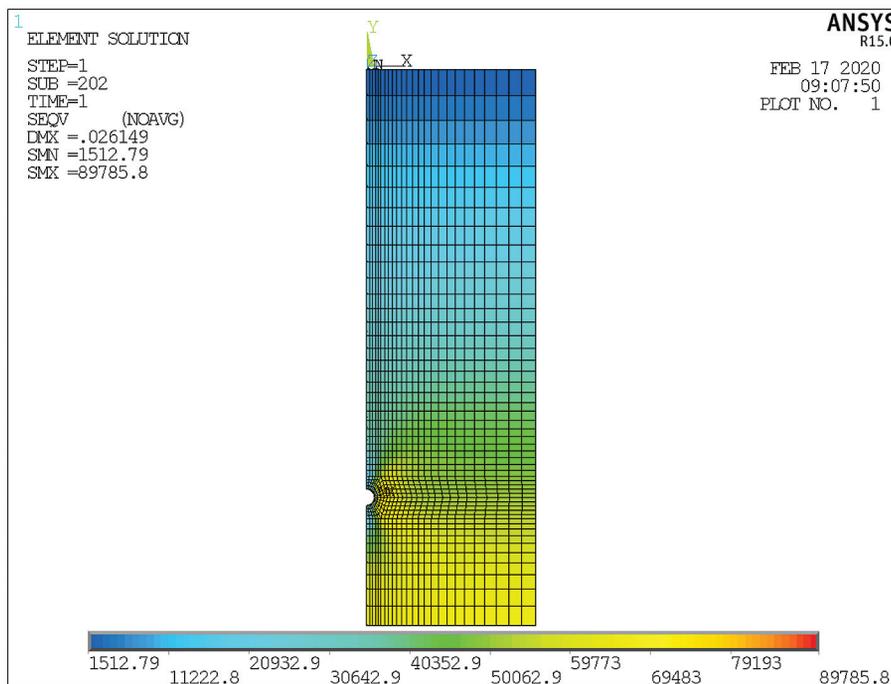


Рис. 15. Распределение эквивалентных напряжений, Па, в грунтовой среде при наличии бурового канала

Таким образом, разработаны методологические принципы обоснования отступлений от нормативных требований к МР до МГ, находящихся в условиях ненормативных сближений со зданиями, сооружениями, объектами транспортной инфраструктуры.

Выполнена классификация применяемых и перспективных конструктивных и организационно-технических решений по группам с учетом механизмов их влияния на безопасность МГ.

Методика разработки и обоснования технических и организационных решений проиллюстрирована на примере МГ, пересекающих ПВП к аэропорту. Результатами расчетного анализа риска подтверждена безопасность размещения объектов МГ при условии реализации разработанного комплекса компенсирующих мероприятий.

Рассмотрены возможности нормативного снижения МР до МГ с учетом риск-ориентированного подхода. Показано, что

пересмотр требований к МР на основе фактических показателей риска может быть реализован в первую очередь для объектов с малым пребыванием людей.

Рассмотрены вопросы обоснования изменений СП 36.13330.2012 в части требований к МГ на пересечениях с объектами транспортной инфраструктуры и коммуникациями. Показано, что актуализация нормативных требований должна основываться на расчетном анализе безопасности пересекающихся объектов.

В качестве перспективного направления исследований предлагается рассматривать разработку комплексных расчетных моделей оценки интенсивности отказов МГ на основе сочетания статистического подхода и моделей «физической» теории надежности, учитывающих влияние реализованных дополнительных технических решений и организационных мероприятий.

Список литературы

1. Мелехин О.Н. Разработка технических требований к системам мониторинга магистральных газопроводов на основе волоконно-оптических сенсоров / О.Н. Мелехин, А.А. Селиванов, В.М. Силкин и др. // Сборник докладов VII Международной научно-технической конференции «Газотранспортные системы: настоящее и будущее» (GTS-2017). – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – С. 77–81.
2. Недзвецкий М.Ю. Перспективные направления развития системы управления техническим состоянием и целостностью объектов газотранспортной системы / М.Ю. Недзвецкий, Р.Р. Кантюков, С.В. Нефедов и др. // Тезисы докладов по материалам VIII Международной научно-технической конференции «Газотранспортные системы: настоящее и будущее» (GTS-2019). – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – С. 7–8.
3. Гимранов Р.К. Компьютерный анализ интегральных показателей и индексов комплексной оценки воздействия пульсаций газовых потоков на стенки сложных трубопроводов / Р.К. Гимранов, Р.А. Кантюков, О.Б. Бутусов и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 82–88.
4. Кантюков Р.Р. Потенциально-интегрально-индексный алгоритм анализа пульсаций давления газовых потоков в сложных трубопроводах / Р.Р. Кантюков, В.П. Мешалкин, О.Б. Бутусов // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54. – № 6. – С. 720–725.
5. Crisfield M.A. Non-linear finite element analysis of solids and structures: in 2 vols. – Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
6. Trifonov O.V. Mathematical models of pipeline-soil interaction / O.V. Trifonov, V.P. Cherniy // Advances in Environmental Research / Justin A. Daniels (ed.). – New York: Nova Publishers, 2017. – Т. 58. – С. 65–103.
7. Трифонов О.В. О применении модели пластичности Друкера – Прагера для численного моделирования взаимодействия подземного трубопровода с грунтом / О.В. Трифонов, В.П. Черный // Справочник. Инженерный журнал. – 2017. – № 5. – С. 19–25.
8. Айнбиндер А.Б. Расчет магистральных трубопроводов на прочность и устойчивость: справ. пособие / А.Б. Айнбиндер, А.Г. Камерштейн. – М.: Недра, 1982. – 341 с.

Scientific-technical and administrative provisions for operational reliability and industrial safety of gas transportation facilities in situation of their non-normative nearness to buildings, constructions and facilities of cargo-carrying infrastructure

M.Yu. Nedzvetskiy^{1,2}, O.V. Trifonov^{1*}

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

² Gazprom PJSC, BOX 1255, St. Petersburg, 190900, Russian Federation

* E-mail: O_Trifonov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. In conditions of restraint housing environment, high anthropogenic activity and multiple intercrossing with transportation facilities, provision for reliability and safety of gas pipelines needs creative technical and administrative approaches. Within the actual legislation represented by the Federal Law no. 384-FZ “Technical regulations on safety of buildings and structures”, such solutions must be justified by special specifications (SS).

This article examines the legislative and methodological basis for engineering and organizational support of the Gazprom PJSC facilities in respect to their intercrossing with roads and railways, as well as their approach to buildings and other constructions. Now, the technical project of the gas pipeline intercrossing with an approach funnel of an air strip at the Sheremetyevo airport became a standard for the analogous facilities (namely, for the airports of Blagoveshchensk, Magnitogorsk, Izhevsk, Samara). Design projects on intercrossing of communications and highways, including the Central Circular Road, are in the picture of a new reduction of the Code SP 36.13330.2012. Further, this fact will help to reduce quantity of future SSs. The article also analyses the possibility to level down standards of minimal free distances for gas pipelines using the risk-oriented modeling. Authors also substantiate the actual and prospective requirements to the intercrossing of trunk gas pipelines with the motor roads and the underground communication networks.

Keywords: trunk gas pipeline, operational reliability, industrial safety, minimal distances, risk.

References

1. MELEKHIN, O.N., A.A. SELIVANOV, V.M. SILKIN, et al. Development of technical requirements for optical fiber sensor systems aimed at monitoring of gas mains [Razrabotka tekhnicheskikh trebovaniy k sistemam monitoringa magistralnykh gazoprovodov na osnove volokonno-opticheskikh sensorov]. In: *GTS-2017: Collected papers of the 7th International conference “Gas transportation systems: present and future”*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2017, pp. 77–81. (Russ.).
2. NEDZVETSKIY, M.Yu., R.R. KANTYUKOV, S.V. NEFEDOV, et al. Promising leads in development of a system for controlling technical status and integrity of gas transportation system facilities [Perspektivnyye napravleniya razvitiya sistemy upravleniya tekhnicheskim sostoyaniyem i tselostnostyu obyektov gazotransportnoy sistemy]. In: *GTS-2019: abstracts of the 8th International conference “Gas transportation systems: present and future”*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2019, pp. 7–8. (Russ.).
3. GIMRANOV, R.K., R.A. KANTYUKOV, O.B. BUTUSOV, et al. Computer analysis of integral indicators and indexes for complex assessment of gas flow pulsation effect on walls of complex gas pipelines [Kompyuternyy analiz integralnykh pokazateley i indeksov kompleksnoy otsenki vozdeystviya pulsatsiy gazovykh potokov na stenki slozhnykh truboprovodov]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Series: Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2015, vol. 58, no. 6, pp. 82–88. ISSN 0579-2991. (Russ.).
4. KANTYUKOV, R.R., V.P. MESHALKIN, O.B. BUTUSOV. Potential-integral-indicial algorithm for analysis of gas-flow pressure pulsations within complex gas pipelines [Potentsialno-integralno-indeksnyy algoritm analiza pulsatsiy davleniya gazovykh potokov v slozhnykh truboprovodakh]. *Teoreticheskiye Osnovy Khimicheskoy Tekhnologii*, 2020, vol. 54, no. 6, pp. 720–725. ISSN 0040-3571. (Russ.).
5. CRISFIELD, M.A. *Non-linear finite element analysis of solids and structures*: in 2 vols. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
6. TRIFONOV, O.V., V.P. CHERNIY. Mathematical models of pipeline-soil interaction *Advances in Environmental Research* [online], New York: Nova Publishers, 2017, vol. 58, pp. 65–103. ISSN 1093-7927.
7. TRIFONOV, O.V., V.P. CHERNIY. On application of Drucker-Prager plasticity model for numerical simulation of interaction between an underground pipeline and soil [O primenenii modeli plastichnosti Drukera – Pragera dlya chislennogo modelirovaniya vzaimodeystviya podzemnogo truboprovoda s gruntom]. *Spravochnik. Inzhenernyy Zhurnal*, 2017, no. 5, pp. 19–25. ISSN 0203-347X. (Russ.).
8. AYNBINDER, A.B., A.G. KAMERSHTEYN. Strength and steadiness analysis of trunk gas pipelines [Raschet magistralnykh truboprovodov na prochnost i ustoychivost]: reference manual. Moscow: Nedra, 1982. (Russ.).

УДК 532.1

Определение фактора сжимаемости для модельных систем пластовых газов и жидкостей при высоких температурах и давлениях

А.Р. Базаев¹, Э.А. Базаев^{1*}, Б.К. Османова¹, Е.Б. Григорьев²

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН в г. Махачкале, Российская Федерация, 367030, Махачкала, пр. Шамиля, д. 39А

² ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: emilbazaev@gmail.com

Тезисы. Методом сжимаемости с использованием пьезометра постоянного объема получены экспериментальные данные о взаимозависимостях давления, плотности, температуры и количественного состава паровой фазы и сверхкритического флюида двойных систем «вода – углеводород». На основании этих данных определены значения фактора сжимаемости Z для различных концентраций углеводорода. Установлено, что при определенном соотношении компонентов системы «вода – метан» ее изотермы независимо от давления p могут отвечать состоянию системы, близкому к идеально-газовому ($Z = 1$). Найден общий признак смесей паров воды с парами углеводородов: изотермы зависимости $Z(p)$ чистых компонентов и их смесей при определенном значении p совпадают.

Ключевые слова: температура, давление, пьезометр, фактор сжимаемости, растворимость, сверхкритический флюид, уравнение состояния.

Основной носитель геотермальной энергии – минерализованная высокотемпературная вода – находится в земной коре под давлением и в силу этого содержит в растворенном виде компоненты нефти и газов, а также примеси других веществ, т.е. является многокомпонентной и многофазной системой [1–3]. Для разработки реалистических моделей поведения таких систем в соответствующих природных условиях требуется знание их свойств. С увеличением глубины бурения на нефть, газ и гидроминеральное сырье появляется необходимость в данных о термодинамических свойствах флюидов при повышенных параметрах состояния. Не существует теоретически обоснованных уравнений состояния, которые были бы применимы для описания термодинамических свойств данного класса растворов. Экспериментальные исследования охватили в основном докритическую область по воде и частично сверхкритическую. Особый интерес представляет сверхкритическая область температур (T) и давлений (p), близкая к критической точке воды ($T = 647,05$ К и $p = 22,046$ МПа), где все свойства водного флюида претерпевают существенные изменения [4, 5]. Для разработки надежных расчетных методов термодинамических свойств необходимы экспериментальные данные о теплофизических свойствах моделей водных растворов компонентов пластовых жидкостей и газов в широких интервалах температуры, давления и состава.

Теплофизические измерения при высоких температуре и давлении чрезвычайно сложны и трудоемки [6]. Поэтому исследования следует начинать с упрощенных моделей [7]. Одной из простейших моделей природных флюидов является система «вода – углеводород». Вода (полярный компонент) и жидкие углеводороды (неполярные компоненты) при нормальных температуре и давлении практически нерастворимы друг в друге. При комнатной температуре и высоких давлениях эти вещества могут образовать растворы в виде жидких фаз в узкой области концентраций (разбавленные растворы) [8]. Только значительное повышение температуры увеличивает взаимную растворимость воды и углеводородов и способствует образованию концентрированных жидких и газообразных растворов [9–11]. В аналогичных термобарических условиях протекают процессы в недрах при применении термических методов разработки нефтяных и газовых месторождений, ряд процессов нефтехимии и химической

технологии, а также процессы новых технологий типа сверхкритического водного окисления [12–15].

Необходимая термодинамическая информация о системе «вода – углеводород» может быть получена путем $pVTx$ -измерений (где V – объем смеси, x – доля углеводородного компонента смеси) в сочетании с известной теплоемкостью вещества в состоянии идеального газа как функции температуры. Исследование $pVTx$ -свойств водных растворов углеводородов дает фундаментальную информацию о силах взаимодействия полярных молекул с неполярными, молекул, отличающихся по форме и размерам [15–17]. Знания же о характере межмолекулярных сил необходимы для разработки реалистических моделей потенциалов взаимодействия методами статистической механики.

Смеси воды и углеводорода в сверхкритической области являются гомогенным флюидом, и для них, также как и для чистых газов, неидеальность свойств может быть выражена через фактор сжимаемости [18] $Z(T, p, x) = pV_m/(RT)$, где p – абсолютное давление; V_m – мольный объем смеси данного состава; T – термодинамическая температура; $R = 8314$ Дж/(кмоль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная. Это выражение можно рассматривать как уравнение состояния смесей паров воды и углеводородов, полученное экспериментально.

Далее будут приведены значения Z для простейших модельных систем пластовых газов и жидкостей, полученные

по экспериментальным данным авторов о p, ρ, T, x -зависимостях (ρ – плотность газа) смесей паров воды с углеводородами в различных соотношениях компонентов в паровой фазе и сверхкритической области [19].

Эксперимент

Основной узел экспериментальной установки для p, ρ, T, x -измерений – пьезометр постоянного объема (рис. 1), установленный в воздушном термостате – в отличие от известных аналогов не имеет «балластных» объемов, т.е. в эксперименте все количество исследуемого вещества находится при температуре опыта, что способствует повышению точности измеряемых (T и p) и определяемых (ρ и Z) параметров.

Температура опыта измеряется эталонным термометром сопротивления ПТС-10М (завод «Эталон», г. Владимир) и поддерживается с помощью цифрового регулятора РТП-8.3 (ООО «ИзТех», Москва) с точностью $\pm 0,01$ К. Постоянство температуры опыта контролируется визуально на экране монитора с помощью аналого-цифрового преобразователя и компьютера. Давление измеряется грузопоршневыми манометрами типа МП-60 и МП-600 (Шатковский приборостроительный завод, Нижегородская обл.) класса точности 0,01 и 0,02 соответственно.

Заполнение пьезометра исследуемой смесью осуществляют следующим образом. Вначале в вакуумированный пьезометр подают необходимую массу воды, а потом соответствующую массу углеводорода. При этом

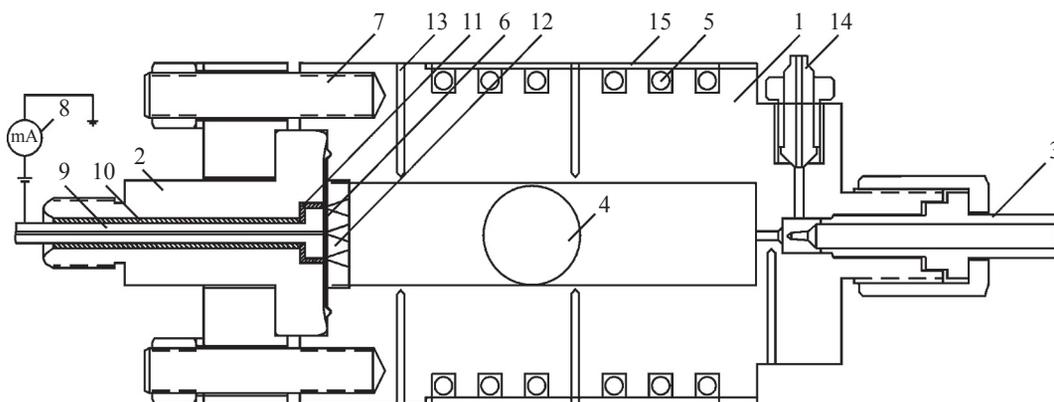


Рис. 1. Пьезометр постоянного объема:

- 1 – корпус пьезометра; 2 – дифференциальный мембранный разделитель;
- 3 – запорный (регулируемый) вентиль; 4 – шарик; 5 – электронагреватель;
- 6 – мембрана (разделитель); 7 – болт; 8 – микроамперметр; 9 – металлическая трубка;
- 10 – керамическая трубка; 11 – слюда; 12 – диск с отверстиями; 13 – отверстия (карманы) для термопар и термометров сопротивления; 14 – ниппель; 15 – кожух

Таблица 1

Данные о погрешности измеряемых и определяемых параметров

| Параметр | Область измерений | Относительная погрешность, % |
|--|-----------------------|------------------------------|
| T , К: | | |
| • измеряемая | 373,15...673,15 | 0,002 |
| • термостатирования | 373,15...673,15 | 0,003 |
| p , МПа | 0,1...6,0 6,0...50 | 0,020 0,050 |
| $m_{\text{общ}}$, г | 0,5...22 | 0,003 |
| V , см ³ , при заданных значениях p и T | 32,0...32,3 | 0,060 |
| ρ , кг/м ³ | 15...660 | 0,150 |
| Мольная доля углеводорода (x) | 0...1 | 0,001 |

давление смеси при минимальной температуре опыта не должно превышать давления насыщенного пара воды при этой температуре, чтобы исключить появление жидкой фазы в системе. После выдержки в течение трех-четырёх часов смесь выпускают поэтапно в вакуумированные и помещенные в жидкий азот пробоотборники. Взвешиванием пробоотборников на аналитических весах определяют массы (брутто) порций смеси ($m_1, m_2 \dots m_n$ и т.д.)¹. По известной массе $m_{\text{общ}}$ отобранной смеси и объему пьезометра V при заданных T и p определяют плотность смеси данного состава. Характеристики экспериментальной установки приведены в табл. 1. Установка и методика измерений подробно описаны ранее [19].

Анализ результатов измерений

Эксперимент (рис. 2) показал, что при определенном составе смеси и соответствующих значениях T и p газообразная смесь воды и метана может находиться в состоянии, близком к идеальногазовому ($Z = 1$). Так, например, гомогенная смесь паров воды с метаном (см. рис. 2а) состава $x_{\text{CH}_4} = 0,77$ мол. при $T = 573,15$ К и состава $x_{\text{CH}_4} = 0,80$ мол. при $T = 623,15$ К независимо от давления ведет себя как идеальный газ ($Z = 1$) [20]. Это не означает, что данная гомогенная смесь является идеальным газом, в котором отсутствует межмолекулярное взаимодействие, а говорит лишь о равенстве сил притяжения и отталкивания молекул воды и метана. Этот факт существенно облегчает расчет объема природного газа (состоящего на 80...90 % из метана), содержащего в небольших количествах водяной пар. В области температур, близких к критической

температуре чистой воды и выше, это условие выполняется для концентрации $x_{\text{CH}_4} = 0,5$ мол. В то же время, при тех же давлениях и температурах объемное поведение чистого водяного пара и его смесей с малыми концентрациями метана отличается от идеальногазового состояния по обоим компонентам, особенно в сверхкритической области [21].

Характер изотермического изменения коэффициентов сжимаемости водных растворов жидких углеводородов в зависимости от давления и состава смеси отличается от характера изменения Z смеси воды и метана. Главное отличие состоит в том, что изотермы сжимаемости смесей воды и жидких углеводородов в исследованной области температуры, давления и состава далеки от состояния $Z = 1$. Кроме экспериментального подтверждения сильного отличия объемного поведения газообразных смесей воды с углеводородами от идеальногазового состояния установлен и общий характерный признак этого класса растворов. Заключается он в следующем. На рис. 2б-е видно, что изотермы фактора сжимаемости чистых углеводородов пересекаются с изотермой фактора сжимаемости чистой воды в окрестности точки с координатами $p = 15$ МПа и $Z = 0,75$. Приблизительно вблизи этой же точки пересекаются и изотермы сжимаемости сверхкритических смесей независимо от состава. Для смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$ (см. рис. 2е) аналогичная точка имеет координаты $p \approx 19$ МПа и $Z \approx 0,6$. Результаты эксперимента дают основание полагать, что сверхкритические смеси водяного пара с парами жидких углеводородов метанового ряда и чистые компоненты (вода и углеводороды метанового ряда) в окрестности давления $p = 15$ МПа демонстрируют приблизительно одинаковое отклонение объемных свойств от объемных свойств идеального газа в этих

¹ Масса нетто порции смеси определяется вычитанием из полученного значения заранее измеренной массы пустого пробоотборника.

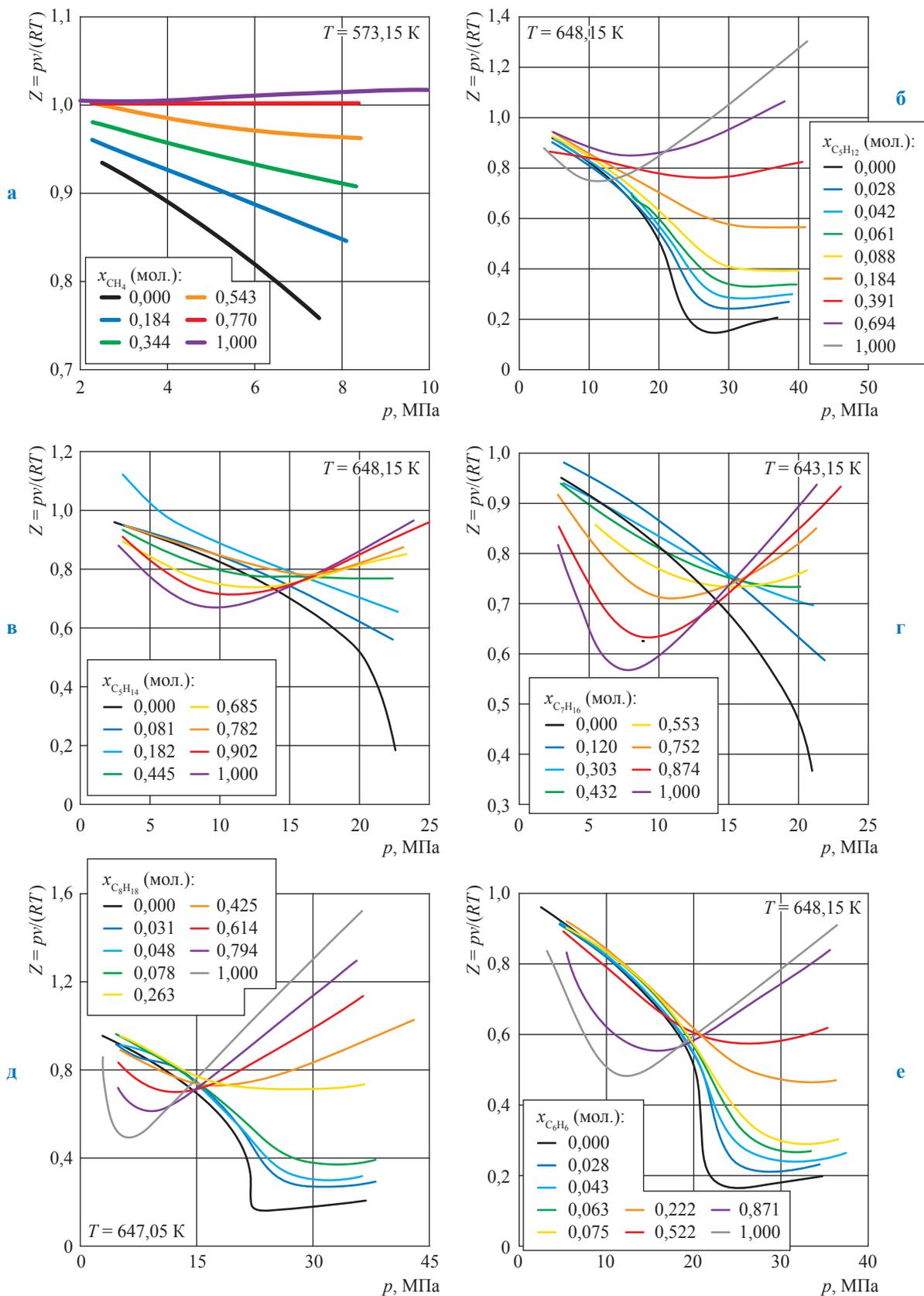


Рис. 2. Изотермы зависимости $Z(p, x)$ для водных растворов метана (а), пентана (б), гексана (в), гептана (г), октана (д), бензола (е)

условиях. Степень отклонения от идеальности можно оценить значением $Z \approx 0,75$.

На рис. 3 показано изменение Z для смеси воды и октана при $T = 647,05$ К в зависимости от ее состава в интервале $p = 10 \dots 20$ МПа. В табл. 2 приведены значения избыточного фактора сжимаемости (Z^E) смесей состава $x = 0,5$ мол. при $T = 647,05$ К и $p = 15$ МПа, представляющие собой разности между экспериментальными значениями $Z_{\text{экс}}$ и значениями $Z_{\text{ад}}$, рассчитанными по правилу аддитивности $Z_{\text{ад}} = (1-x)Z_1^0 + xZ_2^0$ (где Z_1^0 и Z_2^0 – факторы сжимаемости соответственно воды и углеводорода). В последней графе табл. 2 даны относительные избыточные значения Z , характеризующие

максимальное отклонение их в процентах от расчетных.

По экспериментальным p, ρ, T, x -данным о смесях паров воды с парами гексана в паровой фазе и в сверхкритической области рассчитаны значения фактора сжимаемости (табл. 3)

$$Z = \frac{p}{RT\rho_m} = 1 + \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s \frac{a_{ijk} \rho_m^i x^k}{T^j},$$

где ρ_m – молярная плотность, a_{ijk} – коэффициенты (табл. 4), определенные обобщенным методом наименьших квадратов [22]. По этому же уравнению можно рассчитать значения Z и для остальных систем в исследованном диапазоне параметров состояния.

Таблица 2

Расчет избыточного фактора сжимаемости для некоторых бинарных эквимоллярных водно-углеводородных смесей

| Углеводородный компонент смеси | $Z_1^0 (x = 0)$ | $Z_2^0 (x = 1)$ | $Z_{\text{ад}} (x = 0,5)$ | $Z_{\text{экс}} (x = 0,5)$ | Z^E | $Z^E/Z_{\text{ад}} \cdot 100 \%$ |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|----------------------------|-------|----------------------------------|
| C_3H_{12} | 0,693 | 0,771 | 0,732 | 0,843 | 0,110 | 15 |
| C_5H_{14} | 0,693 | 0,743 | 0,718 | 0,803 | 0,085 | 11 |
| C_7H_{16} | 0,693 | 0,738 | 0,716 | 0,772 | 0,057 | 8 |
| C_8H_{18} | 0,693 | 0,763 | 0,728 | 0,748 | 0,020 | 3 |

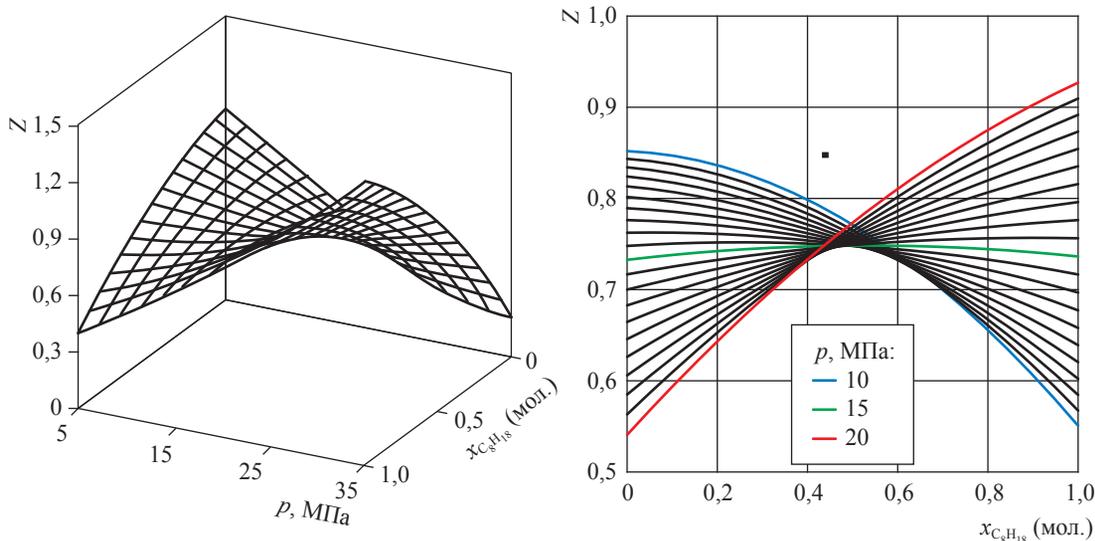


Рис. 3. Изотермы зависимости $Z(p, x)$ для смеси воды и октана при $T = 647,05$ К

Таблица 3

Значения Z для смеси воды и гексана

| $V_m, \text{ м}^3/\text{моль}$ | $x_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$ (МОЛ.) | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,0 |
| $T = 523,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 800 | 0,547 | 0,615 | 0,677 | 0,729 | 0,77 | 0,797 | 0,813 | 0,818 | 0,815 | 0,808 | 0,802 |
| 900 | 0,583 | 0,645 | 0,703 | 0,755 | 0,796 | 0,824 | 0,841 | 0,846 | 0,842 | 0,833 | 0,825 |
| 1000 | 0,614 | 0,67 | 0,725 | 0,774 | 0,814 | 0,843 | 0,86 | 0,865 | 0,862 | 0,853 | 0,843 |
| 1100 | 0,639 | 0,692 | 0,743 | 0,789 | 0,827 | 0,856 | 0,873 | 0,88 | 0,877 | 0,869 | 0,857 |
| 1200 | 0,661 | 0,711 | 0,758 | 0,802 | 0,837 | 0,864 | 0,882 | 0,89 | 0,889 | 0,881 | 0,869 |
| 1300 | 0,68 | 0,727 | 0,772 | 0,812 | 0,845 | 0,871 | 0,888 | 0,896 | 0,897 | 0,891 | 0,88 |
| 1400 | 0,697 | 0,742 | 0,784 | 0,821 | 0,852 | 0,875 | 0,892 | 0,901 | 0,903 | 0,899 | 0,889 |
| 1500 | 0,711 | 0,756 | 0,795 | 0,829 | 0,857 | 0,879 | 0,895 | 0,904 | 0,908 | 0,905 | 0,896 |
| 1600 | 0,724 | 0,768 | 0,805 | 0,836 | 0,861 | 0,881 | 0,896 | 0,907 | 0,911 | 0,91 | 0,903 |
| $T = 533,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 800 | 0,572 | 0,633 | 0,69 | 0,739 | 0,779 | 0,809 | 0,828 | 0,837 | 0,836 | 0,827 | 0,814 |
| 900 | 0,607 | 0,661 | 0,714 | 0,762 | 0,802 | 0,832 | 0,852 | 0,861 | 0,859 | 0,85 | 0,835 |
| 1000 | 0,635 | 0,685 | 0,735 | 0,78 | 0,819 | 0,849 | 0,869 | 0,878 | 0,877 | 0,868 | 0,852 |
| 1100 | 0,659 | 0,706 | 0,752 | 0,795 | 0,832 | 0,861 | 0,881 | 0,891 | 0,891 | 0,882 | 0,865 |
| 1200 | 0,68 | 0,723 | 0,767 | 0,807 | 0,842 | 0,87 | 0,889 | 0,9 | 0,901 | 0,893 | 0,877 |
| 1300 | 0,697 | 0,739 | 0,78 | 0,818 | 0,85 | 0,877 | 0,895 | 0,906 | 0,908 | 0,902 | 0,887 |
| 1400 | 0,712 | 0,754 | 0,792 | 0,827 | 0,857 | 0,882 | 0,9 | 0,911 | 0,914 | 0,909 | 0,895 |
| 1500 | 0,726 | 0,766 | 0,803 | 0,835 | 0,863 | 0,886 | 0,903 | 0,914 | 0,918 | 0,914 | 0,902 |
| 1600 | 0,737 | 0,778 | 0,813 | 0,843 | 0,869 | 0,89 | 0,906 | 0,916 | 0,921 | 0,919 | 0,908 |
| $T = 543,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 800 | 0,596 | 0,651 | 0,703 | 0,749 | 0,789 | 0,82 | 0,841 | 0,853 | 0,853 | 0,844 | 0,825 |
| 900 | 0,628 | 0,677 | 0,726 | 0,77 | 0,809 | 0,84 | 0,862 | 0,874 | 0,874 | 0,865 | 0,844 |
| 1000 | 0,655 | 0,7 | 0,745 | 0,787 | 0,825 | 0,855 | 0,877 | 0,889 | 0,89 | 0,88 | 0,86 |
| 1100 | 0,678 | 0,719 | 0,761 | 0,801 | 0,837 | 0,866 | 0,888 | 0,9 | 0,902 | 0,893 | 0,873 |
| 1200 | 0,697 | 0,736 | 0,776 | 0,814 | 0,847 | 0,875 | 0,896 | 0,908 | 0,911 | 0,903 | 0,884 |
| 1300 | 0,713 | 0,751 | 0,789 | 0,824 | 0,856 | 0,882 | 0,902 | 0,914 | 0,917 | 0,911 | 0,893 |
| 1400 | 0,727 | 0,765 | 0,801 | 0,834 | 0,863 | 0,888 | 0,907 | 0,919 | 0,922 | 0,917 | 0,901 |
| 1500 | 0,74 | 0,777 | 0,811 | 0,842 | 0,87 | 0,893 | 0,911 | 0,922 | 0,926 | 0,922 | 0,907 |
| 1600 | 0,75 | 0,788 | 0,821 | 0,85 | 0,876 | 0,897 | 0,914 | 0,925 | 0,929 | 0,926 | 0,913 |
| $T = 553,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 800 | 0,617 | 0,668 | 0,716 | 0,76 | 0,799 | 0,83 | 0,853 | 0,866 | 0,868 | 0,858 | 0,835 |
| 900 | 0,648 | 0,693 | 0,737 | 0,779 | 0,816 | 0,848 | 0,871 | 0,884 | 0,887 | 0,877 | 0,853 |
| 1000 | 0,674 | 0,714 | 0,755 | 0,795 | 0,831 | 0,861 | 0,884 | 0,898 | 0,901 | 0,891 | 0,868 |
| 1100 | 0,695 | 0,733 | 0,771 | 0,808 | 0,843 | 0,872 | 0,894 | 0,908 | 0,911 | 0,902 | 0,88 |
| 1200 | 0,713 | 0,749 | 0,785 | 0,82 | 0,853 | 0,88 | 0,902 | 0,915 | 0,919 | 0,911 | 0,89 |
| 1300 | 0,728 | 0,763 | 0,798 | 0,831 | 0,861 | 0,888 | 0,908 | 0,921 | 0,925 | 0,918 | 0,899 |
| 1400 | 0,742 | 0,776 | 0,809 | 0,841 | 0,869 | 0,894 | 0,913 | 0,925 | 0,93 | 0,924 | 0,906 |
| 1500 | 0,753 | 0,787 | 0,82 | 0,849 | 0,876 | 0,899 | 0,917 | 0,929 | 0,933 | 0,928 | 0,912 |
| 1600 | 0,763 | 0,798 | 0,829 | 0,857 | 0,883 | 0,904 | 0,921 | 0,932 | 0,936 | 0,932 | 0,918 |
| $T = 563,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 800 | 0,638 | 0,684 | 0,729 | 0,77 | 0,808 | 0,839 | 0,863 | 0,878 | 0,881 | 0,87 | 0,844 |
| 900 | 0,667 | 0,708 | 0,749 | 0,788 | 0,824 | 0,855 | 0,879 | 0,893 | 0,897 | 0,887 | 0,861 |
| 1000 | 0,691 | 0,728 | 0,766 | 0,803 | 0,837 | 0,867 | 0,89 | 0,905 | 0,909 | 0,9 | 0,875 |
| 1100 | 0,711 | 0,746 | 0,781 | 0,816 | 0,849 | 0,877 | 0,9 | 0,914 | 0,918 | 0,91 | 0,887 |
| 1200 | 0,729 | 0,761 | 0,795 | 0,828 | 0,859 | 0,886 | 0,907 | 0,921 | 0,925 | 0,918 | 0,896 |
| 1300 | 0,743 | 0,775 | 0,807 | 0,838 | 0,867 | 0,893 | 0,913 | 0,927 | 0,931 | 0,924 | 0,904 |
| 1400 | 0,756 | 0,787 | 0,818 | 0,848 | 0,875 | 0,899 | 0,918 | 0,931 | 0,935 | 0,929 | 0,911 |
| 1500 | 0,766 | 0,798 | 0,828 | 0,857 | 0,882 | 0,905 | 0,923 | 0,934 | 0,939 | 0,934 | 0,917 |
| 1600 | 0,776 | 0,808 | 0,837 | 0,865 | 0,889 | 0,91 | 0,927 | 0,937 | 0,942 | 0,937 | 0,922 |
| $T = 573,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 600 | 0,581 | 0,641 | 0,693 | 0,738 | 0,776 | 0,806 | 0,829 | 0,843 | 0,845 | 0,833 | 0,804 |
| 700 | 0,622 | 0,673 | 0,719 | 0,762 | 0,799 | 0,83 | 0,854 | 0,868 | 0,871 | 0,86 | 0,832 |

Продолжение табл. 3

| $V_m, \text{ м}^3/\text{моль}$ | $x_{C_3H_4}$ (МОЛ.) | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,0 |
| 800 | 0,656 | 0,7 | 0,742 | 0,781 | 0,817 | 0,848 | 0,872 | 0,887 | 0,891 | 0,88 | 0,853 |
| 900 | 0,684 | 0,722 | 0,761 | 0,797 | 0,832 | 0,862 | 0,886 | 0,901 | 0,905 | 0,895 | 0,869 |
| 1000 | 0,707 | 0,742 | 0,777 | 0,812 | 0,844 | 0,873 | 0,896 | 0,911 | 0,916 | 0,907 | 0,882 |
| 1100 | 0,727 | 0,759 | 0,792 | 0,824 | 0,855 | 0,882 | 0,905 | 0,919 | 0,924 | 0,916 | 0,893 |
| 1200 | 0,743 | 0,774 | 0,805 | 0,836 | 0,865 | 0,891 | 0,912 | 0,926 | 0,931 | 0,924 | 0,902 |
| 1300 | 0,757 | 0,787 | 0,817 | 0,846 | 0,873 | 0,898 | 0,918 | 0,931 | 0,936 | 0,929 | 0,909 |
| 1400 | 0,769 | 0,798 | 0,827 | 0,855 | 0,881 | 0,904 | 0,923 | 0,935 | 0,94 | 0,934 | 0,916 |
| 1500 | 0,779 | 0,809 | 0,837 | 0,864 | 0,889 | 0,91 | 0,927 | 0,939 | 0,943 | 0,938 | 0,921 |
| 1600 | 0,789 | 0,818 | 0,846 | 0,872 | 0,895 | 0,916 | 0,932 | 0,942 | 0,946 | 0,941 | 0,926 |
| 1700 | 0,797 | 0,826 | 0,854 | 0,879 | 0,901 | 0,92 | 0,935 | 0,945 | 0,948 | 0,944 | 0,931 |
| 1800 | 0,804 | 0,834 | 0,861 | 0,886 | 0,907 | 0,925 | 0,938 | 0,947 | 0,95 | 0,946 | 0,935 |
| 1900 | 0,81 | 0,841 | 0,868 | 0,892 | 0,913 | 0,929 | 0,941 | 0,949 | 0,952 | 0,948 | 0,938 |
| 2000 | 0,816 | 0,847 | 0,875 | 0,898 | 0,918 | 0,933 | 0,944 | 0,951 | 0,953 | 0,95 | 0,941 |
| $T = 583,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 600 | 0,602 | 0,659 | 0,709 | 0,753 | 0,79 | 0,82 | 0,843 | 0,855 | 0,856 | 0,844 | 0,815 |
| 700 | 0,641 | 0,689 | 0,734 | 0,774 | 0,81 | 0,841 | 0,864 | 0,878 | 0,881 | 0,869 | 0,841 |
| 800 | 0,674 | 0,715 | 0,755 | 0,792 | 0,826 | 0,856 | 0,879 | 0,894 | 0,898 | 0,888 | 0,86 |
| 900 | 0,701 | 0,737 | 0,773 | 0,807 | 0,84 | 0,868 | 0,891 | 0,907 | 0,911 | 0,902 | 0,876 |
| 1000 | 0,723 | 0,755 | 0,788 | 0,821 | 0,851 | 0,879 | 0,901 | 0,916 | 0,921 | 0,913 | 0,888 |
| 1100 | 0,741 | 0,772 | 0,802 | 0,833 | 0,862 | 0,888 | 0,909 | 0,923 | 0,929 | 0,921 | 0,898 |
| 1200 | 0,757 | 0,786 | 0,815 | 0,844 | 0,871 | 0,896 | 0,916 | 0,93 | 0,934 | 0,928 | 0,907 |
| 1300 | 0,77 | 0,798 | 0,826 | 0,854 | 0,88 | 0,903 | 0,922 | 0,935 | 0,939 | 0,933 | 0,914 |
| 1400 | 0,782 | 0,809 | 0,837 | 0,863 | 0,887 | 0,909 | 0,927 | 0,939 | 0,943 | 0,938 | 0,92 |
| 1500 | 0,792 | 0,819 | 0,846 | 0,871 | 0,895 | 0,915 | 0,931 | 0,942 | 0,946 | 0,941 | 0,925 |
| 1600 | 0,801 | 0,828 | 0,854 | 0,879 | 0,901 | 0,92 | 0,936 | 0,946 | 0,949 | 0,944 | 0,93 |
| 1700 | 0,809 | 0,836 | 0,862 | 0,886 | 0,907 | 0,925 | 0,939 | 0,948 | 0,951 | 0,947 | 0,934 |
| 1800 | 0,816 | 0,844 | 0,869 | 0,893 | 0,913 | 0,93 | 0,943 | 0,951 | 0,953 | 0,949 | 0,938 |
| 1900 | 0,822 | 0,85 | 0,876 | 0,899 | 0,918 | 0,934 | 0,946 | 0,953 | 0,955 | 0,951 | 0,941 |
| 2000 | 0,828 | 0,856 | 0,882 | 0,905 | 0,923 | 0,938 | 0,949 | 0,955 | 0,957 | 0,953 | 0,944 |
| $T = 593,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 500 | 0,579 | 0,642 | 0,696 | 0,741 | 0,779 | 0,808 | 0,827 | 0,837 | 0,835 | 0,82 | 0,791 |
| 600 | 0,622 | 0,676 | 0,724 | 0,767 | 0,803 | 0,832 | 0,854 | 0,865 | 0,866 | 0,853 | 0,825 |
| 700 | 0,659 | 0,705 | 0,748 | 0,786 | 0,821 | 0,85 | 0,872 | 0,886 | 0,888 | 0,877 | 0,849 |
| 800 | 0,69 | 0,73 | 0,767 | 0,803 | 0,835 | 0,864 | 0,886 | 0,9 | 0,904 | 0,894 | 0,868 |
| 900 | 0,716 | 0,751 | 0,785 | 0,817 | 0,848 | 0,875 | 0,897 | 0,911 | 0,916 | 0,907 | 0,882 |
| 1000 | 0,737 | 0,769 | 0,8 | 0,83 | 0,859 | 0,884 | 0,905 | 0,92 | 0,925 | 0,917 | 0,894 |
| 1100 | 0,755 | 0,784 | 0,813 | 0,842 | 0,869 | 0,893 | 0,913 | 0,927 | 0,932 | 0,925 | 0,903 |
| 1200 | 0,77 | 0,798 | 0,825 | 0,852 | 0,878 | 0,9 | 0,919 | 0,932 | 0,937 | 0,931 | 0,911 |
| 1300 | 0,783 | 0,81 | 0,836 | 0,862 | 0,886 | 0,907 | 0,925 | 0,937 | 0,942 | 0,936 | 0,918 |
| 1400 | 0,794 | 0,82 | 0,846 | 0,871 | 0,893 | 0,914 | 0,93 | 0,941 | 0,945 | 0,94 | 0,924 |
| 1500 | 0,804 | 0,83 | 0,855 | 0,879 | 0,9 | 0,92 | 0,935 | 0,945 | 0,949 | 0,944 | 0,929 |
| 1600 | 0,813 | 0,839 | 0,863 | 0,886 | 0,907 | 0,925 | 0,939 | 0,948 | 0,951 | 0,947 | 0,934 |
| 1700 | 0,821 | 0,846 | 0,87 | 0,893 | 0,913 | 0,93 | 0,943 | 0,951 | 0,954 | 0,95 | 0,938 |
| 1800 | 0,828 | 0,853 | 0,877 | 0,899 | 0,918 | 0,934 | 0,946 | 0,954 | 0,956 | 0,952 | 0,941 |
| 1900 | 0,834 | 0,86 | 0,884 | 0,905 | 0,924 | 0,939 | 0,95 | 0,956 | 0,958 | 0,954 | 0,944 |
| 2000 | 0,84 | 0,866 | 0,889 | 0,91 | 0,928 | 0,943 | 0,953 | 0,958 | 0,959 | 0,956 | 0,947 |
| $T = 603,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 500 | 0,602 | 0,661 | 0,712 | 0,757 | 0,793 | 0,82 | 0,839 | 0,847 | 0,844 | 0,829 | 0,802 |
| 600 | 0,642 | 0,693 | 0,739 | 0,78 | 0,814 | 0,842 | 0,862 | 0,873 | 0,874 | 0,861 | 0,834 |
| 700 | 0,676 | 0,721 | 0,761 | 0,798 | 0,831 | 0,858 | 0,879 | 0,892 | 0,894 | 0,883 | 0,857 |
| 800 | 0,705 | 0,744 | 0,78 | 0,814 | 0,844 | 0,87 | 0,891 | 0,905 | 0,908 | 0,899 | 0,874 |
| 900 | 0,73 | 0,764 | 0,797 | 0,828 | 0,856 | 0,881 | 0,901 | 0,914 | 0,919 | 0,911 | 0,888 |
| 1000 | 0,75 | 0,781 | 0,811 | 0,84 | 0,866 | 0,89 | 0,909 | 0,922 | 0,927 | 0,92 | 0,899 |
| 1100 | 0,767 | 0,796 | 0,824 | 0,851 | 0,876 | 0,898 | 0,916 | 0,929 | 0,933 | 0,928 | 0,908 |

Продолжение табл. 3

| $V_M, \text{M}^3/\text{МОЛЬ}$ | $x_{\text{C}_3\text{H}_4}$ (МОЛ.) | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,0 |
| 1200 | 0,782 | 0,81 | 0,836 | 0,861 | 0,884 | 0,905 | 0,922 | 0,934 | 0,939 | 0,933 | 0,916 |
| 1300 | 0,795 | 0,821 | 0,846 | 0,87 | 0,892 | 0,912 | 0,928 | 0,939 | 0,943 | 0,938 | 0,922 |
| 1400 | 0,806 | 0,831 | 0,855 | 0,878 | 0,899 | 0,918 | 0,933 | 0,943 | 0,947 | 0,942 | 0,928 |
| 1500 | 0,816 | 0,841 | 0,864 | 0,886 | 0,906 | 0,924 | 0,938 | 0,947 | 0,95 | 0,946 | 0,933 |
| 1600 | 0,825 | 0,849 | 0,872 | 0,893 | 0,912 | 0,929 | 0,942 | 0,95 | 0,953 | 0,949 | 0,937 |
| 1700 | 0,833 | 0,856 | 0,879 | 0,899 | 0,918 | 0,934 | 0,946 | 0,953 | 0,955 | 0,951 | 0,941 |
| 1800 | 0,84 | 0,863 | 0,885 | 0,905 | 0,923 | 0,938 | 0,949 | 0,956 | 0,958 | 0,954 | 0,944 |
| 1900 | 0,846 | 0,869 | 0,891 | 0,911 | 0,928 | 0,942 | 0,952 | 0,958 | 0,959 | 0,956 | 0,947 |
| 2000 | 0,852 | 0,875 | 0,896 | 0,916 | 0,933 | 0,946 | 0,955 | 0,961 | 0,961 | 0,958 | 0,95 |
| $T = 613,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 500 | 0,624 | 0,679 | 0,728 | 0,77 | 0,804 | 0,831 | 0,848 | 0,855 | 0,852 | 0,838 | 0,812 |
| 600 | 0,66 | 0,709 | 0,753 | 0,792 | 0,824 | 0,851 | 0,869 | 0,879 | 0,879 | 0,867 | 0,842 |
| 700 | 0,692 | 0,735 | 0,774 | 0,809 | 0,84 | 0,865 | 0,884 | 0,896 | 0,898 | 0,888 | 0,864 |
| 800 | 0,72 | 0,758 | 0,793 | 0,825 | 0,853 | 0,877 | 0,896 | 0,907 | 0,911 | 0,903 | 0,881 |
| 900 | 0,743 | 0,777 | 0,809 | 0,838 | 0,864 | 0,887 | 0,905 | 0,917 | 0,92 | 0,914 | 0,894 |
| 1000 | 0,763 | 0,794 | 0,823 | 0,85 | 0,874 | 0,895 | 0,912 | 0,924 | 0,928 | 0,922 | 0,904 |
| 1100 | 0,779 | 0,809 | 0,835 | 0,86 | 0,883 | 0,903 | 0,919 | 0,93 | 0,934 | 0,929 | 0,913 |
| 1200 | 0,794 | 0,821 | 0,846 | 0,87 | 0,891 | 0,91 | 0,925 | 0,935 | 0,939 | 0,935 | 0,92 |
| 1300 | 0,807 | 0,832 | 0,856 | 0,879 | 0,899 | 0,916 | 0,931 | 0,94 | 0,944 | 0,94 | 0,926 |
| 1400 | 0,818 | 0,842 | 0,865 | 0,886 | 0,906 | 0,922 | 0,935 | 0,944 | 0,947 | 0,944 | 0,931 |
| 1500 | 0,828 | 0,851 | 0,873 | 0,893 | 0,912 | 0,927 | 0,94 | 0,948 | 0,951 | 0,947 | 0,936 |
| 1600 | 0,837 | 0,859 | 0,88 | 0,9 | 0,917 | 0,932 | 0,944 | 0,951 | 0,954 | 0,95 | 0,94 |
| 1700 | 0,845 | 0,866 | 0,887 | 0,906 | 0,923 | 0,937 | 0,948 | 0,954 | 0,956 | 0,953 | 0,944 |
| 1800 | 0,852 | 0,873 | 0,893 | 0,911 | 0,928 | 0,941 | 0,951 | 0,957 | 0,958 | 0,955 | 0,947 |
| 1900 | 0,859 | 0,879 | 0,898 | 0,916 | 0,932 | 0,945 | 0,954 | 0,959 | 0,96 | 0,957 | 0,95 |
| 2000 | 0,865 | 0,884 | 0,903 | 0,921 | 0,936 | 0,948 | 0,957 | 0,962 | 0,962 | 0,959 | 0,952 |
| $T = 623,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 300 | 0,627 | 0,66 | 0,694 | 0,725 | 0,75 | 0,765 | 0,771 | 0,767 | 0,753 | 0,734 | 0,711 |
| 400 | 0,615 | 0,667 | 0,714 | 0,754 | 0,786 | 0,809 | 0,822 | 0,825 | 0,818 | 0,803 | 0,779 |
| 500 | 0,645 | 0,696 | 0,742 | 0,781 | 0,814 | 0,838 | 0,855 | 0,862 | 0,859 | 0,845 | 0,821 |
| 600 | 0,678 | 0,725 | 0,766 | 0,803 | 0,833 | 0,858 | 0,875 | 0,884 | 0,883 | 0,872 | 0,85 |
| 700 | 0,707 | 0,75 | 0,787 | 0,82 | 0,849 | 0,872 | 0,888 | 0,898 | 0,9 | 0,891 | 0,87 |
| 800 | 0,733 | 0,772 | 0,806 | 0,836 | 0,861 | 0,883 | 0,899 | 0,909 | 0,912 | 0,905 | 0,886 |
| 900 | 0,755 | 0,79 | 0,821 | 0,849 | 0,872 | 0,892 | 0,908 | 0,918 | 0,921 | 0,915 | 0,899 |
| 1000 | 0,774 | 0,806 | 0,835 | 0,86 | 0,882 | 0,901 | 0,915 | 0,925 | 0,928 | 0,923 | 0,909 |
| 1100 | 0,791 | 0,82 | 0,847 | 0,87 | 0,891 | 0,908 | 0,922 | 0,931 | 0,934 | 0,93 | 0,917 |
| 1200 | 0,805 | 0,833 | 0,857 | 0,879 | 0,898 | 0,915 | 0,927 | 0,936 | 0,939 | 0,935 | 0,924 |
| 1300 | 0,818 | 0,843 | 0,866 | 0,887 | 0,905 | 0,921 | 0,933 | 0,94 | 0,943 | 0,94 | 0,93 |
| 1400 | 0,829 | 0,853 | 0,875 | 0,894 | 0,912 | 0,926 | 0,937 | 0,945 | 0,947 | 0,944 | 0,935 |
| 1500 | 0,84 | 0,862 | 0,882 | 0,901 | 0,917 | 0,931 | 0,941 | 0,948 | 0,951 | 0,948 | 0,939 |
| $T = 633,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 300 | 0,655 | 0,685 | 0,714 | 0,74 | 0,76 | 0,774 | 0,779 | 0,776 | 0,765 | 0,747 | 0,724 |
| 400 | 0,64 | 0,686 | 0,728 | 0,764 | 0,794 | 0,817 | 0,83 | 0,835 | 0,829 | 0,814 | 0,789 |
| 500 | 0,665 | 0,712 | 0,754 | 0,791 | 0,821 | 0,844 | 0,86 | 0,867 | 0,864 | 0,852 | 0,829 |
| 600 | 0,694 | 0,739 | 0,779 | 0,813 | 0,841 | 0,863 | 0,878 | 0,886 | 0,886 | 0,876 | 0,856 |
| 700 | 0,721 | 0,764 | 0,8 | 0,831 | 0,857 | 0,877 | 0,891 | 0,9 | 0,9 | 0,893 | 0,876 |
| 800 | 0,745 | 0,785 | 0,818 | 0,846 | 0,87 | 0,888 | 0,902 | 0,91 | 0,911 | 0,906 | 0,892 |
| 900 | 0,766 | 0,803 | 0,833 | 0,859 | 0,881 | 0,898 | 0,91 | 0,918 | 0,92 | 0,915 | 0,903 |
| 1000 | 0,785 | 0,818 | 0,847 | 0,871 | 0,89 | 0,906 | 0,918 | 0,925 | 0,927 | 0,923 | 0,913 |
| 1100 | 0,801 | 0,832 | 0,858 | 0,88 | 0,898 | 0,913 | 0,924 | 0,931 | 0,933 | 0,93 | 0,921 |
| 1200 | 0,816 | 0,844 | 0,868 | 0,888 | 0,906 | 0,919 | 0,929 | 0,936 | 0,938 | 0,935 | 0,927 |
| 1300 | 0,829 | 0,854 | 0,877 | 0,896 | 0,912 | 0,925 | 0,934 | 0,94 | 0,942 | 0,94 | 0,933 |
| 1400 | 0,84 | 0,864 | 0,884 | 0,902 | 0,918 | 0,93 | 0,939 | 0,944 | 0,946 | 0,944 | 0,938 |
| 1500 | 0,851 | 0,872 | 0,891 | 0,908 | 0,923 | 0,934 | 0,943 | 0,948 | 0,95 | 0,948 | 0,942 |

Окончание табл. 3

| $V_m, \text{ м}^3/\text{моль}$ | $x_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (мол.) | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,0 |
| $T = 643,15 \text{ K}$ | | | | | | | | | | | |
| 200 | 1,112 | 0,942 | 0,858 | 0,825 | 0,815 | 0,808 | 0,79 | 0,756 | 0,707 | 0,652 | 0,607 |
| 300 | 0,655 | 0,685 | 0,714 | 0,74 | 0,76 | 0,774 | 0,779 | 0,776 | 0,765 | 0,747 | 0,724 |
| 400 | 0,64 | 0,686 | 0,728 | 0,764 | 0,794 | 0,817 | 0,83 | 0,835 | 0,829 | 0,814 | 0,789 |
| 500 | 0,665 | 0,712 | 0,754 | 0,791 | 0,821 | 0,844 | 0,86 | 0,867 | 0,864 | 0,852 | 0,829 |
| 600 | 0,694 | 0,739 | 0,779 | 0,813 | 0,841 | 0,863 | 0,878 | 0,886 | 0,886 | 0,876 | 0,856 |
| 700 | 0,721 | 0,764 | 0,8 | 0,831 | 0,857 | 0,877 | 0,891 | 0,9 | 0,9 | 0,893 | 0,876 |
| 800 | 0,745 | 0,785 | 0,818 | 0,846 | 0,87 | 0,888 | 0,902 | 0,91 | 0,911 | 0,906 | 0,892 |
| 900 | 0,766 | 0,803 | 0,833 | 0,859 | 0,881 | 0,898 | 0,91 | 0,918 | 0,92 | 0,915 | 0,903 |
| 1000 | 0,785 | 0,818 | 0,847 | 0,871 | 0,89 | 0,906 | 0,918 | 0,925 | 0,927 | 0,923 | 0,913 |
| 1100 | 0,801 | 0,832 | 0,858 | 0,88 | 0,898 | 0,913 | 0,924 | 0,931 | 0,933 | 0,93 | 0,921 |
| 1200 | 0,816 | 0,844 | 0,868 | 0,888 | 0,906 | 0,919 | 0,929 | 0,936 | 0,938 | 0,935 | 0,927 |
| 1300 | 0,829 | 0,854 | 0,877 | 0,896 | 0,912 | 0,925 | 0,934 | 0,94 | 0,942 | 0,94 | 0,933 |
| 1400 | 0,84 | 0,864 | 0,884 | 0,902 | 0,918 | 0,93 | 0,939 | 0,944 | 0,946 | 0,944 | 0,938 |

Таблица 4

Коэффициенты a_{ijk}

| | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $a_{000} = 7,1739\text{E}+00$ | $a_{213} = -3,3983\text{E}+11$ | $a_{104} = 3,1985\text{E}+05$ | $a_{322} = 3,1566\text{E}+15$ |
| $a_{001} = -4,9054\text{E}+01$ | $a_{214} = 1,8681\text{E}+11$ | $a_{110} = 1,7470\text{E}+07$ | $a_{323} = -6,8164\text{E}+15$ |
| $a_{002} = -4,2213\text{E}+01$ | $a_{220} = 3,1498\text{E}+12$ | $a_{111} = -1,3720\text{E}+08$ | $a_{324} = 7,9676\text{E}+14$ |
| $a_{003} = 2,1696\text{E}+02$ | $a_{221} = -2,1640\text{E}+13$ | $a_{112} = -1,2720\text{E}+08$ | $a_{400} = 1,6842\text{E}+11$ |
| $a_{004} = -1,3286\text{E}+02$ | $a_{222} = -3,2521\text{E}+13$ | $a_{113} = 6,3281\text{E}+08$ | $a_{401} = -6,4927\text{E}+11$ |
| $a_{010} = -7,9393\text{E}+03$ | $a_{223} = 1,0547\text{E}+14$ | $a_{114} = -3,8586\text{E}+08$ | $a_{402} = 7,9009\text{E}+11$ |
| $a_{011} = 5,2078\text{E}+04$ | $a_{224} = -5,4561\text{E}+13$ | $a_{120} = -4,9520\text{E}+09$ | $a_{403} = -1,0724\text{E}+11$ |
| $a_{012} = 6,7339\text{E}+04$ | $a_{300} = -2,4401\text{E}+09$ | $a_{121} = 3,5628\text{E}+10$ | $a_{404} = -2,1396\text{E}+11$ |
| $a_{013} = -2,7323\text{E}+05$ | $a_{301} = 1,7642\text{E}+10$ | $a_{122} = 5,1071\text{E}+10$ | $a_{410} = -1,6712\text{E}+14$ |
| $a_{014} = 1,6175\text{E}+05$ | $a_{302} = -3,5786\text{E}+09$ | $a_{123} = -1,9722\text{E}+11$ | $a_{411} = 3,0400\text{E}+14$ |
| $a_{020} = 2,1675\text{E}+06$ | $a_{303} = -1,8006\text{E}+10$ | $a_{124} = 1,1541\text{E}+11$ | $a_{412} = -3,9566\text{E}+14$ |
| $a_{021} = -1,3453\text{E}+07$ | $a_{304} = 6,4542\text{E}+09$ | $a_{200} = 1,0444\text{E}+07$ | $a_{413} = 1,8947\text{E}+14$ |
| $a_{022} = -2,5204\text{E}+07$ | $a_{310} = 2,6141\text{E}+12$ | $a_{201} = -8,5005\text{E}+07$ | $a_{414} = 8,4652\text{E}+13$ |
| $a_{023} = 8,5373\text{E}+07$ | $a_{311} = -1,6682\text{E}+13$ | $a_{202} = -3,8418\text{E}+07$ | $a_{420} = 3,9699\text{E}+16$ |
| $a_{024} = -4,8883\text{E}+07$ | $a_{312} = -3,2496\text{E}+12$ | $a_{203} = 2,7039\text{E}+08$ | $a_{421} = 5,6854\text{E}+16$ |
| $a_{100} = -1,5601\text{E}+04$ | $a_{313} = 2,2814\text{E}+13$ | $a_{204} = -1,5769\text{E}+08$ | $a_{422} = -2,7070\text{E}+16$ |
| $a_{101} = 1,2912\text{E}+05$ | $a_{314} = -5,5868\text{E}+12$ | $a_{210} = -1,1506\text{E}+10$ | $a_{423} = -1,2393\text{E}+17$ |
| $a_{102} = 7,0042\text{E}+04$ | $a_{320} = -6,8827\text{E}+14$ | $a_{211} = 8,7508\text{E}+10$ | $a_{424} = 4,9528\text{E}+16$ |
| $a_{103} = -5,0338\text{E}+05$ | $a_{321} = 3,5800\text{E}+15$ | $a_{212} = 7,7360\text{E}+10$ | |

Список литературы

1. Дядькин Ю.Д. Разработка геотермальных месторождений / Ю.Д. Дядькин. – М.: Недра, 1989. – 299 с.
2. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1991. – 167 с.
3. Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем / В.М. Валяшко. – М.: Наука, 1990. – 270 с.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М.А. Анисимов. – М.: Наука, 1987. – 270 с.
5. Sengers J.V. A universal representation of the thermodynamic properties of fluid in the critical region / J.V. Sengers, J.M.H. Levelt Sengers // Int. J. Thermophys. – 1984. – Т. 5. – № 2. – С. 195–207.

6. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях / Д.С. Циклис. – М.: Химия, 1976. – 430 с.
7. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1976. – 183 с.
8. Белоусов В.П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов / В.П. Белоусов, М.Ю. Панов. – Л.: Химия, 1983. – 264 с.
9. Скрипка В.Г. Фазовые равновесия между н. алканами и водой при повышенных температурах и давлениях / В.Г. Скрипка, Г.Д. Губкина, О.А. Бокша // ЖФХ. – 1973. – Т. 48. – Вып. 3. – С. 781.
10. Султанов Р.Г. Влагосодержание метана при высоких температурах / Р.Г. Султанов, В.Г. Скрипка, А.Ю. Намиот // Газовая промышленность. – 1971. – № 4. – С. 6–8.
11. Султанов Р.Г. Растворимость воды в н. алканах при повышенных температурах и давлениях / Р.Г. Султанов, В.Г. Скрипка // ЖФХ. – 1972. – Т. 46. – Вып. 8. – С. 2170.
12. Шейнман А.Б. Воздействие на пласт теплом при добыче нефти / А.Б. Шейнман, Г.Е. Малофеев, А.И. Сергеев. – М.: Недра, 1965. – 160 с.
13. Намиот А.Ю. Методика расчета испарения нефти при закачке водяного пара в пласт / А.Ю. Намиот, М.З. Карнаев. – М.: ВНИИ нефти, 1973. – 26 с.
14. Оганов К.А. Основы теплового воздействия на нефтяной пласт / К.А. Оганов. – М.: Недра, 1967. – 203 с.
15. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1 / С. Уэйлес; пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 304 с.
16. Ландау Л.Д. Статистическая физика. Ч. 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
17. Brunner E. Fluid mixtures at high pressures. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane+water) mixtures / E. Brunner // J. Chem. Thermodynamics. – 1990. – Т. 22. – С. 335–353.
18. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – 3-е изд. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
19. Базаев А.Р. *p-v-T-x* измерения и термодинамические свойства водных растворов углеводородов в сверхкритических условиях: дис. ... д.т.н. / А.Р. Базаев. – Махачкала: Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, 1997.
20. Базаев А.Р. Объемные свойства природного газа, залегающего в пластах в условиях высоких температур и давлений / А.Р. Базаев, Э.А. Базаев // Вести газовой науки: науч.-технический сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 5 (37): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 30–37.
21. Базаев А.Р. Объемные свойства смесей водяного пара с метаном и азотом при повышенных температурах и давлениях / А.Р. Базаев, В.Г. Скрипка, А.Ю. Намиот // ЖФХ. – 1975. – Т. 48. – Вып. 9. – С. 2392.
22. Сычев В.В. Термодинамические свойства азота / В.В. Сычев, А.А. Вассерман и др. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 352 с.

Compressibility factor determination for model mixtures of in-situ gases and liquids at high temperatures and high pressures

A.R. Bazayev¹, E.A. Bazayev^{1*}, B.K. Osmanova¹, B.A. Grigoryev²

¹ Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS, Bld. 39A, Prospekt Shamilya, Makhachkala, 367030, Russian Federation

² Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: emilbazayev@gmail.com

Abstract. Using a constant-volume piezometer and a compression technique authors obtained the experimental correlations of pressure, density, temperature and concentration values for vapor phases and supercritical fluids of binary water-hydrocarbon systems. With reference to these data, they determined the compressibility factor (Z) values for different concentrations of hydrocarbons. It was understood that at certain ratios of water and methane concentrations the isotherms of such a binary system can be nearly adequate to an ideal-gas state of the system regardless the pressure values. Authors derived a common feature of aqueous vapor and hydrocarbon vapor mixtures. It comes down to a fact that the isotherms of pure components and their mixtures coincide at certain pressure values.

Keywords: temperature, pressure, piezometer, compressibility factor, solubility, supercritical fluid, equation of state.

References

1. DYADKIN, Yu.D. *Development of geothermal fields* [Razrabotka geotermalnykh mestorozhdeniy]. Moscow: Nedra, 1989. (Russ.).
2. NAMIOT, A.Yu. *Gas solubility in water* [Rastvorimost gaza v vode]. Moscow: Nedra, 1991. (Russ.).
3. VALYASHKO, V.M. *Phase equilibria and properties of hydrothermal systems* [Fazovyie ravnovesiya i svoystva gidrotermalnykh system]. Moscow: Nauka, 1990. (Russ.).
4. ANISIMOV, M.A. *Critical phenomena in liquids and liquid crystals* [Kriticheskiye yavleniya v zhidkostyakh i zhidkikh kristallakh]. Moscow: Nauka, 1987. (Russ.).
5. SENGERS, J.V., J.M.H. LEVELT SENGERS. A universal representation of the thermodynamic properties of fluid in the critical region. *Int. J. Thermophys.*, 1984, vol. 5, no. 2, pp. 195–207. ISSN 0195-928X.
6. TSIKLIS, D.S. *Technique of physical-chemical tests at high and super-high pressures* [Tekhnika fiziko-khimicheskikh issledovaniy pri vysokikh i sverkhvysokikh davleniyakh]. Moscow: Khimiya, 1976. (Russ.).
7. NAMIOT, A.Yu. *Phase equilibria in production of petroleum* [Fazovyie ravnovesiya v dobyche nefii]. Moscow: Nedra, 1976. (Russ.).
8. BELOUSOV, V.P., M.Yu. PANOV. *Thermodynamics of aqueous solutions of nonelectrolytes* [Termodinamika vodnykh rastvorov neelektrolitov]. Leningrad: Khimiya, 1983. – 264 c.
9. SKRIPKA, V.G., G.D. GUBKINA, O.A. BOKSHA. Phase equilibria between n-alkanes and water at elevated temperatures and pressures [Fazovyie ravnovesiya mezhdru n.alkanami i vody pri povyshennykh temperaturakh i davleniyakh]. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 1973, vol. 48, is. 3, p. 781. ISSN 0044-4537. (Russ.).
10. SULTANOV, R.G., V.G. SKRIPKA, A.Yu. NAMIOT. Humidity of methane at high temperatures [Vlagosoderzhaniye metana pri vysokokh temperaturakh]. *Gazovaya Promyshlennost*, 1971, no. 4, pp. 6–8. ISSN 0016-5581. (Russ.).
11. SULTANOV, R.G., V.G. SKRIPKA. n-Alkane-solubility of water at elevated temperatures and pressures [Rastvorimost vody v n.alkanakh pri povyshennykh temperaturakh i davleniyakh]. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 1972, vol. 46, is. 8, pp. 2170. ISSN 0044-4537. (Russ.).
12. SHEYNMAN, A.B., G.Ye. MALOFEYEV, A.I. SERGEYEV. *Heat stimulation of a reservoir in course of oil recovery* [Vozdeystviye nap last teplom pri dobyche nefii]. Moscow: Nedra, 1965. (Russ.).
13. NAMIOT, A.Yu., M.Z. KARNAYEV. *Procedure for calculating oil evaporation during aqueous vapor injection into a reservoir* [Metodika rascheta isparenii nefii pri zakachke vodyanogo para v plast]. Moscow: All-Union Scientific and Research Institute of Oil (VNIINEfti), 1973. (Russ.).
14. OGANOV, K.A. *Principals of thermal stimulation of oil reservoirs* [Osnovy teplovogo vozdeystviya na neftyanoy plast]. Moscow: Nedra, 1967. (Russ.).
15. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering* [Fazovyie ravnovesiya v khimicheskoy tekhnologii]: in 2 pts. Translated form Engl. Moscow: Mir, 1989, pt. 1. (Russ.).
16. LANDAU, L.D., Ye.M. LIFSHITS. *Statistical physics* [Statisticheskaya fizika]. Moscow: Nauka, 1976, pt. 2. (Russ.).
17. BRUNNER, E. Fluid mixtures at high pressures. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane+water) mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, 1990, vol. 22, pp. 335–353. ISSN 0021-9614.
18. KARAPETYANTS, M.Kh. *Chemical thermodynamics* [Khimicheskaya termodinamika]. 3rd ed. Moscow: Khimiya, 1975. (Russ.).
19. BAZAYEV, A.R. *p-v-T-x measurements and thermodynamic behavior of hydrocarbon-aqueous solutions in super-critical conditions* [p-v-T-x izmereniya i termodinamicheskiye svoystva vodnykh rastvorov uglevodorodov v sverkhkriticheskikh usloviyakh]. Doctor's thesis (engineering). Institute for geothermal problems of the Dagestan Scientific Center of RAS, 1997. (Russ.).
20. BAZAYEV, A.R., E.A. BAZAYEV. Volumetric properties of natural gas bedded in conditions of high temperatures and high pressures [Obyemnyye svoystva prirodnogo gaza, zalegayushchego v plastakh v usloviyakh vysokikh temperature i davleniy]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2018, no. 5 (37): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 30–37. ISSN 2306-9849. (Russ.).
21. BAZAYEV, A.R., V.G. SKRIPKA, A.Yu. NAMIOT. Volumetric properties of aqueous vapor mixtures with methane and nitrogen at elevated temperatures and pressures [Obyemnyye svoystva smesey vodyanogo para s metanom i azotom pri povyshennykh temperaturakh i davleniyakh]. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 1975, vol. 48, is. 9, p. 2392. ISSN 0044-4537. (Russ.).
22. SYCHEV, V.V., A.A. VASSERMAN, et al. *Thermodynamic properties of nitrogen* [Termodinamicheskiye svoystva azota]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 1977. (Russ.).

УДК 536.633

Расчет изобарной и изохорной теплоемкостей природных газов в сверхкритическом состоянии

В.А. Сулейманов

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 65, к. 1
E-mail: sul1943@mail.ru

Ключевые слова: уравнение состояния Ли – Кеслера – Плёкера, изобарная и изохорная теплоемкость, сверхкритическое состояние природного газа, потенциал Леннарда – Джонса, транспорт природного газа, протяженный подводный газопровод.

Тезисы. Показано, что из всех параметров макроскопических свойств и термодинамических потенциалов природных газов в закритической области уменьшение изобарной теплоемкости газа с ростом давления при постоянной температуре является первым свидетельством начала непрерывного перехода природного газа от «газоподобного» бесструктурного состояния к жидкоподобному конденсированному состоянию. Этот переход отражает заметный рост сил притяжения между соседними молекулярными структурами и уменьшение количества тепловой энергии, приходящейся на них в общем энергетическом балансе углеводородной системы.

Исследование тепловых режимов эксплуатации протяженных подводных газопроводов предполагает среди прочего точный расчет значений удельных изобарной (c_p) и изохорной (c_v) теплоемкостей, особенно на участках, где температура газовых потоков либо принимает значение температуры окружающей среды – придонных слоев морской воды или грунтов засыпки при траншейной укладке труб, либо меньше указанной температуры. Соответствующие расчетные погрешности, допущенные при численном моделировании термогидравлических режимов работы газопроводов, могут привести к тому, что на проектной стадии не будут рассмотрены последствия таких потенциально опасных процессов, как возможное обмерзание трубы, ее обледенение, деградация теплых грунтов в основании трубопровода и т.п.

Настоящая статья посвящена расчетам значений удельных изобарной и изохорной теплоемкостей на основе термического уравнения состояния Ли – Кеслера – Плёкера (ТУС ЛКП), которое мировая техническая литература признает наиболее точно описывающим PVT¹-зависимость для природных газов в закритической области давлений и температур.

С. Уэйлесом [1] на основе анализа большого экспериментального расчетного материала сделан вывод о том, что ТУС ЛКП можно считать наиболее точным из всех имеющихся на настоящий момент уравнений состояния, пригодных для расчета коэффициента равновесия испарения и таких калорических термодинамических характеристик, как энтальпия, c_v и c_p . Кроме того, есть основание считать это уравнение наиболее точным для расчетов коэффициента сжимаемости легких углеводородных систем в сверхкритической (по температуре и давлению) области [2, 3].

Б. Ли и М. Кеслер представили основные формульные зависимости ТУС ЛКП [4], позднее предложены модифицированные правила суммирования соответствующих зависимостей для газовых смесей [5].

Рассматриваемое уравнение состояния в качестве переменных использует значения приведенного давления ($p_{пр}$) и приведенной температуры ($T_{пр}$), определенные согласно принципу соответственных состояний, и ацентрический фактор (ω) чистых газов или их смесей. В ТУС ЛКП для реального газа, состоящего из n индивидуальных газов, коэффициент сверхсжимаемости Z , а также c_v и c_p для заданных значений давления (p) и температуры (T) газа определяются согласно следующей последовательности алгоритмов $A \rightarrow B \rightarrow B$.

¹ PVT – сокращение от *англ.* pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

А (алгоритм позволяет для заданного состава газовой смеси из n компонентов рассчитывать псевдокритическое давление ($p_{кр}$), псевдокритическую температуру ($T_{кр}$) и по аддитивной формуле ацентрический фактор (ω). Компоненты газа задаются значениями критического давления $p_{кр,i}$, критической температуры $T_{кр,i}$, ацентрического фактора ω_i и газовой постоянной R_i , а также своими мольными долями y_i . Далее с использованием следующей последовательности формул проводится расчет величин $p_{кр}$, $T_{кр}$ и ω ($i, j, k = 1, n$):

$$Z_{кр,i} = 0,2905 - 0,085\omega_i; \tag{1}$$

$$v_{кр,i} = \frac{Z_{кр,i} R_i T_{кр,i}}{p_{кр,i}}; \tag{2}$$

$$v_{кр,jk} = \frac{1}{8} (v_{кр,j}^{1/3} + v_{кр,k}^{1/3})^3; \tag{3}$$

$$v_{кр} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k v_{кр,jk}; \tag{4}$$

$$T_{кр,jk} = (T_{кр,j} T_{кр,k})^{1/2} k_{jk}; \tag{5}$$

$$T_{кр} = \frac{1}{v_{кр}^n} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k v_{кр,jk}^n T_{кр,jk}; \tag{6}$$

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i; \tag{7}$$

$$p_{кр} = (0,2905 - 0,085\omega) \frac{RT_{кр}}{v_{кр}}. \tag{8}$$

Здесь R – газовая постоянная рассматриваемой смеси (см. формулу (8)), рассчитываемая через газовые постоянные индивидуальных компонентов с помощью аддитивной формулы; значения параметров бинарного взаимодействия k_{jk} (см. формулу (5)) и показателя степени η (см. формулу (6)) определяются компонентным составом газа.

Полученные значения $T_{кр}$ указывают на то, что температуры газа от минус 20 °С и выше, характерные для подводных магистральных газопроводов, по меньшей мере на 60 °С превышают критические температуры транспортируемых природных газов; сказанное справедливо и в отношении сравнения значений давления трубопроводной транспортировки природных газов с критическими. Соответственно, термобарические параметры природного

газа, транспортируемого по подводным магистральным газопроводам, находятся глубоко в закритической области, а сам газ можно отнести к так называемым сверхкритическим флюидам.

Б. При заданных значениях p и T определяются значения $p_{пр}$ и $T_{пр}$ газа:

$$p_{пр} = \frac{p}{p_{кр}}; \tag{9}$$

$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}}. \tag{10}$$

В. Коэффициент Z определяется с помощью разложения Питцера:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{0,3978} (Z^{(s)} - Z^{(0)}), \tag{11}$$

где коэффициент $Z^{(0)}$ характеризует сжимаемость так называемой «простой» жидкости, а второе слагаемое в правой части формулы (11) представляет собой поправку на отклонение от поведения «простой» жидкости, где коэффициент $Z^{(s)}$ характеризует сжимаемость так называемой «эталонной» жидкости. В ТУС ЛКП используются «свои» жидкости – «простая» и «эталонная», которым соответствуют конкретные значения расчетных параметров, входящих в уравнения (11)–(16). Так, из формулы (11) следует, что в ТУС ЛКП в качестве эталонной жидкости используется n -октан, ацентрический фактор которого равен 0,3978. Что касается «простой» жидкости, то при выводе соответствующих корреляционных зависимостей использовались данные о метане, аргоне и криптоне.

Коэффициенты сжимаемости $Z^{(0)}$ и $Z^{(s)}$ следующим образом выражаются через расчетные величины $v_{пр}^{(0)}$ и $v_{пр}^{(s)}$:

$$Z^{(0)} = \frac{p_{пр} v_{пр}^{(0)}}{T_{пр}}; \tag{12}$$

$$Z^{(s)} = \frac{p_{пр} v_{пр}^{(s)}}{T_{пр}}. \tag{13}$$

В свою очередь, $v_{пр}^{(0)}$ и $v_{пр}^{(s)}$ можно рассчитать методом подбора из следующих уравнений, подобных уравнению состояния Бенедикта – Уэбба – Рубина:

$$\frac{p_{np} v_{np}^{(0)}}{T_{np}} = 1 + \frac{B^{(0)}}{v_{np}^{(0)}} + \frac{C^{(0)}}{(v_{np}^{(0)})^2} + \frac{D^{(0)}}{(v_{np}^{(0)})^5} + \frac{0,042724}{T_{np}^3 (v_{np}^{(0)})^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{(v_{np}^{(0)})^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{(v_{np}^{(0)})^2} \right); \quad (14)$$

$$\frac{p_{np} v_{np}^{(s)}}{T_{np}} = 1 + \frac{B^{(s)}}{v_{np}^{(s)}} + \frac{C^{(s)}}{(v_{np}^{(s)})^2} + \frac{D^{(s)}}{(v_{np}^{(s)})^5} + \frac{0,041577}{T_{np}^3 (v_{np}^{(s)})^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{(v_{np}^{(s)})^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{(v_{np}^{(s)})^2} \right). \quad (15)$$

Коэффициенты $B^{(0)}$, $C^{(0)}$, $D^{(0)}$ и $B^{(s)}$, $C^{(s)}$, $D^{(s)}$ следующим образом зависят от T_{np} и параметров из табл. 1:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_{np}} - \frac{b_3}{T_{np}^2} - \frac{b_4}{T_{np}^3}; \quad (16)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_{np}} + \frac{c_3}{T_{np}^3}; \quad (17)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_{np}}. \quad (18)$$

Причем значения коэффициентов $B^{(0)}$, $C^{(0)}$, $D^{(0)}$ определяются параметрами из первого столбца табл. 1, а значения коэффициентов $B^{(s)}$, $C^{(s)}$, $D^{(s)}$ – параметрами из второго столбца. Это относится также и к параметрам β и γ , которые берутся непосредственно из табл. 1.

Решив уравнения (14) и (15) относительно $v_{np}^{(0)}$ и $v_{np}^{(s)}$, соответственно находим из уравнений (12) и (13) значения $Z^{(0)}$ и $Z^{(s)}$, что позволяет получить из уравнения (11) значение полного коэффициента сверхсжимаемости Z . Таким образом полностью определяется PVT-поведение природного газа в парообразном состоянии.

Теплоемкости c_v и c_p реального газа определяются в рамках ТУС ЛКП следующим образом:

$$c_v = \Delta c_v + c_v^*; \quad (19)$$

$$c_p = \Delta c_p + c_p^*, \quad (20)$$

где Δc_v , Δc_p – функции отклонения соответственно изохорной и изобарной теплоемкостей реального газа от газа в идеальном состоянии; c_v^* , c_p^* – соответственно изохорная и изобарная теплоемкости газа в предельно разреженном (идеальногазовом при нулевом давлении) состоянии.

Таблица 1

Значения констант ТУС ЛКП

| Константа | Простая жидкость | Эталонная жидкость |
|------------------|------------------|--------------------|
| b_1 | 0,1181193 | 0,2026579 |
| b_2 | 0,265728 | 0,331511 |
| b_3 | 0,154790 | 0,027655 |
| b_4 | 0,030323 | 0,203499 |
| c_1 | 0,02366744 | 0,0313385 |
| c_2 | 0,0186984 | 0,0503618 |
| c_3 | 0,0 | 0,016901 |
| c_4 | 0,042724 | 0,041577 |
| $d_1 \cdot 10^4$ | 0,155488 | 0,48736 |
| $d_2 \cdot 10^4$ | 0,623680 | 0,0740336 |
| β | 0,65392 | 1,226 |
| γ | 0,060167 | 0,03754 |

Как известно, изохорная теплоемкость газа в идеальном состоянии может быть определена через соответствующую изобарную теплоемкость c_p^* с помощью формулы Мейера:

$$c_v^* = c_p^* - R. \tag{21}$$

Для газа в идеальном состоянии c_p^* обычно рассчитывается с помощью корреляционных формул, описывающих зависимость теплоемкости от температуры. Применим корреляционную зависимость, полученную на основе квантовомеханической интерпретации данных спектроскопических исследований молекул индивидуальных газов [6]:

$$c_p^* = \alpha + \delta T + \varepsilon T^2 + \frac{\tau}{\sqrt{T}}. \tag{22}$$

Для некоторых индивидуальных газов, кроме этана и пропана, в табл. 2 приведены значения коэффициентов формулы (22), определяющие расчет c_p^* в джоулях на грамм, деленных на кельвин [6]. Значения расчетных коэффициентов для этана и пропана в табл. 2 были получены при обработке корреляционных зависимостей для этих газов [7].

Изохорная и изобарная теплоемкость газовой смеси определяются с помощью аддитивных формул через соответствующие значения теплоемкостей индивидуальных газов и их молярные доли. Функция отклонения изохорной теплоемкости реального газа от газа

в идеальном состоянии Δc_v определяется из уравнений (23)–(26):

$$\Delta c_v = \Delta c_v^{(0)} + \frac{\omega}{0,3978} (\Delta c_v^{(e)} - \Delta c_v^{(0)}); \tag{23}$$

$$\frac{\Delta c_v^{(0)}}{R} = \frac{2 \left(b_3 + 3 \frac{b_4}{T_{np}} \right)}{T_{np}^2 v_{np}^{(0)}} - 3 \frac{c_3}{T_{np}^3 (v_{np}^{(0)})^2} - 6E^{(0)}; \tag{24}$$

$$\frac{\Delta c_v^{(e)}}{R} = \frac{2 \left(b_3 + 3 \frac{b_4}{T_{np}} \right)}{T_{np}^2 v_{np}^{(e)}} - 3 \frac{c_3}{T_{np}^3 (v_{np}^{(e)})^2} - 6E^{(e)}, \tag{25}$$

где расчетная функция

$$E = \frac{c_4}{2T_{np}^3 \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{v_{np}^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{v_{np}^2} \right) \right\} \tag{26}$$

в формуле (24) принимает значение $E^{(0)}$, а в формуле (25) – значение $E^{(e)}$, соответственно определяемые данными либо 1-го, либо 2-го столбцов табл. 1; переменной v_{np} соответственно присваиваются значения либо $v_{np}^{(0)}$, либо $v_{np}^{(e)}$.

Функции отклонения изобарной теплоемкости реального газа от газа в идеальном состоянии Δc_p определяется из уравнений (27)–(32):

$$\Delta c_p = \Delta c_p^{(0)} + \frac{\omega}{0,3978} (\Delta c_p^{(e)} - \Delta c_p^{(0)}); \tag{27}$$

$$\frac{\Delta c_p^{(0)}}{R} = \frac{\Delta c_v^{(0)}}{R} - 1 - T_{np} \frac{(F^{(0)})^2}{G^{(0)}}; \tag{28}$$

Таблица 2

Значения коэффициентов формулы (22) для индивидуальных газов

| Газ | α | δ | ε | τ |
|--------------------------------|----------|---------------------------|--------------------------|---------|
| CH ₄ | 1,897 | 4,672 · 10 ⁻⁵ | 3,646 · 10 ⁻⁶ | 0 |
| C ₂ H ₆ | 1,368 | -3,894 · 10 ⁻⁵ | 3,821 · 10 ⁻⁶ | 0 |
| C ₃ H ₈ | 1,414 | 3,245 · 10 ⁻⁵ | 2,532 · 10 ⁻⁶ | 0 |
| C ₈ H ₁₈ | 0,290 | 3,964 · 10 ⁻³ | 0 | 0 |
| CO ₂ | 1,373 | 2,412 · 10 ⁻⁴ | 5,969 · 10 ⁻⁸ | -10,392 |
| N ₂ | 1,051 | -1,228 · 10 ⁻⁴ | 2,767 · 10 ⁻⁷ | 0 |
| CO | 1,061 | -1,771 · 10 ⁻⁴ | 3,646 · 10 ⁻⁷ | 0 |
| H ₂ | 11,945 | 0,011 | -1,13 · 10 ⁻⁵ | 0 |
| O ₂ | 0,892 | 1,417 · 10 ⁻⁵ | 2,754 · 10 ⁻⁷ | 0 |

$$F^{(0)} = \frac{1}{v_{np}^{(0)}} \left\{ 1 + \frac{b_1 + \frac{b_3}{T_{np}^2} + 2 \frac{b_4}{T_{np}^3}}{v_{np}^{(0)}} + 2 \frac{c_1 - 2 \frac{c_3}{T_{np}^3}}{(v_{np}^{(0)})^2} + \frac{d_1}{5(v_{np}^{(0)})^5} - \frac{c_4}{T_{np}^3 (v_{np}^{(0)})^2} \left[\left(\beta + \frac{\gamma}{(v_{np}^{(0)})^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{(v_{np}^{(0)})^2} \right) \right] \right\}; \quad (29)$$

$$G^{(0)} = -\frac{T_{np}}{(v_{np}^{(0)})^2} \times \left\{ 1 + 2 \frac{B}{v_{np}^{(0)}} + 3 \frac{C}{(v_{np}^{(0)})^2} + 6 \frac{D}{(v_{np}^{(0)})^5} + \frac{c_4}{T_{np}^3 (v_{np}^{(0)})^2} \left[3\beta + \left\{ 5 - 2 \left(\beta + \frac{\gamma}{(v_{np}^{(0)})^2} \right) \right\} \frac{\gamma}{(v_{np}^{(0)})^2} \right] \exp \left(-\frac{\gamma}{(v_{np}^{(0)})^2} \right) \right\}; \quad (30)$$

$$\frac{\Delta c_p^{(0)}}{R} = \frac{\Delta c_v^{(0)}}{R} - 1 - T_{np} \frac{(F^{(0)})^2}{G^{(0)}}; \quad (31)$$

$$F^{(s)} = \frac{1}{v_{np}^{(s)}} \left\{ 1 + \frac{b_1 + \frac{b_3}{T_{np}^2} + 2 \frac{b_4}{T_{np}^3}}{v_{np}^{(s)}} + \frac{c_1 - 2 \frac{c_3}{T_{np}^3}}{(v_{np}^{(s)})^2} + \frac{d_1}{5(v_{np}^{(s)})^5} - \frac{c_4}{T_{np}^3 (v_{np}^{(s)})^2} \left[\left(\beta + \frac{\gamma}{(v_{np}^{(s)})^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{(v_{np}^{(s)})^2} \right) \right] \right\}; \quad (32)$$

$$G^{(s)} = -\frac{T_{np}}{(v_{np}^{(s)})^2} \times \left\{ 1 + 2 \frac{B}{v_{np}^{(s)}} + 3 \frac{C}{(v_{np}^{(s)})^2} + 6 \frac{D}{(v_{np}^{(s)})^5} + \frac{c_4}{T_{np}^3 (v_{np}^{(s)})^2} \left[3\beta + \left\{ 5 - 2 \left(\beta + \frac{\gamma}{(v_{np}^{(s)})^2} \right) \right\} \frac{\gamma}{(v_{np}^{(s)})^2} \right] \exp \left(-\frac{\gamma}{(v_{np}^{(s)})^2} \right) \right\}. \quad (33)$$

Все параметры в формулах (29), (30) определяются по 1-му столбцу табл. 1, а в формулах (32), (33) – по 2-му столбцу табл. 1; расчетные величины $v_{np}^{(0)}$ и $v_{np}^{(s)}$, входящие в уравнения (24), (25), (29), (30), (32), (33), являются корнями уравнений (14) и (15) соответственно.

В качестве природного газа, транспортируемого по магистральному газопроводу, принимались две смеси углеводородных и неуглеводородных газов – «легкий» природный газ состава CH_4 (95 %), C_2H_6 (3 %), CO_2 (1 %), N_2 (1 %) и «тяжелый» природный газ состава CH_4 (88 %), C_2H_6 (5 %), C_3H_8 (3 %), CO_2 (2 %), N_2 (2 %) (в скобках указаны мольные доли). Молекулярные массы «легкого» и «тяжелого» газов составляют 16,86 и 18,38 а.е.м. соответственно.

В табл. 3 и 4 приведены основные параметры, входящие в расчетные соотношения для указанных индивидуальных газов.

Таблица 3

Критические параметры и ацентрические факторы компонентов природного газа

| Компонент | Молекулярная масса, а.е.м. | $T_{кр,i}$, К | $p_{кр,i}$, МПа | Критический удельный объем, м ³ /кг | ω_i |
|------------------------|----------------------------|----------------|------------------|--|------------|
| CH_4 | 16,043 | 190,55 | 4,600 | 0,00622 | 0,0103 |
| C_2H_6 | 30,070 | 306,45 | 4,884 | 0,00489 | 0,0986 |
| C_3H_8 | 44,094 | 369,80 | 4,264 | 0,00454 | 0,1524 |
| CO_2 | 44,010 | 304,19 | 7,381 | 0,00211 | 0,2310 |
| N_2 | 28,013 | 126,25 | 3,394 | 0,00317 | 0,0400 |

Таблица 4

Параметры k_{ij} бинарных взаимодействий компонентов природного газа

| | | i | | | | |
|-----|------------------------|---------------|------------------------|------------------------|---------------|--------------|
| | | CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | CO_2 | N_2 |
| j | CH_4 | 1 | 1,052 | 1,11 | 0,975 | 0,977 |
| | C_2H_6 | 1,052 | 1 | 1,075 | 0,938 | 1,082 |
| | C_3H_8 | 1,11 | 1,075 | 1 | 0,905 | 1,112 |
| | CO_2 | 0,975 | 0,938 | 0,905 | 1 | 1,10 |
| | N_2 | 0,977 | 1,082 | 1,112 | 1,10 | 1 |

Рекомендуется [3] показатель η в формуле (6) брать равным 1 из-за малого отклонения молекулярной структуры рассматриваемого газа от симметричности, о чем свидетельствует малое расчетное значение его ацентрического фактора $\omega = 0,0155$.

Изложенный выше алгоритм использовался для расчета значений c_p и c_v в интервале значений T и p , характерных для условий работы современных подводных магистральных газопроводов (табл. 5–10).

Характер зависимостей c_p и c_v от давления, температуры и молекулярной массы природного газа наглядно иллюстрируют рис. 1, 2.

Анализ рассчитанных значений теплоемкостей природных газов в закритической области показывает, что:

1) значение c_p при любой постоянной температуре увеличивается с ростом давления, достигая максимума при определенном давлении, а затем начинает уменьшаться; значение давления максимума изобарной теплоемкости

Таблица 5

Теплоемкость, Дж/(г·К), «легкого» природного газа при $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$

| p , МПа | c_p | c_v |
|-----------|--------|--------|
| 8 | 3,5332 | 1,7828 |
| 10 | 3,9497 | 1,8102 |
| 12 | 4,0670 | 1,8214 |
| 14 | 3,9662 | 1,8213 |
| 16 | 3,7866 | 1,8169 |
| 18 | 3,6009 | 1,8124 |
| 20 | 3,4349 | 1,8092 |
| 22,5 | 3,2636 | 1,8073 |
| 25 | 3,1287 | 1,8072 |

Таблица 8

Теплоемкость, Дж/(г·К), «тяжелого» природного газа при $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$

| p , МПа | c_p | c_v |
|-----------|--------|--------|
| 8 | 3,1373 | 1,7717 |
| 10 | 3,4434 | 1,7961 |
| 12 | 3,5956 | 1,8101 |
| 14 | 3,5928 | 1,8151 |
| 16 | 3,5060 | 1,8150 |
| 18 | 3,3903 | 1,8130 |
| 20 | 3,2728 | 1,8109 |
| 22,5 | 3,1393 | 1,8092 |
| 25 | 3,0266 | 1,8087 |

Таблица 6

Теплоемкость, Дж/(г·К), «тяжелого» природного газа при $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$

| p , МПа | c_p | c_v |
|-----------|--------|--------|
| 8 | 3,7557 | 1,7867 |
| 10 | 4,1302 | 1,8076 |
| 12 | 4,0648 | 1,8089 |
| 14 | 3,8303 | 1,8023 |
| 16 | 3,5866 | 1,7957 |
| 18 | 3,3792 | 1,7913 |
| 20 | 3,2142 | 1,7891 |
| 22,5 | 3,0571 | 1,7886 |
| 25 | 2,9399 | 1,7899 |

Таблица 9

Теплоемкость, Дж/(г·К), «легкого» природного газа при $T = +20\text{ }^\circ\text{C}$

| p , МПа | c_p | c_v |
|-----------|--------|--------|
| 8 | 2,8549 | 1,7925 |
| 10 | 3,0470 | 1,8137 |
| 12 | 3,2054 | 1,8309 |
| 14 | 3,3084 | 1,8435 |
| 16 | 3,3526 | 1,8517 |
| 18 | 3,3520 | 1,8566 |
| 20 | 3,3216 | 1,8592 |
| 22,5 | 3,2619 | 1,8607 |
| 25 | 3,1925 | 1,8612 |

Таблица 7

Теплоемкость, Дж/(г·К), «легкого» природного газа при $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$

| p , МПа | c_p | c_v |
|-----------|--------|--------|
| 8 | 3,0741 | 1,7800 |
| 10 | 3,3549 | 1,8054 |
| 12 | 3,5461 | 1,8231 |
| 14 | 3,6153 | 1,8330 |
| 16 | 3,5918 | 1,8370 |
| 18 | 3,5190 | 1,8374 |
| 20 | 3,4269 | 1,8366 |
| 22,5 | 3,3081 | 1,8351 |
| 25 | 3,1979 | 1,8344 |

Таблица 10

Теплоемкость, Дж/(г·К), «тяжелого» природного газа при $T = +20\text{ }^\circ\text{C}$

| p , МПа | c_p | c_v |
|-----------|--------|--------|
| 8 | 2,8618 | 1,7816 |
| 10 | 3,0733 | 1,8029 |
| 12 | 3,2301 | 1,8247 |
| 14 | 3,3081 | 1,8292 |
| 16 | 3,3174 | 1,8348 |
| 18 | 3,2894 | 1,8372 |
| 20 | 3,2261 | 1,8379 |
| 22,5 | 3,1434 | 1,8378 |
| 25 | 3,0603 | 1,8376 |

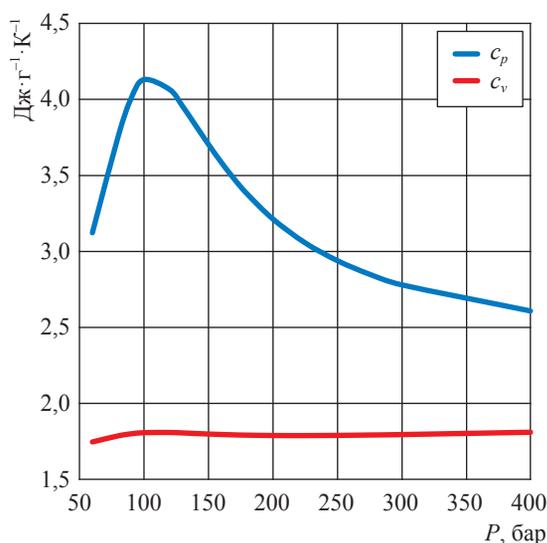


Рис. 1. Теплоемкость «тяжелого» природного газа при $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$

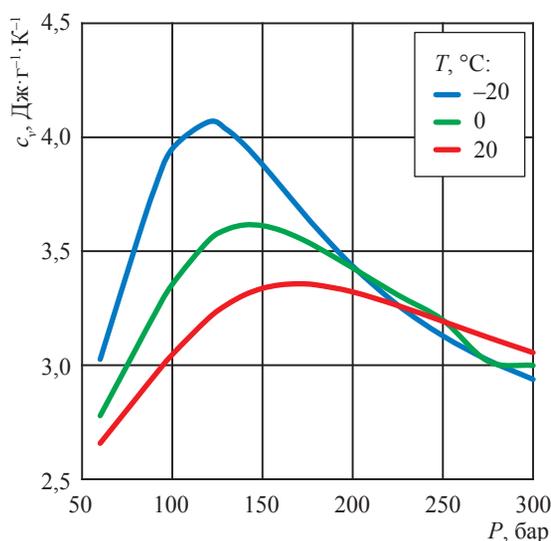


Рис. 2. Изобарная теплоемкость «легкого» природного газа при разных температурах

растет с повышением температуры и падает с повышением молекулярной массы газа. Интервал соответствующих значений давления составляет от 10,5 (для «тяжелого» газа при $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) до 16,9 МПа (для «легкого» газа при $T = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$);

2) максимальное значение c_p повышается с ростом температуры и понижается с ростом молекулярной массы газа. В рассмотренных случаях давление максимума изобарной теплоемкости при температуре -20 , 0 и $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно составляет для «легкого» газа 11,8; 14,4 и 16,9 МПа, а для «тяжелого» газа – 10,5; 12,9 и 15,2 МПа;

3) разница значений c_p и c_v при любой постоянной температуре выше криткондентермы увеличивается с ростом давления, достигая максимума при определенном давлении, а затем начинает уменьшаться;

4) начиная с определенного значения давления, превышающего давление максимума изобарной теплоемкости при данной температуре, значение c_v начинает расти. Это свидетельствует о том, что кроме поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы в природном газе с ростом давления начинает формироваться дополнительная степень свободы, соответствующая вкладу сил межмолекулярных взаимодействий в теплоемкость природного газа.

При давлениях перехода через максимальное значение c_p средние расчетные расстояния между соседними молекулами «легкого»

природного газа в рассмотренном интервале температур составляют от 0,174 до 0,204 нм, а для «тяжелого» природного газа – от 0,183 до 0,215 нм. Эти расстояния оценены при определении диаметров частиц как диаметров эффективных поперечных сечений соударения, полученных в результате обработки результатов вязкостных измерений в разреженных газах в рамках модельного потенциала Леннарда – Джонса парных взаимодействий неполярных сферических и нелинейных молекул. Оцененные таким образом диаметры эффективных поперечных сечений молекул составляют, нм: 0,382 – для метана; 0,442 – этана, 0,506 – пропана, 0,394 – углекислого газа, 0,368 – азота [8].

Анализ названных межмолекулярных расстояний при давлениях, соответствующих переходу через экстремум c_p при заданных температурах, показывает, что на этих расстояниях вандерваальсовы силы притяжения продолжают преобладать над межмолекулярными силами отталкивания.

В сверхкритическом состоянии природный газ имеет большую плотность, поверхностное натяжение, растворяющую способность и другие свойства, соответствующие жидкости, но при этом не осаждается и полностью заполняет выделенный объем, что присуще газу. Известно, что в сверхкритическом состоянии природный газ обладает свойствами и жидкости, и газа, при этом не являясь в полном смысле ни тем, ни другим [9].

Исследования свойств природного газа в состоянии сверхкритического флюида с помощью ТУС ЛКП (см. в том числе [10]) показывают, что с ростом давления при $T = \text{const}$ из всех параметров макроскопических свойств и термодинамических потенциалов природных газов в закритической области первой переходит через свой экстремум c_p газа, что является свидетельством начала непрерывного

перехода природного газа от газоподобного бесструктурного состояния к жидкоподобному конденсированному. Этот переход отражает заметный рост сил притяжения между соседними молекулярными структурами и уменьшение количества тепловой энергии, приходящейся на них, в общем энергетическом балансе углеводородной системы.

Список литературы

1. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч. / С. Уэйлес; пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – Ч. 1. – 304 с.
2. Lia Ch. Application of Lee-Kesler equation of state to calculating compressibility factors of high pressure condensate gas / Changjun Lia, Wenlong Jia, Xia Wu // *Energy Procedia*. – 2012. – Т. 14. – С. 112–120.
3. Сулейманов В.А. Рекомендации по проведению термогидравлических расчетов протяженных морских газопроводов / В.А. Сулейманов, Е.А. Караванова // *Вести газовой науки*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 3(14): Современные подходы и перспективные технологии в проектах освоения нефтегазовых месторождений российского шельфа. – С. 192–199.
4. Lee B.I. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states / B.I. Lee, M.G. Kesler // *AIChE Journal*. – 1975. – Т. 21. – С. 510–527.
5. Plöcker U. Calculation of high pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding state correlation with emphasis on symmetric mixtures / U. Plöcker, H. Knapp, J.V. Prausnitz // *Ind, Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1978. – Т. 17. – С. 324–332.
6. Mackey C.O. *Engineering thermodynamics* / C.O. Mackey, W.N. Barnard, F.O. Ellenwood. – London: John Wiley Sons, 1957. – 428 с.
7. Абросимов В.Ф. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей / В.Ф. Абросимов и др.; ВНИПИНефть; Термодинамический центр В/О «Нефтехим» – М.: Химия, 1974. – 248 с.
8. Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей = *Molecular theory of gases and liquids* / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Бёрд; пер. с англ. – М.: Издательство, 1961. – 929 с.
9. *Supercritical fluids – Molecular interactions. Physical properties, and new applications* / Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi (eds.). – Berlin: Springer-Verlag, 2002. – С. 445.
10. Сулейманов В.А. Расчет значений коэффициента Джоуля – Томсона на основе уравнения Ли – Кеслера – Плёкера для условий транспорта природного газа по магистральным подводным газопроводам // *Вести газовой науки*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2020. – № 1 (42): Повышение надежности и безопасности объектов газовой промышленности. – С. 23–31.

Calculating isobaric and isochoric heat capacity of natural gases being in supercritical state

V.A. Suleymanov

National University of Oil and Gas «Gubkin University», Block 1, Bld. 65, Leninskiy prospect, Moscow, 119991, Russian Federation
E-mail: sul1943@mail.ru

Abstract. Author shows that among all macroscopic properties and thermodynamic potentials of natural gases beyond critical area, namely the decrease of gas isobaric heat capacity in conditions of pressure increase and constant temperature testifies the start of continuous gas transition from the gasiform amorphous status to the liquid-like condensed one. This transition indicates considerable increase of gravity between the neighboring molecular structures, and reduction of heat amount belonging to these structures within the common energy balance of a hydrocarbon system.

Keywords: Lee-Kesler-Plöcker equation of state, isobaric and isochoric heat capacity, supercritical state of natural gas, Lennard-Jones potential, transport of natural gas, extended offshore gas pipeline.

References

1. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering* [Fazovyve ravnovesiya v khimicheskoy tekhnologii]: in 2 pts. Translated from Engl. Moscow: Mir, 1989, pt. 1. (Russ.).
2. LIA, Ch., W. JIA, X. WU. Application of Lee-Kesler equation of state to calculating compressibility factors of high pressure condensate gas. *Energy Procedia*, 2012, vol. 14, pp. 112–120. ISSN 1876-6102.
3. SULEYMANOV, V.A., Ye.A. KARAVANOVA. Recommendations for thermal and hydraulic calculations for extended sea pipelines [Rekomendatsii po provedeniyu termogidravlicheskih raschetov protyazhennykh morskikh gazoprovodov]. *Vesti Gazovoy Nauki*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 3 (14): Modern approaches and advanced technologies in projects of development of Russian offshore oil-and-gas fields, pp. 192–199. ISSN 2306-8949. (Russ.).
4. LEE, B.I., M.G. KESLER. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, 1975, vol. 21, pp. 510–527. ISSN 0001-1541.
5. PLÖCKER, U., H. KNAPP, J.V. PRAUSNITZ. Calculation of high pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding state correlation with emphasis on symmetric mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978, vol. 17, pp. 324–332. ISSN 0196-4305.
6. MACKEY, C.O., W.N. BARNARD, F.O. ELLENWOOD. *Engineering thermodynamics*. London: John Wiley Sons, 1957.
7. ABROSIMOV, V.F., et al. *Methods for calculating thermophysical properties of gases and liquids* [Metody rascheta teplofizicheskikh svoystv gazov i zhidkostey]. Moscow: Chemistry, 1974. (Russ.).
8. HIRSCHFELDER, J.O., CH.F. CURTISS, R.B. BIRD. *Molecular theory of gases and liquids* [Molekulyarnaya teoriya gazov i zhidkostey]. Transl. from Engl. Moscow: Izdatinlit, 1961. (Russ.).
9. ARAI, Y., T. SAKO, Y. TAKEBAYASHI (eds.). *Supercritical fluids – Molecular interactions. Physical properties, and new applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2002.
10. SULEYMANOV, V.A. Calculation of the Joule-Thomson coefficient values using the Lee-Kesler-Ploeker EOS: a case of natural gas transportation through subsea gas mains [Raschet znacheniy koeffitsiyenta Dzhoulya – Tomsona na onove uravneniya Li – Keslera – Plekera dlya usloviy transporta prirodnogo gaza po magistralnym podvodnym gazoprovodam]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2020, no. 1(42): Improvement of reliability and safety at gas-industry facilities, pp. 23–31. ISSN 2306-8949. (Russ.).

УДК 622.279.23

Нефтяной потенциал Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции

Н.М. Парфёнова^{1*}, Л.С. Косякова¹, Е.Б. Григорьев¹, И.М. Шафиев¹, В.А. Логинов¹, Р.Ю. Наренков¹, М.М. Кубанова¹, А.Д. Люгай¹

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: N_Parfenova@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. Нефтегазовый комплекс Восточной Сибири и Дальнего Востока в настоящее время признан самым динамично развивающимся центром нефтегазовой промышленности России, при этом основным источником прироста нефтедобычи в ближайшие годы станут трудноизвлекаемые нефти. К числу нефтеносных бассейнов, в которых выявлено наибольшее число месторождений трудноизвлекаемых нефтей (в частности, с аномальными пластовыми температурами и давлениями), принадлежит Лено-Тунгусская нефтегазоносная провинция (НГП).

В настоящей работе приведен краткий обзор современного состояния нефтяного потенциала Лено-Тунгусской НГП, а также результаты выполненных авторами исследований нефтей Чаюдинского, Верхневилучанского и Тас-Юряхского месторождений, расположенных в наиболее изученном и перспективном районе Лено-Тунгусской НГП – Непско-Ботубобинской нефтегазоносной области.

Показано: исследованные нефти ботубобинского горизонта Чаюдинского НГКМ тяжелые, парафинистые, высокосмолистые, сернистые, метанового типа; нефти Верхневилучанского НГКМ тяжелые, среднепарафинистые и парафинистые, среднесмолистые и смолистые в зависимости от залегающего горизонта, сернистые, метанового типа. Флюид ботубобинского горизонта Тас-Юряхского газонефтеконденсатного месторождения отнесен к нефтегазоконденсатной смеси, среднепарафинистой, среднесмолистой, среднесернистой, метанового типа.

Приведены геохимические параметры исследованных нефтей, а также перспективы использования углеводородного сырья нефтей.

Нефтегазовый комплекс Восточной Сибири и Дальнего Востока в настоящее время признан самым динамично развивающимся центром нефтегазовой промышленности России. Основной прирост добычи нефти в России с конца 2000-х гг. осуществлялся за счет восточных регионов страны, которые считаются приоритетными в долгосрочной перспективе. Здесь сосредоточены более 16 млрд т начальных суммарных ресурсов нефти (около 20 % нефти России). Доля неразведанных ресурсов составляет около 80 %, степень разведанности – примерно около 12 %, в то время как в целом по стране – 44 %, что определяет высокую перспективность проведения геологоразведочных работ и открытия новых месторождений [1, 2].

В настоящее время добыча нефти в Восточной Сибири практически достигла пика в связи с выходом на проектную мощность основных разрабатываемых месторождений региона – Ванкорского (Красноярский край), Верхнечонского (Иркутская область) и Талаканского (Республика Саха (Якутия)). Более чем вдвое выросла добыча нефти на Ярактинском и Марковском месторождениях в Иркутской области. В 2016 г. запущено Сузунское месторождение в Красноярском крае, на 2-й стадии ввода находятся Среднеботубобинское (Якутия) и Дулисьминское (Иркутская обл.) месторождения. В скором времени планируется ввод в эксплуатацию активов Красноярского края. Самыми крупными из них являются Юрубчено-Тохомское и Куюмбинское месторождения на юге области и Лодочное (2019–2020 гг.), Пайяхское (2022 г.) на севере.

Мощным стимулом к освоению ресурсной базы и развитию добычи нефти в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке стало строительство транспортной инфраструктуры: нефтепровода Восточная Сибирь – Тихий океан (ВСТО) и ряда соединительных нефтепроводов от месторождений [1, 2].

Ключевые слова:

нефть, фракционный состав, групповой углеводородный состав, компонентный состав, газожидкостная хроматография, геохимические исследования, Лено-Тунгусская нефтегазоносная провинция, Непско-Ботубобинская нефтегазоносная область.

Говоря о перспективности открытия новых месторождений, нужно иметь в виду, что запасы наиболее легкодоступных нефтей, по мнению специалистов, истощаются, и основным источником прироста нефтедобычи в ближайшие годы станут трудноизвлекаемые нефти. Тенденция роста доли трудноизвлекаемых запасов в общем нефтяном балансе наблюдается как в нашей стране, так и в мире [3, 4]. Поэтому в последние годы обсуждением проблем, осложняющих добычу нефти, занимались и отечественные, и зарубежные специалисты. Несмотря на то что официального утверждения единых критериев выделения трудноизвлекаемых запасов в настоящее время не существует, в научной литературе описаны около 40 критериев, определяющих особенности трудноизвлекаемых нефтей [5, 6]. Среди прочего к трудноизвлекаемым можно отнести нефти, залегающие в геологически сложно построенных пластах; с аномальными физико-химическими свойствами (высокие вязкость, плотность и содержание парафинов, смол и асфальтенов); с пластовой температурой выше 100 или менее 20 °С. Конечно, следует понимать, что к трудноизвлекаемым нефтям могут относиться и сравнительно легкие нефти, залегающие в пластах с температурой выше 100 °С.

Одним из основных критериев выделения трудноизвлекаемых запасов является пластовая температура выше 100 или менее 20 °С. Согласно базе данных о физико-химических свойствах нефтей мира [7], в среднем нефти, залегающие в пластах с низкой температурой, могут быть отнесены к нефтям с повышенной плотностью, сверхвязким, сернистым, среднепарафинистым, умеренно смолистым, среднеасфальтеновым.

К числу нефтеносных бассейнов, где выявлено наибольшее число месторождений нефтей с аномальными пластовыми температурами, принадлежит и Лено-Тунгусская нефтегазоносная провинция (НГП). (Интерес авторов к этой НГП вызван прежде всего тем, что исследуемые ими с 2009 г. месторождения нефти расположены именно здесь.) Лено-Тунгусская НГП занимает центральную и южную части Сибирской платформы (рис. 1 [8]). Залежи углеводородов открыты в трех нефтегазоносных комплексах (НГК): рифейском, вендском (терригенном) и верхневендско-нижнекембрийском (карбонатном). По возрасту главных НГК Лено-Тунгусская НГП не имеет

аналогов в мире. На ее территории выявлены самые древние с точки зрения возраста нефтегазоносности пород месторождения нефти и газа [9–12]. Таким образом, «научное обоснование и последующее открытие крупных и уникальных по запасам углеводородов (УВ) месторождений нефти и газа в венде и рифее отодвинули рубеж доказанной промышленной нефтегазоносности до отметки 1400 млн лет. Этот рубеж, несомненно, будет отодвинут дальше вглубь протерозойской и архезойской истории Земли» [13].

Состав нефтей меняется по разрезу. Нефть из отложений рифея и венда нафтенометанового типа плотностью 0,80...0,86 г/см³, малосернистая (0,10...0,28 % серы), смол содержит в интервале от 0,80...14,28 % масс., парафинов – 0,3...3,3 % масс. Плотность нефти терригенных вендско-нижнекембрийских отложений изменяется от 0,80 до 0,88 г/см³; нефть содержит повышенные количества серы (0,28...1,00 % масс.) и смол (до 15,5 % масс.). Нефти карбонатных вендско-нижнекембрийских отложений (осинский горизонт) имеют плотность 0,8...0,9 г/см³, доля серы составляет 0,1...1,4 % масс., смол – от 1 до 24 % масс.; отмечено наименьшее количество метаново-нафтеновых УВ (61...63 % масс.) [9–12].

В то же время «по имеющимся многочисленным данным, нефти Сибирской платформы относятся к единому генетическому типу, для которого характерно преобладание метановых УВ. Один из важных признаков УВ-состава – преобладание изоалканов над алканами, повышенное содержание фитана» [14]. Однако последнее утверждение представляется спорным, так как следует учитывать, что в состав Сибирской платформы входят несколько нефтегазоносных провинций, отличающихся между собой условиями формирования залежей: Лено-Тунгусская, Лено-Виллойская и Енисейско-Анабарская. Провинции в свою очередь делятся на несколько нефтегазоносных областей (НГО), которые охватывают несколько нефтегазоносных районов (НГР).

Большинство газонефтяных и нефтегазовых месторождений Лено-Тунгусской НГП открыты в Байкитской, Катангской и Непско-Ботуобинской НГО, образующих субширотную полосу, которая получила название главного пояса газонефтеносности [8]. К настоящему времени на этой территории открыты

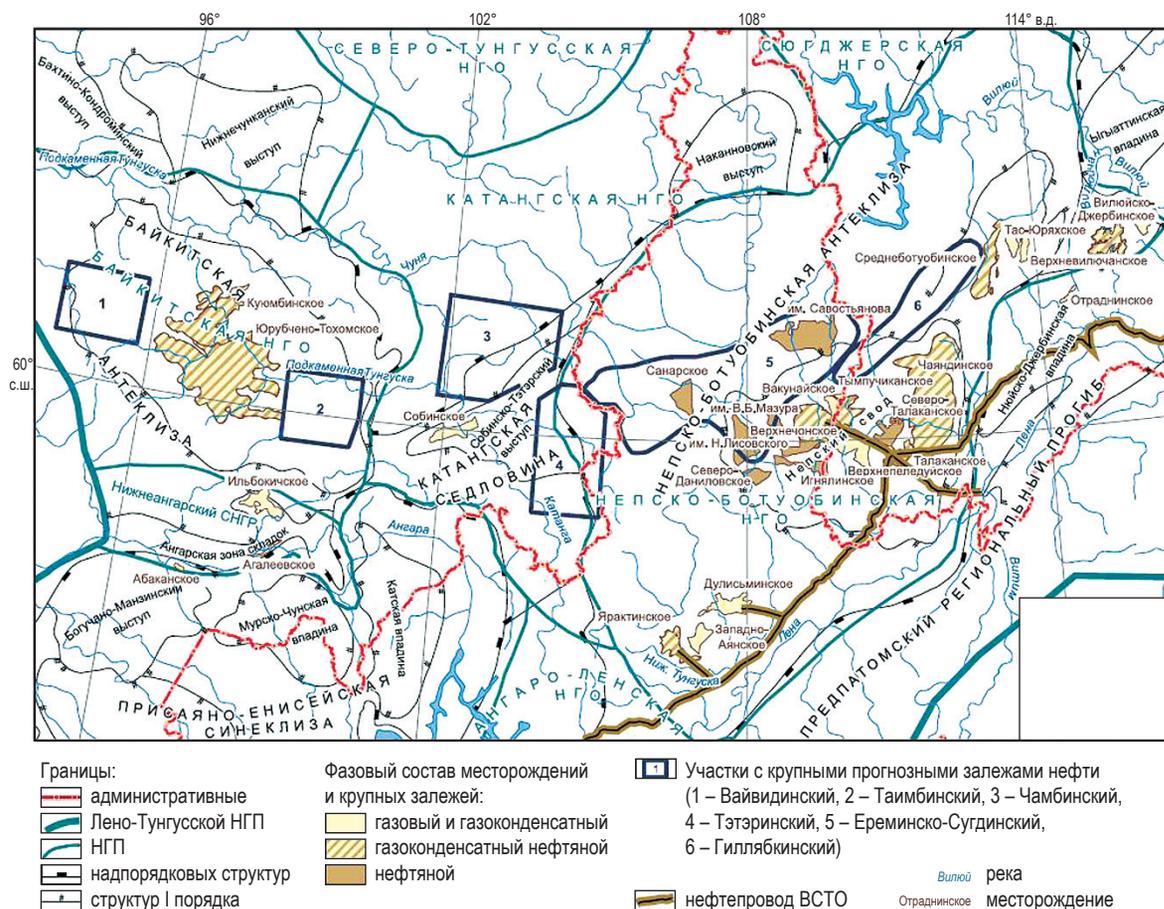


Рис. 1. Размещение крупных и уникальных месторождений нефти и газа в главном поясе газонефтеносности Сибирской платформы: СНГР – самостоятельный НГР

1 гигантское и 11 крупных по извлекаемым запасам нефти месторождений (см. рис. 1, рис. 2). Согласно прогнозу в главном поясе газонефтеносности еще предстоит открыть до 16 крупных нефтяных скоплений (в Байкитской НГО – 7, в Катангской НГО – 2, в Непско-Ботуобинской НГО – 7) [8]. Характерной особенностью месторождений является дефицит пластового давления, достигающий в отдельных случаях 15...20 % от гидростатического.

Первым открытым в Восточной Сибири промышленным месторождением стало Марковское нефтегазоконденсатное (1962 г.). Причем впервые в мире нефть и газ были добыты из древнейших отложений. В существование нефти в Восточной Сибири мировая наука не верила. «Казалось невероятным, чтобы в кембрийский период (более 600 млн лет назад), когда, как считали многие ученые, жизнь на Земле только зарождалась, могли появиться организмы, из которых впоследствии образовалась нефть. Однако нашлись ученые – И.М. Губкин, его ученик В. Сенюков и др.,

которые вопреки всему научному миру считали, что нефть, причем нефть древнейшая, в Восточной Сибири есть. И эта гипотеза получила полное подтверждение в 1937 г., когда геологическая экспедиция В. Сенюкова получила первую кембрийскую нефть на одной из скважин у реки Тоулба» [15].

Следует отметить, что поскольку месторождения открываются, разрабатываются и исследуются в разное время, а позднее проводятся их доразведка и бурение новых скважин, полные характеристики в настоящее время наличествуют лишь в отношении нефтей введенных в эксплуатацию месторождений. Для вновь открываемых и вводимых в эксплуатацию месторождений авторы приводят результаты исследований по нескольким скважинам.

Байкитская НГО

Байкитская НГО площадью 155 тыс. км² приурочена к одноименной антеклизе. Здесь доказана промышленная нефтегазоносность отложений рифея, в которых сосредоточено более

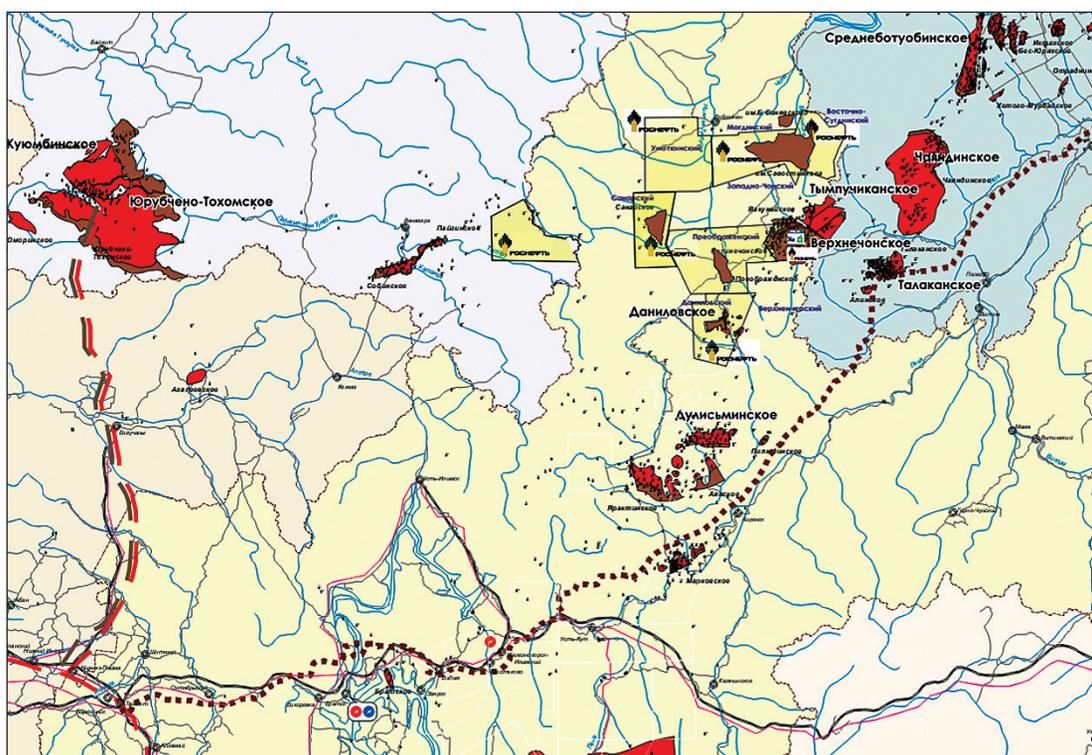


Рис. 2. Расположение основных нефтяных месторождений на территории Лено-Тунгусской НГП

половины основных ресурсов УВ области. Пятая часть ресурсов связана с продуктивными вендскими терригенными отложениями. Нефтеносны также отложения кембрийского и верхневендско-нижнекембрийского комплексов. Степень разведанности запасов УВ составляет 3 % [9–12].

Наиболее крупными месторождениями нефти на территории Байкинской НГО являются Юрубчено-Тохомское и Куюмбинское нефтегазоконденсатные (см. рис. 2).

Юрубчено-Тохомское месторождение, наиболее крупное на территории Байкинской НГО, расположено в Красноярском крае в 145 км южнее п. Байкит. Открыто в 1982 г., освоение началось в 2009 г. По объему залегаемой нефти сопоставимо с крупным Ванкорским нефтегазоконденсатным месторождением. Нефтегазоносные комплексы месторождения приурочены к рифейским преимущественно карбонатным и вендским терригенным (песчаники) отложениям. Глубина залегания продуктивных горизонтов составляет 2247...2452 м, нефтенасыщенная толщина – 45 м, пластовое давление – 21 МПа, температура – 27 °С. Нефть легкая (плотностью 0,821...0,825 г/см³), малосернистая (0,61 % масс.), малопарафинистая (1,63...3,30 % масс.), с высоким выходом

светлых фракций [15]. По другим источникам, это нефть средней плотности 0,850 г/см³, содержит 0,2 % масс. серы и 1,0 % масс. парафина [11]. В связи с вводом в январе 2017 г. в эксплуатацию нефтепровода Куюмба – Тайшет появилась возможность подключения к трубопроводу ВСТО. Планировалось начиная с 2019 г. ежегодно добывать 5 млн т нефти с последующим увеличением до 7,5 млн т. Нефть месторождения станет также источником сырья для Ванкорского нефтехимического комплекса [16].

Куюмбинское нефтегазоконденсатное месторождение, открытое в 1973 г., расположено в Красноярском крае в 80 км к югу от п. Байкит. Вместе с Оморинским газоконденсатным месторождением Куюмбинское и Юрубчено-Тохомское месторождения включены в Юрубчено-Тохомскую зону нефтегазонакопления, которая по запасам нефти оценивается как уникальная. Нефтегазоносность связана с разновозрастными породами рифея. Куюмбинское является первым в мире месторождением, где была доказана промышленная нефтегазоносность рифейских карбонатных отложений. Глубина залежей – 2120...2392 м. Нефть легкая плотностью 0,81...0,83 г/см³, малосернистая

(0,11...0,12 % масс.), малопарафинистая (1,30...2,75 % масс.), малосмолистая (1,84...4,5 % масс. смол и асфальтенов), метановая [9–12]. Активное освоение месторождения началось в 2010 г. с создания производственной инфраструктуры и подготовки к промышленной разработке. По завершении строительства первой очереди объектов разработки в 2017 г. нефть начала поступать на объект перекачки магистрального нефтепровода Куюмба – Тайшет, соединяющего Куюбинское и Юрубчено-Тохомское месторождения, с дальнейшей подачей сырья в нефтепровод ВСТО [17].

Катангская НГО

Катангская НГО площадью 130 тыс. км² приурочена к юго-восточной части Тунгусской синеклизы. Почти половина ресурсов УВ сосредоточена в вендском терригенном комплексе. С ним связаны Собинское и Пайгинское нефтегазоконденсатные месторождения. В целом в Катангской НГО преобладают мелкие нефтяные месторождения. Степень разведанности запасов УВ составляет всего 3 % [11].

Собинское месторождение, открытое в 1982 г., расположено в Красноярском крае в 50 км от п. Ванавара (см. рис. 2). Нефтегазоносность месторождения связана с подсолевыми горизонтами песчаников ванаварской свиты венда. Месторождение многопластовое, нефтегазоконденсатные залежи выявлены в пластах Вн-I, Вн-II и горизонте Вн-III-IV. Начальное пластовое давление и температура составляют 30,3...30,6 МПа и 31...32 °С соответственно [17]. Нефти Собинского месторождения легкие и средние (плотностью 0,824...0,859 г/см³), малопарафинистые (1,28...3,58 % масс.), малосернистые и сернистые (0,24...1,28 % масс.), смолистые (13...14 % масс. смол и асфальтенов) [18, 19].

Пайгинское месторождение, расположенное в непосредственной близости к Собинскому (см. рис. 2), открыто в 1987 г. Продуктивны песчаные горизонты ванаварской свиты венда. Залежь Вн-1 мощностью 2...4 м нефтегазоносна, по величине рабочих дебитов нефти относится к среднедебитным. Пластовые давление и температура в залежи составляют 31 МПа и 31 °С соответственно. Общая мощность пластов Вн-4 и Вн-5 изменяется от 17 до 29 м. Залежь этих пластов

газоконденсатнонефтяная, высокодебитная по нефти. Пластовое давление – 32 МПа, пластовая температура – плюс 31 °С. Нефти Пайгинского месторождения легкие и средние, маловязкие, малосернистые и малопарафинистые [19].

Поскольку для Собинского и прилегающего к нему Пайгинского месторождений предусмотрена общая система подготовки газа, их объединили в один эксплуатационный объект – Собинско-Пайгинское нефтегазоконденсатное месторождение [19].

Непско-Ботуобинская НГО (НБ НГО)

НБ НГО является наиболее изученным и перспективным районом Лено-Тунгусской НГП. Расположена в юго-восточной части Лено-Тунгусской НГП в пределах одноименной антеклизы. Площадь НГО равна 250 тыс. км². В разрезе НГО два основных НГК: вендский терригенный и кембрийский карбонатно-соленосный. Основная часть ресурсов УВ (более 50 %) приурочена к венд-терригенному НГК [19, 20].

Изучение нефтей в НБ НГО началось в 1962 г., когда был получен фонтан нефти на Марковском месторождении (о процессе разработки первого открытого в НБ НГО месторождения см. ниже).

Геолого-геофизическая изученность территории НБ НГО существенно выросла с того времени, когда она наряду с Байкитской и Катангской НГО была выделена в главный пояс газонефтеносности. На ее территории выявлены одно уникальное по запасам газа Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение, 19 крупных и ряд мелких месторождений нефти и газа. Однако освоение этих месторождений затруднено сложными гидрогеологическими условиями, связанными с высокой минерализацией пластовых вод, засолением коллекторов, гидродинамической изолированностью блоков, а также низкими пластовыми температурой и давлением в продуктивных горизонтах. Наиболее актуально это для восточных и северо-восточных районов НБ НГО, территориально расположенных в Республике Саха (Якутия) в условиях аномально низких с точки зрения мировой нефтегазовой практики температур, которые существенно влияют на состав и подвижность нефтей и, следовательно, на технологию и рентабельность добычи УВ-сырья [9, 11, 12, 21]. Именно эти

аномальные пластовые условия и относят нефти, расположенные в этом регионе, к трудно-извлекаемым. Аномально низкие пластовые давления в терригенных отложениях НП НГО были обнаружены в начале 1970-х гг. после открытия Среднеботуобинского месторождения. В дальнейшем выяснилось, что данное явление характерно для всего района.

Степень изученности месторождений, расположенных на территории НП НГО, различна. Одни завершены разведкой и находятся на разных стадиях поискового или разведочно-бурения, другие вышли на стадию опытно-промышленного освоения, третьи находятся на стадии промышленной эксплуатации. Необходимо отметить, что многие месторождения, открытые в НБ НГО еще в семидесятые-восьмидесятые годы прошлого столетия, оказались «замороженными», так как в то время и промысловики, и экономисты не представляли себе, как можно использовать нефтегазовые богатства таежной Восточной Сибири вдали от каких-либо крупных потребителей и в отсутствие транспортной инфраструктуры. По этой причине исследовались месторождения неторопливо, с пробуриванием поисково-разведочных скважин. Заметное оживление в этой отрасли наметилось со строительством

транспортной инфраструктуры – газопроводов и нефтепроводов от месторождений к единой транспортной системе.

Наиболее крупными на территории НБ НГО являются месторождения: Среднеботуобинское, Чаяндинское, Тас-Юряхское (нефтегазоконденсатные), Верхневиллючанское (нефтегазовое) и Талаканское (газонефтяное) [21]. Кроме того, вклад в общую нефтегазоносность вносят менее крупные, но значимые нефтегазоконденсатные месторождения: Верхнечонское, Ярактинское, Дулисьминское, Марковское (рис. 3). Нефти НБ НГО более тяжелые (плотность – $0,857...0,891$ г/см³), чем нефти Катангской и Байкитской НГО, плотность которых составляет $0,790...0,841$ г/см³ [20].

Месторождения Республики Саха (Якутия)

Первым из нефтегазоконденсатных в Якутии в 1970 г. открыто **Среднеботуобинское** месторождение. Оно находится на 112 км юго-западнее г. Мирного. Промышленная нефтегазоносность установлена в карбонатных отложениях осинского горизонта нижнего кембрия и терригенных породах ботуобинского, улаханского и талахского горизонтов нижнего кембрия – венда. Эффективная толщина пластов – от 2 до 26 м, глубина залегания составляет 1615...1640 м. Наиболее продуктивны ботуобинский и осинский горизонты. К ботуобинскому горизонту приурочена основная газовая залежь с нефтяной оторочкой, нефтенасыщенная толщина которой составляет 1,5...5 м в северном блоке и 4,2...8,5 м в центральном и восточном блоках. Нефть плотностью $0,867$ г/см³ относится к типу средних. Содержание парафина – 1,91...2,85 % масс., серы – 0,89 % масс., смол и асфальтенов – 9,6...21,9 % масс., выход фракций с температурой кипения до 300 °С довольно высокий – 76,5...77,0 % масс. Залежь осинского горизонта нефтегазовая, эффективная толщина – 4 м. Для залежей характерно аномально низкое пластовое давление 14,6 МПа [9–11]. По запасам нефти месторождение относится к крупным.

История разработки этого месторождения долгая: как и некоторые другие открытые в НБ НГО месторождения, после открытия Среднеботуобинское месторождение оказалось «замороженным» с неторопливым пробуриванием поисково-разведочных скважин.

Исследования нефти показали, что месторождение очень интересное как с точки зрения



Рис. 3. Нефтегазоконденсатные месторождения НБ НГО

качества нефти, так и для разработки. Его УВ характеризуются низким содержанием серы, что позволяет использовать их без предварительной очистки. Продуктивные пласты расположены на относительно небольшой глубине (1615...1640 м), что снижает затраты на разработку месторождения. В конце 1980-х гг. Среднеботуобинское месторождение было введено в эксплуатацию. Нефть вывозили в южном направлении в г. Ленск. Объемы использованной нефти достигали тогда 100 тыс. т в год. В последующие годы в связи с кризисом региональной политики освоение месторождения фактически прекратилось. Оживилось оно в конце 2011 г., и в октябре 2013 г. введен в промышленную разработку Центральный блок. Тогда же были начаты поставки нефти по собственному трубопроводу протяженностью 169 км в систему ВСТО. Ввод в эксплуатацию Восточного блока намечен на 2021 г. [22].

Чаяндинское месторождение, открытое в 1983 г., расположено в юго-западной части Республики Саха в 165 км западнее г. Ленска. Нефтегазоносность связана с терригенными отложениями венда. Месторождение многопластовое, продуктивными являются ботуобинский, хамакинский и талахский горизонты. Нефтенасыщенная толщина – 5,2...12,6 м. Основные запасы нефти на месторождении сосредоточены на северном и южном блоках ботуобинского горизонта – в тонких, подстилаемых пластовой водой нефтяных оторочках. Для залежей характерны аномально низкие пластовые температуры (9,0...13,1 °С) и давление (11,97...13,28 МПа) [22]. Нефть характеризуется плотностью 0,884 г/см³, вязкостью 11,81 мПа·с, малосмолистостью, малопарафинистостью, малосернистостью [11–13]. По другим источникам, нефть повышенной плотности, сернистая, парафинистая, смолистая [24].

Месторождение долгое время разрабатывалось неторопливо, к 2000 г. пробурили 65 скважин, в основном газоконденсатных. Активное пробуривание всех трех горизонтов на месторождении началось с 2009 г.

В промышленную эксплуатацию месторождение введено в 2019 г. С января 2021 г. подача жидких углеводородов с Чаяндинского месторождения в магистральный нефтепровод ВСТО стала круглосуточной. С момента поставок в 2019 г. количество подаваемой в ВСТО смеси нефти и газового конденсата

увеличилось более чем в 2 раза. Переход на новый режим поставок связан с ростом объемов добычи нефти и газового конденсата. Новый технологический режим является очередным шагом в развитии Чаяндинского месторождения и способствует его планомерному выходу на проектную производственную мощность [25].

Тас-Юряхское нефтегазоконденсатное месторождение, открытое в 1981 г., расположено в 75 км к юго-западу от г. Мирного и в 140 км на север от г. Ленска, от Среднеботуобинского месторождения отделено узким (5...15 км) грабенообразным прогибом. Промышленные скопления нефти выявлены в осинском (B₂) нижнекембрийском горизонте, а также в ботуобинском (B₃) и талахском (B₁₃) горизонтах венда. Мощность нефтяной оторочки во всех пластах составляет 5...10 м. Пластовое давление – 14,6 МПа, пластовая температура – плюс 11,6 °С. Нефть ботуобинского горизонта плотностью 0,875 г/см³ средняя, сернистая (0,78 % масс.), среднепарафинистая (1,28...2,24 % масс.), смолистая (16,2 % масс. смол и асфальтенов); выход бензиновых фракций – 14...31 % масс. [11, 21]. Отмечается, что нефть Тас-Юряхского месторождения по свойствам схожа с нефтями венд-кембрийских отложений других месторождений Непско-Ботуобинской НГО, что свидетельствует о генетическом единстве нефтей по разрезу, едином источнике генерации и том, что повышенная плотность нефти, невысокий выход бензиновых фракций, повышенное содержание асфальтено-смолистых компонентов обусловлены их накоплением при переформировании залежей. Однако необходимо отметить, что приведены свойства нефти только из одной скважины. Дальнейшие исследования нефти данного месторождения дополняют существующие данные.

Талаканское нефтегазоконденсатное месторождение, открытое в 1984 г., является одним из крупнейших в Якутии. Месторождение расположено на юго-западе Республики Саха в 250 км от г. Ленска. Разделено на три отдельных блока: Центральный, Восточный и Таранский. Продуктивными являются отложения хамакинского горизонта венда и осинского карбонатного горизонта нижнего кембрия. Залежь осинского горизонта нефтегазоконденсатная, основная по промышленной значимости, глубина

залегания – 1100 м, что с точки зрения разработки является положительным фактором. Пластовое давление – 9,8...10 МПа, пластовая температура – плюс 11,2 °С [11].

Нефть плотностью 0,842 /см³ легкая, мало-сернистая (0,4 % масс.), среднепарафинистая (1,64 % масс.), среднесмолистая (13,5 % масс.). Выход бензиновой фракции с температурой кипения до 200 °С составляет 24,48 % масс., содержание дистиллятных фракций, выкипающих при температуре до 350 °С, – 52,91 % масс. Положительной характеристикой нефти является ее низкая температура застывания (минус 48 °С). К числу недостатков относится высокое содержание солей (от 24 до 500 мг/дм³, иногда до 1500 мг/дм³) – в основном хлоридов кальция и магния. При подогреве нефти Талаканского месторождения в присутствии даже следовых количеств воды выделяющийся хлористый водород становится источником коррозионных процессов, осложняющих подготовку, хранение, перекачку и переработку этой нефти [26]. Перечисленные особенности состава и свойств нефтей должны учитываться в процессах их промышленной подготовки и переработки.

Разрабатывается месторождение с начала 1990-х гг. В 2008 г. осуществлен пуск в эксплуатацию части Восточного нефтепровода в реверсном режиме от месторождения до Тайшета, что позволило поставлять нефть на Ангарский нефтехимический комбинат.

Верхневилочанское нефтегазовое месторождение, открытое в 1975 г., расположено в 120 км к юго-востоку от г. Мирного и в 110 км к востоку от г. Ленска. На месторождении выявлены три нефтегазовые залежи: две в юряхской свите венда – нижнего кембрия и одна в верхневилочанском горизонте базальной части венда. Глубина залежей – 1715...2340 м. Пластовое давление составляет 16,2 МПа, пластовая температура не превышает 8 °С. Плотность нефти юряхских залежей – 0,861 г/см³, содержание серы – 0,89 % масс., парафина – 0,7 % масс., смол и асфальтенов – 25,6 % масс., т.е. нефть средней плотности, сернистая, малопарафинистая, высокосмолистая [12, 13].

Месторождения Иркутской области

Нефти Иркутской обл. отличаются специфическими особенностями. Они легче западносибирских нефтей, малосернистые и малопарафинистые, что облегчает их транспортировку.

Марковское нефтегазоконденсатное месторождение, открытое в 1962 г., расположено на юге НБ НГО на 100 км северо-восточнее г. Усть-Кута и в 60 км к юго-западу от г. Киренска. Месторождение открыто в Восточной Сибири первым, но оно далеко не самое крупное. В 1970-х гг. скважины были законсервированы по ряду причин. Геологические изыскания продолжились на севере области, где сделаны более значимые открытия. Расконсервация скважин на месторождении началась в начале 1990-х гг. И лишь с образованием Иркутской нефтяной компании в 2000 г. его стали восстанавливать [15].

Нефтегазоносность месторождения связана с отложениями вендского и кембрийского возраста. Глубина залегания продуктивных горизонтов различная: осинского – 2150 м, парфеновского – 2500 м, марковского – 2600 м. Начальное пластовое давление – 21 МПа. Нефти Марковского месторождения изучены достаточно полно. Они относятся к типу легких (плотностью не выше 0,840 г/см³), малосмолистым (содержат не более 4,5 % силикагелевых смол), безасфальтеновым. В нефтях парфеновского и марковского горизонтов отсутствуют твердые парафины [27]. Следует отметить, что с глубиной отбора наблюдается тенденция к снижению плотности (от 0,807 до 0,738 г/см³) и вязкости (от 4,09 до 0,89 сСт) нефтей, резко уменьшается содержание серы (от 0,04 до 0,004 %) и увеличивается выход бензиновой фракции кипением при 28...200 °С (от 31 до 74 %). В групповом углеводородном составе нефтей всех горизонтов метановые УВ (71...89 %) преобладают над нафтеновыми (8...16 %) и ароматическими (3...13 %), что свидетельствует о резком различии свойств нефтей разных горизонтов.

Марковская нефть ознаменовала начало нового этапа интенсивного изучения нефтегазоносной территории, в результате которого открыты многие месторождения Восточной Сибири. Однако до сих пор месторождение до конца не исследовано, в связи с чем в районе продолжается доразведка.

Ярактинское нефтегазоконденсатное месторождение расположено в 140 км от г. Усть-Кут и в 70 км от Дулисьминского нефтегазоконденсатного месторождения. Первая поисковая скважина на Ярактинской площади заложена в 1969 г. В конце 1970 г. получен первый результат – фонтан

нефти дебитом 1000 м³/сут, «открывший» Ярактинское месторождение.

Нефтегазоносность месторождения связана с отложениями вендского и кембрийского возраста, глубина нефтегазоносного слоя составляет 2700 м. Начальное пластовое давление – 25,4 МПа. По запасам нефти месторождение оценено как крупное [12]. Нефть Ярактинского месторождения относится к типу легких (плотность 0,83 г/см³), малосмолистых (до 5 %), низкопарафинистых (до 3,5 %), с повышенным содержанием бензиновых (до 25 %) и керосиновых (до 30 %) фракций [28].

Промышленная эксплуатация месторождения началась в 1992 г., однако разведочное бурение продолжается до сих пор. Транспортировка нефти осуществляется по трубопроводу Яракта – ВСТО. В настоящее время на месторождении достигнута максимальная добыча нефти, реализуются новейшие технологии поиска, разведки и извлечения нефти [15].

Верхнечонское нефтегазоконденсатное месторождение, открытое в 1978 г., расположено на 250 км севернее г. Киренска. Месторождение многозалежное. Наибольшие газоконденсатнонефтяные залежи установлены в терригенных отложениях верхнечонского горизонта непской свиты венда (пласты Вч-1 и Кч-2). Эффективная толщина пластов – от 2 до 26 м, глубина залегания – 1615...1640 м. Нефть средней плотности (0,85 г/см³), среднепарафинистая (1,2 % масс.), малосернистая (0,4 % масс.), малосмолистая (5,7...7,8 % масс.) [11, 12]. По разведанным запасам относится к категории крупных.

Опытно-промышленная эксплуатация месторождения началась в 2005 г., а в октябре 2008 г., после подключения к Восточному нефтепроводу, оно введено в промышленную эксплуатацию.

Дулисьминское нефтегазоконденсатное месторождение, открытое в 1980 г., расположено в 90 км к северо-западу от г. Киренска северо-восточнее Ярактинского месторождения, которому в основных чертах аналогично по геологическому строению и условиям формирования. Месторождение однозалежное. Газоконденсатная с нефтяной оторочкой залежь приурочена к песчаникам пластов В₁₀ и В₁₃ непской свиты венда. Глубина залегания нефтяного

горизонта составляет 2480 м. Начальное пластовое давление – 22,56 МПа, температура – плюс 32 °С. Нефть легкая плотностью 0,833 г/см³, малосернистая (0,14 % масс.), среднепарафинистая (1,27 % масс.), малосмолистая (5,32 % масс. смол и асфальтенов). По разведанным запасам относится к категории крупных [11, 12]. Перспективно с точки зрения доразведки. Промышленная эксплуатация месторождения началась в 2010 г. Нефть месторождения в настоящее время прокачивается в ВСТО по нефтепроводам Дулисьма – Яракта и Яракта – Марково.

В настоящей статье приведены результаты комплексных исследований состава и свойств нефтей месторождений, расположенных в Непско-Ботуобинской НГО Лено-Тунгусской НПП – Чаяндинского, Верхневилучанского и Тас-Юряхского, проведенных в 2009–2019 гг. с выявлением характерных особенностей нефтей и разработкой направлений их рационального использования. Результаты исследований нефтей частично изложены ранее [29–31].

Нефти Чаяндинского месторождения. Исследованы отобранные в период 2009–2018 гг. нефти из разведочных скважин НЧб-1 (1863...1874 м), НЧб-2 (1970...1975 м), НЧб-3 (1657...1680 м), НЧб-4 (1672...1674 м), вскрывших нефтяную оторочку ботуобинского горизонта, а также нефть из эксплуатационной скважины НЧх хамакинского горизонта (2446...2701 м).

Нефти ботуобинского горизонта тяжелые плотностью 862,8...882,4 кг/м³, парафинистые (3,35...5,04 % масс.), высокосмолистые (13,5...15,7 % масс. смол силикагелевых), сернистые (0,71...0,81 % масс.). Нефть хамакинского горизонта плотностью 837,7 кг/м³ легкая, парафинистая (6,54 % масс.), среднесмолистая (8,91 % масс.), среднесернистая (0,54 % масс.). Некоторые различия свойств исследованных нефтей подтверждают данные об их фракционном составе (рис. 4).

По фракционному составу нефть хамакинского горизонта несколько легче нефтей ботуобинского горизонта. Среди нефтей ботуобинского горизонта более тяжелой является нефть из скв. НЧб-4. Все нефти выкипают в широком температурном интервале до 540 °С с остатком перегонки (гудроном) в количестве 34...35 % масс.

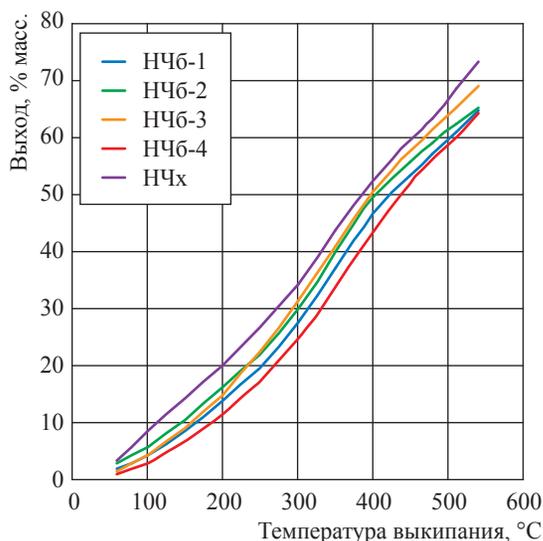


Рис. 4. Фракционный состав нефтей Чагинского месторождения

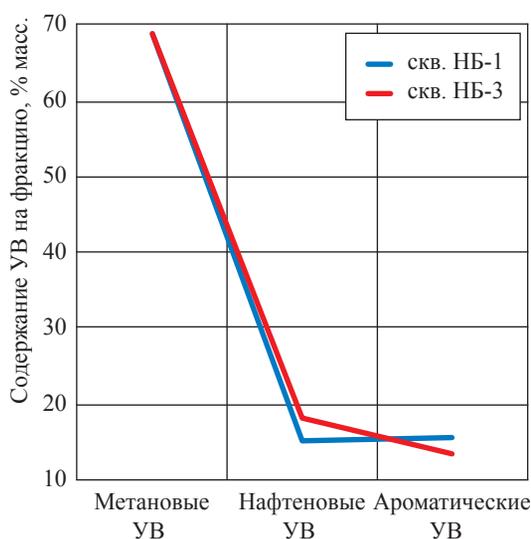


Рис. 5. Групповой углеводородный состав дистиллятной фракции НК (начало кипения) ...300 °C нефтей

По групповому углеводородному составу нефти из скважин НЧ6-1 и НЧ6-3 схожи между собой (рис. 5).

В дистиллятной фракции НК...300 °C нефтей содержится 68,7...68,9 % масс. метановых УВ, 15,2...18,0 % масс. нафтеновых УВ и 13,3...15,9 % масс. ароматических УВ. В дистиллятной фракции НК...540 °C содержится 73,5...76,9 % масс. метаново-нафтеновых УВ и более высокое по сравнению с фракцией НК...300 °C количество ароматических УВ – 23,1...26,6 % масс. Поскольку во всех дистиллятных фракциях содержание метановых УВ превалирует над нафтеновыми и ароматическими УВ, исследованные нефти можно отнести к типу метановых.

Нефти Верхневилочанского месторождения. Исследованы нефти, отобранные в 2019 г. из трех разведочных скважин:

- скв. НВ-1 – III объект, кудулахская свита (1731,5...1740,0 м);
- скв. НВ-1 – IV объект, юряхский горизонт (1708,0...1723,0 м);
- скв. НВ-1 – V объект, юряхский 2-й горизонт (1667,0...1682,0 м).
- скв. НВ-2 – IV объект, харыстанский горизонт (2334,0...2345,0 м);
- скв. НВ-3 – IV объект, бюкская свита (2141,0...2154,0 м).

Нефти Верхневилочанского месторождения тяжелые (плотностью 873,4...891,8 кг/м³), среднепарафинистые (4,26...5,93 % масс., скв. НВ-1)

и парафинистые (6,54...6,19 % масс., скв. НВ-2 и НВ-3); среднесмолистые (8,59...11,91 % масс. смол силикагелевых, скв. НВ-1) и смолистые (17,05...16,36 % масс. смол силикагелевых, скв. НВ-2 и НВ-3); малоасфальтеновые (0,23...2,52 % масс.); сернистые (1,12...1,80 % масс.). Несмотря на сходие в целом свойства нефтей из трех объектов скв. НВ-1 и из двух объектов скважин НВ-2 и НВ-3, необходимо отметить и наблюдающиеся различия. Нефти из трех объектов скв. НВ-1 характеризуются несколько меньшими значениями плотности, содержанием парафина, смол силикагелевых, чем нефти из скважин НВ-2 и НВ-3. При этом более тяжелыми являются нефти из скважин НВ-2 и НВ-3, более легкими – нефти IV и V объектов скв. НВ-1, нефть из скв. НВ-1 III объекта занимает промежуточное положение. Этот вывод подтверждается и данными о фракционном составе нефтей (рис. 6).

Рис. 6 показывает, что по фракционному составу исследованные нефти отличаются. При этом нефти IV и V объектов из скв. НВ-1 наиболее схожи по сравнению с другими нефтями (см. кривые зеленого и желтого цвета). Нефть IV объекта из скв. НВ-3 (см. кривую фиолетового цвета) схожа по фракционному составу с вышеупомянутыми нефтями в интервале температур до 300 °C. Фракционные составы нефтей III объекта из скв. НВ-1 (см. кривую синего цвета) и IV объекта из скв. НВ-2 (см. кривую красного цвета) отличаются от остальных

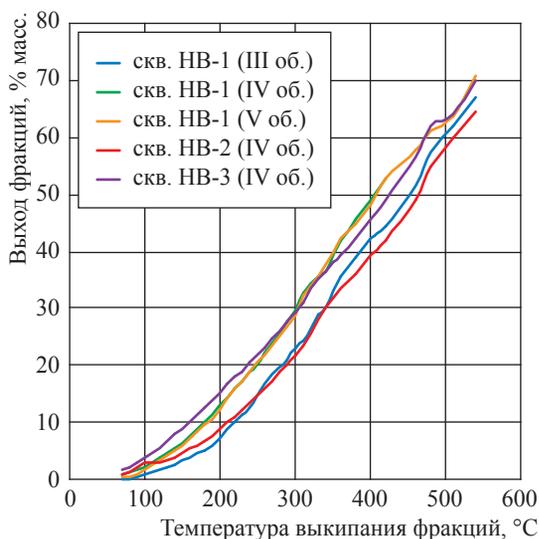


Рис. 6. Фракционный состав нефтей Верхневеличчанского НГКМ

нефтей более тяжелым составом, меньшим выходом бензиновых фракций (6,9...8,6 и 12,3...15,3 % масс. соответственно).

Следует отметить, что все исследованные нефти характеризуются невысоким выходом широкой бензиновой фракции НК...200 °C. Выход бензиновой фракции НК...200 °C нефтей IV и V объектов из скв. НВ-1 и нефти IV объекта из скв. НВ-3 составляет 13,1; 12,3 и 16,3 % масс. соответственно. Для более тяжелых нефтей III объекта из скв. НВ-1 и IV объекта из скв. НВ-2 выход бензиновой фракции почти в два раза ниже – 6,9...8,6 % масс.

По групповому углеводородному составу широкой бензиновой фракции НК...200 °C нефти из скв. НВ-1 и НВ-2 схожи между собой (рис. 7). В их составе преобладают метановые УВ (55,3...60,2 % масс.), содержание нафтеновых УВ составляет 13,3...15,2 % масс., содержание ароматических УВ более высокое и составляет 17,9...23,4 % масс. Для группового УВ состава бензиновой фракции нефти из скв. НВ-3 характерно более высокое содержание метановых УВ – 68,6 % масс. и более низкое содержание ароматических УВ – 14,3 % масс. На основании данных о групповом УВ-составе бензиновые фракции нефтей можно отнести к типу метановых.

Флюид Тас-Юряхского месторождения.

Флюид из скв. ТЮ-1 (ботуобинский горизонт, II объект, интервал перфорации 1934...1941 м) представлял собой черную подвижную

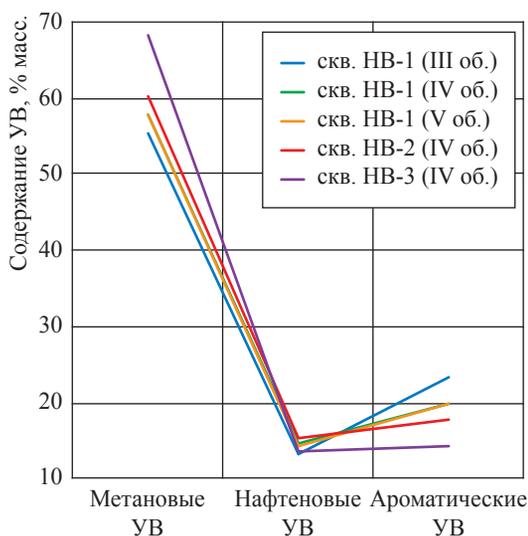


Рис. 7. Групповой углеводородный состав широкой бензиновой фракции НК...200 °C нефтей

массу плотностью 802,6 кг/м³, содержанием парафинов, смол силикагелевых и асфальтенов соответственно 3,37; 8,70; и 0,12 % масс. Флюид выкипал в широком температурном интервале: выход фракции НК...390 °C составлял 59,6 % масс., остаток выше 390 °C – 37,0 % масс., растворенные газы – 3,4 % масс. Содержание легких УВ, выкипающих при температуре до 60 °C, довольно высокое – 10,1 % масс, что наряду со свойствами позволило предположить нефтегазоконденсатную смесь. Бензиновые фракции НК...120 °C и НК...200 °C, выделенные при разгонке флюида, по химическому составу относятся к типу метановых с невысокими октановыми числами (порядка 56...59 пунктов). Фракция дизельного топлива 180...350 °C по основным показателям соответствует по норме дизтопливу марки Л.

Компонентный состав и геохимические параметры нефтей. Исследование компонентного состава нефтей проводилось методом газовой хроматографии. Показано, что ряд нормальных алканов имеет протяженность 37, 40...42, 34...39 и 40...43 атомов углерода соответственно для флюидов Тас-Юряхского, Верхневеличчанского месторождений, нефтей из разведочных скважин Чайндинского месторождения, нефтей из эксплуатационных скважин Чайндинского месторождения.

Содержание, % масс., алканов в изученных флюидах следующее. Флюид Тас-Юряхского месторождения: нормальные алканы – 32,8;

изопреноидные алканы – 2,7. Соответственно нефти Верхневилючанского месторождения – 16...19 и 2,9...4,2; нефти из разведочных скважин Чаяндинского месторождения – 28...39 и 6...8; нефти из эксплуатационных скважин – 16...18 и 3,5...4,0.

Методом газожидкостной хроматографии изучены основные геохимические параметры нефтей НБ НГО. Генетические показатели, такие как коэффициент нечетности (1,16...1,27), отношения пристан/фитан (0,80...0,88), пристан/н-С₁₇ (0,43...0,6), фитан/н-С₁₈ (0,83...0,91), достаточно близки для исследуемых нефтей, что позволяет предположить общность источника образования флюидов. Однако нефть Верхневилючанского месторождения из скв. НВ-3 (бюкская свита) по соотношениям пристан/фитан (0,63) и фитан/н-С₁₈ (1,32) отличается от остальных флюидов.

Молекулярно-концентрационный максимум (МКМ) для всех проб имеет полимодальный характер. Основной МКМ находится в области низкокипящих УВ группы С₉...С₁₁, другие МКМ приходятся на среднюю часть ряда нормальных алканов – это УВ групп С₁₅, С₁₇, С₁₉, С₂₃ и С₂₅. Такой характер распределения нормальных алканов обусловлен типом органического вещества, из которого формировались исследованные флюиды.

Дж. Кенноном и А.М. Кассоу [32] предложен график, позволяющий уточнить тип основного органического вещества (ОВ). График

строится в логарифмических координатах. По оси ординат откладывается отношение пристан/н-С₁₇, по оси абсцисс – отношение фитан/н-С₁₈. Квадрат по диагонали разделен пополам на две области: сапропелевое ОВ морского генезиса и континентальное ОВ с большой долей гумусовой составляющей. Внутри этих областей имеется деление на типы ОВ по условиям осадконакопления. Морское ОВ подразделяется на мелководно-морское и глубоководное. В континентальном ОВ выделяют наземное и озерно-болотное. Прибрежный и лагунный типы ОВ считаются смешанными.

Вид графика Кеннона и Кассоу для изученных флюидов нефтей НБ НГО показан на рис. 8.

Установлено, что для изученных флюидов характерен общий тип ОВ – мелководно-морской (водорослевый). Исключение составляет нефть Верхневилючанского месторождения скв. НВ-3 с ОВ глубоководно-морского типа. Образование флюидов происходило в сильно восстановительной фазиальной обстановке.

Групповой состав широкой бензиновой фракции НК...200 °С изученных нефтей рассчитывался по результатам исследования детального углеводородного состава, на основании которого были выделены три группы. Первая группа – пробы Верхневилючанского месторождения и флюиды разведочных скважин Чаяндинского месторождения. В них больше всего ароматических УВ (14,3...23,4 % масс.), метановые УВ содержатся в количестве 55,3...68,2 % масс., на нефтяные УВ приходится 13,3...15,2 % масс.

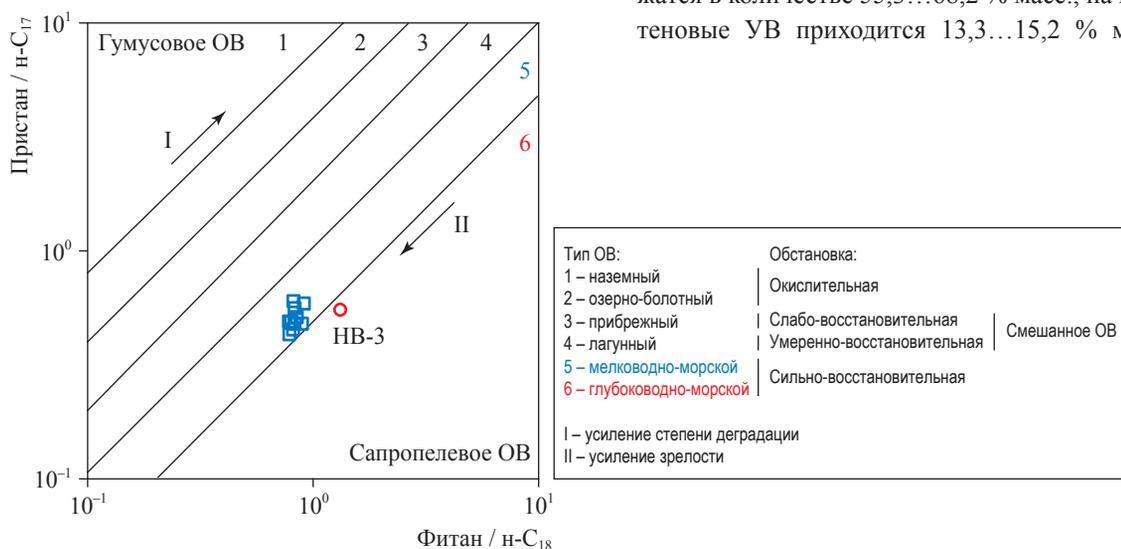


Рис. 8. График Дж. Кеннона и А.М. Кассоу для определения типа исходного ОВ (логарифмическая система координат)

Вторая группа – флюид Тас-Юряхского месторождения, он отличается низким содержанием ароматических (7,7 % масс.) и нафтеновых (11,4 % масс.) УВ и высоким содержанием метановых УВ (79,6 % масс.). Третья группа – продукция из эксплуатационной скважины Чаяндинского месторождения – занимает промежуточное положение: ароматические УВ – 12,2 % масс., метановые УВ – 71,5 % масс., нафтеновые УВ – 12,6 % масс.

Что касается утверждения о превалирующем содержании УВ изостроения в метановых УВ нефтей Сибирской платформы [13], то собственные исследования широкой бензиновой фракции НК...200 °С показали обратное. Так, для всех исследованных нефтей Чаяндинского и Верхневиллючанского месторождений содержание алканов нормального строения превышало содержание алканов изостроения: 30,2...38,8 % масс. нормальных алканов против 25,1...29,5 % масс. алканов изостроения. Даже для нефтей Марковского месторождения повышенное содержание УВ изостроения по сравнению с нормальными алканами наблюдается только для нефти наиболее глубокого марковского горизонта [27].

Можно отметить, что характерной особенностью флюидов НБ НГО является присутствие в них олефиновых УВ (0,03...0,21 % масс.). Некоторые исследователи объясняют этот факт радиоактивностью вмещающих пород [33].

По результатам исследования детального углеводородного состава бензиновых фракций рассчитаны углеводородные соотношения, определяющие зональность УВ-систем и их состав [34]. Согласно полученным данным, исследованные флюиды могут быть отнесены к зонам слабого и умеренного мезокагагенеза. Залежи характеризуются как нефтегазоконденсатные (возможно, газоконденсатные с нефтяными оторочками), состав добываемого флюида – метановый. Тип флюида – А¹, так как отношение $\frac{n-C_{17} + n-C_{18}}{n-C_{17} + n-C_{18}} = 0,57...0,86 < 1$ [34].

Известно [35], что нефти бывают остаточного, смешанного и конденсатного типа. Одним из показателей, позволяющих отнести нефть к тому или иному типу, является содержание УВ фракции C₅...C₈ (НК...125 °С). В нефтях остаточного типа эта фракция составляет менее 10 %, в нефтях смешанного, преимущественно конденсатного, типа – 18...24 %, в конденсатах с примесью

нефти – 20...40 %. Исследования авторов показали, что самые низкие значения данного показателя у нефтей Верхневиллючанского месторождения (3,2...6,5 %), самое высокое (28,9 %) – у флюида Тас-Юряхского месторождения, у нефтей Чаяндинского месторождения данный показатель равен 14 %. Соответственно, флюиды Верхневиллючанского месторождения могут считаться остаточными нефтями, флюид Тас-Юряхского месторождения – это конденсат с примесью нефти. Для уточнения типа нефти Чаяндинского месторождения использовался ряд показателей, предложенных Н.Г. Жузе [35]: выход фракций НК...200 °С, НК...300 °С, содержание парафинов, смол, групповой состав бензиновой фракции (таблица).

Согласно представленным данным нефть Чаяндинского месторождения (на примере нефти из скв. НЧб-3 ботубинского горизонта) по всем основным показателям, кроме содержания смол, может быть отнесена к остаточным нефтям, так же как и нефть Верхневиллючанского месторождения. Образование такого типа нефтей связано с переходом части бензино-керосиновых фракций нефти в газовый раствор. И.С. Старобинец считал, что «остаточные нефти образуются в результате миграции при динамическом массообмене между нефтью и газоконденсатной смесью при заполнении ловушек... и при повышенных давлениях в существующих ловушках (за счет погружения территории, притока дополнительного газа)» [36].

Н.Г. Жузе при исследовании остаточной нефтенасыщенности залежей неокома севера Западной Сибири предложила следующую многостадийную модель формирования неокмских газоконденсатных залежей с нефтяными оторочками. «Ведущим является процесс преобразования нефтяных палеозалежей в газоконденсатные с нефтяной оторочкой в результате вторичного поступления газа в ловушки, частично заполненные нефтью, оттеснения нефти в нижнюю часть залежи и частичного размывания ее по контуру газоносности (остаточная нефтенасыщенность), растворения части нефти в газе и перехода более подвижных ее фракций (в основном НК...200 °С) в газовую фазу. После подъема территории и снижения p и t происходит вторичное выпадение конденсата в жидкую фазу и смешение его с остаточной нефтью в газоносной

Состав и свойства нефтей различных типов нефтяных оторочек

| Тип нефтяной оторочки | Ориентировочная глубина, м | Выход фракции, % | | Смолы, % | Парафины, % | Групповой состав фракции НК...200 °С, % масс. | | |
|---------------------------------------|----------------------------|------------------|-----------|----------|-------------|---|---------------|--------------|
| | | до 200 °С | до 300 °С | | | ароматические УВ | нафтеновые УВ | метановые УВ |
| Конденсационный | 1000...3000 | 36...65 | 55...90 | 0,7...5 | 0,2...0,4 | 5...30 | 15...35 | 45...70 |
| Остаточный | 1500 | 10...30 | 30...50 | 4...10 | 2...15 | 5...20 | 25...50 | 50...75 |
| Смешанный | 1500...3000 | 25...40 | 40...60 | 3...7 | 5...10 | 5...25 | 20...40 | 45...65 |
| Деструкционный | 3500...4000 | 5...10 | 15...30 | До 35 | 9...15 | 15...55 | 15...45 | 10...60 |
| Чаяндинское месторождение, скв. НЧБ-3 | 1657...1680 | 14,4 | 31,4 | 14,6 | 4,4 | 10,8 | 18,3 | 70,9 |

Примечание. Желтым цветом отмечены параметры, характеризующие нефть Чаяндинского месторождения и совпадающие с табличными данными.

части пластов или верхней части нефтяных оторочек»¹ [35].

Возможно, данная модель подойдет и для обоснования формирования залежей Восточной Сибири, так как все ранее исследованные авторами конденсаты НБ НГО имеют вторичную природу, а результаты представленной работы позволяют отнести нефти НБ НГО к смешанному, преимущественно остаточному типу.

Перспективы использования УВ-сырья нефтей Чаяндинского и Верхневилучанского месторождений

Содержание бензиновых (НК...120 °С и НК...200 °С) и керосиновых (120...240 °С) фракций в нефтях составляет до 15 % масс., дизельных фракций (160...320 °С, 180...350 °С и 200...350 °С) – 23...25 % масс., фракции товарных масел (350...500 °С) – 24,6 % масс., вакуум-дистиллята (500...540 °С) – до 8,0 % масс. Гудрон, самый высоковязкий компонент нефти, составляет 30...31 % масс.

Бензиновые фракции исследованных нефтей характеризуются невысокими октановыми числами (52...54 п.), что соответствует их химическому составу, в котором преобладают метановые УВ. Это обстоятельство затрудняет использование бензиновых фракций нефтей в качестве основы для производства автомобильных бензинов. Однако этот вариант может быть рекомендован в случае смешения бензиновой фракции нефти с бензиновой фракцией конденсата, имеющего схожий углеводородный

состав, и последующих мероприятий по улучшению качества бензина.

Все основные показатели дизельных фракций нефтей, выкипающих в интервале температур 200...350 °С, отвечают нормативным показателям дизельного топлива марок Л (летнее) и Е (межсезонное), вследствие чего их можно рекомендовать в качестве основы для получения дизельных топлив различных марок.

Для повышения выхода бензиновой фракции нефтей и улучшения вязкостных характеристик рекомендуется смешение нефтей с конденсатами соответствующих месторождений.

Выводы

1. Показано, что нефти ботуобинского горизонта Чаяндинского месторождения тяжелые, парафинистые, высокосмолистые, сернистые, метанового типа. Нефти Верхневилучанского месторождения тяжелые, среднепарафинистые и парафинистые, среднесмолистые и смолистые в зависимости от района залегания, сернистые, метанового типа.

2. Флюид из скв. ТЮ-1 ботуобинского горизонта Тас-Юряхского месторождения отнесен к нефтегазоконденсатной смеси, являющейся среднепарафинистой, среднесмолистой, среднесернистой, метанового типа.

3. Для изученных флюидов характерен общий тип ОВ – мелководно-морской (водорослевый), за исключением нефти Верхневилучанского месторождения из скв. НВ-3, для которой характерен глубоководно-морской тип ОВ. Установлено, что образование флюидов происходило в сильно-восстановительной фациальной обстановке.

¹ В оригинале через *p* и *t* обозначены соответственно давление и температура.

Список литературы

1. Филимонова И.В. Восточная Сибирь и Дальний Восток как основа устойчивого развития нефтегазового комплекса России / И.В. Филимонова, Л.В. Эдер, М.В. Мишенин и др. // Вестник Томского государственного ун-та. Экономика. – 2016. – № 3 (35). – С. 159–172.
2. Козлова Д. Возможности и риски восточной добычи / Д. Козлова, Д. Пигарев // Нефтегазовая вертикаль. – 2017. – № 15–16. – С. 30–35.
3. Пуртова И.П. Трудноизвлекаемые запасы нефти. Терминология. Проблемы и состояние освоения в России / И.П. Пуртова, А.И. Вариченко, И.В. Шпуров // Наука и ТЭК. – 2011. – № 6. – С. 21–26.
4. Максutow Р. Освоение запасов высоковязких нефтей в России / Р. Максutow, Г. Орлов, А. Осипов // Технологии ТЭК. – 2005. – № 6. – С. 36–40.
5. Яценко И.Г. Особенности физико-химических свойств трудноизвлекаемых нефтей и условий их залегания / И.Г. Яценко, Ю.М. Полищук // Газовая промышленность. – 2013. – № 696. – С. 45–49.
6. Яценко И.Г. Классификация трудноизвлекаемых нефтей и анализ их качественных особенностей / И.Г. Яценко, Ю.М. Полищук // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – № 4. – С. 50–56.
7. Свидетельство № 2001620067. База данных по составу и физико-химическим свойствам нефти и газа (БД нефти и газа), ДВ11001 / Ю.М. Полищук, И.Г. Яценко, Е.С. Козин и др. – 16.05.2001.
8. Мельников Н.В. Возможности открытия новых крупных залежей нефти в главном поясе газонефтеносности Лено-Тунгусской провинции / Н.В. Мельников, А.А. Вымятин, П.Н. Мельников и др. // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 5–6. – С. 701–720.
9. Бакин В.Е. Месторождения нефти и газа Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции / В.Е. Бакин, В.Н. Воробьев, А.Э. Конторович // Нефтяные и газовые месторождения СССР: справ. в 2 кн. – М.: Недра, 1987. – Кн. 2: Азиатская часть СССР. – С. 248–257.
10. Чернова О.С. Нефтегазоносные провинции России и сопредельных территорий / О.С. Чернова. – Томск: ТПУ, 2008. – 256 с.
11. Клещев К.А. Нефтяные и газовые месторождения России: справ. в 2 кн. / К.А. Клещев, В.С. Шеин. – М.: ВНИГНИ, 2010. – Кн. 2: Азиатская часть России. – 720 с.
12. Альбом месторождений нефти и газа в рифейских и венд-кембрийских отложениях Восточной Сибири. Красноярский край, Эвенкийский автономный округ, Иркутская область, Республика Саха (Якутия) / под ред. М.Д. Белонина, В.Б. Арчегова. – СПб.: ВНИГРИ, 2000. – 32 с.
13. Арчевов В.Б. Углеводородная система Сибирской платформы / В.Б. Арчевов // Записки Горного института. – 2013. – Т. 200. – С. 148–153.
14. Арчевов В.Б. Строение, нефтегазоносность и факторы контроля зональных скоплений углеводородов в древних комплексах Сибирской платформы / В.Б. Арчевов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – № 3. – С. 154–166.
15. 20 лет ИНК. Сибирская история // Газета «Дело». – Иркутск. – 8 июля 2019 г.
16. Юрубчено-Тохомское месторождение // Нефтяники. Нефть и газ. – 2011. – № 9. – С. 3.
17. Куюмбинское месторождение // Нефтяники. Нефть и газ. – 2013. – № 3. – С. 5.
18. Собинское нефтегазоконденсатное месторождение // Вокруг газа [электрон. журнал]. – 30.07.2010. – <http://www.trubagaz.ru/gkm/sobinskoe-neftegazokondensatnoe-mestorozhdenie/>
19. Белонин М.Д. Нефтегазовый потенциал и перспективы освоения углеводородных ресурсов востока России / М.Д. Белонин, Л.С. Маргулис // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2066. – Т. 1. – С. 41–52.
20. Непско-Ботубинская антеклизация – новая перспективная область добычи нефти и газа на востоке СССР. – Новосибирск: Наука, 1986. – 245 с.
21. Косачук Г.П. К вопросу о формировании нефтяных залежей (оторочек) месторождений Непско-Ботубинской антеклизации / Г.П. Косачук, С.В. Буракова, С.И. Буточкина и др. // Вести газовой науки: Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих районов России до 2030 г. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 5 (16). – С. 114–123.
22. Ивахненко И. Восточносибирская Республика Саха (Якутия) в 2018 году планирует увеличить добычу нефти на 20 % / И. Ивахненко // Якутский драйвер. – 04.04.2018. – <https://oilcapital.ru/article/general/04-04-2018/yakutskiy-drayver>
23. Люгай Д.В. Особенности освоения и проектирования разработки Чаяндинского НГКМ / Д.В. Люгай // Газовая промышленность. – 2010. – № 14 (654). – С. 56–58.

24. Каширцев В.А. Органическая химия нафтидов востока Сибирской платформы. – Якутск: Якутский филиал Изд-ва СО РАН, 2003. – 160 с.
25. Савосин Д.Ф. Газпром добыча Ноябрьск приступил к круглосуточным поставкам Чаяндинской нефти в ВСТО / Д.Ф. Савосин // ИА Neftegaz.Ru [электрон. ресурс]. – Якутск. – 5 февраля 2021 г. – <https://neftegaz.ru/news/transport-and-storage/663713-gazprom-dobycha-noyabrsk-pristupil-k-kruglosutochnym-postavki-chayandinskoy-nefti-v-vsto/>
26. Ахметов А.Ф. Свойства нефтей Талаканского месторождения и полученных нефтепродуктов / А.Ф. Ахметов, Е.В. Копытина, А.Н. Колобов // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14. – № 4. – С. 37–40.
27. Новые нефти восточных районов СССР: справ. – М.: Химия, 1967. – 668 с.
28. Лебедева И.П. Исследование состава, свойств и кинетики обезвоживания нефтей Восточно-Сибирской нефтегазоносной провинции / И.П. Лебедева, Ю.А. Добржанская, А.В. Евсеенко и др. // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 9. – С. 63–67.
29. Зинченко И.П. Исследования физико-химических свойств и компонентного состава нефти Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения / И.П. Зинченко, Н.М. Парфенова, Л.С. Косякова и др. // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. в 2 ч. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – Ч. 1. – С. 16–25. – (Вести газовой науки).
30. Парфёнова Н.М. Флюиды Чаяндинского НГКМ: физико-химические характеристики / Н.М. Парфёнова, Л.С. Косякова, В.Ю. Артемьев и др. // Oil&Gas Journal Russia. – 2012. – № 8. – С. 64–71.
31. Парфёнова Н.М. Углеводородное сырье Чаяндинского НГКМ: газ, конденсат, нефть / Н.М. Парфёнова, Е.Б. Григорьев, Л.С. Косякова и др. // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2 (30): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 139–149.
32. Connan J. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogens at various maturation levels / J. Connan, A.M. Cassou // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1980. – Т. 44. – С. 1–23.
33. Соболева Е.В. Химия горючих ископаемых / Е.В. Соболева, А.Н. Гусева. – М.: МГУ, 1998. – 186 с.
34. Чахмахчев В.А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем / В.А. Чахмахчев. – М.: Недра, 1983.
35. Жузе Н.Г. Остаточная нефтенасыщенность залежей неокома севера Западной Сибири – дополнительный источник УВ-сырья / Н.Г. Жузе // Геология нефти и газа. – 1989. – № 11. – С. 8–14.
36. Старобинец И.С. Газо-геохимические показатели нефтегазоносности и прогноз состава углеводородных скоплений / И.С. Старобинец. – М.: Недра, 1986. – 198 с.

Petroleum potential of Lena-Tunguska oil-gas-bearing province

N.M. Parfenova^{1*}, L.S. Kosyakova¹, Ye.B. Grigoryev¹, I.M. Shafiyev¹, V.A. Loginov¹, R.Yu. Narenkov¹, M.M. Kubanova¹, A.D. Lyugay¹

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: N_Parfenova@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Nowadays, an oil-gas complex at Eastern Siberia and the Far East is considered the most dynamically developing center of Russian petroleum industry. At that, a difficult oil will become the main source of oil production increment in the years to come. Among the oil-bearing basins containing maximal number of difficult oil reservoirs (including those with abnormal in-situ temperatures and pore pressures), there is Lana-Tunguska oil-gas-bearing province.

This article briefly summarizes modern data on the oil potential of Lena-Tunguska province, as well as the results of authors' investigations related to oils of Chayanda, Upper-Viluchan, and Tas-Yuryakh fields located in Nepa-Botuoba oil-gas-bearing region, which is an utmost studied and promising part of Lena-Tunguska province. Authors show the following: the tested oils from Botuoba horizon of Chayanda field are heavy, waxy, highly tarry, sulfur-bearing, methanoic; the Upper-Viluchan oils are heavy, medium-waxy and waxy, medium-tarry and tarry depending on berried horizon, sulfur-bearing, methanoic. A Botuoba horizon fluid of Tas-Yuryakh gas-oil-condensate field is considered an oil-gas-condensate mixture which is medium-waxy, medium tarry, medium-sulfurous, methanoic.

Authors list the geochemical parameters of the studied crude oils, and expose their possible technical applications.

Keywords: oil, fraction composition, group hydrocarbon composition, volume components, gas-liquid chromatography, geochemical studies, Lena-Tunguska oil-gas-bearing province, Nepa-Bptuoba oil-gas-bearing region.

References

1. FILIMONOVA, I.V., L.V. EDER, M.V. MISHENIN, et al. Eastern Siberia and the Far East as a basis for sustainable development of Russian oil and gas complex [Vostochnaya Sibir i Dalniy Vostok kak osnova ustoychivogo razvitiya neftegazovogo kompleksa Rossii]. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Ekonomika*, 2016, no. 3(35), pp. 159–172. ISSN 1998-8648. (Russ.).
2. KOZLOVA, D., D. PIGAREV. Opportunities and risks of eastern production [Vozmozhnosti i riski vostochnoy dobychi]. *Neftegazovaya Vertikal*, 2017, no. 15–16, pp. 30–35. (Russ.).
3. PURTOVA, I.P., A.I. VARICHENKO, I.V. SHPUROV. Difficult oil reserves. Terminology. Challenges and status of development in Russia [Trudnoizvlekayemye zapasy nefti. Terminologiya. Problemy i sostyaniye osvoyeniya v Rossii]. *Nuka i TEK*, 2011, no. 6, pp. 21–26. ISSN 2223-0823. (Russ.).
4. MAKSUTOV, R., G. ORLOV, A. OSIPOV. Development of high viscosity oils in Russia [Osvoyeniye zapasov vysokovyazkikh neftey v Rossii]. *Tekhnologii TEK*, 2005, no. 6, pp. 36–40. (Russ.).
5. YASHCHENKO, I.G., Yu.M. POLISHCHUK. Peculiar physical-chemical properties and occurrence conditions of difficult oils [Osobennosti fiziko-khimicheskikh svoystv trudnoizvlekayemykh neftey i usloviy ikh zaleganiya]. *Gazovaya Promyshlennost*, 2013, no. 696, pp. 45–49. ISSN 0016-5581. (Russ.).
6. YASHCHENKO, I.G., Yu.M. POLISHCHUK. Classification and analysis of special quality features for difficult oils [Klassifikatsiya trudnoizvlekayemykh neftey i analiz ikh kachestvennykh osobennostey]. *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, 2016, no. 4, pp. 50–56. ISSN 0023-1169. (Russ.).
7. *Data base on composition and physical-chemical properties of oil and gas (DB of oil and gas)* [Baza dannykh po sostavy i fiziko-khimicheskim svoystvam nefti i gaza (BD nefti i gaza)]. Inventors: POLYSHCHUK, Yu.M., I.G. YASHCHENKO, Ye.S. KOZIN, et al. 16 May 2001. DB11001. Certificate no. 2001620067. (Russ.).
8. MELNIKOV, N.V., A.A. VYMYATIN, P.N. MELNIKOV, et al. Provisions to discover new big deposits of oil in the chief vein of gas-oil presence at Lena-Tunguska province [Vozmozhnosti otkrytiya novykh krupnykh zalezhey nefti v glavnom poyase gazoneftenosnosti Leno-Tungusskoy provintsii]. *Geologiya i Geofizika*, 2014, vol. 55, no. 5–6, pp. 701–720. ISSN 0016-7886. (Russ.).
9. BAKIN, V.Ye., V.N. VOROBYEV, A.E. KONTOROVICH. Oil and gas fields at Lena-Tunguska oil-gas-bearing province [Mestorozhdeniya nefti i gaza Leno-Tungusskoy neftegazonosnoy provintsii]. In: *Oil and gas fields of the USSR* [Neftyanyye i gazovyye mestorozhdeniya SSSR]: reference guide in 2 bks. Moscow, Nedra, 1987, Bk. 2: Asian part of the USSR [Aziatskaya chast SSSR], pp. 248–257. (Russ.).
10. CHERNOVA, O.S. *Oil-gas-bearing provinces of Russia and contiguous lands* [Neftegazonosnyye provintsii Rossi ii sopredelnykh territoriy]. Tomsk: Tomsk Polytechnical University, 2008. (Russ.).
11. KLESHCHEV, K.A., V.S. SHEIN. *Oil and gas fields of Russia* [Neftyanyye i gazovyye mestorozhdeniya Rossii]: reference guide in 2 books. Moscow: All-Russian Research Geological Oil Institute, 2010, Bk. 2: Asian part of Russia [Aziatskaya chast Rossii]. (Russ.).
12. BELONINA, M.D., V.B. ARCHEGOVA (eds.). *Album of Riphean and Vendian-Cambrian oil and gas fields at Eastern Siberia. Krasnoyarsk Territory, Evenki Autonomous Area, Irkutsk Region, Republic of Sakha (Yakutiya)* [Album mestorozhdeniy nefti i gaza v rifeyskikh i vend-kembriyskikh otlozheniyakh Vostochnoy Sibiri. Krasnoyarskiy kray, Evenkiyskiy avtonomnyy okrug, Irkutskaya oblast, Respublika Sakha (Yakutiya)]. St. Petersburg: All-Russia Petroleum Research Exploration Institute (VNIGRI), 2000. (Russ.).
13. ARCHEGOV, V.B. Hydrocarbon system of Siberian platform [Uglevodorodnaya sistema Sibirskoy platform]. *Zapiski Gornogo Instituta*, 2013, vol. 200, pp. 148–153. ISSN 2411-3336. (Russ.).
14. ARCHEGOV, V.B. Structure, oil-and-gas-bearing capacity, and factors for controlling zonal agglomerations of hydrocarbons in ancient complexes of Siberian platform [Stroyeniye, neftegazonosnost i factory kontrolya zonalnykh skopleniy uglevodorodov v drevnikh kompleksakh Sibirskoy platform]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*, 2010, vol. 5, no. 3, pp. 154–166. ISSN 2070-5379. (Russ.).
15. 20th anniversary of the Irkutsk Oil Company. Siberian history [20 let INK. Sibirskaya istoriya]. “*Delo*” newspaper, Irkutsk, 8 July 2019. (Russ.).
16. Yurubcheno-Tokhomskoye field [Yurubcheno-Tokhomskoye mestorozhdeniye]. *Neftyaniki. Neft i gaz* [online], 2011, no. 9, p. 3. Available from: http://www.nftn.ru/oilfields/russian_oilfields/krasnojarskiy_kraj/jurubcheno_tokhomskoe/20-1-0-116. (Russ.).
17. Kuyumbinskoye field [Kuyumbinskoye mestorozhdeniye]. *Neftyaniki. Neft i gaz* [online], 2013, no. 3, p. 5. Available from: http://www.nftn.ru/oilfields/russian_oilfields/krasnojarskiy_kraj/kuyumbinskoe/20-1-0-115. (Russ.).
18. Sobinskoye oil-gas-condensate field [Sobinskoye neftegazokondensatnoye mestorozhdeniye]. In: *Vokrug Gaza* [online], 30 July 2010. Available from: <http://www.trubagaz.ru/gkm/sobinskoe-neftegazokondensatnoe-mestorozhdenie/>

19. BELONIN, M.D., L.S. MARGULIS. Oil-and-gas potential and outlooks for development of hydrocarbon resources at the east of Russia [Neftegazovyy potentsial i perspektivy osvoyeniya uglevodorodnykh resursov vostoka Rossii]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*, 2066, vol. 1, pp. 41–52. ISSN 2070-5379. (Russ.).
20. *Nepa-Botuoba anteklise as a new promising region of oil and gas production at the east of the USSR* [Nepsko-Botuobinskaya antekliza – novaya perspektivnaya oblast dobychi nefi i gaza na vostokey SSSR]. Novosibirsk, Russia: Nauka, 1986. (Russ.).
21. KOSACHUK, G.P., S.V. BURAKOVA, S.I. BUTOCHKINA, et al. To a question of the nature of oil pools (oil rims) formation of Nepsko-Botuobinskaya anticlinal fields [K voprosy o formirovaniy nefyanykh zalezhey (otorochek) mestorozhdeniy Nepsko-Botuobinskoy anteklizy]. *Vesti Gazovoy Nauki*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2013, no. 5 (16): Resource support problems of Russian oil-producing regions up to 2030, pp. 114–123. ISSN 2306-8949. (Russ.).
22. IVAKHNENKO, I. The Republic of Sakha (Yakutia) at the east of Siberia plans to rise oil production by 20 % in 2018 [Vostochnosibirskaya Respublika Sakha (Yakutia) v 2018 godu planiruyet uvelichit dobychu nefi na 20 %]. In: *Yakutskiy Driver* [online], 04 April 2018. Available from: <https://oilcapital.ru/article/general/04-04-2018/yakutskiy-drayver>. (Russ.).
23. LYUGAY, D.V. Specifics of development and reservoir engineering of Chayanda oil-gas-condensate field [Osobennosti osvoyeniya i proyektirovaniya razrabotki Chayandinskogo NGKM]. *Gazovaya Promyshlennost*, 2010, no. 14 (654), pp. 56–58. ISSN 0016-5581. (Russ.).
24. KASHIRTSEV, V.A. *Organic chemistry of naphthides located at the east of Siberian platform* [Organicheskaya khimiya naftidov vostoka Sibirskoy platformy]. Yakutsk, Russia: Yakutsk subsidiary of the Publishers belonging to the Siberian branch of Russian Academy of Sciences, 2003. (Russ.).
25. SAVOSIN, D.F. Gazprom Dobycha Noyabrsk began round-the-clock delivery of Chayanda oil to the Eastern Siberia – Pacific Ocean pipeline [Gazprom Dobycha Noyabrsk pristupil k kruglosutochnym postavkam Chayandinskoy nefi v VSTO]. In: *Neftegaz.Ru* [online], Yakutsk, Russia, 5 February 2021. Available from: <https://neftegaz.ru/news/transport-and-storage/663713-gazprom-dobycha-noyabrsk-pristupil-k-kruglosutochnym-postavki-chayandinskoy-nefti-v-vsto/>. (Russ.).
26. AKHMETOV, A.F., Ye.V. KOPYTINA, A.N. KOLOBOV. Properties of Talakan field oils and derived oil products [Svoystva nefey Talakanskogo mestorozhdeniya i poluchennykh nefteproduktov]. *Bashkirskiy Khimicheskij Zhurnal*, 2007, vol. 14, no. 4, pp. 37–40. ISSN 0869-8406. (Russ.).
27. *New oils at eastern regions of the USSR* [Novyye nefi vostochnykh rayonov SSSR]: reference book. Moscow: Khimiya, 1967. (Russ.).
28. LEBEDEVA, I.P., Yu.A. DOBRZHANSKAYA, A.V. YEVSEYENKO, et al. The research of composition, properties and dehydration kinetics of oils in the East Siberian petroleum province [Issledovaniye sostava, svoystv i kinetiki obezvozhvaniya nefey Vostochno-Sibirskoy neftegazonosnoy provintsii]. *Neftyanoye Khozyaystvo*, 2020, no. 9, pp. 63–67. ISSN 0028-2448. (Russ.).
29. ZINCHENKO, I.P., N.M. PARFENOVA, L.S. KOSYAKOVA, et al. Studies of physicochemical properties and volume components of the oil of the Chayandinskoye OGCF [Issledovaniya fiziko-khimicheskikh svoystv i komponentnogo sostava nefi Chayandinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. In: *Vesti Gazovoy Nauki. Relevant issues of studies of field hydrocarbon formations: collected book in 2 pts*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2011, pt. 1, pp. 16–25. (Russ.).
30. PARFENOVA, N.M., L.S. KOSYAKOVA, V.Yu. ARTEMYEV, et al. Fluids of Chayanda oil-gas-condensate field: physical-chemical characteristics [Fluidy Chayandinskogo NGKM: fiziko-khimicheskiye kharakteristiki]. *Oil&Gas Journal Russia*, 2012, no. 8, pp. 64–71. (Russ.).
31. PARFENOVA, N.M., YE.B. GRIGORYEV, L.S. KOSYAKOVA, et al. Raw hydrocarbons of Chayanda oil-gas-condensate field: gas, condensate and oil [Uglevodorodnoye serye Chayandinskogo NGKM: gaz, kondensat, nefi]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 139–149. ISSN 2306-8949. (Russ.).
32. CONNAN, J., M. CASSOU. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogens at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, pp. 1–23. ISSN 0016-7037. (Russ.).
33. SOBOLEVA, Ye.V., A.N. GUSEVA. *Chemistry of fossil fuels* [Khimiya goryuchikh iskopayemykh]. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 1998. (Russ.).
34. CHAKHMAKHCHEV, V.A. *Geochemistry of hydrocarbon systems migration* [Geokhimiya protsessa migratsii uglevodorodnykh system]. Moscow: Nedra, 1983. (Russ.).
35. ZHUZE, N.G. Residual oil and gas saturation of Neocomian deposits at the north of Western Siberia as an additional source of raw hydrocarbons [Ostatochnaya neftenayshchennost zalezhey neokoma severa Zapadnoy Sibiri – dopolnitelnyy isochnik UV-syrya]. *Geologiya Nefti i Gaza*, 1989, no. 11, pp. 8–14. ISSN 0016-7894. (Russ.).
36. STAROBINETS, I.S. Gas-geochemical indicators of oil-gas presence and composition prediction for hydrocarbon agglomerations [Gazo-geokhimicheskiye pokazateli neftegazonosnosti i prognoz sostava uglevodorodnykh skopleniy]. Moscow: Nedra, 1986. (Russ.).

УДК 622.276.031:532.11.08

Экспериментальное измерение влагоемкости пластового газа при снижении давления в процессе разработки

А.Н. Волков^{1*}, А.В. Поляков², П.И. Киян¹, М.М. Киян¹

¹ Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, Российская Федерация, 169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Севастопольская, д. 1А

² ООО «Тюменский нефтяной научный центр», Российская Федерация, 625000, г. Тюмень, ул. Осипенко, д. 79/1

* E-mail: a.volkov@sng.vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. Рассмотрены вопросы технического и методического обеспечения экспериментального определения влагоемкости газа на стадии изучения начальной газоконденсатной характеристики и прогнозирования ее изменения в ходе разработки на режиме естественного истощения. Описаны мероприятия, направленные на выбор оптимальных режимов проведения экспериментов. Представлены результаты экспериментальных исследований по определению влагосодержания модельной газоконденсатной системы.

Комплекс экспериментальных исследований пластового газа нацелен на получение исходных данных для составления PVT¹-моделей, входящих в состав гидродинамических симуляторов, позволяющих проектировать разработку месторождений. Состав экспериментальных исследований включает в себя хорошо известные методы исследований, позволяющие определить начальные фазовые параметры и оценить их изменение при снижении давления, моделирующего процесс разработки месторождения. К таким методам относятся контактная и дифференциальная конденсация, которые проводятся с использованием специального оборудования, установок фазовых превращений. В ходе экспериментов измеряется давление начала конденсации, строятся кривые насыщенности жидкой фазы, определяются компонентный состав пластового газа и его физико-химические характеристики на различных этапах снижения давления. Посредством интеграции специальных приборов в состав измерительных блоков PVT-установок обеспечивается возможность измерения плотности и динамической вязкости газа.

Оценка влагосодержания пластового газа является важной составляющей при принятии технологических решений в процессе проектирования и разработки месторождений. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что присутствующие при начальных термобарических условиях в газоносной части пласта пары воды способны оказывать значительное влияние на фазовые превращения углеводородных систем в процессе разработки газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. Вследствие этого возможно изменение условий фазового перехода пластовых углеводородных систем при снижении пластового давления и, соответственно, степени извлечения углеводородов. Наличие паров воды при определенных термодинамических условиях может приводить к образованию газовых гидратов, что должно учитываться при выборе режимов эксплуатации скважин и поверхностного оборудования.

Для определения влагосодержания природного газа используют расчетные и экспериментальные (лабораторные) методы. К расчетным относятся номограмма Мак – Кеты – Уэхе, методы Бюкачека, Жу, Кхаледа, наиболее часто используются номограммы Робинсона и поправка Уичерта. Кроме того, в настоящее время развиваются методы определения влагосодержания на основе уравнений состояния [1]. Данные

Ключевые слова: проектирование разработки месторождений углеводорода, естественное истощение месторождения, влагоемкость пластового газа, моделирование газоконденсатной характеристики.

¹ PVT – сокращение от англ. pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

Таблица 1

**Общие технические характеристики
анализатора влажности Coulometer WTK**

| Характеристика | Значение |
|--|---------------|
| Тип рабочей ячейки | Без диафрагмы |
| Объем рабочего раствора, см ³ | 250 |
| Скорость титрования, мг/мин | 0,05...1,5 |
| Тип мешалки | Магнитный |
| Скорость вращения мешалки, мин ⁻¹ | 350 |
| Диапазон измерений, мкг | 0,1...99999,9 |
| Точность замера: | |
| • для проб с содержанием воды < 1 мг, мкг | 5 |
| • для проб с содержанием воды > 1 мг, % | 0,5 |

методы сложны в расчетах, требуют специализированного программного обеспечения и предварительных экспериментальных исследований с целью получения данных для настройки коэффициентов уравнения состояния. Точность расчетных методов снижается при наличии в газе «кислых» компонентов и высоком содержании углеводородов группы C₅₊ (далее – УВ C₅₊). В лабораторной практике применяются методы: Карла Фишера², конденсационный, хроматографический, пьезоэлектрический, массовый (адсорбционный), последовательного растворения, абсорбционный³.

Для определения количества воды в пробе авторы выбрали метод Карла Фишера как отличающийся максимальными чувствительностью, селективностью и быстротой отклика, а также универсальностью в отношении фазового состояния пробы. Метод был реализован посредством специального автоматического титрационного аппарата Coulometer WTK (табл. 1), управляемого микропроцессором. Все функции аппарата автоматизированы. Прибор состоит из собственно электронного аппарата и стеклянной титрационной ячейки, куда помещают раствор Фишера и платиновые электроды. Процесс титрования управляется индикаторным биамперометрическим сигналом по избыточной концентрации йода в ячейке. От индикаторного сигнала в процессе титрования вычитается значение силы тока в генераторной цепи, установленного таким образом, чтобы после полной реакции воды в ячейке

к концу титрования сила тока снижалась при одновременно повышающейся концентрации йода. Процесс титрования заканчивается, когда индикаторный ток достигает исходного (до ввода пробы) значения. Диапазон измерений количества воды в пробе составляет от 0,1 до 99999,9 мкг. Точность измерений для проб с содержанием воды менее 0,1 мг составляет ±5 мкг, а для проб с содержанием воды выше 0,1 мг – 0,5 %.

Метод Карла Фишера широко используется для определения влагосодержания не только газов, что регламентирует недавно введенный ГОСТ 56916-2016², но и жидких углеводородов, в том числе нефтей. В связи с этим метод принципиально может быть использован для определения влагосодержания газоконденсатных смесей с высоким содержанием конденсатообразующих компонентов, однако методические требования к проведению измерений, регламентируемые названным стандартом², могут не обеспечивать достоверности измерений влаги в этих системах. Таким образом, методически проблема сводится к расширению области применения методики измерений на газовые системы с высоким содержанием УВ C₅₊. При этом в качестве отправных при проведении измерений влагосодержания газов с высоким содержанием УВ C₅₊ могут быть использованы требования, заложенные в ГОСТ 56916-2016².

Анализ требований ГОСТ 56916-2016² показывает, что наиболее критичным требованием при проведении измерений влагосодержания газов с высоким содержанием УВ C₅₊ может быть скорость прокачки испытуемого газа через раствор Фишера. При больших скоростях возможен унос не только раствора, но и части влаги, вследствие чего результаты измерений влагосодержания будут занижены по сравнению с истинными значениями. Напротив, медленные скорости прокачки испытуемого газа увеличивают непроизводительное время эксперимента.

Другим критичным фактором снижения достоверности измерений влагосодержания газа с высоким содержанием УВ C₅₊ является температура нагрева подводящих трубок, на стенках которых может конденсироваться влага.

Для оценки влияния обозначенных факторов на достоверность определения влагосодержания газа с высоким содержанием УВ C₅₊ проведены несколько серий специальных

² См. Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги: ГОСТ 20060-83.

³ См. Газ горючий природный. Определение содержания водяных паров методом Карла Фишера: ГОСТ Р 56916-2016.

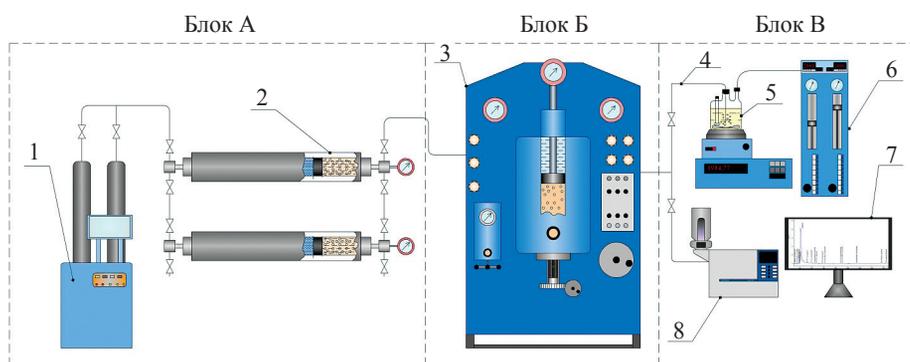


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда:

1 – пресс высокого давления; 2 – поршневой рекомбинатор; 3 – установка фазового равновесия (PVT-установка); 4 – обогреваемая подводная линия для выпускаемого газа; 5 – прибор Coulometer WTK; 6 – измерительный газометр; 7 – компьютер; 8 – хроматограф

экспериментов с помощью экспериментально-го стенда, состоящего из трех блоков (рис. 1). Блок А включает в себя пресс высокого давления и поршневые рекомбинаторы и предназначен для составления модельной УВ-смеси. Блок Б представляет собой PVT-установку, с помощью которой проводится контактно-дифференциальная конденсация. Блок В, аналитический, состоит из аппарата Карла Фишера (прибор Coulometer WTK) с газометром и газового хроматографа и служит для определения компонентного состава газа и влагосодержания газа в измеренном объеме. Стенд дополнительно содержит подогреваемые газовые линии с «минусовой ловушкой» и охлаждаемым сепаратором.

Технология создания начального влагонасыщения модельной смеси заключается в загрузке в PVT-камеру определенного объема модельной пробы воды. Предварительно ее минимально необходимый объем оценивается с применением расчетных методов определения влагосодержания газовых смесей, широко применяемых в инженерной практике⁴.

Загрузка воды осуществляется через загрузочную линию нестабильного конденсата и может зависеть от конструктивных особенностей применяемого экспериментального оборудования. Расчетный объем загружаемой воды составляет не более 2 % от объема PVT-системы, большее количество способно повлиять на результаты экспериментов и фазовое превращение в ходе опытов, поскольку в воде могут раствориться часть газовой фазы или «тяжелые»

УВ-компоненты. Условие постоянного контакта газовой фазы с водой при проведении экспериментов способствует предельному насыщению УВ-смеси влагой. В качестве модельной пробы кондиционной воды используется дистиллированная вода.

Перед началом серии экспериментов выполнялась стандартная процедура проверки прибора Coulometer WTK стандартными образцами типа Hydranal Water Standart 1.0 (табл. 2). По итогам пяти замеров отклонение от стандарта не превысило допустимого значения 10 мкг.

Эксперименты проводились для рекомбинированной при температуре 80 °С и давлении 40 МПа влагонасыщенной УВ-смеси с содержанием УВ C_{5+} 320 г/м³. В 1-й серии экспериментов при постоянном и равном 3 л/ч расходе модельной УВ-смеси через прибор Coulometer WTK подводные линии термостатировались при различных температурах:

- меньше начальной на 10 %;
- равной начальной;
- больше начальной на 20 %.

Таблица 2

Результаты проверки прибора Coulometer WTK стандартными образцами с содержанием воды 100 мкг на образец

| Номер замера | Результат измерения содержание воды в образце, мкг | Отклонение от стандартного значения, мкг |
|--------------|--|--|
| 1 | 93 | -7 |
| 2 | 95 | -5 |
| 3 | 99 | -1 |
| 4 | 103 | 3 |
| 5 | 101 | 1 |

⁴ См. Инструкция по комплексным исследованиям газовых и газоконденсатных скважин: Р Газпром 086-2010. – М.: Газпром экспо, 2011. – Ч. 1. – 234 с.; Ч. 2. – 324 с.

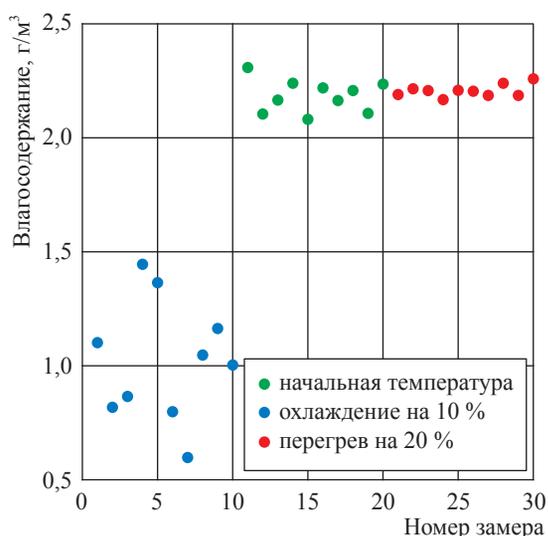


Рис. 2. Зависимость влагосодержания от температуры нагрева подводящей линии

На рис. 2 отображены изменения влагосодержания газа при различных температурах нагрева подводящей линии.

При температуре ниже начальной значения влагосодержания занижены и наблюдаются существенные флуктуации данных о влагосодержании, что обусловлено конденсацией воды из УВ-смеси и ее сорбцией на стенках подводящих линий. Нагрев подводящей линии до начальной температуры позволяет существенно снизить степень флуктуации, а при перегреве линии наблюдается наибольшая стабильность результатов измерений.

Во 2-й серии экспериментов при постоянной максимальной температуре нагрева подводящих линий скорость прокачки газа менялась от 1 до 5 л/ч (рис. 3).

При расходе газа выше 4 л/ч наблюдался значительный унос раствора Фишера, а при расходе меньше 2 л/ч начинаются сильные флуктуации результатов измерений, вызванные накоплением жидкой фазы (выпавший конденсат, вода) в подводящей линии, что приводит к пульсациям и неравномерной скорости газа во время замера. Оптимальным можно считать диапазон расхода от 2 до 4 л/ч.

В 3-й серии экспериментов при выбранных оптимальных параметрах измерений влагосодержания спектрофотометрическим

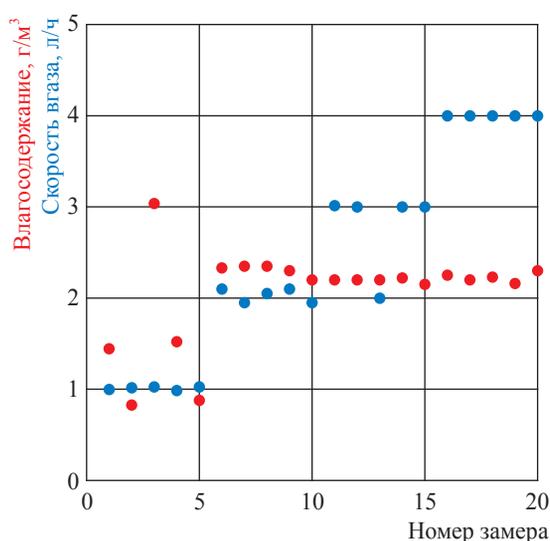


Рис. 3. Влияние скорости подачи газа на прибор Coulometer WTK на значение влагосодержания газа

методом⁵. Оценивалась эффективность работы Coulometer WTK. С этой целью на выходе прибора после титрационной ячейки на стенд перед газометром поместили абсорбционную установку низкого давления (АУНД), сорберы которой были заполнены безводным диэтиленгликолем (ДЭГ). В целом проведены 20 последовательных измерений содержания влаги в прокачиваемой через стенд модельной УВ-смеси. Анализ методом инфракрасной спектроскопии исходного ДЭГ и отобранного из АУНД после прокачки газа показал, что в пределах погрешности измерений обводненность ДЭГ не изменилась. Полученные результаты указывают на то, что при прокачке модельной УВ-смеси обеспечивается полное поглощение влаги прибором Coulometer WTK.

После выявления оптимальных режимов работы титрационного аппарата проведены экспериментальные определения влагоемкости модельной газоконденсатной системы (ГКС, табл. 3) в ходе моделирования процесса разработки месторождения на режиме естественного истощения. Начальные термобарические условия эксперимента: давление – 30,0 МПа; температура – 110 °С.

Рекомбинация модельной ГКС и подготовка установок фазового равновесия проводились

⁵ См. Абсорбционная спектрофотометрическая методика определения влажности газов, основанная на измерении равновесного содержания воды в гликолях: СТО Газпром 2-3.3-097-2007.

Таблица 3

Компонентный состав модельной ГКС

| Компонент | Содержание, % масс. |
|--------------------------------|-------------------------------|
| N ₂ | 0,04 |
| CO ₂ | 4,92 |
| CH ₄ | 64,57 |
| C ₂ H ₆ | 5,77 |
| C ₃ H ₈ | 3,87 |
| C ₄ H ₁₀ | 2,89 |
| C ₅₊ | 17,94 (170 г/м ³) |

в соответствии с СТО Газпром 2-3.3-831-2014⁶. Загрузка модельной пробы воды выполнялась в порядке, изложенном выше. Предварительно перед каждым экспериментом подводящую линию нагревали до температуры на 20 % выше температуры эксперимента и продували азотом. Раствор Фишера проверялся на пригодность при помощи стандартных образцов.

На первом этапе для определения начальной влагоемкости при пластовых условиях осуществлялся выпуск модельной ГКС, предельно насыщенной водой. Далее проводился опыт контактно-дифференциальной конденсации с измерением влагоемкости выпускаемого газа на каждой ступени эксперимента. В ходе эксперимента в РВТ-ячейке постоянно контролировались заданные значения давления и температуры, фиксировались объем выпущенного газа (газомером), температура окружающей среды и барометрическое давление, масса воды (показания аппарата Фишера). На каждой точке «давление – температура» проводились по десять измерений.

По результатам замеров рассчитывалось влагосодержание газа (w , г/м³) по формулам:

$$V_0 = \frac{V_{\text{зам}} p_{\text{бар}} T_0}{p_0 T_{\text{ком}}}, \tag{1}$$

$$w = \frac{m}{V_0}, \tag{2}$$

где m – масса замеренной воды, мкг; V_0 – объем выпущенного газа при стандартных условиях, см³; $p_0 = 760$ мм рт.ст. – стандартное давление; $T_0 = 293,15$ К – стандартная температура;

⁶ См. Изучение газоконденсатной характеристики скважин и месторождений. Технология экспериментальных исследований фазового поведения пластового газа и прогнозирования изменения газоконденсатной характеристики. Общие положения и технические требования: СТО Газпром 2-3.3-831-2014.

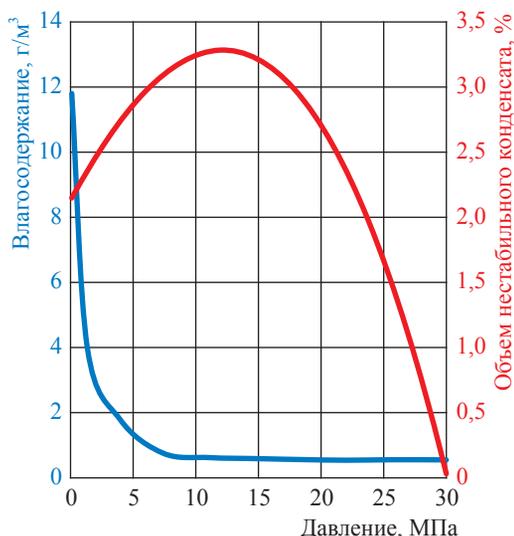


Рис. 4. Изменение влагосодержания модельной ГКС

$V_{\text{зам}}$ – замеренный объем выпущенного газа, см³;
 $p_{\text{бар}}$ – давление окружающей среды, мм рт. ст.;
 $T_{\text{ком}}$ – температура окружающей среды, К.

На рис. 4 представлены влагосодержание и относительный объем выпавшего нестабильного конденсата модельной смеси в зависимости от давления. При начальных условиях равновесное влагосодержание составляет 0,55 г/м³. В области снижения давления до области максимальной конденсации влагосодержание незначительно возрастает. В области прямого испарения происходит резкое увеличение влагосодержания; так, при давлении 4 МПа оно возрастает в 2 раза, а при дальнейшем снижении давления до 0,1 МПа – уже более чем в 10 раз.

Таким образом, в ходе проведенных работ апробирован подход к определению начального и текущего влагосодержания пластовых ГКС, основанный на комплексировании известных методов. Реализация данного подхода требует обоснования режимов работы используемого титрационного аппарата. Так, результаты специальных экспериментов показали необходимость перегрева выпускной линии из установки фазового равновесия и поддержания оптимального расхода ГКС.

В качестве дополнения к существующему комплексу изучения фазового поведения ГКС апробированный подход может дать наиболее представительные данные, необходимые для создания адекватных систем разработки

и достоверного прогнозирования изменения влагонасыщенности при разработке газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений на режиме естественного истощения.

Список литературы

1. Pedersen K.S. Phase behavior of petroleum reservoir fluids / K.S. Pedersen, P.L. Christensen. – New York: CRC Press, 2007. – 407 с.

Experimental measurements of humidity ratio for in-situ gas in conditions of pressure reduction during development of deposits

A.N. Volkov ^{1*}, A.V. Polyakov ², P.I. Kiyan ¹, M.M. Kiyan ¹

¹ Ukhta subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1A, Savastopolskaya street, Ukhta, The Komi Republic, 169300, Russian Federation

² Tyumen Oil Scientific Center LLC, Bld. 79/1, Osipenko street, Tyumen, 625000, Russian Federation

* E-mail: a.volkov@sng.vniigaz.gazprom.ru

Abstract. This article discusses technical and methodological support for experimental determination of gas hydroscopic behavior in course of initial studies and prediction of gas-condensate characteristics during development of naturally depleted fields. Authors describe measures aimed at selection of optimal test regimes. There are experimental data on humidity ratios got for a model gas-condensate system.

Keywords: engineering of hydrocarbon field development, natural depletion of a field, humidity ratio of in-situ gas, modelling gas-condensate characteristics.

References

1. PEDERSEN, K.S., P.L. CHRISTENSEN. *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. New York: CRC Press, 2007.

УДК 536.22

Теплофизические свойства ухтинской и западносибирской нефти

Б.А. Григорьев¹, А.А. Герасимов², И.С. Александров^{2*}

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

² Калининградский государственный технический университет, Российская Федерация, 236022, г. Калининград, Советский просп., д. 1

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Тезисы. Представлены результаты экспериментального исследования теплофизических свойств нефти Ухтинского и Западно-Сибирского месторождений. Плотность исследована с использованием сферического пьезометра постоянного объема в диапазоне температур 293...473 К при давлениях до 10 МПа, неопределенность результатов составила $\pm 0,03$ %. Изобарная теплоемкость исследована при атмосферном давлении в стеклянном адиабатическом калориметре методом дискретного нагрева в диапазоне температур 300...345 К с неопределенностью результатов $\pm 1,0$ %. Вязкость исследована с помощью капиллярного вискозиметра в диапазоне температур 293...523 К при давлениях до 15 МПа с неопределенностью результатов $\pm 2,0$ %. Измерения коэффициента теплопроводности выполнены нестационарным методом монотонного разогрева в диапазоне температур 300...660 К при давлениях до 30 МПа с неопределенностью результатов $\pm 3,0$ %. Представлены результаты сравнения экспериментальных данных с результатами расчета различными прогнозными методами. Установлено, что все исследованные теплофизические свойства прогнозируются наиболее надежными методиками с отклонениями, соответствующими неопределенности экспериментальных данных и собственно методики, а именно: плотность – 0,2...0,6 %; изобарная теплоемкость – 1,0...2,5 %; теплопроводность – 1,5...3,5 %. Исключение в некотором смысле составляет прогнозный расчет вязкости – средние относительные отклонения по различным методикам находятся в диапазоне 10...40 %.

Ключевые слова:

плотность, давление, теплоемкость, вязкость, теплопроводность, нефть.

Знание теплофизических свойств (ТФС) нефти необходимо при ее добыче, транспорте и переработке для расчета и проектирования технологического оборудования, моделирования и автоматизации процессов, совершения коммерческих операций. Основным источником надежной информации о ТФС был и остается теплофизический эксперимент. Экспериментальные исследования ТФС интенсивно проводились в 1960–1980-е гг. в различных научных центрах СССР – Москве, Киеве, Баку, Ташкенте, Одессе, Грозном и др. Не преуменьшая роль всех других лабораторий и исследований, следует отметить, что в отраслевой теплофизической лаборатории Грозненского нефтяного института были выполнены уникальные комплексные широкодиапазонные исследования физико-химических и теплофизических свойств нефти различных месторождений, технологических фракций – как прямогонных, так и вторичной переработки, товарных нефтепродуктов. Кроме физико-химических свойств исследованы плотность, изобарная теплоемкость, поверхностное натяжение, вязкость и теплопроводность в широком диапазоне температур и давлений. Полученные данные наряду с опубликованными результатами других исследований составили экспериментальную базу для разработки прогнозных методов расчета ТФС, многие из которых были в дальнейшем аттестованы Государственной службой стандартных справочных данных в качестве рекомендуемых расчетных методик. Начиная с 1990-х гг., прежде всего, ввиду изменения экономической ситуации как в России, так и в других республиках бывшего СССР комплексные экспериментальные исследования ТФС нефти и нефтепродуктов практически не производятся. Немногочисленные публикации, появляющиеся в отечественной и в зарубежной печати, носят, как правило, отрывочный либо иллюстративный характер. В то же время интерес к данным о ТФС нефти не снижается. Разрабатываются новые месторождения, внедряются новые

технологии добычи и переработки нефти, развиваются критические технологии. Все это порождает спрос на надежные данные о ТФС, который не может быть удовлетворен экспериментальными исследованиями, и постоянный дефицит данных компенсируется расчетными методами, роль и требования к которым существенно возрастают.

В настоящей статье представлены новые, ранее не публиковавшиеся экспериментальные данные о ТФС нефти Западно-Сибирского и Ухтинского месторождений, а также их сравнение с результатами, полученными наиболее надежными прогнозными методами расчета исследованных свойств.

Физико-химические свойства. Пикнометрическим методом с неопределенностью $\pm 0,05$ % определены относительные плотности нефтей при температуре 20 °С (ρ_4^{20}); криоскопическим методом с неопределенностью $\pm 2,0$ % – их средние молярные массы (M); по результатам разгонки на аппарате Энглера путем небольшой экстраполяции – среднеобъемные температуры кипения ($T_{кип}$). Полученные значения физико-химических свойств представлены в табл. 1.

Плотность (ρ). Методом гидростатического взвешивания определены значения плотности при атмосферном давлении в диапазоне температур $T = 295...323$ К (табл. 2). Доверительный интервал неопределенности отдельного измерения плотности не превышает $\pm 0,03$ % при доверительной вероятности 0,95. Описания¹ экспериментальных установок и методик измерений, а также оценки неопределенности результатов обнародованы ранее [1, 2].

Измерение плотности при давлениях $p < 10$ МПа выполнено на установке, реализующей метод неразгруженного проточного сферического пьезометра постоянного объема [1] (табл. 3). Западносибирская нефть исследована в диапазоне температур 293...473 К, а ухтинская – в диапазоне 293...423 К. При $T = 473$ К происходила закупорка капилляров и эксперимент пришлось прекратить. Доверительный

Таблица 1

**Экспериментальные данные
о физико-химических свойствах нефти
Западно-Сибирского и Ухтинского
месторождений**

| Месторождение | ρ_4^{20} | M , кг/кмоль | $T_{кип}$, К |
|-------------------|---------------|----------------|---------------|
| Ухтинское | 0,8600 | 217,0 | 626,5 |
| Западно-Сибирское | 0,8708 | 227,0 | 604,9 |

Таблица 2

**Экспериментальные данные о плотности
нефти при атмосферном давлении
и разных температурах**

| Ухтинская нефть | | Западносибирская нефть | |
|-----------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|
| T , К | ρ , кг/м ³ | T , К | ρ , кг/м ³ |
| 296,75 | 855,80 | 295,95 | 870,22 |
| 302,35 | 851,85 | 303,75 | 864,20 |
| 325,35 | 835,81 | 315,85 | 851,08 |
| – | – | 322,25 | 847,88 |

Таблица 3

**Экспериментальные значения плотности
при различных давлениях p и температурах**

| T , К | Западносибирская нефть | | Ухтинская нефть | |
|---------|------------------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| | p , МПа | ρ , кг/м ³ | p , МПа | ρ , кг/м ³ |
| 293,15 | 9,116 | 878,29 | 9,842 | 864,38 |
| | 4,613 | 875,66 | 5,330 | 861,38 |
| | 2,406 | 874,35 | 2,701 | 860,32 |
| | 0,983 | 873,49 | 1,082 | 859,34 |
| | 0,1004 | 872,20 | 0,1009 | 858,79 |
| 323,15 | 10,450 | 855,02 | 9,989 | 843,92 |
| | 5,496 | 851,78 | 5,349 | 840,84 |
| | 2,504 | 849,65 | 2,647 | 838,98 |
| | 1,111 | 848,66 | 1,190 | 837,95 |
| | 0,1004 | 847,70 | – | – |
| 373,15 | 10,344 | 821,80 | 11,853 | 812,55 |
| | 6,203 | 817,44 | 5,111 | 806,91 |
| | 2,741 | 815,29 | 2,633 | 804,73 |
| | 0,1023 | 810,05 | – | – |
| 423,15 | 10,481 | 784,59 | 10,205 | 778,37 |
| | 4,953 | 746,89 | 5,599 | 775,16 |
| | 2,549 | 743,20 | 2,495 | 771,54 |
| | 1,088 | 740,82 | 0,999 | 769,74 |

интервал неопределенности отдельного измерения плотности составил $\pm 0,06$ %.

Изобарная теплоемкость (C_p). Измерения выполнены при атмосферном давлении на установке, реализующей метод адиабатического калориметра с дискретным подводом теплоты [1] (табл. 4). Доверительный интервал неопределенности отдельного измерения теплоемкости составил $\pm 1,0$ %.

¹ Остальные упоминаемые в статье эксперименты подробно описаны в том же двухтомном издании [1, 2]. Перед измерениями на всех установках выполнялись контрольные опыты на хорошо изученных углеводородах, подтверждающие оцененные доверительные интервалы неопределенности измерений.

Динамическая вязкость (η). Коэффициент динамической вязкости исследован посредством капиллярного вискозиметра [2] в диапазонах $T = 293 \dots 473$ К и $p = 1 \dots 15$ МПа (табл. 5). Доверительный интервал неопределенности отдельного измерения вязкости не превышает $\pm 2,0$ %.

Теплопроводность (λ). Измерения выполнены нестационарным методом монотонного разогрева [2] в диапазонах $T = 300 \dots 660$ К и $p = 0,1 \dots 30$ МПа (рис. 1 и 2). Доверительный интервал неопределенности отдельного измерения λ составляет $\pm 3,0$ %. Эксперимент проводился по изобарам с шагом по температуре $7 \dots 10$ К. С учетом слишком большого объема экспериментальные данные аппроксимированы на изобарах полиномом 2-й степени

$$\lambda = \sum_{i=0}^2 a_i \left(\frac{T}{100} \right) \quad (\text{табл. 6}).$$

Выполненное исследование по диапазону температуры для нефти является уникальным и не имеет аналогов за рубежом.

Таблица 4

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости при атмосферном давлении и разных температурах

| Ухтинская нефть | | Западносибирская нефть | |
|-----------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| T, К | C_p , кДж/(кг·К) | T, К | C_p , кДж/(кг·К) |
| 301,82 | 2,012 | 300,85 | 1,928 |
| 305,02 | 2,014 | 305,02 | 1,948 |
| 309,44 | 2,024 | 310,52 | 1,963 |
| 314,95 | 2,033 | 316,17 | 1,978 |
| 325,17 | 2,063 | 325,64 | 2,010 |
| 343,35 | 2,116 | 344,37 | 2,086 |

Таблица 5

Экспериментальные значения η , мкПа·с

| Нефть | T, К | p, МПа | | | |
|------------------|--------|--------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 5 | 10 | 15 |
| Западносибирская | 293,15 | 17376 | 18832 | 20677 | 22515 |
| | 313,15 | 8516 | 9083 | 9840 | 10605 |
| | 333,15 | 4911 | 5226 | 5637 | 6044 |
| | 363,15 | 2650 | 2804 | 3002 | 3211 |
| | 403,15 | 1423 | 1508 | 1596 | 1697 |
| | 473,15 | 660,2 | 701,5 | 753,0 | 805,7 |
| Ухтинская | 293,15 | 19969 | 21744 | 23967 | 26199 |
| | 323,15 | 6195 | 6595 | 7092 | 7613 |
| | 373,15 | 2210 | 2330 | 2478 | 2640 |
| | 423,15 | 1102 | 1173 | 1239 | 1334 |
| | 473,15 | 660,5 | 660,5 | 750,9 | 802,8 |

Таблица 6

Значения коэффициентов a_i (см. формулу) на изобарах:

СКО – среднее квадратичное отклонение

| p, МПа | a_0 | a_1 | a_2 | СКО, % |
|------------------------|-----------|---------------------------|--------------------------|--------|
| Ухтинская нефть | | | | |
| 0,098 | 0,1818088 | $-2,039683 \cdot 10^{-2}$ | $7,720718 \cdot 10^{-4}$ | 0,092 |
| 5,982 | 0,1818098 | $-2,001439 \cdot 10^{-2}$ | $8,323827 \cdot 10^{-4}$ | 0,213 |
| 9,905 | 0,182757 | $-2,008689 \cdot 10^{-2}$ | $8,740095 \cdot 10^{-4}$ | 0,128 |
| 19,71 | 0,1787891 | $-1,737788 \cdot 10^{-2}$ | $6,657476 \cdot 10^{-4}$ | 0,231 |
| 29,52 | 0,1719703 | $-1,331027 \cdot 10^{-2}$ | $3,01653 \cdot 10^{-4}$ | 0,156 |
| Западносибирская нефть | | | | |
| 0,098 | 0,1741309 | $-1,892402 \cdot 10^{-2}$ | $7,415769 \cdot 10^{-4}$ | 0,160 |
| 5,982 | 0,1753163 | $-1,856337 \cdot 10^{-2}$ | $7,283825 \cdot 10^{-4}$ | 0,161 |
| 9,905 | 0,1732596 | $-1,711202 \cdot 10^{-2}$ | $6,012525 \cdot 10^{-4}$ | 0,229 |
| 19,71 | 0,1725348 | $-1,587348 \cdot 10^{-2}$ | $5,552012 \cdot 10^{-4}$ | 0,191 |
| 29,52 | 0,1730179 | $-1,514787 \cdot 10^{-2}$ | $5,473716 \cdot 10^{-4}$ | 0,110 |

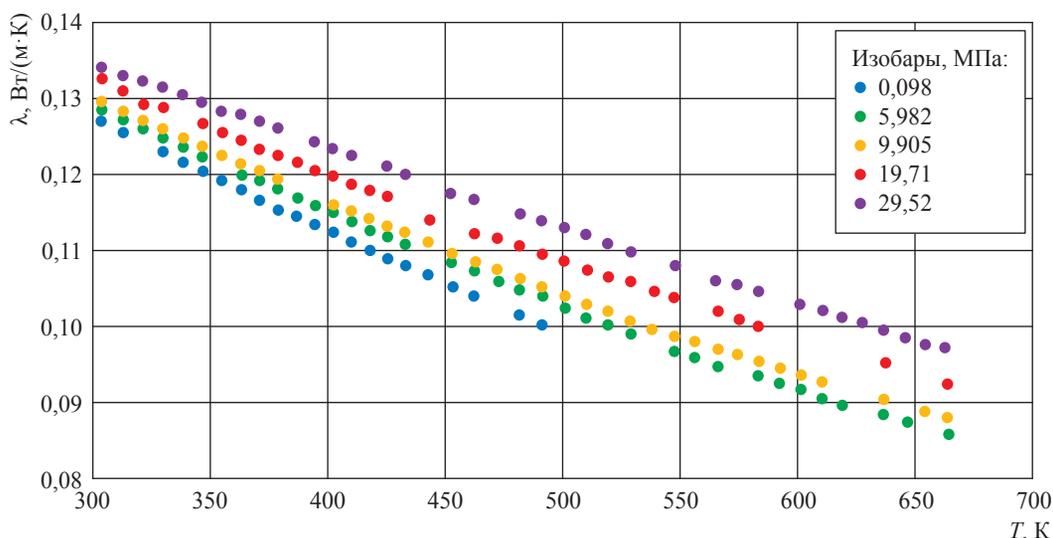


Рис. 1. Экспериментальные значения теплопроводности ухтинской нефти на изобарах

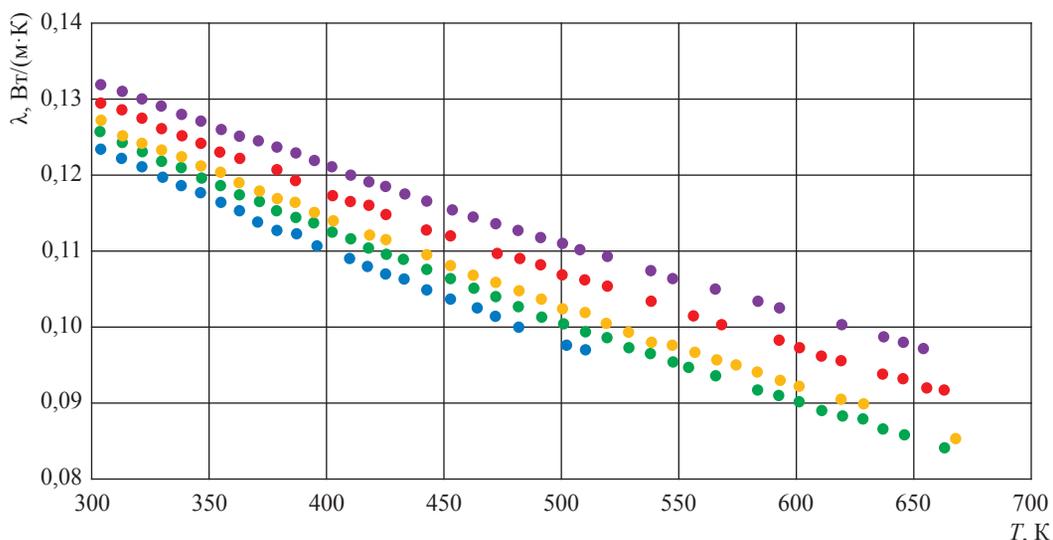


Рис. 2. Экспериментальные значения теплопроводности западносибирской нефти на изобарах: см. экспликацию к рис. 1

Обсуждение результатов. Ранее авторами анализировались методы прогнозного расчета ТФС нефти, дебутанизированных газовых конденсатов, углеводородных фракций – как прямогонных, так и полученных в результате структурной переработки, а также товарных нефтепродуктов [3, 4]. Ниже предлагается сравнительный анализ экспериментальных данных и соответствующих расчетных значений, вычисленных наиболее надежными методами (табл. 7).

Согласно табл. 7 данные о плотности передаются разными методами с достаточно высокой точностью. Методика Кессельмана и Дубицкой базируется на авторском

обобщении уравнения состояния Леннарда – Джонса. ГНИ-1 построена на обобщении уравнения состояния Тейта, ГНИ-2 – уравнения состояния Ахундова – Иманова (более подробно см. [3]).

Изобарная теплоемкость исследована в узком диапазоне температур при атмосферном давлении, поэтому анализировались формулы, описывающие только температурную зависимость теплоемкости. Видно (см. табл. 7), что формулы API, Ватсона – Нильсона и Грозненского нефтяного института позволяют производить прогнозный расчет C_p с отклонениями, близкими к интервалу неопределенности экспериментальных данных.

Таблица 7

**Результаты сравнения экспериментальных данных о ТФС двух образцов нефти
с рассчитанными по различным методикам значениями:
COO – среднее относительное отклонение**

| Свойство | Ухтинская нефть | | Западносибирская нефть | | Расчетная методика |
|-----------|-----------------|--------|------------------------|--------|---|
| | COO, % | СКО, % | COO, % | СКО, % | |
| ρ | 0,16 | 0,18 | 0,27 | 0,55 | Кессельмана – Дубицкой, см. форм. (4.21), (4.22) [3] |
| | 0,42 | 0,48 | 0,58 | 0,84 | ГНИ-1, см. форм. (4.24), (4.26)–(4.29) [3] |
| | 0,30 | 0,35 | 0,52 | 0,80 | ГНИ-2, см. форм. (4.30), (4.35)–(4.38) [3] |
| | 0,19 | 0,20 | 0,47 | 0,77 | ОФУС [5] |
| C_p | 1,78 | 2,04 | 0,83 | 0,98 | API, см. форм. (5.3) [3] |
| | 1,61 | 1,85 | 0,83 | 0,96 | Ватсона – Нильсона, см. форм. (5.1) [3] |
| | 1,71 | 1,78 | 0,24 | 0,36 | ГНИ-1, см. форм. (5.5)–(5.7) [3] |
| | 0,95 | 1,11 | 0,88 | 0,91 | ГНИ-2, см. форм. (5.5), (5.8), (5.9) [3] |
| | 0,88 | 1,08 | 2,44 | 2,45 | ГНИ-3, форм. (5.21) [3] |
| λ | 3,17 | 3,56 | 3,33 | 3,86 | Геллера – Запорожана – Роткопа 1 [6] |
| | 3,66 | 3,70 | 2,46 | 2,50 | ГНИ-1, см. форм. (6.67), (6.61)–(6.63) [3] |
| | 1,82 | 1,98 | 1,55 | 1,96 | ГНИ-2, форм. (6.67) [3], табл. 6.5 [2] |
| | 1,25 | 1,48 | 1,80 | 2,22 | Герасимова – Григорьевых [7] |
| η | 26,3 | 27,6 | 39,9 | 41,4 | Геллера – Запорожана – Роткопа [8] |
| | 14,2 | 15,4 | 38,0 | 38,7 | ГНИ-1, см. форм. (7.48), (7.50)–(7.57), (7.60)–(7.62) [3] |
| | 9,2 | 10,4 | 30,9 | 31,5 | ГНИ-2, см. форм. (7.48), (7.58), (7.60)–(7.62) [3] |
| | 15,0 | 16,2 | 35,4 | 35,9 | Герасимова – Григорьевых [9] |

Примечание: ГНИ-1, -2, -3 – методики Грозненского нефтяного института; методика ОФУС построена на двух обобщенных фундаментальных многоконстантных уравнениях состояния, описывающих термодинамические свойства алканов и углеводородов с циклическими структурами [5]; API – методика Американского нефтяного института (англ. American Petroleum Institute).

Все методики, исключая ГНИ-3, построены на корреляции между C_p и основными физико-химическими свойствами, представленными в табл. 1. Методика ГНИ-3 построена на расширенном принципе соответственных состояний и в отличие от других названных здесь методик позволяет производить расчеты при температурах, превышающих $T_{кин}$.

Для анализа возможностей прогнозного расчета коэффициента λ рассмотрены следующие методики: Геллера – Запорожана – Роткопа [6] ($T < 490$ К)², построенная на расширенном принципе соответственных состояний; ГНИ-1 ($T < 470$ К) и ГНИ-2 ($T < 660$ К), базирующиеся на обобщении адаптированного к теплопроводности уравнения Тейта; авторская методика, разработанная в рамках расширенного принципа соответственных состояний в переменных «приведенная температура» и «приведенная плотность» [7] ($T < 600$ К). Согласно данным табл. 7, применительно

к определению λ наилучшие результаты обеспечивают методики ГНИ-2 и Герасимова – Григорьевых [7].

Вязкость является наиболее трудно прогнозируемым свойством нефти ввиду сильного влияния структуры молекулы, сил межмолекулярного взаимодействия, структуры ближнего порядка в жидкости и, как следствие, широкого диапазона изменения (на несколько порядков) вязкости в зависимости от температуры и давления. Для углеводородных смесей задача дополнительно усложняется, особенно когда в их составе содержатся высокомолекулярные компоненты. В табл. 7 представлены результаты сравнения с методиками Геллера – Запорожана – Роткопа [8], а также ГНИ-1 и -2, которые разработаны в рамках расширенного принципа соответственных состояний на основе адаптированного к вязкости уравнения Тейта. Отличие ГНИ-1 от ГНИ-2 заключается в различном способе определения температуры фиксированного значения приведенной вязкости (более подробно см. [3]). Кроме того, выполнено сравнение с методикой Герасимова – Григорьевых [9], которая также

² Здесь и далее в скобках для каждой методики указан диапазон применимости по температуре. Результаты, представленные в табл. 7, соответствуют именно этим диапазонам.

разработана в рамках расширенного принципа соответственных состояний, но в переменных не «приведенная температура» и «приведенное давление», а «приведенная плотность» и «приведенная температура». По всем методикам отклонения весьма значительны (см. табл. 7) и существенно превышают доверительный интервал неопределенности экспериментальных данных. Наилучшие результаты получены по методике ГНИ-2. Однако величина отклонений позволяет сделать вывод, к которому авторы уже неоднократно приходили: надежную прогнозную методику расчета вязкости таких сложных систем, как нефть, невозможно разработать без привлечения хотя бы одного экспериментального значения η , но на основе данных только о физико-химических свойствах углеводородной смеси.

Таким образом, получены новые надежные экспериментальные данные о ТФС жидкой фазы нефти Ухтинского и Западно-Сибирского месторождений. Сравнение экспериментальных значений ТФС с рассчитанными согласно различным прогнозным методикам показало, что значения ρ , C_p и λ можно достаточно надежно вычислить на основе физико-химических свойств (относительной плотности, коэффициента преломления, молярной массы и средней температуры кипения), определенных стандартными лабораторными методами. Диапазоны неопределенности прогноза по указанным свойствам составили: ρ – 0,2...0,6 %; C_p – 1,0...2,5 %; λ – 1,5...3,5 %. Что касается вязкости η , то отклонения весьма значительны: в среднем для различных методик они находятся в диапазоне 10...40 %, что позволяет сделать вывод об отсутствии надежных прогнозных методов расчета вязкости таких сложных углеводородных систем, к которым относится нефть.

Список литературы

1. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов: в 2 томах / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. – М.: МЭИ, 2019. – Т. 1. – 733 с.
2. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов: в 2 томах / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. – М.: МЭИ, 2019. – Т. 2. – 482 с.
3. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов. – М.: МЭИ, 1999. – 372 с.
4. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков. – М.: МЭИ, 2007. – 344 с.
5. Gerasimov A. Modeling and calculation of thermodynamic properties and phase equilibria of oil and gas condensate fractions based on two generalized multiparameter equations of state / A. Gerasimov, I. Alexandrov, B. Grigoriev // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Т. 418. – С. 204–223.
6. Геллер В.З. Обобщение данных о теплофизических свойствах нефтепродуктов. Теплопроводность / В.З. Геллер, Г.В. Запорожан, А.Л. Роткоп // ИФЖ. – 1981. – Т. 40. – № 5. – С. 914.
7. Григорьев Б.А. Анализ и разработка новых методов расчета коэффициента теплопроводности нефти, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Е.Б. Григорьев // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2009. – № 2. – С. 67–72.
8. Геллер В.З. Обобщение данных о теплофизических свойствах нефтепродуктов. Вязкость / В.З. Геллер, Г.В. Запорожан, А.Л. Роткоп // ИФЖ. – 1982. – Т. 42. – № 3. – С. 417–422.
9. Герасимов А.А. Анализ и разработка новых методов расчета коэффициента вязкости нефти, газовых конденсатов и их фракций / А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев, Е.Б. Григорьев // Оборонный комплекс научно-техническому прогрессу России. – 2009. – № 2. – С. 73–78.

Thermophysical properties of Ukhta and Western-Siberian oils

B.A. Grigoryev¹, A.A. Gerasimov², I.S. Aleksandrov^{2*}

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

² Kaliningrad State Technical University, Bld. 1, Soviety sky prospekt, Kaliningrad, 236022, Russian Federation

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Abstract. The results of an experimental study of the thermal and physical properties of oil from the Ukhta and West-Siberian fields are presented. The density was investigated by a method of a spherical piezometer of constant volume in the 293...473 K temperature range at pressures up to 10 MPa, the uncertainty of the results was $\pm 0,03\%$. The isobaric heat capacity was investigated at atmospheric pressure in a glass adiabatic calorimeter by a method of discrete heating in the 300...345 K temperature range with uncertainty of $\pm 1\%$. The viscosity was investigated by a method of a capillary viscometer in the 293...523 K temperature range at pressures up to 15 MPa with $\pm 2\%$ uncertainty of the results. Measurements of the thermal conductivity coefficient were carried out by the non-stationary method of monotonic heating in the 300...660 K temperature range at pressures up to 30 MPa with $\pm 3\%$ uncertainty.

The experimental data were compared with the data derived using various predictive calculative methods. It was found that all the investigated thermophysical properties are used to be predicted by the most reliable methods with deviations corresponding to the uncertainties of the actual experimental data and methods, namely: density – 0,2...0,6%; isobaric heat capacity – 1,0...2,5%; thermal conductivity – 1,5...3,5%. An exception, in a sense, is the predictive calculation of viscosity. The average relative deviations for various methods are in the range of 10...40%.

Keywords: density, pressure, heat capacity, viscosity, thermal conductivity, oil.

References

1. GRIGORYEV, B.A. (ed.), A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of petroleum hydrocarbons, gas condensates, natural and associated gases* [Teplofizicheskiye svoystva uglevodorodov nefi, gazovykh kondensatov, prirodnogo i soputstvuyushchego gazov]: in 2 vols. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2019, vol. 2. (Russ.).
2. GRIGORYEV, B.A. (ed.), A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of petroleum hydrocarbons, gas condensates, natural and associated gases* [Teplofizicheskiye svoystva uglevodorodov nefi, gazovykh kondensatov, prirodnogo i soputstvuyushchego gazov]: in 2 vols. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2019, vol. 1. (Russ.).
3. GRIGORYEV, B.A., G.F. BOGATOV, A.A. GERASIMOV. *Thermophysical properties of petroleum, oil-products, gas condensates and their fractions* [Teplofizicheskiye svoystva nefi, nefteproduktov, gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 1999. (Russ.).
4. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, G.A. LANCHAKOV. *Thermophysical properties and phase equilibria of gas condensates and their fractions* [Teplofizicheskiye svoystva i fazovyye ravnovesia gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2007. (Russ.).
5. GERASIMOV, A.A., I.S. ALEXANDROV, B.A. GRIGORIEV. Modeling and calculation of thermodynamic properties and phase equilibria of oil and gas condensate fractions based on two generalized multiparameter equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 418, pp. 204–223. ISSN 0378-3812.
6. GELLER, V.Z., G.V. ZAPOROZHAN, A.L. ROTKOP. Generalization of data on the thermophysical properties of petroleum products. Thermal conductivity [Obobshcheniye dannykh o teplofizicheskikh svoystvakh nefteproduktov. Teploprovodnost]. *Inzhenerno-fizicheskiy Zhurnal*, 1981, vol. 40, no. 5, p. 914. ISSN 0021-0285. (Russ.).
7. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, Ye.B. GRIGORYEV. Analysis and development of new methods for calculating the thermal conductivity of oil, gas condensates and their fractions [Analiz i razrabotka novykh metodov rascheta koeffitsiyenta teploprovodnosti nefi, gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]. *Oboronnyy Kompleks – Nauchno-tehnicheskomy Progressu Rossii*, 2009, no. 2, pp. 67–72. ISSN 1729-6552. (Russ.).
8. GELLER, V.Z., G.V. ZAPOROZHAN, A.L. ROTKOP. Generalization of data on the thermophysical properties of petroleum products. Viscosity [Obobshcheniye dannykh o teplofizicheskikh svoystvakh nefteproduktov. Vyazkost]. *Inzhenerno-fizicheskiy Zhurnal*, 1982, vol. 42, no. 3, p. 417–422. ISSN 0021-0285. (Russ.).
9. GERASIMOV, A.A., B.A. GRIGORYEV, Ye.B. GRIGORYEV. Analysis and development of new methods for calculating the viscosity coefficient of oil, gas condensates and their fractions [Analiz i razrabotka navykh metodov rascheta koeffitsiyenta vyazkosti nefi, gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]. *Oboronnyy Kompleks – Nauchno-tehnicheskomy Progressu Rossii*, 2009, no. 2, pp. 73–78. ISSN 1729-6552. (Russ.).

УДК: 536.21:592:621

Экспериментальные исследования температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности флюидонасыщенных песчаников

С.Н. Эмиров^{1,2}, А.А. Аливердиев^{1,3*}, Э.Н. Рамазанова², А.А. Амирова⁴, В.Д. Бейбалаев^{1,3}, Ю.П. Заричняк⁵, Р.М. Алиев^{2,1}

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН в г. Махачкале, Российская Федерация, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 75

² Дагестанский государственный технический университет, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр. Шамиля, д. 70

³ Дагестанский государственный университет, Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а

⁴ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 94

⁵ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», Российская Федерация, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр-т, д. 49

* E-mail: aliverdi@mail.ru

Ключевые слова:

пористые флюидонасыщенные песчаники, кристаллические и аморфизированные структуры, высокое давление, эффективная теплопроводность.

Тезисы. Проанализированы экспериментальные температурно-барические зависимости эффективной теплопроводности песчаников с различной степенью кристаллической упорядоченности в условиях, близких к условиям естественного залегания. В частности, анализируется влияние флюидонасыщения на степень и характер температурных зависимостей для различных пород.

Исследовались образцы из месторождений Дагестана (Кочубей, Буйнакск) и тюменской сверхглубокой скважины: один образец с преобладающим кристаллическим упорядочением и два образца со структурой, близкой к аморфной. Значения эффективной теплопроводности образцов при атмосферном давлении и температуре 273 К отличались более чем в 3,5 раза (2,06; 0,62 и 2,24 Вт·м⁻¹·К⁻¹).

Измерения эффективной теплопроводности проведены абсолютным стационарным методом плоских пластин при гидростатическом давлении до 250 Па в диапазоне температур 273...523 К. Передающей средой являлся газ аргон с низкой теплопроводностью.

Выявлено, что флюидонасыщение не меняет общего характера температурной зависимости эффективной теплопроводности, однако может достаточно сильно влиять на значения температуры и в целом уменьшает ее изменение в исследуемом температурно-барическом диапазоне. Аморфный образец с высокой исходной теплопроводностью при флюидонасыщении показал ее небольшое увеличение при атмосферном давлении и уменьшение при высоких давлениях (уже при 50 МПа), в то время как образец с низкой исходной эффективной теплопроводностью – наоборот, существенный рост теплопроводности во всем исследуемом диапазоне. Рост теплопроводности при флюидонасыщении зафиксирован и для образца с поликристаллической упорядоченностью.

Как известно, оценка, мониторинг и прогнозирование температурного поля в призабойной зоне пласта имеют большое значение на всех этапах добычи – подготовки, бурения и эксплуатации скважины. Это, в свою очередь, обуславливает необходимость оценки теплопроводности горных пород в достаточно широком температурно-барическом диапазоне и в условиях различного флюидонасыщения.

В этой связи авторами проанализированы экспериментальные температурно-барические зависимости эффективной теплопроводности песчаников с различной степенью кристаллической упорядоченности в условиях, близких к условиям естественного залегания. Исследовались три образца песчаников: с преобладающим кристаллическим упорядочением (образец 1 – месторождение Кочубей, Дагестан, плотность породы $\rho = 2,27 \cdot 10^3$ кг/м³, пористость $k = 7$ %) и структурой, близкой к аморфной (образец 2 – месторождение Буйнакск, Дагестан, $\rho = 2,17 \cdot 10^3$ кг/м³, $k = 16,2$ %; образец 3 – тюменская сверхглубокая скважина, $\rho = 2,29 \cdot 10^3$ кг/м³, $k = 11$ %).

Температурная зависимость большинства естественных и искусственных композитных материалов при фиксированном давлении достаточно хорошо описывается степенным законом [1–4]:

$$\lambda(T) \sim T^n, \tag{1}$$

где λ – эффективная теплопроводность; T – температура.

В твердых телах с упорядоченной кристаллической структурой теплоперенос имеет волновой характер, описывается моделями Эйкина [5] и Дебая [6]. Показатель степени n при этом имеет отрицательный знак и по абсолютному значению близок к единице. В твердых телах с аморфной структурой перенос тепла носит активационный характер, показатель степени n имеет положительный знак и близок к 0,5. В неупорядоченных кристаллических твердых телах атомы занимают правильное положение в узлах кристаллической решетки, но порядок расположения атомов различных сортов не соблюдается. Кроме того, влияние на величину λ оказывают границы блоков и дефекты кристаллической решетки [7, 8]. Тем не менее общий характер степенной зависимости (1) сохраняется, значение показателя n варьируется, а его абсолютная величина и знак свидетельствуют об упорядоченности исследуемой структуры.

Рис. 1–3 показывают, что данное представление хорошо согласуется с экспериментом. Для песчаника (образец 1) с высокой степенью кристаллического упорядочения $n(0,1 \text{ МПа}) \approx -0,33$ без флюидонасыщения. Флюидонасыщение, как и ожидается, приводит к росту значения λ , но снижению ее температурной зависимости. Коэффициент n при околонулевом давлении при этом принимает значения порядка $-0,26$ как для водонасыщения, так и для маслонасыщения. Однако барическая зависимость в условиях маслонасыщения значительно более выраженная, чем в условиях водонасыщения.

Для образца 2 без флюидонасыщения показатель $n(0,1 \text{ МПа}) \approx +0,3$, при флюидонасыщении n также снижается с сохранением знака. Но в этом случае при околонулевом давлении разница между водонасыщением и маслонасыщением по данному показателю достаточно существенная: 0,05 и 0,13 соответственно. Кроме того, ввиду достаточно малого исходного

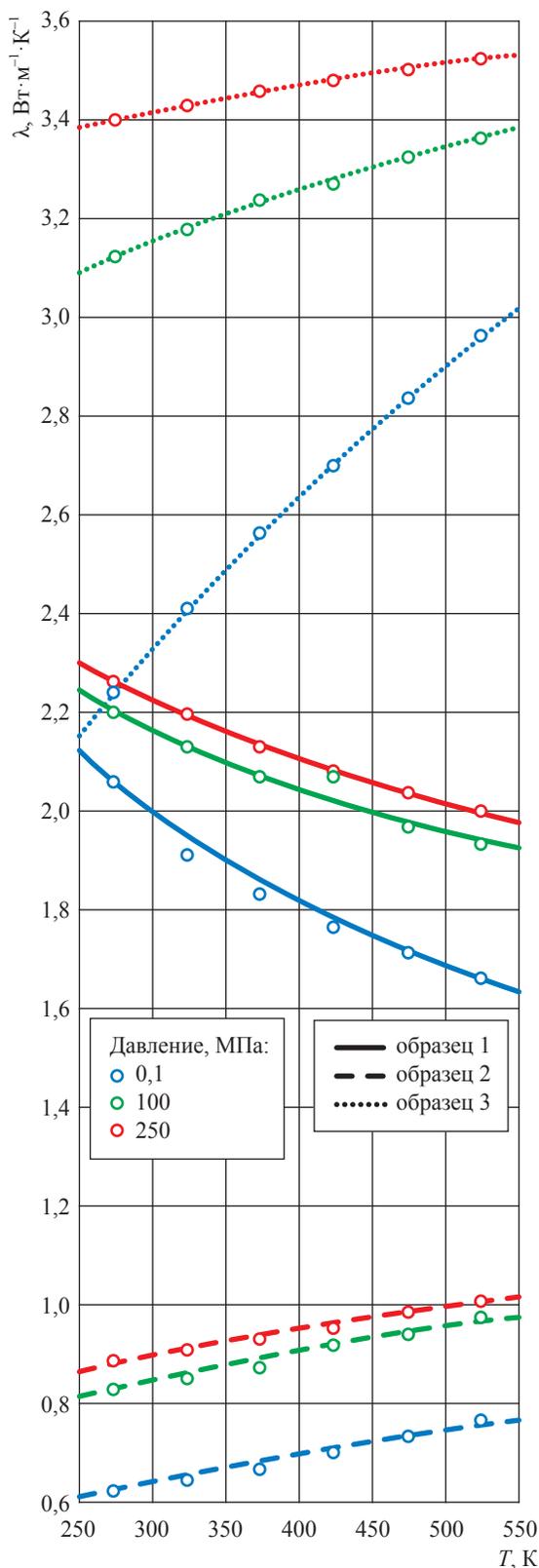


Рис. 1. Температурные зависимости эффективной теплопроводности для трех образцов песчаников при разных давлениях

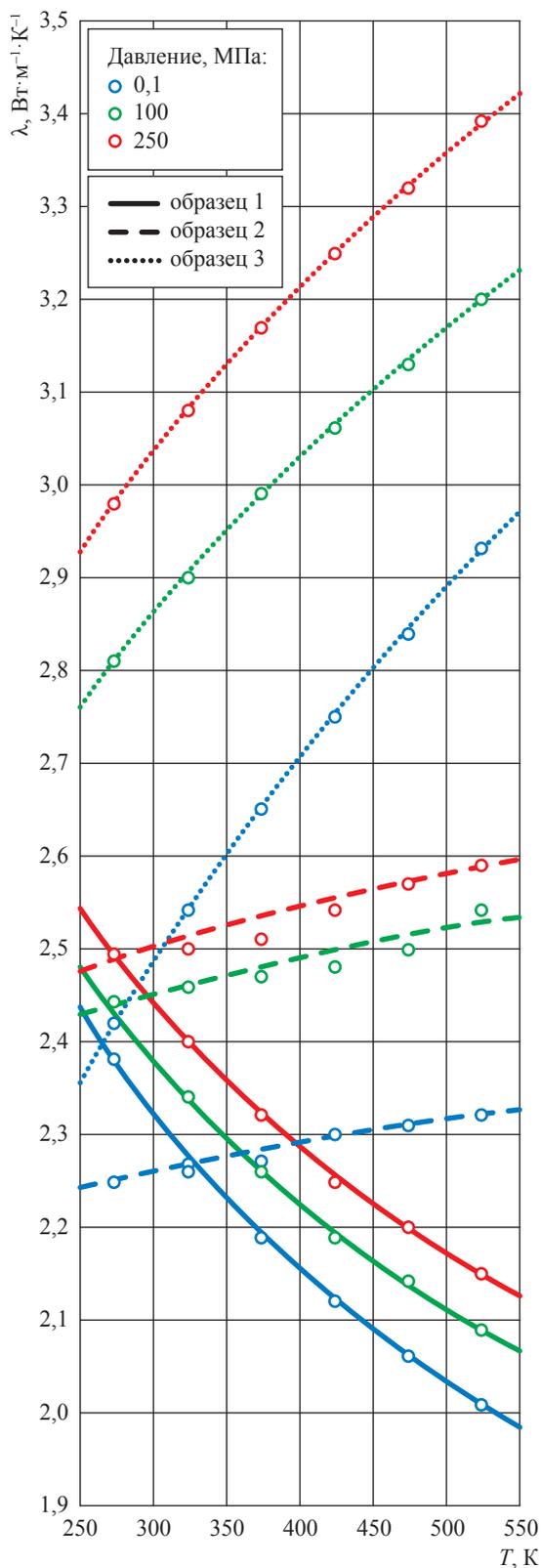


Рис. 2. Температурная зависимость эффективной теплопроводности для трех водонасыщенных образцов песчаников при разных давлениях

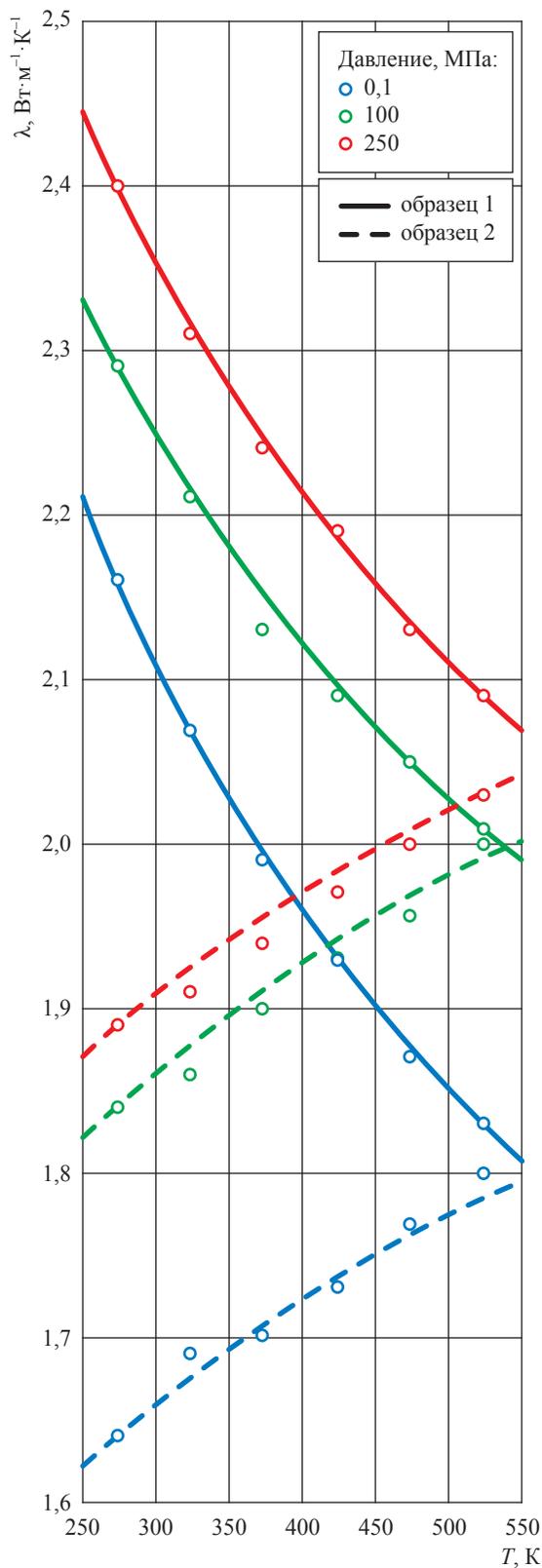


Рис. 3. Температурная зависимость эффективной теплопроводности двух маслонасыщенных образцов песчаников при разных давлениях

значения λ при флюидонасыщении образца 2 наблюдается сильный рост λ .

Образец 3 интересен тем, что, с одной стороны, с самого начала без флюидонасыщения при околонулевом давлении и $T = 273$ К демонстрирует сходное абсолютное значение λ (см. рис. 1), но, с другой стороны, зависимость $\lambda(T)$, близкую к той, что характерна для аморфных тел: $n(0,1 \text{ МПа}) \approx 0,43$). В результате флюидонасыщения приводит к меньшему росту λ и одновременно к более выраженному влиянию температуры на барическую зависимость. В совокупности, в отличие от первых двух образцов, флюидонасыщение образца 3 при высоких давлениях приводит не к увеличению, а к уменьшению λ . Действительно (см. рис. 1 и 2), если без флюидонасыщения эффективная теплопроводность образца 3 в температурном диапазоне 273...523 К меняется от 3,4 до 3,53 Вт·м⁻¹·К⁻¹, то при водонасыщении в том же температурном диапазоне – от 2,98 до 3,39 Вт·м⁻¹·К⁻¹.

Можно также обратить внимание на то, что при $T \approx 550$ К значения λ образцов 1 и 2 в диапазоне давлений от атмосферного до 250 МПа

при маслоснасыщении становятся относительно близкими (рис. 3). Однако ввиду разной структурной упорядоченности данных образцов и, соответственно, температурной зависимости λ это явление наблюдается в очень узком температурном диапазоне.

В целом можно сделать вывод о сближении величины λ для различных образцов песчаника сходной упорядоченности при флюидонасыщении без существенного изменения общего характера ее температурной зависимости. Таким образом, как флюидонасыщение, так и сильную вариативность упорядоченности структуры различных песчаников, оказывающую существенное влияние на температурно-барическую зависимость λ , необходимо учитывать при расчетах температурного поля призабойной зоны.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации АААА-А19-119061490106-6 при поддержке грантов РФФИ 18-08-00059а и 20-08-00319а.

Список литературы

1. Emirov S.N. Studies of the effective thermal conductivity of sandstone under high pressure and temperature / S.N. Emirov, A.A. Aliverdiev, Yu.P. Zarichnyak, et al. // Rock Mechanics and Rock Engineering. – 2021. – <https://doi.org/10.1007/s00603-020-02353-3>
2. Miranda M.M. Effect of temperature on the thermal conductivity of a granite with high heat production from Central Portugal / M.M. Miranda, C.R. Matos, N.V. Rodrigues, et al. / Journal of Iberian Geology. – 2019. – Т. 45. – С. 147–161.
3. Эмиров С.Н. О температурных и барических зависимостях эффективной теплопроводности гранитов / С.Н. Эмиров, А.А. Аливердиев, В.Д. Бейбалаев и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2020. – Т. 84. – № 9. – С. 1341–1343.
4. Эмиров С.Н. Экспериментальные и теоретические исследования коэффициента эффективной теплопроводности горных пород в условиях высоких давлений и температур / С.Н. Эмиров, А.Э. Рамазанова, Д.К. Джаватов, и др. // Вести газовой науки: науч.-технический сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 5 (37): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 129–132.
5. Eucken A. Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe: ihre Berechnung aus d. Wärmeleitfähigkeit d. Bestandteile / A. Eucken // VDI-Forschungsheft. – 1932. – Т. 353. – № 3. – 16 с.
6. Debye P.J.W. // Vorträge über die kinetische theorie der materie und der elektrizität, gehalten in Göttingen auf einladung der Kommission der Wolfskehlstiftung / H.A. Lorentz, A. Sommerfeld, M. Smoluchowski, W. Nernst, P.J.W. Debye, M. Planck. – Leipzig: B.G. Teubner, 1914. – 196 с.
7. Klemens P.G. Decay of high-frequency longitudinal phonons / P.G. Klemens // J. Appl. Phys. – 1967. – Т. 38. – С. 4573.
8. Оскотский В.С. Дефекты в кристаллах и теплопроводность / В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. – Л. Наука, 1972. – 160 с.

Experimental studies of thermobaric dependence for effective thermal conductivity of fluid-saturated sandstones

S.N. Emirov^{1,2}, A.A. Aliverdiyev^{1,3*}, E.N. Ramazanova², A.A. Amirova⁴, V.D. Beybalayev^{1,3},
Yu.P. Zarichnyak⁵, R.M. Aliyev^{2,1}

¹ Institute for problems of geothermics and renewable energy research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Bld. 75, M. Yaragskogo street, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367030, Russian Federation

² Dagestan State Technical University, Bld. 70, prospect Shamilya, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

³ Dagestan State University, Bld. 43-a, Gadzhiev street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367000, Russian Federation

⁴ Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS, Bld. 94, M. Yaragskogo street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

⁵ ITMO University, Bld. 49, Kronverkskiy avenue, St. Petersburg, 197101, Russian Federation

* E-mail: aliverdi@mail.ru

Abstract. Authors analyze the experimental thermobaric dependences of the effective thermal conductivity of sandstones with different degrees of crystalline ordering under conditions close to those of natural occurrence. In particular, it is the influence of fluid saturation on the degree and nature of the temperature dependences for various rocks. Three samples of the different deposits were studied, namely: sample 1 – Kochubey field (Republic of Dagestan), sample 2 – Buinaksk field (Republic of Dagestan), sample 3 – Tyumen superdeep well. Among them one sample with prevailing crystalline ordering and two samples with nearly amorphous structures were selected; at atmospheric pressure and a temperature of 273 K, the effective thermal conductivities of the selected samples differed by more than 3,5 times (2,06; 0,62 and 2,24 W·m⁻¹·K⁻¹ for samples 1, 2 and 3 correspondently).

Measurements of the effective thermal conductivity were carried out by the absolute stationary method of flat plates at a hydrostatic pressure up to 250 MPa in the temperature range of 273...523 K. The gaseous argon served as a pressure-transmitting medium (thermal conductivity constituted 0,018 W·m⁻¹·K⁻¹).

It was revealed that fluid saturation does not change the general nature of the temperature dependence of the effective thermal conductivity; however, it can quite strongly influence its value and, in general, reduces its change in the investigated temperature-baric range. Regarding the fluid-saturated amorphous sample with initially high thermal conductivity (sample 3), the slight increase of the effective thermal conductivity is observed at atmospheric pressure, and its decrease is observed at high pressures (already at 50 MPa); while for a sample with an initially low effective thermal conductivity (sample 2), on the contrary, it significantly grows in the entire investigated range. An increase of thermal conductivity in conditions of fluid saturation was also recorded for a sample 1 with polycrystalline ordering.

Key words: porous fluid-saturated sandstones, crystalline and amorphous structures, effective thermal conductivity

References

1. EMIROV, S.N., A.A. ALIVERDIYEV, Yu.P. ZARICHNYAK, et al. Studies of the effective thermal conductivity of sandstone under high pressure and temperature [online]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 10 April 2021. ISSN 0723-2632. DOI: 10.1007/s00603-020-02353-3. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00603-020-02353-3#article-info>
2. MIRANDA, M.M., C.R. MATOS, N.V. RODRIGUES, et al. Effect of temperature on the thermal conductivity of a granite with high heat production from Central Portugal. *Journal of Iberian Geology*, 2019, vol. 45, pp. 147–161. ISSN 1886-7995.
3. EMIROV, S.N., A.A. ALIVERDIYEV, V.D. BEYBALAYEV, et al. Temperature and pressure dependences of the effective thermal conductivity of granites [O temperaturnykh i baricheskikh zavisimostyakh effektivnoy teploprovodnosti granitov]. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Seriya fizicheskaya*, 2020, vol. 84, no. 9, pp. 1144–1146. ISSN 0367-6765. (Russ.).
4. EMIROV, S.N., A.E. RAMAZANOVA, D.K. DZHAVATOV, et al. Experimental and theoretical studies of the effective thermal conductivity of rocks in conditions of high pressures and temperatures [Eksperimentalnyye i teoreticheskiye issledovaniya koefitsiyenta effektivnoy teploprovodnosti gornykh porod v usloviyakh vysokikh davleniy i temperatur]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC*, 2018, no. 5 (37): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 129–132. ISSN 2306-9849. (Russ.).
5. EUCKEN, A. Transfer in ceramic refractory materials: calculation from thermal conductivities of constituents [Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe: ihre Berechnung aus d. Wärmeleitfähigkeit d. Bestandteile]. *VDI-Forschungsheft*, 1932, vol. 353, no. 3, 16 pp. ISSN 0042-174X. (Germ.).

6. DEBYE, P.J.W. In: LORENTZ, H.A., A. SOMMERFELD, M. SMOLUCHOWSKI, W. NERNST, P.J.W. DEBYE, M. PLANCK. Papers on kinetic theory of matter and electricity [Vorträge über die kinetische theorie der materie und der elektrizität, gehalten in Göttingen auf einladung der Kommission der Wolfskehlstiftung]. Leipzig: B.G. Teubner, 1914, 196 pp. (Germ.).
7. KLEMENS, P.G. Decay of high-frequency longitudinal phonons. *J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 38, p. 4573. ISSN 0021-8979.
8. OSKOTSKIY, V.S., I.A. SMIRNOV. *Defects in crystals and heat conductivity* [Defekty v kristallakh i teploprovodnost]. Leningrad, USSR: Nauka, 1972. (Russ.).

УДК: 536.21:592:621

Вклад водонасыщения в температурно-барическое поведение эффективной теплопроводности песчаников различной упорядоченности

С.Н. Эмиров^{1,2}, А.А. Аливердиев^{1,3*}, Ю.П. Заричняк⁴, Р.М. Алиев^{2,1}, В.Д. Бейбалаев^{3,1}, Э.Н. Рамазанова², А.А. Амирова⁵

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН в г. Махачкале, Российская Федерация, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 75

² Дагестанский государственный технический университет, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр. Шамиля, д. 70

³ Дагестанский государственный университет, Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а

⁴ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Российская Федерация, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр-т, д. 49

⁵ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 94

* E-mail: aliverdi@mail.ru

Ключевые слова: пористые песчаники, кристаллические и аморфизированные структуры, высокие давления, эффективная теплопроводность, водонасыщение.

Тезисы. В работе приводятся результаты исследований суммарных воздействий различных факторов (температуры, давления, водонасыщения) на эффективную теплопроводность песчаников различной пористости и степени упорядоченности. Необходимость построения моделей температурно-барического поведения эффективной теплопроводности в первую очередь обусловлена важностью данной величины при моделировании тепловых процессов в призабойных зонах, актуальном на всех этапах подготовки, бурения и эксплуатации любых скважин и во многих задачах изучения и освоения земных недр.

Подробно проанализированы четыре образца песчаника: два с превалирующим кристаллическим упорядочением отобраны на месторождениях Кочубей и Солончак в Дагестане (соответственно плотность 2,27 и 2,18 г/см³, пористость 7 и 13 %) и два с аморфизированной структурой – из Тюменской сверхглубокой скважины и на месторождении Буйнакск в Дагестане (соответственно плотность 2,29 и 2,17 г/см³, пористость 11 и 16,2 %). Измерения проводились в условиях газо- и водонасыщения абсолютным стационарным методом плоских пластин в температурном и барическом диапазонах 273...523 К и от атмосферного давления до 250 МПа и выше (вплоть до 400 МПа) соответственно. В качестве передающей давление среды использовался газ аргон с низкой теплопроводностью.

Предложено малопараметрическое описание поведения эффективной теплопроводности песчаников во всем исследуемом температурно-барическом диапазоне. Показано, что для песчаников с аморфизированной структурой одновременное увеличение температуры и давления может привести к достаточно существенному суммарному вкладу, который должен быть принят во внимание. Обнаружена возможность аномального влияния водонасыщения на эффективную теплопроводность аморфизированных песчаников.

В связи с интенсификацией освоения земных недр растет внимание к оценке, мониторингу и прогнозированию температурного поля в призабойной зоне пласта. Одним из ключевых вопросов в этой связи является описание поведения эффективной теплопроводности горных пород в условиях залегания [1–3].

Для выявления основных закономерностей совокупного воздействия давления (P), температуры (T) и водонасыщения на эффективную теплопроводность (λ) авторами исследованы образцы песчаников, отобранные на различных месторождениях (табл. 1). Измерения проводились абсолютным стационарным компенсационным методом плоских пластин на установке, состоящей из камеры высокого газового давления Unipress типа NMR-10, газового компрессора высокого давления GCA-10 Unipress (Польша), термостата с электронной регулировкой температуры в диапазоне до 0,1 К и измерительной ячейки. В качестве передающей давление

Таблица 1

Сводные данные о свойствах образцов при атмосферном давлении и температуре 300 К

| Свойство | | Образец: номер, происхождение | | | |
|---|--|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | 1, мест. Кочубей (Дагестан) | 2, Тюменская сверхглубокая скважина | 3, мест. Солончак (Дагестан) | 4, мест. Буйнакск (Дагестан) |
| Пористость (ϕ) | | 0,07 | 0,11 | 0,13 | 0,16 |
| Плотность (ρ), г/см ³ | | 2,27 | 2,29 | 2,18 | 2,17 |
| Эффективная теплопроводность, Вт/(м·К) | газонасыщенного образца ($\lambda_{\text{газ}}$) | 1,98 | 2,33 | 2,69 | 0,63 |
| | твердой матрицы ($\lambda_{\text{тв.м}}$) | ~2,1 | ~2,7 | ~3,2 | ~0,8 |
| | водонасыщенного образца ($\lambda_{\text{вод}}$) | 2,32 | 2,49 | 3,75 | 2,26 |

среды использовался газ аргон с низкой теплопроводностью $\lambda = 0,018...0,030$ Вт/(м·К) при атмосферном давлении для $T = 300...600$ К [4]. Суммарная погрешность измерений не превышала 2...3 % [5].

Экспериментальные температурные зависимости эффективной теплопроводности для двух значений давления – атмосферного и 250 МПа – в условиях газо- и водонасыщения для рассмотренных образцов 1...4 показаны на рис. 1.

Как отмечалось ранее [5–7], температурная зависимость эффективной теплопроводности большого класса соединений в достаточно широком температурно-барическом диапазоне хорошо описывается степенным законом

$$\lambda(T) = CT^n, \quad (1)$$

где C и n – постоянные коэффициенты. При этом показатель степени n находится в пределах $-1...+0,5$ ($n = -1$ соответствует монокристаллической упорядоченности и преимущественно волновому механизму переноса тепла, $n = 0,5$ – полностью аморфным структурам).

Линии на рис. 1 построены в соответствии с вычисленными методом наименьших квадратов коэффициентами n и C , и видно, что степенная зависимость $\lambda(T)$ выполняется с очень хорошей точностью. Степенной показатель n в этом случае является объективным параметром, не зависящим от выбранной системы единиц и свидетельствующим о мере упорядоченности исследуемой породы. Его барическая зависимость представлена в табл. 2.

Применив формулу (1) к текущей (T) и фиксированной (T_0) температурам, можно перейти к формуле

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, 0)(1 + \delta_{T_0}(P)) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n(P)}, \quad (2)$$

где

$$\delta_{T_0}(P) = \frac{\lambda(T_0, P)}{\lambda(T_0, 0)} - 1. \quad (3)$$

Для сильно упорядоченных (монокристаллических) и, наоборот, для полностью аморфных материалов зависимость $\delta_{T_0}(P)$ часто близка к линейной, но для комплексных многокомпонентных структур, к которым относятся и осадочные горные породы, эта зависимость, особенно на начальном участке, носит выраженный нелинейный характер. Скорее всего, это связано с уменьшением пористости. Значения функции $\delta_{T_0}(P)$ для $T_0 = 300$ К (далее – $\delta_{300\text{К}}(P)$) применительно к исследованным образцам 1...4 приведены в табл. 3. Подставляя их вместе со значениями функций $n(P)$ (см. табл. 2), $\lambda_{\text{газ}}(300 \text{ К})$ и $\lambda_{\text{вод}}(300 \text{ К})$ (см. табл. 1) в выражение (2), можно вычислить значения эффективной теплопроводности во всем исследуемом диапазоне.

Существует большое количество моделей, описывающих теплопроводность пористых композитных материалов и горных пород, – как основанных на упрощенной геометрии компонент и пор, так и эмпирических. В приложении к реальным горным породам все они имеют достаточно ограниченный диапазон применения в связи с сильной вариативностью

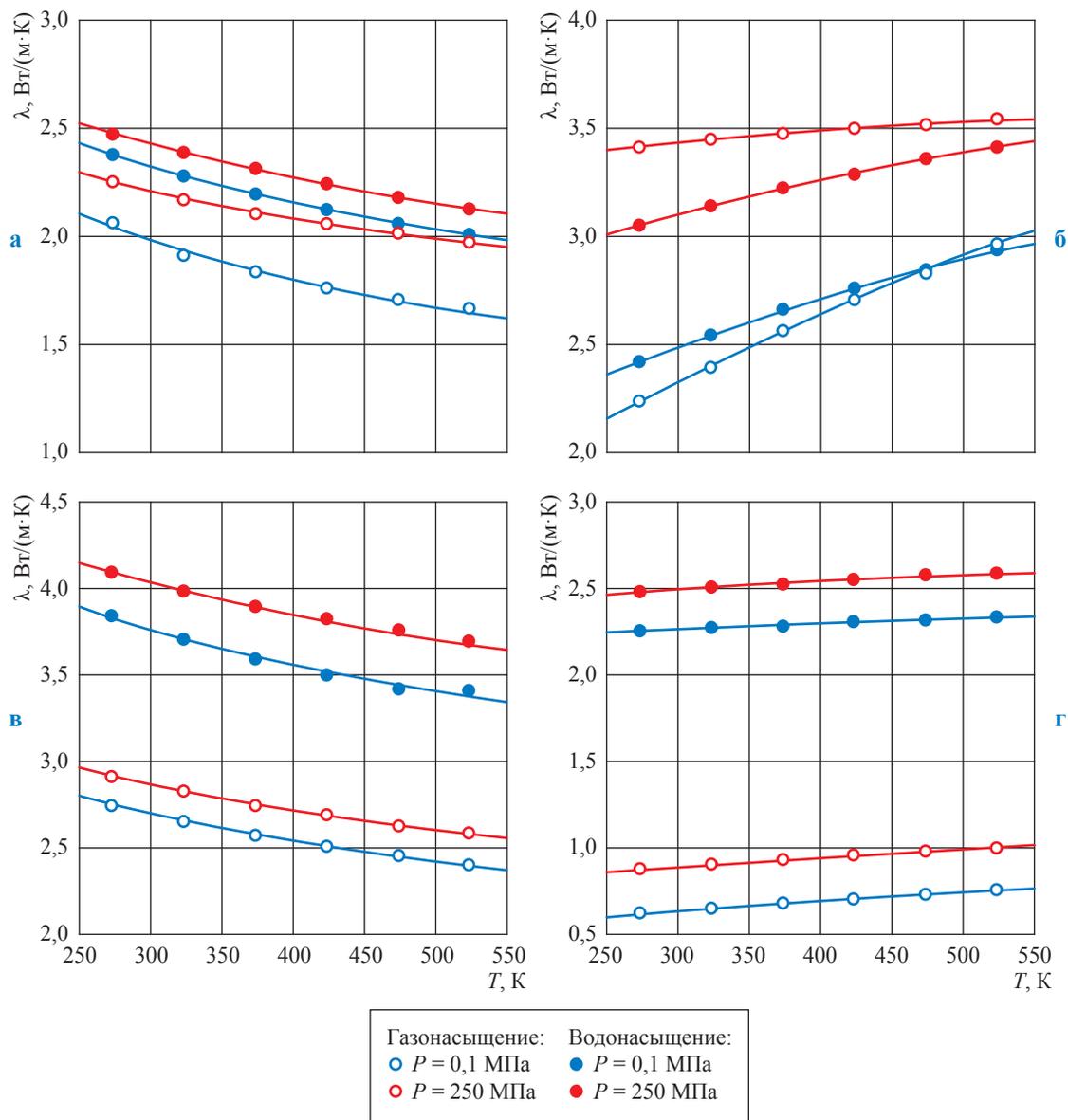


Рис. 1. Температурные зависимости эффективной теплопроводности для образцов 1...4 (см. а...г соответственно)

Таблица 2

Барические зависимости степенного показателя n для четырех образцов, находящихся в состояниях газо- (Ar) и водонасыщения

| P , МПа | Газонасыщение | | | | Водонасыщение | | | |
|-----------|---------------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|
| | обр. 1 | обр. 2 | обр. 3 | обр. 4 | обр. 1 | обр. 2 | обр. 3 | обр. 4 |
| 0,1 | -0,32 | 0,32 | -0,21 | -0,43 | -0,26 | 0,29 | -0,19 | -0,26 |
| 50 | -0,20 | 0,16 | -0,23 | 0,27 | -0,19 | 0,27 | -0,24 | 0,06 |
| 100 | -0,18 | 0,11 | -0,19 | 0,25 | -0,17 | 0,20 | -0,23 | 0,06 |
| 150 | -0,18 | 0,05 | -0,21 | 0,22 | -0,17 | 0,19 | -0,23 | 0,05 |
| 200 | -0,18 | 0,06 | -0,20 | 0,21 | -0,16 | 0,20 | -0,23 | 0,06 |
| 250 | -0,18 | 0,06 | -0,19 | 0,20 | -0,16 | 0,20 | -0,23 | 0,06 |

Таблица 3

Барические зависимости коэффициентов $\delta_{300K}(P)$ для четырех образцов в условиях газо- (Ar) и водонасыщения

| P, МПа | Газонасыщение | | | | Водонасыщение | | | |
|--------|---------------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|
| | обр. 1 | обр. 2 | обр. 3 | обр. 4 | обр. 1 | обр. 2 | обр. 3 | обр. 4 |
| 50 | 0,034 | 0,368 | 0,074 | 0,320 | 0,036 | 0,136 | 0,012 | 0,086 |
| 100 | 0,049 | 0,429 | 0,099 | 0,384 | 0,054 | 0,188 | 0,024 | 0,100 |
| 150 | 0,057 | 0,454 | 0,111 | 0,411 | 0,064 | 0,214 | 0,034 | 0,106 |
| 200 | 0,063 | 0,468 | 0,119 | 0,427 | 0,071 | 0,231 | 0,043 | 0,109 |
| 250 | 0,067 | 0,477 | 0,124 | 0,436 | 0,076 | 0,242 | 0,052 | 0,111 |

Примечание: атмосферным давлением в данном случае можно пренебречь, поэтому $\lambda(T_0;0) \cong \lambda(T_0;0,1)$ и согласно формуле (3) $\delta_{T_0}(0,1 \text{ МПа}) = 0$ для любого значения T_0 .

и сложностью объектов. Тем не менее даже относительно простые модели дают возможность исходя из измеренного значения λ при атмосферном давлении и известной пористости оценить теплопроводность твердой матрицы ($\lambda_{\text{тв.м}}$). С учетом относительно малой теплопроводности аргона (что при атмосферном давлении выполняется для всех образцов во всем температурном диапазоне) посредством модели Рассела [8] получены следующие результаты (см. также табл. 1):

$$\lambda_{\text{тв.м}} = \lambda \frac{1 - \phi^{2/3} + \phi}{1 - \phi^{2/3}} \tag{4}$$

Они достаточно хорошо согласуются как с другими адекватными моделями, так и с барическими зависимостями (см. табл. 2).

Водонасыщенные песчаники, как и ожидалось, демонстрируют существенно более слабые барические зависимости $\delta_{T_0}(P)$ и $n(P)$ (в нашем случае исключение составил образец 3). Значительно более высокие плотность и теплопроводность и много меньшая сжимаемость жидкости относительно газа сглаживают эффекты, обусловленные уменьшением пористости с приложением давления. Но (опять-таки за исключением образца 3) неожиданно значение $\lambda_{\text{вод}}$ для атмосферного давления оказалось выше соответствующей величины $\lambda_{\text{тв.м}}$. Исходя из того, что теплопроводность воды в исследуемом температурно-барическом диапазоне не превышала $\sim 0,7 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, это говорит о невозможности рассмотрения песчаника в виде двухкомпонентной системы «твердая матрица / флюид». Действительно, теплопроводность различных твердых составляющих песчаника сильно варьируется, и, вероятно, следует рассматривать более сложную многокомпонентную модель, учитывающую влияние смачивания на теплопроводность границ блоков.

Тем не менее полученные эмпирические оценки уже могут быть использованы в расчетах и находятся в полном соответствии с результатами, представленными в недавних работах других авторов [2, 3].

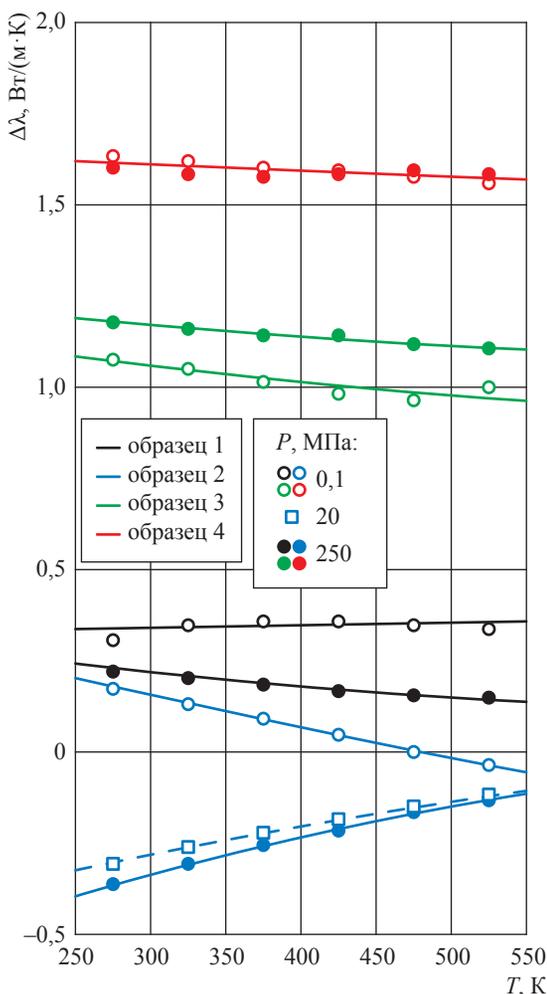


Рис. 2. Температурные зависимости разности эффективных теплопроводностей водо- и газонасыщенного песчаников

Температурная зависимость разности значений эффективной теплопроводности водонасыщенного и сухого песчаников ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{вод}} - \lambda_{\text{газ}}$) при тех же, что и на рис. 1, PT -условиях представлена на рис. 2. Для всех образцов отмечается сильный разброс как значений, так и PT -поведения $\Delta\lambda$. У образца 4 (с самым низким значением $\lambda_{\text{газ}}$) отмечено максимальное значение $\Delta\lambda$ при очень малой температурной и практически отсутствующей барической зависимостях. Образец 2 (с максимальным значением $\lambda_{\text{газ}}$), напротив, демонстрирует малую разность $\Delta\lambda$ при сильной температурной зависимости. Более того, данная зависимость кардинально меняется при приложении даже относительно небольшого давления (например, 20 МПа, см. рис. 2). При высоких давлениях величина $\Delta\lambda$ имеет отрицательный знак во всем очерченном температурном диапазоне (275...523 К) и возрастает с температурой, в то время как при

атмосферном давлении она является положительной при низких температурах, убывает с температурой и претерпевает инверсию знака примерно при $T = 500$ К.

Применительно к распространенной для песчаников поликристаллической упорядоченности, когда $n < 0$, совокупным PT -воздействием, как уже отмечалось рядом авторов (см, например, [1, 9]), часто действительно можно пренебречь ввиду взаимной компенсации. Это видно на рис. 1а,в, где $\lambda(300 \text{ К}; 0,1 \text{ МПа}) \approx \lambda(450...500 \text{ К}; 250 \text{ МПа})$. В то же время для аморфной упорядоченности ($n > 0$) суммарное воздействие обоих факторов может оказаться существенным (см. рис. 1б,г).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации при поддержке грантов РФФИ 18-08-00059а и 20-08-00319а.

Список литературы

- Norden B. Temperature and pressure corrections applied to rock thermal conductivity: impact on subsurface temperature prognosis and heat-flow determination in geothermal exploration / B. Norden, A. Förster, H.-J. Förste, et al. // *Geothermal Energy*. – 2020. – Т. 8. – № 1. – Ст. № 1. – <https://doi.org/10.1186/s40517-020-0157-0>
- Kämmlein M. Pore-fluid-dependent controls of matrix and bulk thermal conductivity of mineralogically heterogeneous sandstones / M. Kämmlein, H. Stollhofen // *Geothermal Energy*. – 2019. – Т. 7. – Ст. № 13. – <https://doi.org/10.1186/s40517-019-0129-4>
- Qiang S. Analyses of the factors influencing sandstone thermal conductivity / Sun Qiang, Chen Shen-en, Gao Qiao, et al. // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. – 2017. – Т. 14. – № 2 (186). – С. 173–180. – <https://doi.org/10.13168/AGG.2017.0001>
- Vogel E. Ab initio pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties for the dilute argon gas. II: Thermophysical properties for low-density argon / E. Vogel, B. Jäger, R. Hellmann, et al. // *Mol. Phys.* – 2010. – Т. 108. – С. 3335–3352. – <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.507557>
- Emirov S.N. Studies of the effective thermal conductivity of sandstone under high pressure and temperature / S.N. Emirov, A.A. Aliverdiev, Yu.P. Zarichnyak, et al. // *Rock Mechanics and Rock Engineering*. – 2021. – <https://doi.org/10.1007/s00603-020-02353-3>
- Эмиров С.Н. О температурных и барических зависимостях эффективной теплопроводности гранитов / С.Н. Эмиров, А.А. Аливердиев, В.Д. Бейбалаев и др. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2020. – Т. 84. – № 9. – С. 1341–1343.
- Эмиров С.Н. Экспериментальные и теоретические исследования коэффициента эффективной теплопроводности горных пород в условиях высоких давлений и температур / С.Н. Эмиров, А.Э. Рамазанова, Д.К. Джаватов, и др. // *Вести газовой науки: науч.-технический сб.* – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 5 (37): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 129–132.
- Russell H.W. Principles of heat flow in porous insulators / H.W. Russell // *J Amer Ceram Soc.* – 1935. – Т. 18. – С. 1–5. – <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1935.tb19340.x>
- Merriman J.D. Thermal transport properties of major Archean rock types to high temperature and implications for cratonic geotherms / J.D. Merriman, A.G. Whittington, A.M. Hofmeister, et al. // *Precambrian Research*. – 2013. – Т. 233. – С. 358–372. – <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.05.009>

Contribution of water saturation to the temperature-pressure behavior of the effective thermal conductivity of sandstones of different ordering

S.N. Emirov^{1,2}, A.A. Aliverdiyev^{1,3*}, Yu.P. Zarichnyak⁴, R.M. Alieyv^{2,1},
V.D. Beybalayev^{1,3}, E.N. Ramazanova², A.A. Amirova⁵

¹ Institute for problems of geothermics and renewable energy research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Bld. 75, M. Yaragskogo street, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367030, Russian Federation

² Dagestan State Technical University, Bld. 70, prospect Shamilya, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

³ Dagestan State University, Bld. 43-a, Gadzhiev street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367000, Russian Federation

⁴ ITMO University, Bld. 49, Kronverkskiy avenue, St. Petersburg, 197101, Russian Federation

⁵ Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS, Bld. 94, M. Yaragskogo street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

* E-mail: aliverdi@mail.ru

Abstract. Authors present the studies of the total effects of various factors (temperature, pressure, water saturation) on the effective thermal conductivity of sandstones of different porosity and degree of ordering. The need to build models of temperature-baric behavior for effective thermal conductivity happens primarily due to the importance of this value in modeling thermal processes in bottomhole well zones, which is relevant at all stages of preparation, drilling and operation of any well and in many tasks related to the study and development of the earth's interior.

Four sandstone samples were carefully analyzed in details. Among them two samples had prevailing crystalline ordering (Kochubei deposit, Republic of Dagestan, density 2,27 g/cm³, porosity 7%; and Solonchak deposit, Republic of Dagestan, density 2,18 g/cm³, porosity 13%) and two were nearly amorphous (Tyumen superdeep well, density 2,29 g/cm³, porosity 11%; and Buinaksk deposit, Republic of Dagestan, density 2,17 g/cm³, porosity 16,2%). The measurements were carried out using the absolute stationary flat plate method under conditions of gas and water saturation in the temperature range from 273 to 523 K and the pressure range from atmospheric to 250 MPa and higher (up to 400 MPa). Argon gas with low thermal conductivity was used as the pressure-transmitting medium.

A low-parameter description of the behavior of the effective thermal conductivity of sandstones in the entire investigated temperature-baric range is proposed. It is shown that for sandstones with amorphous structure a simultaneous increase in temperature and pressure can lead to a rather significant total contribution, which should be taken into account. The possibility of an anomalous effect of water saturation on the effective thermal conductivity of amorphized sandstones was found.

Key words: porous fluid-saturated sandstones, crystalline and amorphous structures, effective thermal conductivity.

References

1. NORDEN, B., A. FÖRSTER, H.-J. FÖRSTE, et al. Temperature and pressure corrections applied to rock thermal conductivity: impact on subsurface temperature prognosis and heat-flow determination in geothermal exploration. *Geothermal Energy* [online], 2020, vol. 8, art. no. 1. ISSN 2195-9706. DOI: 10.1186/s40517-020-0157-0
2. KÄMMLEIN, M., H. STOLLHOFEN. Pore-fluid-dependent controls of matrix and bulk thermal conductivity of mineralogically heterogeneous sandstones. *Geothermal Energy* [online], 2019, vol. 7, art. no. 13. ISSN 2195-9706. DOI: 10.1186/s40517-019-0129-4
3. QIANG, Sun, Chen SHEN-EN, Gao QIAO, et al. Analyses of the factors influencing sandstone thermal conductivity. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2017, vol. 14, no. 2 (186), pp. 173–180. ISSN 1214-9705. DOI: 10.13168/AGG.2017.0001
4. VOGEL, E., B. JÄGER, R. HELLMANN, et al. Ab initio pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties for the dilute argon gas. II: Thermophysical properties for low-density argon. *Mol. Phys.*, 2010, vol. 108, pp. 3335–3352. ISSN 0026-8976. DOI: 10.1080/00268976.2010.507557
5. EMIROV, S.N., A.A. ALIVERDIYEV, Yu.P. ZARICHNYAK, et al. Studies of the effective thermal conductivity of sandstone under high pressure and temperature [online]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 10 April 2021. ISSN 0723-2632. DOI: 10.1007/s00603-020-02353-3. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00603-020-02353-3#article-info>
6. EMIROV, S.N., A.A. ALIVERDIYEV, V.D. BEYBALAYEV, et al. Temperature and pressure dependences of the effective thermal conductivity of granites [O temperaturnykh i baricheskikh zavisimostyakh effektivnoy teploprovodnosti granitov]. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Seriya fizicheskaya*, 2020, vol. 84, no. 9, pp. 1144–1146. ISSN 0367-6765. (Russ.).

7. EMIROV, S.N., A.E. RAMAZANOVA, D.K. DZHAVATOV, et al. Experimental and theoretical studies of the effective thermal conductivity of rocks in conditions of high pressures and temperatures [Eksperimentalnyye i teoreticheskiye issledovaniya koefitsiyenta effektivnoy teploprovodnosti gornykh porod v usloviyakh vysokikh davleniy i temperatur]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2018, no. 5 (37): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 129–132. ISSN 2306-9849. (Russ.).
8. RUSSELL, H.W. Principles of heat flow in porous insulators. *J Amer CeramSoc.*, 1935, vol. 18, pp. 1–5. ISSN 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1935.tb19340.x
9. MERRIMAN, J.D., A.G. WHITTINGTON, A.M. HOFMEISTER, et al. Thermal transport properties of major Archean rock types to high temperature and implications for cratonic geotherms. *Precambrian Research*, 2013, vol. 233, pp. 358–372. ISSN 0301-9268. DOI: 10.1016/j.precamres.2013.05.009

УДК 536.21+592+621

Влияние упорядочения структуры, температуры и давления на процессы переноса тепла в минералах и сплавах

С.Н. Эмиров^{1,2}, А.А. Аливердиев^{1,3}, Р.М. Алиев^{2*}, Э.Н. Рамазанова²,
Ю.П. Заричняк⁴, Б.А. Григорьев⁵

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН в г. Махачкале, Российская Федерация, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 75

² Дагестанский государственный технический университет, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр. Шамиля, д. 70

³ Дагестанский государственный университет, Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а

⁴ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Российская Федерация, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр-т, д. 49

⁵ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: wtmirov@mail.ru

Тезисы. В работе приведены результаты экспериментальных измерений эффективной теплопроводности образцов горной породы песчаника в области температур 273...523 К в условиях давлений 0,1...400 МПа. На основании анализа опубликованных данных и результатов экспериментальных измерений показано, что температурная зависимость неупорядоченных сред не подчиняется законам Эйкена и Дебая. Предложена математическая модель, описывающая степенной характер зависимости теплопроводности неупорядоченных сред от температуры и давления.

Ключевые слова: теплофизика, эффективная теплопроводность, процессы теплопереноса, высокие давления, горные породы.

В упорядоченных минералах и сплавах с кристаллической структурой, где между атомами существуют дальние трансляционные связи, рост температуры приводит к достаточно сильному рассеянию тепловых волн (трехфононные процессы рассеяния фононов), и коэффициент эффективной теплопроводности (λ) может быть описан равенством Лейфрида – Шлеймана [1, 2]:

$$\lambda = \text{const} \frac{Ma\Theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (1)$$

где γ – постоянная Грюнайзена; M – молекулярный вес; a – среднее межатомное расстояние;

$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k_B}$ – температура Дебая (h – постоянная Планка, ν_{\max} – максимальная

(акустическая) частота колебания атомов, k_B – постоянная Больцмана); T – температура. В общем случае равенство (1) показывает, что температурная зависимость эффективной теплопроводности упорядоченных минералов и сплавов обратно пропорциональна температуре, т.е. $\lambda_{\text{эф}}(T) \approx CT^{-1}$, где C – не зависящая от температуры константа.

Нарушение упорядоченности структуры минералов и сплавов, наличие границ блоков, дефектов и дислокаций приводят к значительному ослаблению процессов рассеяния тепловых волн. Теоретически ослабление температурной зависимости и отклонение от закона $\lambda(T) \approx CT^{-1}$ рассмотрены ранее [3–5]: показано, что в неупорядоченных минералах и сплавах $\lambda_{\text{эф}}$ можно описать равенством:

$$\lambda(T) \approx T^{-0,5} \varepsilon^{0,5}, \quad (2)$$

где ε – степень структурной разупорядоченности.

Таким образом, характер зависимости эффективной теплопроводности от температуры во многом зависит от механизмов рассеяния фононов на фононах, структурных неоднородностях, элементарных ячейках, границах блоков, а также от степени структурной разупорядоченности.

В минералах и сплавах с аморфной структурой, где между атомами нет дальних трансляционных связей, эффективная теплопроводность слабо зависит от температуры. Опубликованные расчетные и экспериментальные данные [6, 7] показывают, что для минералов и сплавов с нарушенной упорядоченностью (аморфной структурой)

$$\lambda(T) \approx CT^{-0,5}. \quad (3)$$

Равенство (1) с учетом различной степени упорядоченности структуры минералов и сплавов можно представить в виде равенства

$$\lambda(T) \approx C \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-n}, \quad (4)$$

где T_0 – фиксированная температура; $C = \lambda_{\text{эф}}(T_0)$; для упорядоченных минералов и сплавов $n = -1$; для частично упорядоченных минералов и сплавов $n = -0,5$; для случая, когда $\varepsilon = 36,4\%$, $n = 0$ [8, 9]; для случая аморфной структуры минералов и горных пород (отсутствуют дальние трансляционные связи между атомами) $n = 0,5$.

Эксперименты авторов [10], как и данные многочисленных исследований [11–13], показывают, что температурная зависимость эффективной теплопроводности минералов и горных

пород находится в основном в узкой области от $\lambda(T) \approx T^{-0,5} \dots T^{+0,5}$ и может дать оценку степени их разупорядоченности. На рисунке представлена зависимость между ε и показателем степени в равенстве (4).

Результаты экспериментальных измерений λ образцов песчаника месторождения Солончак в Дагестане (глубина залегания 5100 м, плотность $\rho = 2,18 \cdot 10^3$ кг/м³, пористость $k = 13\%$) в области температур $T = 273 \dots 523$ К и гидростатического давления $P = 0,1 \dots 400$ МПа абсолютным стационарным методом плоских пластин [14, 15] (табл. 1) и анализ опубликованных данных [16, 17] показывают, что под давлением эффективная

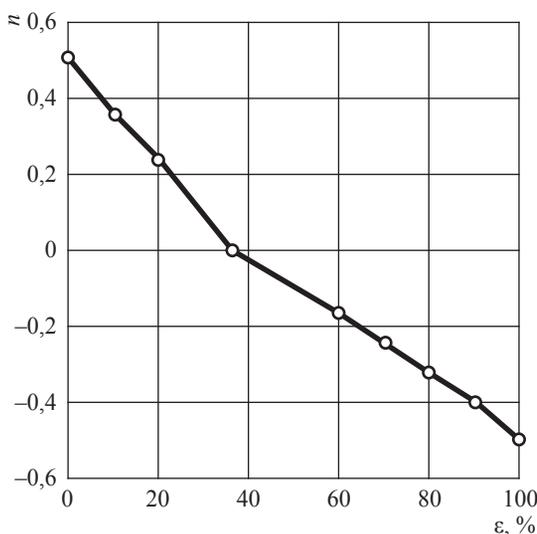


График зависимости между степенью структурной разупорядоченности и показателем степени в равенстве (4)

Таблица 1

Зависимость λ , Вт/(м·К), песчаника от давления и температуры

| | | P , МПа | | | | | | | | |
|----------|-----|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0,1 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
| T , °С | 273 | 2,75 | 2,84 | 2,87 | 2,89 | 2,91 | 2,92 | 2,93 | 2,94 | 2,95 |
| | 323 | 2,65 | 2,75 | 2,78 | 2,80 | 2,82 | 2,83 | 2,84 | 2,85 | 2,86 |
| | 373 | 2,57 | 2,67 | 2,71 | 2,73 | 2,75 | 2,76 | 2,77 | 2,78 | 2,79 |
| | 423 | 2,51 | 2,61 | 2,65 | 2,67 | 2,68 | 2,69 | 2,70 | 2,72 | 2,73 |
| | 473 | 2,45 | 2,55 | 2,60 | 2,62 | 2,63 | 2,64 | 2,65 | 2,67 | 2,68 |
| | 523 | 2,40 | 2,50 | 2,54 | 2,57 | 2,58 | 2,59 | 2,61 | 2,62 | 2,63 |
| n | | -0,24 | -0,20 | -0,19 | -0,18 | -0,18 | -0,18 | -0,18 | -0,18 | -0,18 |

Таблица 2

Зависимость показателя степени n (см. равенство (4)) для песчаника от давления

| | | P , МПа | | | | | | | | |
|-----|--|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 0,1 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
| n | | -0,24 | -0,20 | -0,19 | -0,18 | -0,18 | -0,18 | -0,18 | -0,18 | -0,18 |

теплопроводность горных породы и сплавов, имеющих сложную, блочную или неупорядоченную (аморфную и кристаллическую) структуру, интенсивно увеличивается до $P = 100$ МПа, а далее наблюдается ее слабый рост. Давление влияет также и на характер зависимости $\lambda(T)$ и показатель степени n в равенстве (4) (табл. 2) [9, 10, 12, 15]. Например, для песчаника $n = -0,21$ при $P = 0,1$ МПа, но при $P = 400$ МПа $n = -0,18$, что указывает на смену процесса переноса тепла в минералах и горных породах с волнового на активационный под давлением.

Зависимости эффективной теплопроводности минералов и горных пород от степени структурной разупорядоченности, давления и температуры может быть описана равенством [17, 18] типа

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, P) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n(P)}. \quad (5)$$

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (20-08-00319А и 18-08-00059А).

Список литературы

1. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов / Г. Лейбфрид. – М.: Физматгиз, 1963. – 121 с.
2. Leibfried G. Wärmeleitung in elektrisch isolierenden Kristallen / G. Leibfried, E. Schlömann // Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse. IIa, Mathematisch-Physikalisch-Chemische Abteilung. – Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1954. – Т. 71. – С. 71–93.
3. Klemens P.G. Theory of thermal conductivity of solids at high temperatures / P.G. Klemens // High temperatures – High pressures. – 1983. – Т. 15. – С. 249–254.
4. Roufosse M. Thermal conductivity of complex dielectric crystals / M. Roufosse, P.G. Klemens // Phys. Rev. B. – 1973. – Т. 7. – С. 5379–5386.
5. Klemens P.G. Theory of the pressure dependence of the lattice thermal conductivity / P.G. Klemens // Proc. of the 7th AIRAPT Conference «High Pressure Science and Technology», Le Creusot, France, 1979, Pergamon, Oxford, UK, 1980. – Т. 1. – С. 480–482.
6. Займан Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан. – М.: Иностранная литература, 1962. – 1124 с.
7. Петров А.А. Температурная зависимость щелочно-галоидных солей при повышенных температурах / А.А. Петров, Н.С. Цыпкина, Ю.А. Логачев // Физика твердого тела. – 1974. – Т. 16. – С. 65–69.
8. Садовский М.А. Насущные задачи геофизики в комплексе наук о Земле / М.А. Садовский // Вестник АН СССР. – 1968. – № 1. – С. 60–63.
9. Рамазанова А.Э. Влияние давления и температуры на теплопроводность алевrolита и доломита / А.Э. Рамазанова, С.Н. Эмиров // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 1. – С. 144–146.
10. Абдулагатов И.М. Теплопроводность пористого стекла при высоких давлениях и температурах / И.М. Абдулагатов, С.Н. Эмиров, Т.А. Цомаева и др. // Теплофизика высоких температур. – 1998. – Т. 36. – № 3. – С. 401–405.
11. Лебедев Т.С. Петрофизические исследования при высоких РТ-параметрах и их геофизические приложения / Т.С. Лебедев, В.А. Корчин, Б.Я. Савенко и др. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.
12. Horai K. The effect of pressure on the thermal conductivity of Silicate rocks to 12 kBar / K. Horai, G. Susaki // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 1989. – Т. 55. – С. 292–305.
13. Hofmaister A.M. Thermal diffusivity of garnets at high temperature / A.M. Hofmaister // Phys. Chem. Miner. – 2006. – Т. 33. – С. 45–62.
14. Emirov S.N. Thermal conductivity of certain rocks under high pressure and temperatures / S.N. Emirov // High Pressure Investigations in Geosciences. – Berlin, 1989. – С. 123–126.
15. Addulagatova Z.Z. Effect of temperature and pressure on the thermal conductivity of sandstone / Z.Z. Addulagatova, I.M. Abdalagatov, S.N. Emirov // Inter. Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences. – 2009. – Т. 46. – С. 1055–1071.
16. Huges D.S. Thermal conductivity of dielectric solids at high pressure / D.S. Huges, F. Savin // Phys. Rev. – 1967. – Т. 61. – № 3. – С. 861.

17. Emirov S.N. Thermal conductivity temperature-pressure dependence of rocks and ceramics / S.N. Emirov, V.D. Beybalaev, A.A. Amirova, et al. // *Journal of Physics: Conf. Series.* – 2019. – Т. 1172. – № ст. 012006.
18. Эмиров С.Н. О температурных и барических зависимостях эффективной теплопроводности гранитов / С.Н. Эмиров, А.А. Аливердиев, В.Д. Бейбалаев и др. // *Известия РАН: Серия физическая.* – 2020. – Т. 84. – № 9. – С. 1338–1340.

Influence of structure ordering, temperature and pressure on heat transfer processes in minerals and alloys

S.N. Emirov^{1,2}, A.A. Aliverdiyev^{1,3}, R.M. Aliyev^{2*}, E.N. Ramazanova², Yu.P. Zarichnyak⁴, B.A. Grigoryev⁵

¹ Institute for problems of geothermics and renewable energy research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Bld. 75, M. Yaragskogo street, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367030, Russian Federation

² Dagestan State Technical University, Bld. 70, prospect Shamilya, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

³ Dagestan State University, Bld. 43-a, Gadzhiyev street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367000, Russian Federation

⁴ ITMO University, Bld. 49, Kronverkskiy avenue, St. Petersburg, 197101, Russian Federation

⁵ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: aliverdi@mail.ru

Abstract. The paper presents the results of experimental measurements of the effective thermal conductivity of sandstone rock samples for the temperature range of 273...523 K under pressure conditions of 0,1...400 MPa. Based on the analysis of scientific publications and the results of experimental measurements, authors have shown that the temperature dependence of disordered media does not obey the laws of Eucken and Debye. A mathematical model is proposed that describes the power-law nature of the dependence of the thermal conductivity of disordered media on temperature and pressure.

Keywords: thermal physics, effective thermal conductivity, heat transfer processes, high pressures, rocks.

References

- LEIBFRIED, G. *Microscopic theory of mechanic and thermal properties of crystals* [Mikroskopicheskaya teoriya mekhanicheskikh i teplovykh svoystv kristallov]. Translated from German. Moscow: Fizmatlit, 1963. (Russ.).
- LEIBFRIED, G., E. SCHLÖMANN. Heat conduction in electrically insulating crystals [Wärmeleitung in elektrisch isolierenden Kristallen]. *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse. IIa, Mathematisch-Physikalisch-Chemische Abteilung.* Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1954, vol. 71, pp. 71–93. ISSN 0065-5295. (Germ.).
- KLEMENS, P.G. Theory of thermal conductivity of solids at high temperatures. *High temperatures – High pressures*, 1983, vol. 15, pp. 249–254. ISSN 0018-1544.
- ROUFOSSE, M., P.G. KLEMENS. Thermal conductivity of complex dielectric crystals. *Phys. Rev. B*, 1973, vol. 7, pp. 5379–5386. ISSN 2469-9977.
- KLEMENS, P.G. Theory of thermal conductivity of dielectric solids: effect of defect and microstructure at high temperatures. In: *Proc. of 7th Symposium on Therm. Phys. Properties. Hot.* New York, 1977, no. 4, pp. 100–104.
- ZIMAN, J.M. *Electrons and phonons* [Elektrony i fonony]. Translated from English. Moscow: Inostrannaya literatura, 1962. (Russ.).
- PETROV, A.A., N.S. TSYPKINA, Yu.A. LOGACHEV. Temperature dependency of alkali-halide salts at elevated temperatures [Temperaturnaya zavisimost shchelochno-galoidnykh soley pri povyshennykh temperaturakh]. *Fizika Tverdogo Tela*, 1974, vol. 16, pp. 65–69. ISSN 0367-3294. (Russ.).
- SADOVSKIY, M.A. Actual tasks of geophysics within a complex of geosciences [Nasushchnyye zadachi geofiziki v komplekse nauk o Zemle]. *Vestnik Akademii nauk SSSR*, 1968, no. 1, pp. 60–63. ISSN 0002-3442. (Russ.).
- RAMAZANOVA, A.E., S.N. EMIROV. Effect of pressure and temperature on heat conductivity of siltstones and dolomites [Vliyaniye davleniya i temperatury na teploprovodnost alevrolita i dolomita]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*, 2012, vol. 76, no. 1, pp. 144–146. ISSN 0367-6765. (Russ.).

10. ABDULAGATOV, I.M., S.N. EMIROV, T.A. TSOMAYEVA, et al. Heat conductivity of porous glass at high pressures and temperatures [Teploprovodnost poristogo stekla pri vysokikh davleniyakh i temperaturakh]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 1998, vol. 36, no. 3, pp. 401–405. ISSN 0040-3644. (Russ.).
11. LEBEDEV, T.S., V.A. KORCHIN, B.Ya. SAVENKO, et al. *Petrophysical tests at high thermobaric parameters and their geophysical applications* [Petrofizicheskiye issledovaniya pri vysokikh PT-parametrakh i ikh geofizicheskiye prilozheniya]. Kiyev, USSR: Naukova dumka, 1988. (Russ.).
12. HORAI, K., G. SUSAKI. The effect of pressure on the thermal conductivity of Silicate rocks to 12 kBar. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1989, vol. 55, pp. 292–305. ISSN 0031-9201.
13. HOFMAISTER, A.M. Thermal diffusivity of garnets at high temperature. *Phys. Chem. Miner.*, 2006, vol. 33, pp. 45–62. ISSN 0342-1791.
14. EMIROV, S.N. Thermal conductivity of certain rocks under high pressure and temperatures. In: *High Pressure Investigations in Geosciences*, Berlin, 1989, pp. 123–126.
15. ADDULAGATOVA, Z.Z., I.M. ABDALAGATOV, S.N. EMIROV. Effect of temperature and pressure on the thermal conductivity of sandstone. *Inter. Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 2009, vol. 46, pp. 1055–1071. ISSN 1365-1609.
16. HUGES, D.S., F. SAVIN. Thermal conductivity of dielectric solids at high pressure. *Phys. Rev.*, 1967, vol. 61, no. 3, p. 861.
17. EMIROV, S.N., V.D. BEYBALAEV, A.A. AMIROVA, et al. Thermal conductivity temperature-pressure dependence of rocks and ceramics. *Journal of Physics: Conf. Series.*, 2019, vol. 1172, art. no. 012006. ISSN 1742-6588.
18. EMIROV, S.N., A.A. ALIVERDIYEV, V.D. BEYBALAYEV, et al. On thermal and baric dependencies of granites' effective heat conductivity [O temperaturnykh i baricheskikh zavisimostyakh effektivnoy teploprovodnosti granitov]. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Seriya fizicheskaya*, 2020, vol. 84, no. 9, pp. 1338–1340. ISSN 0367-6765. (Russ.).

УДК 550.3

Принципы аналитической обработки стандартных исследований керна с данными метода ядерно-магнитного резонанса с целью уточнения подсчетных параметров залежей углеводородов

Е.А. Пономарева

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1
E-mail: E_Ponomareva@vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова:

подсчет геологических запасов нефти и газа, стандартные исследования керна, метод ядерно-магнитного резонанса, статистический анализ.

Тезисы. В статье рассматриваются принципы аналитической обработки результатов стандартных исследований керна совместно с данными геофизических исследований скважин (ГИС), а именно ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Сопоставляются основные фильтрационно-емкостные свойства коллектора, такие как пористость, проницаемость, остаточная водонасыщенность. В результате аналитической обработки получены зависимости и уравнения связи с высокими значениями коэффициента аппроксимации. Результаты сопоставления стандартных исследований керна с результатами обработки данных ЯМР применимы при переходе зависимостей типа «кern – kern» к зависимостям типа «кern – ГИС» при определении подсчетных параметров залежей.

С развитием современных методов исследования керна залежей углеводородов (УВ) появляются новые подходы к интерпретации геологической, геофизической, петрофизической информации. Решаются задачи уточнения и предоставления наиболее достоверной оценки подсчетных параметров залежей УВ. Комплексирование стандартных и специальных методик исследования фильтрационно-емкостных свойств отложений позволяет получить новые интерпретационные результаты [1–8].

Применение ядерно-магнитного каротажа (ЯМК) основывается на эффекте ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). ЯМК позволяет определять: общую и эффективную пористость, проницаемость, содержание глинисто-связанной и капиллярно-связанной воды, раздельное содержание свободной воды, нефти и газа, коэффициент диффузии пластовых флюидов и их вязкость, распределение пор по размерам [9]. Возможности ЯМР позволяют определять вязкость поровых флюидов, коэффициент диффузии, охарактеризовать состав флюида и характер насыщенности пород, компонентный состав углеводородов, оценить общую пористость и распределение свободной воды, капиллярно-удержанной, связанной в пустотном пространстве. В результате исследований керна методом ЯМР определены такие фильтрационно-емкостные свойства, как коэффициенты открытой и эффективной пористости, коэффициент остаточной водонасыщенности, водонасыщенность глинистой составляющей (содержание воды в глинах), водонасыщенность капиллярно-связанной воды, газопроницаемость.

Рассмотрим некоторые принципы аналитической обработки результатов интерпретации данных ЯМР совместно с результатами стандартных исследований образцов керна стандартного размера. Выполнена статистическая обработка распределений значений коэффициентов открытой пористости ($K_{п.о}$, рис. 1), эффективной пористости ($K_{п.эф}$, рис. 2), газопроницаемости ($K_{пр.г}$, рис. 3), остаточной водонасыщенности ($K_{о.в}$, рис. 4).

В изученных образцах получены следующие значения: открытая пористость изменяется в диапазоне $K_{п.о} = 20,50...26,40$ % (в среднем 23,97 %), по данным ЯМР – в диапазоне $K_{п.о}^{ЯМР} = 18,66...23,76$ % (в среднем 21,61 %). По аналогии: $K_{п.эф} = 16,20...20,59$ % (в среднем 18,54 %), $K_{п.эф}^{ЯМР} = 14,55...19,01$ % (в среднем 16,69 %); $K_{пр.г} = 150,00...1224,00 \cdot 10^{-3}$ мкм² (среднегеометрическое значение $532,22 \cdot 10^{-3}$ мкм²), $K_{пр.г}^{ЯМР} = 60,00...673,20 \cdot 10^{-3}$ мкм² (среднегеометрическое значение $232,52 \cdot 10^{-3}$ мкм²);

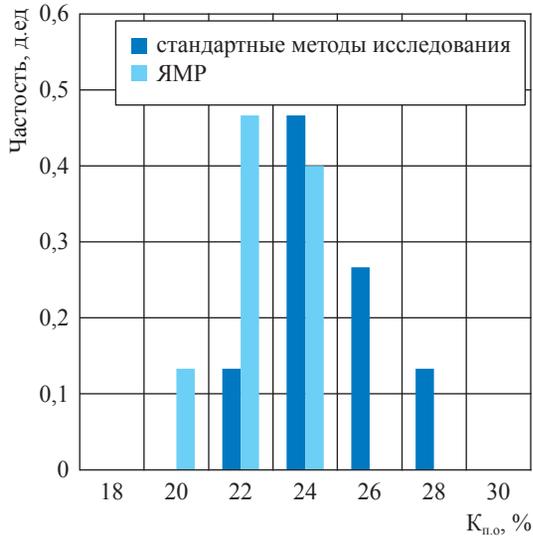


Рис. 1. Статистическое распределение значений открытой пористости

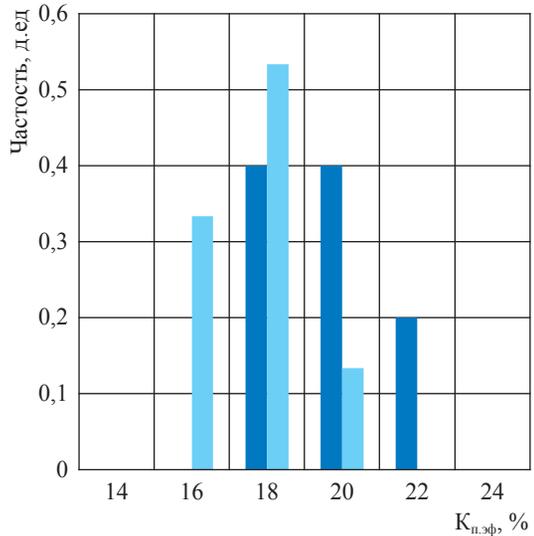


Рис. 2. Статистическое распределение значений эффективной пористости. Здесь и далее на рис. 3, 4 см. экспликацию к рис. 1

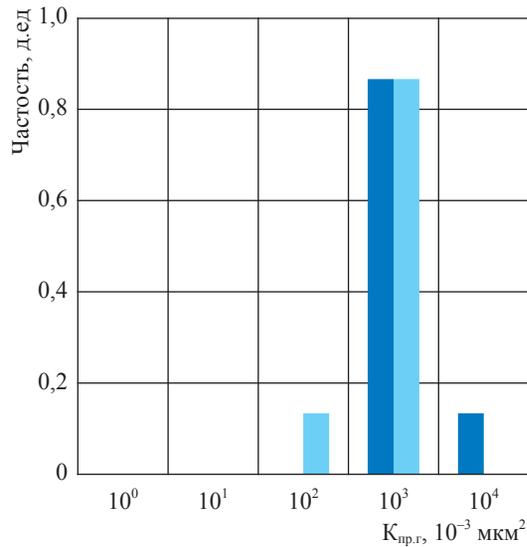


Рис. 3. Статистическое распределение значений газопроницаемости

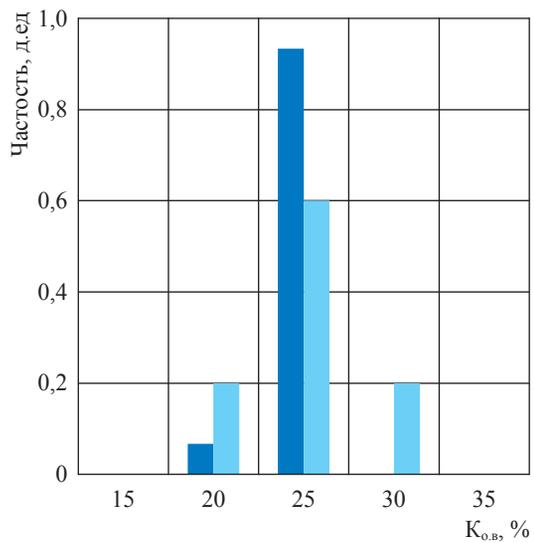


Рис. 4. Статистическое распределение значений остаточной водонасыщенности

$K_{о.в} = 20,00 \dots 25,00$ % (в среднем 22,62 %),
 $K_{о.в}^{ЯМР} = 18,00 \dots 28,00$ % (в среднем 22,73 %).

Связь значений $K_{п.о}$ и $K_{п.о}^{ЯМР}$ описывается линейным уравнением (рис. 5):

$$K_{п.о}^{ЯМР} = 0,9093K_{п.о} - 0,1903;$$

коэффициент корреляции $R = 0,9915$.

Уравнение связи значений $K_{п.эф}$ и $K_{п.эф}^{ЯМР}$ (рис. 6) описывается линейным уравнением

$$K_{п.эф}^{ЯМР} = 0,9540K_{п.эф} - 1,0011; R = 0,9658.$$

Определение проницаемости по данным ЯМР выполнялось по формуле Тимура – Коутса (Timur-Coates). Уравнение связи $K_{пр.г}$ и $K_{пр.г}^{ЯМР}$ (рис. 7) имеет следующий вид:

$$K_{пр.г}^{ЯМР} = 0,4312(K_{пр.г})^{1,0021}; R = 0,9851.$$

Уравнение связи $K_{о.в}$ и $K_{о.в}^{ЯМР}$ (рис. 8) имеет следующий вид:

$$K_{о.в}^{ЯМР} = 1,6598K_{о.в} - 14,8120; R = 0,8919.$$

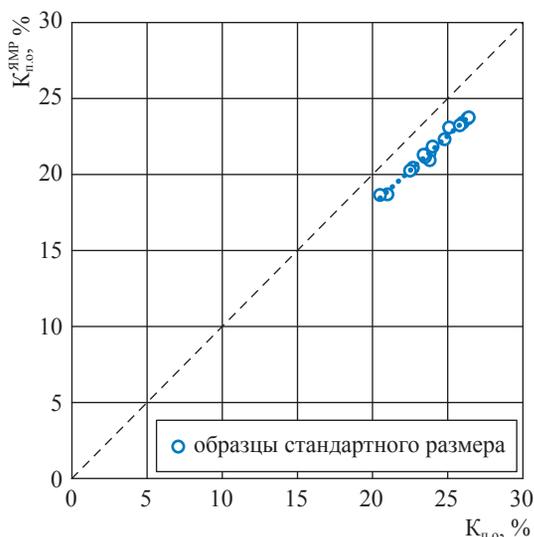


Рис. 5. Сопоставление значений открытой пористости, измеренных методом ЯМР и стандартным методом

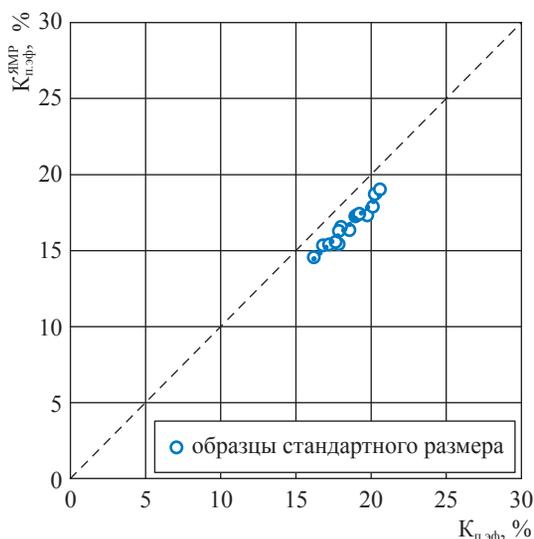


Рис. 6. Сопоставление значений эффективной пористости, измеренных методом ЯМР и стандартным методом

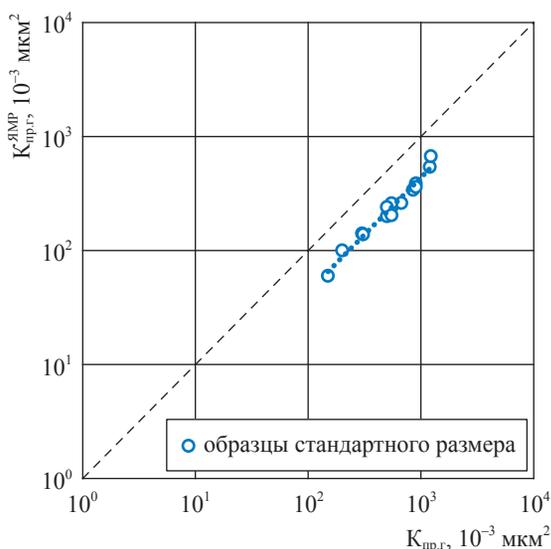


Рис. 7. Сопоставление значений газопроницаемости, измеренных методом ЯМР и стандартным методом

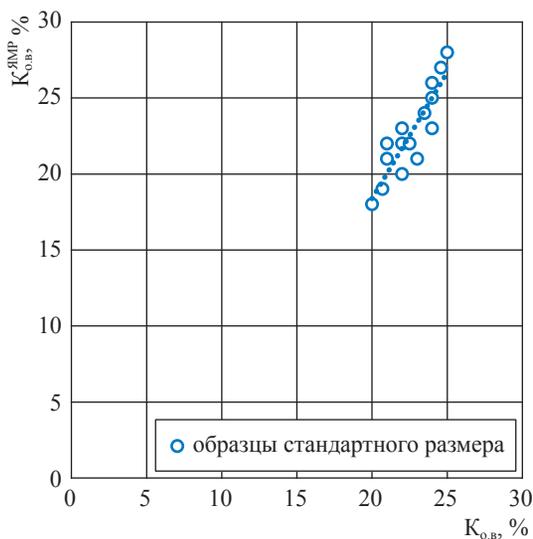


Рис. 8. Сопоставление значений остаточной водонасыщенности, измеренных методом ЯМР и стандартным методом

Сопоставление значений содержания капиллярно-связанной воды и $K_{о.в}^{ЯМР}$ показано на рис. 9. Уравнение связи имеет следующий вид:

$$K_{о.в}^{ЯМР} = 0,7732K_{кап.в}^{ЯМР} + 8,9549; R = 0,8578.$$

Связь остаточной водонасыщенности и содержания воды в глинах не установлена ввиду малого количества исследованных образцов.

На рис. 10 приведены результаты сопоставления значений открытой пористости и газопроницаемости. Определены три уравнения связи:

1) для образцов, изученных стандартным методом:

$$\lg K_{пр.г} = 0,1370K_{п.о} - 0,6318; R = 0,9664;$$

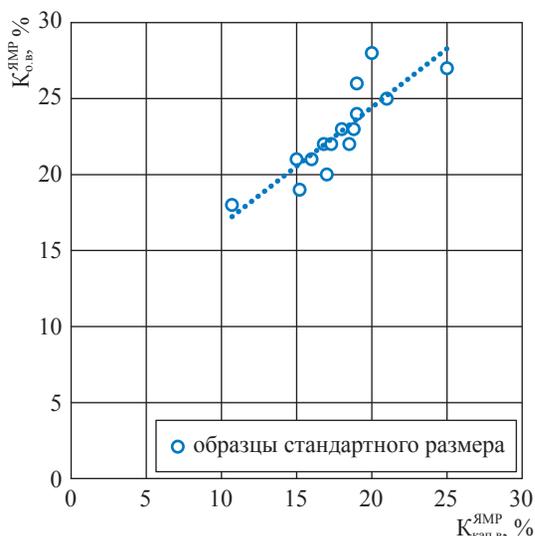


Рис. 9. Сопоставление содержания капиллярно связанной воды с коэффициентом остаточной водонасыщенности, определенного методом ЯМР

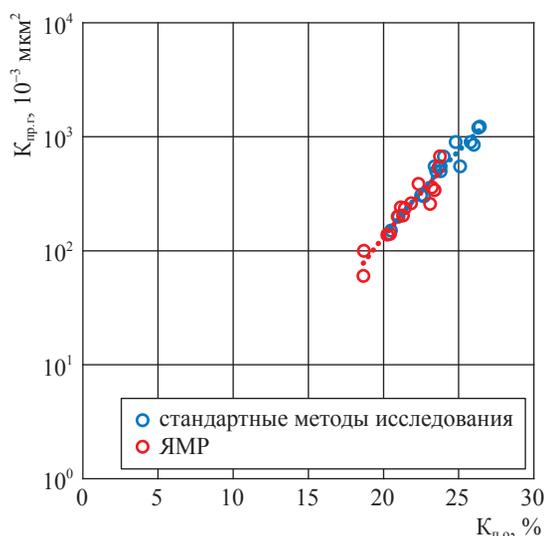


Рис. 10. Сопоставление значений открытой пористости и газопроницаемости

2) для образцов, изученных методом ЯМР:

$$\lg K_{\text{пр.г}}^{\text{ЯМР}} = 0,1757 K_{\text{п.о}}^{\text{ЯМР}} - 1,3810; R = 0,9439;$$

3) общее для образцов, изученных стандартным методом и методом ЯМР:

$$\lg K_{\text{пр.г}} = 0,1616 K_{\text{п.о}} - 1,1690; R = 0,9694.$$

Выводы

При сопоставлении данных, полученных стандартными методами исследований и методом ЯМР (значения $(K_{\text{п.о}}, K_{\text{п.эф}}, K_{\text{о.в}}, K_{\text{пр.г}})$), выявлены достоверные, хорошо коррелируемые зависимости и уравнения связи с высокими значениями коэффициента аппроксимации.

Определение граничных значений времени релаксации для каждого образца керна с индивидуальным параметром литологии позволяет ввести поправку в интерпретацию результатов ЯМК.

Результаты сравнительного анализа зависимостей «кern – kern», полученных при сопоставлении данных стандартных исследований и ЯМР, целесообразно применять при переходе к зависимостям типа «кern – ГИС» при определении граничных значений подсчетных параметров залежей с минимизацией погрешностей в их определении.

Оценка и сопоставление результатов определения проницаемости методом ЯМК и стандартными методами исследований несомненно необходимы при построении куба проницаемости.

Построенные петрофизические связи типа «кern – kern» применимы при интерпретации данных геофизических исследований скважин (в интервалах, пройденных без отбора керна), выполнении межскважинной корреляции геологических разрезов, построении геологических и гидродинамических моделей.

Список литературы

1. Пономарева Е.А. К вопросу комплексирования петрофизических исследований керна в сочетании со скважинными исследованиями для прогнозирования коллекторов васюганской свиты и ее аналогов / Е.А. Пономарева // 15-я Уральская молодежная школа по геофизике: сб. докладов. – Екатеринбург: ИГф УрО РАН, 2014. – С. 185–187.
2. Пономарева Е.А. Комплексирование геофизических и петрофизических исследований с целью оценки условий седиментации / Е.А. Пономарева // Геология в развивающемся мире: сб. научных трудов по материалам VII Научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием: в 2 т. / отв. ред. П.А. Белкин. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2014. – Т. 1. – С. 267–271.
3. Пономарева Е.А. Анализ корреляционных построений с учетом проявлений люминесцирования васюганской свиты / Е.А. Пономарева // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: статьи по материалам региональной научно-практической конференции. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2014. – С. 78–81.
4. Пономарева Е.А. Комплексирование геолого-геофизических методов исследований с целью оценки перспектив нефтегазоносности / Е.А. Пономарева // Науки о земле. Современное состояние: материалы II Всероссийской молодежной научно-практической школы-конференции, Геологический полигон «Шира», Республика Хакасия, Россия, 31 июля – 7 августа 2014 г. / Новосибирский государственный университет; Институт нефтегазовой Геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2014. – С. 261–263.
5. Пономарева Е.А. Комплексный подход к оценке перспектив нефтегазоносности на основе интеграции геолого-геофизической информации / Е.А. Пономарева // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2015. – № 2. – С. 53–61.
6. Пономарева Е.А. Комплексный анализ ГИС и керна терригенных коллекторов верхнеюрских отложений восточной части ХМАО – Югры / Е.А. Пономарева // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2015. – № 3. – С. 42–47.
7. Пономарева Е.А. Электрометрическое моделирование верхнеюрских отложений / Е.А. Пономарева // 16-я Уральская молодежная научная школа по геофизике: сб. докладов. – Пермь: РАН, 2015. – С. 253–258.
8. Пономарева Е.А. К вопросу о комплексной петрофизической интерпретации традиционных и трудноизвлекаемых нефтенасыщенных терригенных коллекторов / Е.А. Пономарева // Труды Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, 2018. – Вып. 165. – С. 71–74.
9. Аксельрод С.М. Многомерные ЯМР-исследования разрезов скважин (по материалам публикаций в американской литературе) / С.М. Аксельрод // Каротажник. – 2008. – Вып. 7 (172). – С. 84–123.

Principles of joint analytic processing of core data acquired using standard core tests and nuclear magnetic resonance measurements to ascertain calculated parameters of hydrocarbon deposits

Ye.A. Ponomareva

Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation
E-mail: E_Ponomareva@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. This article examines the principles of analytic data processing for the standard core tests results in combination with the nuclear magnetic resonance (NMR) well logs. In this case, the main filtration and volumetric properties of reservoirs must be compared, namely these are porosity, permeability, residual water saturation. Due to such processing, author has gotten the correlatable dependencies and the equations of constraints with high values of the approximation factor. Comparative analysis of the core-core dependencies, and the standard-test – NMR data is useful in case of transition to the core-logging dependencies during calculation of volumetric parameters for hydrocarbon deposits.

Keywords: calculating geological reserves of oil and gas, standard core measurements, method of nuclear magnetic resonance, statistical analysis.

References

1. PONOMAREVA, Ye.A. To a question of complexing petrophysical core data in combination with well logs in order to predict reservoirs of Vasyugan series and its analogues [K voprosu kompleksirovaniya petrofizicheskikh issledovaniy kerna v sochetanii so skvazhinnyimi issledovaniyami dlya prognozirovaniya kollektorov vasyuganskoy svity i yeye analogov]. In: *15th Ural juvenile school on geophysics: collected papers*. Yekaterinburg, Russia: Institute for geophysics of the Ural branch of RAS, 2014, pp. 185–187. (Russ.).
2. PONOMAREVA, Ye.A. Complexing of geophysical and petrophysical studies to estimate conditions of sedimentation [Kompleksirovaniye geofizicheskikh i petrofizicheskikh issledovaniy s tselyu otsenki usloviy sedimentatsii]. In: *Geology within progressive world [Geologiya v razvivayushchemsya mire]: collected papers of the 7th Scientific-practical conference of students, post-graduate students and young scientists with international participation: in 2 vls.* – Perm: Perm State National Research University, 2014, vol. 1, pp. 267–271. (Russ.).
3. PONOMAREVA, Ye.A. Analysis of correlation schemes with regard for luminescence of Vasyugan series [Analiz korrelyatsionnykh postroyeniy s uchetom proyavleniy lyuminestsirovaniya vasyuganskoy svity]. In: *Geology and mineral wealth of Western Urals [Geologiya i poleznyye iskopayemyye Zapadnogo Urala]: proc. of the Regional scientific-practical conference*. Perm: Perm State National Research University, 2014, pp. 78–81. (Russ.).
4. PONOMAREVA, Ye.A. Complexing geological-geophysical test methods to estimate outlooks for oil and gas presence [Kompleksirovaniye geologo-geofizicheskikh metodov issledovaniy s tselyu otsenki perspektiv neftegazonosnosti]. In: *Geosciences. Current status [Nauki o Zemle. Sovremennoye sostoyaniye]: proc. of the 2nd All-Russia Juvenile Scientific-practical school-and-conference, geological polygon Shira, Republic of Khakasiya, Russia, 31 July – 7 August 2014*. Novosibirsk: Novosibirsk State University, 2014, pp. 261–263. (Russ.).
5. PONOMAREVA, Ye.A. Complex approach to assessment of outlooks for oil and gas presence basing on integrated geological-geophysical information [Kompleksnyy podkhod k otsenke perspektiv neftegazonosnosti na osnove integratsii geologo-geofizicheskoy informatsii]. *Geologiya, Geofizika i Razrabotka Neftyanykh i Gazovykh Mestorozhdeniy*, 2015, 2, pp. 53–61. ISSN 2413-5011. (Russ.).
6. PONOMAREVA, Ye.A. Complex analysis of well logging and core tests for terrigenous reservoirs of Upper-Jurassic deposits in the eastern part of Khanty-Mansy Autonomous Okrug – Yugra [Kompleksnyy analiz GIS i kerna terrigennykh kollektorov verkhneyurskikh otlozheniy vostochnoy chasti KhMAO – Yugry]. *Geologiya, Geofizika i Razrabotka Neftyanykh i Gazovykh Mestorozhdeniy*, 2015, no. 3, pp. 42–47. ISSN 2413-5011. (Russ.).
7. PONOMAREVA, Ye.A. Electrometric modelling of Upper-Jurassic deposits [Elektrometricheskoye modelirovaniye verkhneyurskikh otlozheniy]. In: *16th Ural Juvenile Scientific School on Geophysics: collected papers*. Perm: Russian Academy of Sciences, 2015, pp. 253–258. (Russ.).
8. PONOMAREVA, Ye.A. To a question of complex petrophysical interpretation of traditional and difficult oil-saturated terrigenous reservoirs [K voprosu o kompleksnoy petrofizicheskoy interpretatsii traditsionnykh i trudnoizvlekayemykh neftenasyshchennykh terrigennykh kollektorov]. In: *Proceedings of the Institute for Geology and Geochemistry named by akad. A.N. Zavaritskiy, the Ural branch of RAS*, 2018, is. 165, pp. 71–74. (Russ.).
9. AKSELROD, S.M. Multidimensional nuclear magnetic resonance tests of well columns (according to American publications) [Mnogomernyye YaMR-issledovaniya razrezov skvazhin (po materialam publikatsiy v amerikanskoj literature)]. *Karotazhnik*, 2008, is. 7, pp. 84–123. ISSN 1810-5599. (Russ.).

УДК 539.217.5

О результатах исследования фильтрационных свойств пористых сред с ультранизкой газопроницаемостью

**В.М. Троицкий^{1*}, С.Г. Рассохин¹, А.Ф. Соколов¹, А.В. Мизин¹,
В.П. Ваньков¹, А.С. Рассохин¹**

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова: фильтрационные исследования, абсолютная газопроницаемость, Южно-Кириновское нефтегазоконденсатное месторождение, низкопроницаемый коллектор, сверхнизкий расход газа, модель пласта.

Тезисы. В настоящей работе представлены результаты фильтрационных исследований абсолютной проницаемости по газу в моделях пласта, составленных из kernового материала покрышки Южно-Кириновского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ). Исследования выполнены на фильтрационной установке, позволяющей проводить измерения абсолютной проницаемости по газу в низкопроницаемых породах при сверхнизких расходах газа (Q). Измерения проведены в моделях пласта диаметром 30 мм и длиной примерно 150 мм при комнатной температуре 20 °С и перепадах давления ΔP от 2 до 8 бар. При фильтрации газа давление на выходе модели составляло 1 бар (выход в атмосферу), а обжимное давление, прикладываемое к боковой поверхности модели, приблизительно соответствовало горному давлению покрышки Южно-Кириновского НГКМ.

Результаты эксперимента обнаруживают существенное отклонение зависимости $Q = f(\Delta P)$ от линейного закона Дарси. Анализ полученных результатов проведен в соответствии с гипотезой Клинкаберга о проскальзывании газа в низкопроницаемых пористых средах при низких давлениях.

Показано, что обнаруженное отклонение фильтрации от линейного закона Дарси не может быть обусловлено эффектами проскальзывания газа в поровом пространстве. При анализе причин отклонения фильтрационного течения от закона Дарси использован параметр Кнудсена $K_n = \lambda_{св}/r_0$, где $\lambda_{св}$ – длина свободного пробега молекулы газа, r_0 – средний размер пор kernового материала.

При разработке подземных хранилищ газа (ПХГ) необходимо знать экранирующие свойства пород-покрышек. Эти свойства особенно важны при создании хранилищ гелия, который обладает высокой проникающей способностью [1]. Кроме того, при разработке многопластовых нефтегазоконденсатных месторождений (НГКМ) разумно заранее оценить качество гидродинамического разделения, или изоляции, продуктивных пластов (объектов). Так, при освоении Южно-Кириновского НГКМ важно знать, как надежно разделены продуктивные пласты, относящиеся к I и II объекту разработки.

Одним из лучших методов лабораторной оценки надежности и экранирующих свойств пород-покрышек является измерение их газопроницаемости. Как правило, абсолютная проницаемость этих пород, относящихся к неколлекторам, крайне низка и составляет порядка $10^{-2} \dots 10^{-6}$ мД [2, с. 237–245]. Измерение газопроницаемости такого порядка представляет серьезную методическую трудность. Вместе с тем большой интерес к разработке месторождений сланцевого газа, угольного газа, а также возрастающие объемы строительства ПХГ диктуют необходимость исследования газопроницаемости именно таких плотных пород.

Экранирующие свойства глинистых покрышек в значительной степени определяются фациальными условиями и возрастают по мере увеличения глубин бассейна осадконакопления. Низкими экранирующими свойствами обладают глины, сформировавшиеся в условиях мелкого шельфа и прибрежного мелководья, а наиболее высокими – сформировавшиеся в условиях глубоководного шельфа и прилегающих частей моря. При этом лучшими экранирующими характеристиками обладают глинистые породы, характеризующиеся высокой степенью дисперсности, преобладанием в составе разбухающих (смектит, смешаннослойный смектит-иллит) минералов и пониженным содержанием обломочного материала [3, 4].

Таблица 1

Параметры составных керновых моделей пласта № 1 и № 2 Южно-Киринского НГКМ

| Номер модели | Длина (L), см | Диаметр, см | P_r , МПа | $K_{абс}$, мД |
|--------------|-------------------|-------------|-------------|----------------|
| 1 | 15,455 | 3,005 | 37 | 0,008 |
| | | | 45 | 0,009 |
| 2 | 15,425 | 3,005 | 37 | 0,01 |
| | | | 45 | 0,009 |

Примечание: значения $K_{абс}$ определены традиционным методом с усреднением результатов, полученных при трех значениях входного давления ($P_{вх}$)¹.

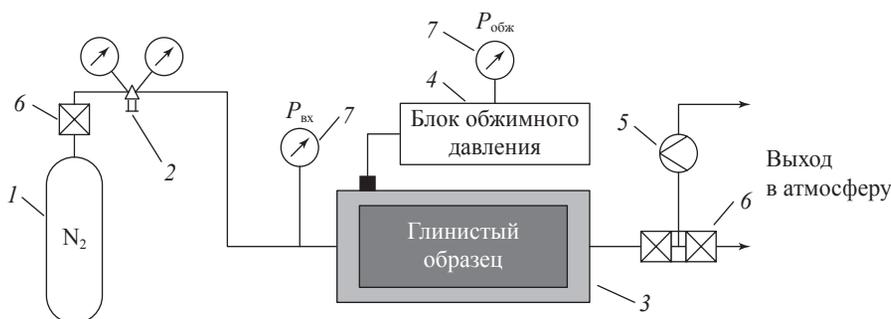


Рис. 1. Гидравлическая схема по определению абсолютной газопроницаемости для моделей пласта покрышки Южно-Киринского НГКМ: 1 – баллон с азотом; 2 – редуктор давления; 3 – кернодержатель с моделью пласта; 4 – блок создания и поддержания обжимного давления; 5 – расходомер (газометр-бюретка с мыльной пленкой); 6 – вентили; 7 – манометры

В настоящей статье представлены результаты лабораторного исследования газопроницаемости моделей пласта, составленных из образцов плотных карбонатизированных разностей пород Южно-Киринского НГКМ, имеющих низкие фильтрационно-емкостные свойства (пористость – $< 5\%$, проницаемость – $< 0,01 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$) и не являющихся коллекторами.

Измерение абсолютной проницаемости

Методами физического моделирования измерены коэффициенты абсолютной проницаемости ($K_{абс}$) по газу в моделях пласта, сформированных из кернового материала Южно-Киринского НГКМ. В качестве газа использован азот, в качестве кернового материала – сухие цилиндрические образцы.

Для оценки фильтрационных характеристик глинистого раздела между I и II объектами дагинской свиты Южно-Киринского НГКМ отбирались керновые образцы из интервала глубин 2735...2748 м. Открытая пористость (m) образцов керна составляет около $3,5\%$ (или $0,035$).

Сформированы две модели пласта, каждая из которых состояла из четырех цилиндрических образцов. Для обеспечения полной

идентичности моделей цилиндрические образцы породы выпиливались попарно и перпендикулярно напластованию. Геометрические размеры моделей, а также полученные значения $K_{абс}$ приведены в табл. 1.

Табл. 1 показывает, что каждая из моделей пласта исследовалась при двух значениях горного давления (P_r): 37 и 45 МПа. Пластовые давления изменялись дискретно в интервале 2...8 бар. Таким образом, выбранные эффективные давления приблизительно равнялись эффективным давлениям на породу на глубине 2800 м.

Измерение $K_{абс}$ для моделей пласта производили на специальной стендовой установке, разработанной в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по аналогии с выпускавшейся ранее установкой ГК-5 и полностью отвечающей требованиям государственных стандартов^{1,2}. Функциональная блок-схема установки приведена на рис. 1.

В качестве источника давления использовались баллон 1 с газообразным азотом под

¹ См. Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной проницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации: ГОСТ 6450.2-85 / Госкомитет СССР по стандартам.

² См. Породы горные. Методы определения коллекторских свойств: ГОСТ 26450.0-85 / Госкомитет СССР по стандартам.

давлением 100 бар и двухступенчатый редуктор 2. Исследуемая модель пласта помещалась в резиновую манжету и устанавливалась в кернодержателе 3. К боковой поверхности модели пласта прикладывалось обжимное (P_r) давление (блок 4). Измерения проводили при двух значениях P_r – 37 и 45 МПа, которые полностью исключали проскальзывание фильтруемого газа между боковой поверхностью образцов керна и манжетой.

На вход модели пласта подавался азот под пластовым давлением соответственно 2, 4, 6 и 8 бар. Выход модели – свободный в атмосферу. Измерения проводились при комнатной температуре ~ 20 °С. При каждом значении пластового давления фильтрация газа через модель пласта продолжалась до тех пор, пока не прекращались флуктуации $P_{\text{вх}}$. Таким образом гарантировалось установление стационарных условий при определении газопроницаемости. Обычно на это требовались три-четыре часа для каждого значения входного давления. После установления стационарных условий к выходу модели пласта подключался газометр-бюретка с мыльной пленкой 5, позволяющий измерять расходы газа Q_0 с чувствительностью не хуже $0,1 \text{ мм}^3/\text{с}$. Значения газопроницаемости (K_i , мД) модели для каждого входного давления $P_{\text{вх}}$ рассчитывались в соответствии с формулой Дарси:

$$K_i = \frac{2Q_{\text{вых}} P_{\text{вых}} \mu L}{\Delta P \left(\frac{\Delta P}{2} - P_{\text{вых}} \right) F}, \quad (1)$$

где $\Delta P = P_{\text{вх}} - P_{\text{вых}}$; $P_{\text{вых}}$ – выходное (атмосферное) давление, баров; $Q_{\text{вых}}$ – расход газа, измеренный на выходе модели при атмосферном давлении, $\text{см}^3/\text{с}$; F – площадь сечения модели пласта, м^2 ; μ – вязкость азота, $\text{мПа}\cdot\text{с}$.

Затем полученные значения K_i усреднялись для нахождения $K_{\text{абс}}$ модели пласта в соответствии с ГОСТ 26450.2-85¹:

$$K_{\text{абс}} = \sum_i^n \left(\frac{K_i}{n} \right), \quad (2)$$

где n – количество используемых в эксперименте значений $P_{\text{вх}}$.

Согласно данным табл. 1 сформированные модели пласта, по существу, идентичны и имеют приблизительно одинаковую газопроницаемость: $K_{\text{абс}} \approx 0,01$ мД. Глинистые породы с такой газопроницаемостью обладают низкой (в соответствии с классификацией А.А. Ханина [2, с. 237–245]) экранирующей способностью.

Результаты эксперимента

Результаты измерения расходов газа для пробок показывают, что при процедуре усреднения по ГОСТ 26450.2-85¹ теряется важная информация о закономерностях фильтрации газа в тонкопоровых материалах. В табл. 2 представлены результаты измерения расхода газа на выходе моделей пласта, полученные с помощью чувствительного расходомера (газометра-бюретки с мыльной пленкой) с точностью $0,1 \text{ мм}^3/\text{с}$.

Табл. 2 демонстрирует, что при увеличении $P_{\text{вх}}$ также растет $Q_{\text{вых}}$, но не линейно в соответствии с законом Дарси, а значительно медленнее. Кроме того, при всех значениях $P_{\text{вх}}$ значения $Q_{\text{вых}}$ для модели № 1 при $P_r = 37$ МПа меньше, чем при $P_r = 45$ МПа. Для модели пласта № 2 характерна обратная зависимость: чем больше P_r , тем меньше расход газа через модель.

На рис. 2 и 3 представлены результаты фильтрационного эксперимента.

На рис. 2 видно, что зависимости $Q_{\text{вых}}$ от $P_{\text{вх}}$ на моделях № 1 и № 2 не удовлетворяют линейной зависимости Дарси.

Таблица 2

Расход газа, $\text{см}^3/\text{с}$, на выходе модели при фильтрации при различных значениях входного давления для двух значений горного давления

| $P_{\text{вх}}$, баров | Модель № 1 | | Модель № 2 | |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | $P_r = 37$ МПа | $P_r = 45$ МПа | $P_r = 37$ МПа | $P_r = 45$ МПа |
| 2 | 0,0012 | 0,0013 | 0,0012 | 0,0013 |
| 4 | 0,0022 | 0,0029 | 0,0035 | 0,0032 |
| 6 | – | – | 0,0055 | 0,0049 |
| 8 | 0,0036 | 0,0052 | 0,0078 | 0,0069 |

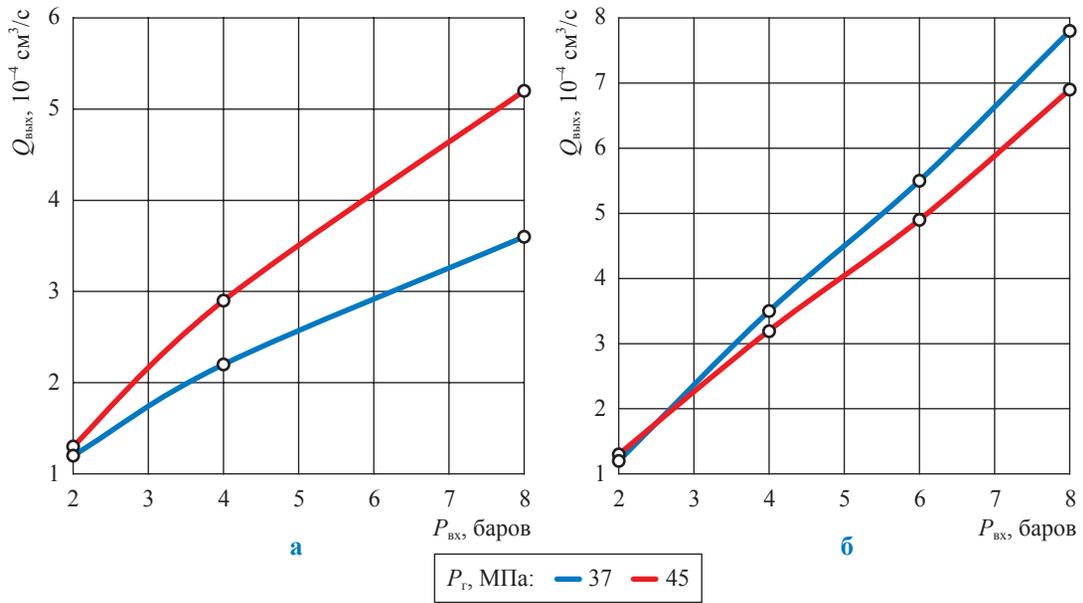


Рис. 2. Зависимость расхода газа от входного давления на моделях пласта № 1 (а) и № 2 (б) покрышки Южно-Киринского НГКМ при двух значениях горного давления

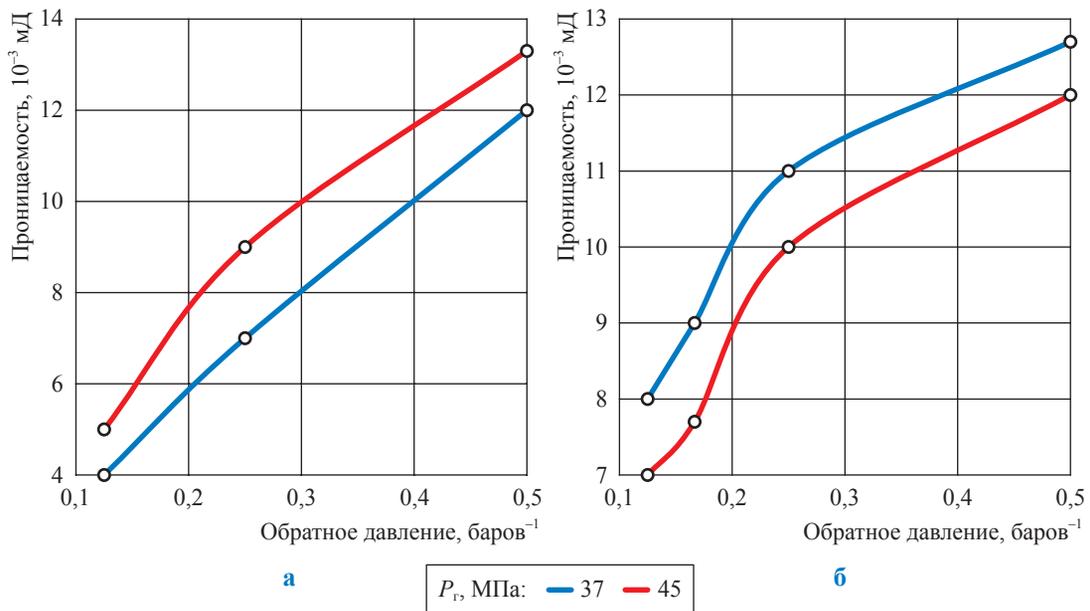


Рис. 3. Зависимость газопроницаемости от обратного давления для моделей пласта № 1 (а) и № 2 (б) для двух значений горного давления

Анализ полученных результатов

Экспериментальные результаты (см. рис. 2) говорят о том, что с увеличением перепада давления на моделях пласта значения расходов газа ложатся не на прямую линию. Видно, что с увеличением $P_{вх}$ наклон кривой (касательная к каждой точке) $Q_{ср} = f(\Delta P)$ постепенно уменьшается, а значит, должны уменьшаться и значения $K_{абс}$ моделей [5]. Обычно такую форму зависимости связывают с проявлением эффекта

Клинкенберга [6]. Показано [6, 7], что иногда при фильтрации разреженных газов в плотных коллекторах значения $K_{абс}$ увеличиваются при уменьшении среднего давления ($P_{ср}$) в модели пласта. Данный эффект трактуется как эффект проскальзывания газа: с уменьшением давления увеличивается длина свободного пробега молекул газа ($\lambda_{св}$) в сравнении со средним радиусом капилляров породы (r_0), что при отсутствии прилипания газа к стенкам пор

и трактуется как «проскальзывание» газа (увеличение скорости движения молекул на стенках). В этом случае значения $K_{\text{абс}}$ хорошо ложатся на прямую линию $K_{\text{абс}} = f(1/P_{\text{ср}})$.

Для проверки данного положения рассчитаны значения газопроницаемости по закону Дарси в соответствии с формулой (1). Полученные результаты для каждой модели пласта представлены на рис. 3 в форме зависимости от обратного давления $1/P_{\text{вх}}$. Видно, что экспериментальные зависимости газопроницаемости существенно нелинейны и, следовательно, не могут быть объяснены в рамках гипотезы Клинкенберга.

О том, что газы при движении через капилляры ведут себя иначе, чем жидкости, стало известно около 150 лет назад [8]. Если для жидкостей характерно прилипание молекул в пограничном слое со стенкой (вследствие более сильного взаимодействия с ней), то для газов такое прилипание отсутствует (газы скользят вдоль стенки). В этом случае скорость течения газа в тонком капилляре всегда выше, чем этого можно ожидать согласно уравнению Гагена – Пуазейля. В некоторых работах (см., например, [9]) коэффициент скольжения уточняется на основе молекулярно-кинетической теории течения разреженного газа по трубам. Элементарный расчет по кинетической теории газов [10] показывает, что поправка на скольжение может играть роль только в условиях, когда радиус капилляра r_0 приблизительно равен среднему значению $\lambda_{\text{св}}$ газовой молекулы или составляет величину того же порядка:

$$\text{Kn} = \frac{\lambda_{\text{св}}}{r_0} \sim 1, \quad (3)$$

где Kn – число Кнудсена. Считается: если $\text{Kn} \gg 1$, то $\lambda_{\text{св}} > r_0$, и в этом случае понятие вязкости газа теряет смысл, а газовые молекулы движутся в направлении снижения давления по законам диффузии (закон Фика). Когда $\text{Kn} \ll 1$, $\lambda_{\text{св}} < r_0$; в этом случае используются

феноменологические уравнения переноса, а именно Навье – Стокса и приближения сплошной среды [11–13]. Более детально смена типа фильтрационного течения в зависимости от Kn показана Ф.А. Флоренсом и др. [14]. В табл. 3 показаны условия существования различных типов фильтрационного течения в зависимости от Kn.

Длину свободного пробега молекул газа можно оценить по формуле

$$\lambda_{\text{св}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_m^2 n}, \quad (4)$$

где $n = \frac{P_{\text{ср}}}{kT}$ (k – постоянная Больцмана, T – аб-

солютная температура, К); d_m – эффективный диаметр молекул, м [15]. Тогда расчет по формуле (4) для азота ($d_m = 0,3 \cdot 10^{-9}$ м) в лабораторных условиях ($T = 290$ К, $P_{\text{ср}} = 1$ бар) дает значение $\lambda_{\text{св}} = 0,1$ мкм. Это означает, что для пористых сред с характерным размером пор порядка $r_0 = 0,1$ мкм и ниже фильтрация может происходить как с проскальзыванием (см. режим 2, табл. 3), так и по законам диффузии (см. режим 4, табл. 3). В этом случае с ростом давления $\lambda_{\text{св}}$ уменьшается пропорционально $1/P_{\text{ср}}$, а скорость фильтрации газа обратно пропорциональна квадратному корню из значения молекулярной массы [10].

Используя формулы (3) и (4), определим тип режима фильтрации при исследовании газопроницаемости в образцах керна из покрышки Южно-Киринского НГКМ при стандартных условиях и $P_{\text{ср}} = 2 \dots 8$ баров. Вначале оценим характерный размер r_0 поровых капилляров исследуемых пород.

Из курса петрофизики и многочисленных экспериментальных исследований хорошо известно [7, 16–18], что в реальной поровой среде поры распределяются по размерам. Значение r_0 зависит от пористости и абсолютной проницаемости среды и может быть найдено, например, по формуле

Таблица 3

Режимы фильтрационного течения газа и условия их проявления по значению Kn

| Режим фильтрации | Kn |
|--|------------|
| 1. Линейная фильтрация по закону Дарси | < 0,01 |
| 2. Проскальзывание газа (приводится к уравнению Дарси введением поправки Клинкенберга) | 0,01...0,1 |
| 3. Переходный | 0,1...10 |
| 4. Молекулярное течение (диффузия газа) | > 10 |

$$r_0 = 2\sqrt{2\frac{K_{\text{абс}}}{m}}, \quad (5)$$

где r_0 и $K_{\text{абс}}$ представлены в системе СИ, а m – в долях единицы [14].

Подставив в формулу (5) значения переменных, отвечающие образцам покрышки Южно-Кириного НГКМ ($m = 0,035$; $K_{\text{абс}} = 10^{-17} \text{ м}^2$), получим $r_0 = 0,047$ мкм. Тогда из формулы (3) находим характерное число Кнудсена для на-

$$\text{Кн} = \frac{\lambda_{\text{св}}}{r_0} = 2,1.$$

Таким образом, для нашего случая характерна фильтрация в режиме перехода (см. режим 3, табл. 3) от фильтрации газа с проскальзыванием Клинкенберга к свободной диффузии. Интересно заметить, что оценка значения числа Кнудсена при фильтрации азота через плотные образцы покрышки хамакинского горизонта Чаяндинского НГКМ с $K_{\text{абс}} = 0,0001 \text{ мД}$ и $m = 0,003$ дает значение $\text{Кн} = 15,87$ [1]. Это означает, что фильтрация для покрышки Чаяндинского НГКМ контролируется молекулярной диффузией и законом Фика (см. режим 4, табл. 3).

В настоящее время пристальное внимание исследователей приковано к освоению нетрадиционных ресурсов и в частности к разработке месторождений сланцевого газа. Фильтрационные эксперименты, выполненные в этой области, показали, что в таких коллекторах наряду с фильтрацией по закону Дарси возможны другие механизмы переноса, в частности обусловленные эффектами

проскальзывания (гипотеза Клинкенберга) и молекулярной диффузии. Аналогичные механизмы, по-видимому, возможны и в угольных пластах при фильтрации угольного метана, а также в покрышках различных месторождений и ПХГ.

Проведены исследования фильтрационных свойств моделей пласта, сформированных из кернового материала покрышки (перемычки) Южно-Кириного НГКМ. Измерения абсолютной проницаемости по азоту выполнены на фильтрационной установке, обеспечивающей определение малых расходов газа с чувствительностью $0,1 \text{ мм}^3/\text{с}$. Это позволило оценить газопроницаемость моделей пласта в $0,01 \text{ мД}$, что соответствует низким экранирующим свойствам покрышки Южно-Кириного НГКМ.

Результаты измерения расходов газа показывают, что при выполнении процедуры усреднения (требование ГОСТ 26450.2-85) теряется важная информация о молекулярных процессах при фильтрации газа в пористых средах.

Анализ полученных результатов проведен в рамках применимости гипотезы проскальзывания газа, а также явления молекулярной диффузии в горных породах. Расчеты показывают, что для покрышек Южно-Кириного НГКМ тип фильтрации газа соответствует переходу от фильтрации с проскальзыванием Клинкенберга к режиму молекулярной диффузии.

Список литературы

1. Троицкий В.М. Экспериментальное изучение подвижности гелия с целью оценки экранирующих свойств подземных хранилищ гелиевого концентрата / В.М. Троицкий, А.В. Мизин, В.П. Ваньков и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 92–97.
2. Ханин А.А. Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение / А.А. Ханин. – М.: Недра, 1969.
3. Семенов Е.О. Оценка экранирующей способности глинистых пород и критерии их герметичности при создании газохранилищ в водоносных пластах / Е.О. Семенов // Газовая промышленность. – 2012. – № 684, спецвыпуск: ПХГ. – С. 19–23.
4. Осипов В.И. Глинистые покрышки нефтяных и газовых месторождений / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, В.В. Еремеев. – М.: Недра, 2001. – 238 с.
5. Троицкий В.М. Феноменологический подход к анализу экспериментальных данных о газопроницаемости в пористых средах. Истинная причина эффекта Клинкенберга / В.М. Троицкий // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2 (30): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 110–124.
6. Klinkenberg L.J. The permeability of porous media to liquids and gases / L.J. Klinkenberg // Am. Petroleum Inst. Drilling and Production Practice. – 1941. – С. 200–211.

7. Амикс Дж. Физика нефтяного пласта: пер. с англ. / Дж. Амикс, Д. Басс, Р. Уайтинг. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 570 с.
8. Kundt A. Uber Reibung und Wärmeleitung verdunnter Gase / Kundt A., Warburg E. // *Annalen der Physic and Chemie.* – 1875. – Т. 232. – Вып. 10. – С. 177–211. – <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.18752321002>
9. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика / Г.Н. Абрамович. – М.: Наука, 1969. – 824 с.
10. Энгельгард В. Поровое пространство осадочных пород / В. Энгельгард. – М.: Недра, 1964.
11. Ландау Л.Д. Механика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 2-е изд. – М.: Наука, 1954. – § 78.
12. Ландау Л.Д. Теоретическая физика: в 10 т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – Т. VI: Гидродинамика. – 736 с.
13. Седов Л.И. Механика сплошной среды / Л.И. Седов. – М.: Наука, 1994. – 560 с.
14. Florence F.A. Improved permeability prediction relations for low permeability sands // F.A. Florence, J.A. Rushing, K.E. Newsham, et al. // *SPE Rocky Mountain Oil & Gas Technology Symposium, Denver, Colorado, USA, 16–18 April 2007.* – SPE 107954. – DOI: 10.2118/107954-MS.
15. Кикоин А.К. Молекулярная физика / А.К. Кикоин, И.К. Кикоин. – М.: Наука, 1976. – 480 с.
16. Котяхов Ф.И. Основы физики нефтяного пласта / Ф.И. Котяхов. – М.: Гостоптехиздат, 1956.
17. Требин Г.Ф. Фильтрация жидкостей и газов в пористых средах / Г.Ф. Требин. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 158 с.
18. Тульбович Б.И. Методы изучения пород-коллекторов нефти и газа / Б.И. Тульбович. – М.: Недра, 1979.

On results of penetration tests for porous media with ultralow gas permeability

V.M. Troitskiy^{1*}, S.G. Rassokhin¹, A.F. Sokolov¹, A.V. Mizin¹, V.P. Vankov¹, A.S. Rassokhin¹

Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. This paper presents the penetration studies of absolute gas permeability carried out using the reservoir models made of core withdrawn from the cap rock of Yuzhno-Kirinskoye oil-gas-condensate field. To do the named tests, a special filtration unit was applied. It provides measuring absolute gas permeability for low-permeable rocks in conditions of super-low gas flow rates (Q). The measurements were performed over the reservoir models having diameters of 30 mm and lengths of nearly 150 mm under the temperatures of 20 °C and pressure falls (ΔP) of 2...8 bars. During gas filtration, the output pressure equaled to 1 bar, and the overburden pressure exerted to a side face of the model nearly corresponded to the lithostatic pressure of Yuzhno-Kirinskoye field cap rock.

The results of the described experiment demonstrate the considerable deviation of a $Q = f(\Delta P)$ dependency from the linear Darcy's law. This data were analyzed according to a Klinkenberg's hypothesis about gas skidding in the low-porous media under low pressures. It was shown that deviation of filtration from the Darcy's law can't be explained by the Klinkenberg's effect. To analyze the reasons of this deviation, the Knudsen's parameter $Kn = \lambda/r_0$ was applied, where λ is the free path of a gas molecule, and r_0 is the average diameter of core pores.

Keywords: penetration tests, absolute gas permeability, Yuzhno-Kirinskoye oil-gas-condensate field, tight gas reservoir, super-low gas flow rate, reservoir model.

References

1. TROITSKIY, V.M., A.V. MIZIN, V.P. VANKOV, et al. Experimental study of the mobility of helium in order to evaluate the protective properties of the underground storage of helium concentrate [Eksperimentalnoye izucheniye podvizhnosti geliya s tselyu otsenki ekraniruyushchikh svoystv podzemnykh khranilishch geliyevogo kontsentrata]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 1 (12): Actual problems of studies of hydrocarbon field bedded systems, pp. 92–97. ISSN 2306-8949. (Russ.).
2. KHANIN, A.A. Rock reservoirs of oil and gas and studying them [Porody-kollektory nefiti i gaza i ikh izucheniye]. Moscow: Nedra, 1969. (Russ.).

3. SEMENOV, Ye.O. Assessment of screening capacity for clay rocks and criteria of their proofness at creation of gas storages in water-bearing layers [Otsenka ekraniruyushchey sposobnosti glinistykh porod i krterii ikh germetichnosti pri sozdanii gazokhranilishch v vodonosnykh plastakh]. *Gazovaya Promyshlennost*, 2012, no. 684, special issue: Underground gas storage, pp. 19–23. ISSN 0016-5581. (Russ.).
4. OSIPOV, V.I., V.N. SOKOLOV, V.V. YEREMEYEV. *Argillaceous caps of oil and gas fields* [Glinistyye pokryshki neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy]. Moscow: Nedra, 2001. (Russ.).
5. TROITSKIY, V.M. Phenomenological approach to analysis of empirical data on gas permeability in porous media. A true reason for Klinkenberg's effect [Fenomenologicheskii podkhod k analizu eksperimentalnykh dannykh o gazopronitsayemosti v poristykh sredakh. Istinnaya prichina effekta Klinkenberga]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 110–124. ISSN 2306-8949. (Russ.).
6. KLINKENBERG, L.J. The permeability of porous media to liquids and gases. In: *Am. Petroleum Inst. Drilling and Production Practice*, 1941, pp. 200–211.
7. AMYX, James W., Daniel M. BASS, Jr. Robert Z. WHITING. *Petroleum reservoir engineering. Physical properties* [Fizika neftyanogo plasta]. Translated from English. Moscow: Gostoptekhizdat, 1962. (Russ.).
8. KUNDT, A., E. WARBURG. About friction and heat conduction of evaporated gases [Uber Reibung und Warmeleitung verdunnter Gase]. *Annalen der Physik und Chemie*, 1875, vol. 232, is. 10, pp. 177–211. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.18752321002>. (Germ.).
9. ABRAMOVICH, G.N. *Applied gas dynamics* [Prikladnaya gazovaya dinamika]. Moscow: Nauka, 1969. (Russ.).
10. ENGELGARD, V. *Void space of sedimentary rocks* [Porovoye prostranstvo osadochnykh porod]. Moscow: Nedra, 1964. (Russ.).
11. LANDAU, L.D., Ye.M. LIFSHTS. *Continua mechanics* [Mekhanika sploshnykh sred], 2nd edition. Moscow: Nauka, 1954, § 78. (Russ.).
12. LANDAU, L.D., Ye.M. LIFSHTS. Hydrodynamics [Gidrodinamika]. In: LANDAU, L.D., Ye.M. LIFSHTS. *Theoretical physics* [Teoreticheskaya fizika]: in 10 vls. Moscow: Nauka, 1986, vol. VI. (Russ.).
13. SEDOV, L.I. *Mechanics of a continuum medium* [Mekhanika sploshnoy sredy]. Moscow: Nauka, 1994. (Russ.).
14. FLORENCE, F.A., J.A. RUSHING, K.E. NEWSHAM, et al. Improved permeability prediction relations for low permeability sands. In: *SPE Rocky Mountain Oil & Gas Technology Symposium, Denver, Colorado, USA, 16–18 April 2007*. SPE 107954. DOI: 10.2118/107954-MS.
15. KIKOIN, A.K., I.K. KIKOIN. *Molecular physics* [Molekulyarnaya fizika]. Moscow: Nauka, 1976. (Russ.).
16. KOTYAKHOV, F.I. *Principles of oil reservoir physics* [Osnovy fiziki neftyanogo plasta]. Moscow: Gostoptekhizdat, 1956. (Russ.).
17. TREBIN, G.F. *Filtration of liquids and gases within porous media* [Filtratsiya zhidkostey i gazov v poristykh sredakh]. Moscow: Gostoptekhizdat, 1959. (Russ.).
18. TULBOVICH, B.I. *Methods to study oil and gas reservoirs* [Metody izucheniya porod-kollektorov nefli i gaza]. Moscow: Nedra, 1979. (Russ.).

УДК 539.217.5

О физическом механизме нелинейного закона фильтрации газа в пористых средах

В.М. Троицкий

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1
E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова: ограничения закона Дарси, двучленный закон фильтрации, механизм нелинейности, объемная и сдвиговая вязкости.

Тезисы. Многочисленные исследования газопроницаемости пористых материалов показывают, что в большинстве случаев при анализе экспериментальных результатов справедлив линейный закон фильтрации Дарси, устанавливающий связь между расходом газа и градиентом давления.

Вместе с тем в последнее время накопилось большое количество научных работ об отклонении экспериментальных данных от линейного закона Дарси как в области малых (ограничение снизу), так и в области больших (ограничение сверху) скоростей фильтрации. Предпринимаемые попытки объяснить молекулярный механизм этих ограничений, как правило, заканчивались безрезультатно: ни турбулентность, ни извилистость фильтрационных каналов, ни неоднородность пористой среды не в состоянии объяснить природу нелинейности закона фильтрации.

В статье приведены результаты серии стандартных исследований, направленных на определение зависимости расхода газа от градиента давления в образцах кернов различных месторождений. Полученные результаты позволяют представить единую картину фильтрационного течения газа в пористых средах, в частности, объяснить явления резкого увеличения газопроницаемости («сверхпроводимость» породы) при увеличении градиента давления, механизм перехода от линейного закона Дарси к двучленному эмпирическому закону Форхгеймера, а также обосновать наличие энергосберегающего дебита газовых скважин.

Показано, что все перечисленные явления могут получить объяснение исключительно с позиции привлечения параметра объемной вязкости газа. Приводятся характерные экспериментальные соотношения объемной и динамической сдвиговой вязкостей, предлагается конкретное объяснение механизма появления объемной вязкости при фильтрационном течении газа.

Многочисленные исследования газопроницаемости [1–7] показывают, что даже при ламинарном потоке газа возникают отклонения от закона Дарси как в области низких давлений, так и в области высоких давлений. Основными причинами отклонений считаются скольжение газа, особенно заметное в области низких давлений, и потеря давления, пропорциональная квадрату расхода газа в области больших перепадов давления¹.

В соответствии с рекомендациями ГОСТ 26450.2-85¹ для того, чтобы исключить влияние указанных отклонений на результаты эксперимента, коэффициент газопроницаемости необходимо определять при режимах, обеспечивающих линейность связи «расход Q – перепад давления ΔP ». Другими словами, режим измерений должен выбираться в области линейного участка зависимости:

$$Q = f(\Delta P). \quad (1)$$

В этом случае наклон экспериментальной зависимости (1) по закону Дарси пропорционален подвижности флюида $\Pi = K_{абс}/\mu$, что дает возможность при известных геометрических размерах и динамической сдвиговой вязкости газа (μ) рассчитать абсолютную проницаемость образца породы по газу ($K_{абс}$).

Основным недостатком такого подхода к расчету газопроницаемости является наличие на экспериментальной кривой зависимости (1) по крайней мере трех линейных участков с различными наклонами. В соответствии с этим недостатком

¹ См. Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации: ГОСТ 26450.2-85. – Приложение 4.

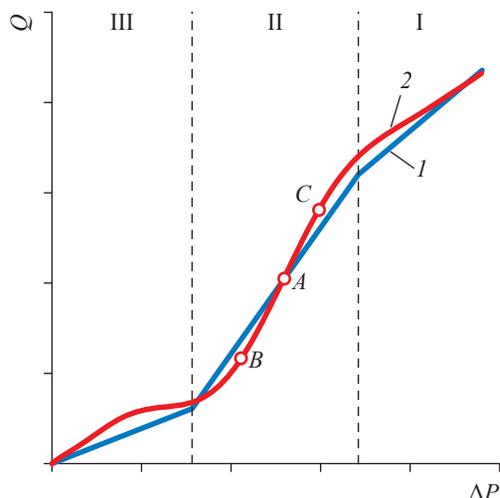


Рис. 1. Идеализированная (1) и реальная (2) зависимости расхода газа от перепада давления в образцах породы: I, II, III – зоны фильтрации; A – точка перегиба кривой 2 в зоне II; участок [BC] – приблизительно линейная зависимость, удовлетворяющая закону Дарси

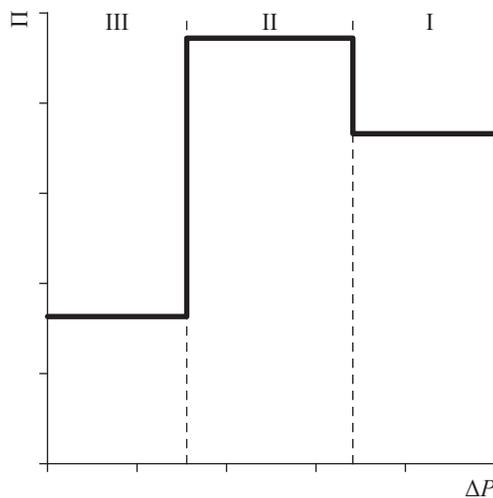


Рис. 2. Характерное поведение подвижности в зависимости от перепада давления, полученное из идеализированной экспериментальной зависимости (см. кривую 1 на рис. 1)

экспериментатор зачастую не знает, на каком линейном участке экспериментальной зависимости (1) он находится, в то время как наклоны линейных участков сильно отличаются [8].

На рис. 1 показаны идеализированная и реальная зависимости $Q = f(\Delta P)$ (см. соответственно ломаную линию 1 и кривую 2) для фильтрации газа в пористой среде (последняя экспериментально подтверждена в сверхнизкопроницаемых коллекторах [9–11]), а на рис. 2 – зависимость подвижности газа, полученная как производная ломаной 1 на рис. 1. На рис. 1 и 2 видно, что на обеих линиях 1 и 2 (см. рис. 1) существуют как минимум три линейных участка с различными наклонами (зоны фильтрации I, II, III)² и, как следствие, три различных значения μ для газа. Это означает, что при условии $\mu \approx \text{const}$ (величина μ изменяется всего на 0,3 % в исследуемом диапазоне давлений [12]) значения $K_{\text{абс}}$ в разных зонах могут отличаться в несколько раз. А это находится в противоречии с аксиомой о том, что газопроницаемость материала есть постоянный параметр, который определяется только структурой порового пространства.

Возникает закономерный вопрос: на каком линейном участке из трех, представленных

на рис. 1, необходимо производить расчет коэффициента газопроницаемости? Очевидно, что при увеличении ΔP экспериментатор может оказаться на любом участке кривой зависимости $Q = f(\Delta P)$, а значит и получить различные значения газопроницаемости $K_{\text{абс}}$!

Анализ экспериментальных данных о газопроницаемости

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости Q от ΔP , полученные на стандартных (диаметром $D = 30$ мм и длиной $L \approx 30$ мм) единичных образцах керна. Измерения выполнены на приборе «Дарсиметр» (производства Приборостроительной компании «ЭкогеосПром») при комнатной температуре и обжимном давлении $P_{\text{обж}} = 10$ бар, давление на выходе образца – атмосферное ($P_{\text{ат}}$). Видно, что, измеряя расходы газа через стандартные образцы керна с различными проницаемостями по азоту ($K_{\text{абс}}^{\text{N}_2}$) в диапазоне изменения ΔP от 0,2 до 1,2 бар (обычно используемый диапазон давлений), экспериментатор чаще всего попадает либо в переходную зону между III и II участком (см. рис. 3а,б,в), либо на участок II (см. рис. 3г,д,е).

На рис. 3 видно, что для слабо проницаемых образцов ($K_{\text{абс}}^{\text{N}_2} \approx 0,01 \dots 2$ мД) характерен переход из зоны III в зону II, в которой закон фильтрации нелинеен. Также хорошо заметна

² Реальная экспериментальная кривая имеет вид сглаженной S-образной кривой 2 без резких изломов (см. рис. 1).

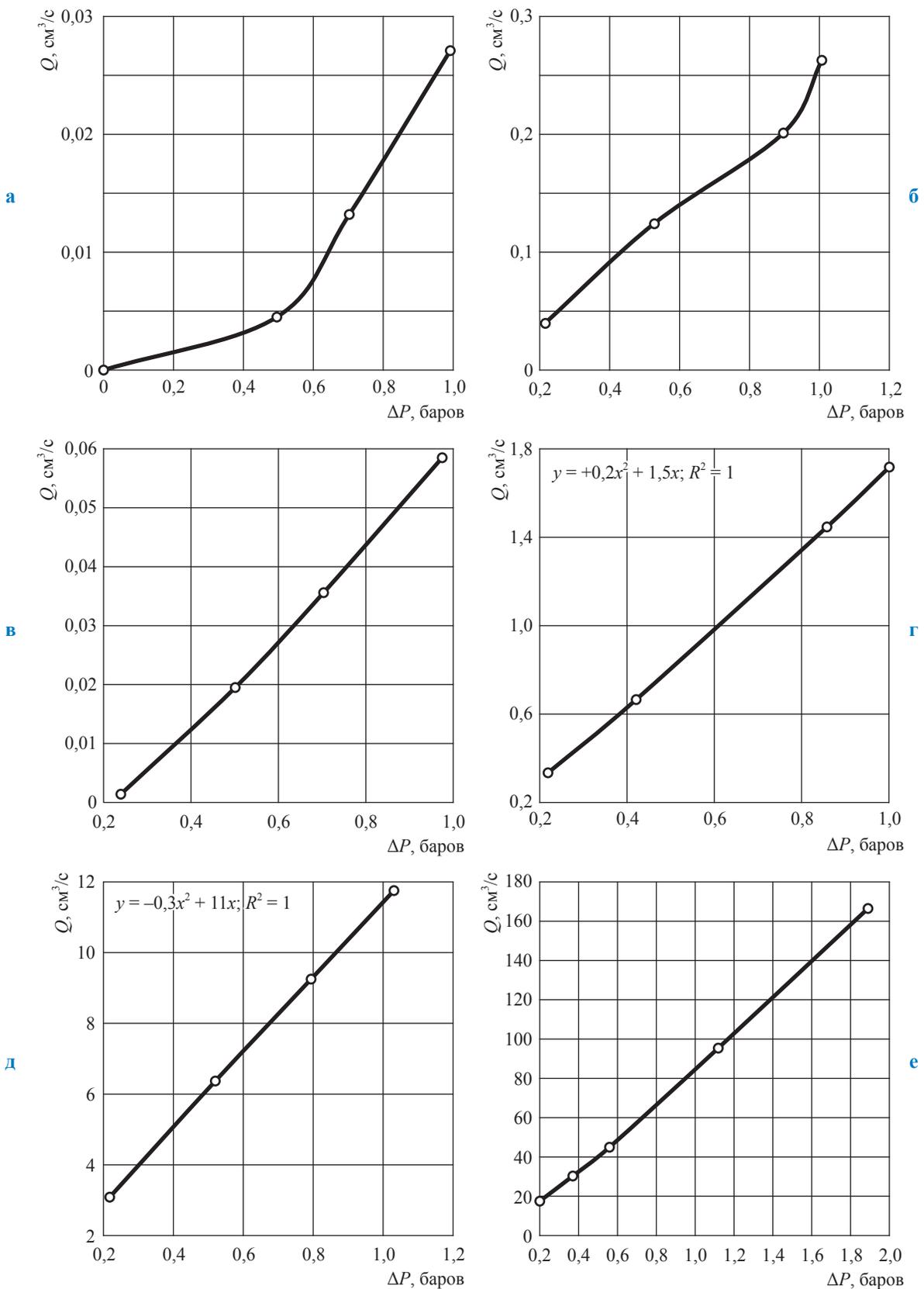


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $Q = f(\Delta P)$ для образцов ядра Чайядинского нефтегазоконденсатного месторождения (ЧНГКМ) №№ 686/14 (а, $K_{абс}^{N_2} \approx 0,01$ мД), 579/14 (б, $K_{абс}^{N_2} \approx 1,2$ мД), 684/14 (в, $K_{абс}^{N_2} \approx 0,2$ мД), 575/14 (г, $K_{абс}^{N_2} \approx 10$ мД), 624/14 (д, $K_{абс}^{N_2} \approx 70$ мД), 457 (е, $K_{абс}^{N_2} \approx 450$ мД)

и нелинейность закона фильтрации в зоне II (см. рис. 3г,д). На рис. 3г,д видно, что экспериментальные результаты, полученные в образцах с $K_{абс}^{N_2} \approx 10$ мД удовлетворяют в зоне II квадратичному закону $Q \approx +(\Delta P)^2$, в то время как для образца с $K_{абс}^{N_2} \approx 70$ мД квадратичный закон меняет знак на минус: $Q \approx -(\Delta P)^2$.

На рис. 3е показаны результаты изменения газопроницаемости в суперколлекторе ($K_{абс}^{N_2} \approx 450$ мД) в диапазоне изменения $\Delta P \leq 2$ бар. Наглядно видно, что для этого коллектора прослеживаются как участок квадратичной зависимости со знаком плюс (до значений $\Delta P \approx 1$ бар), так и участок квадратичной зависимости со знаком минус (при $\Delta P \approx 1$ бар и выше). При этом резкое различие наклонов кривых на зависимости $Q = f(\Delta P)$ в областях II и III участков невозможно объяснить с позиций гипотезы Клинкаберга [8, 13]. Также непонятна причина плавного возрастания наклона кривой $Q = f(\Delta P)$ в зоне II (что равносильно увеличению $K_{абс}$) – такое возрастание можно попытаться объяснить потерей сопротивления пористой среды фильтрационному потоку.

В условиях неизменности структуры порового пространства такое снижение сопротивления (аналог *сверхпроводимости породы*) в зоне II может быть обусловлено только падением вязкости газа.

О нелинейном двухчленном законе фильтрации Форхгеймера

Таким образом, нелинейное поведение зависимости $Q = f(\Delta P)$ невозможно объяснить с позиций линейного закона фильтрации Дарси. Резкое увеличение наклона экспериментальной кривой $Q = f(\Delta P)$ при переходе из зоны III в зону II (см. рис. 1) равносильно резкому уменьшению сопротивления, оказываемого пористой средой фильтруемому газу. В этом случае скорости фильтрации (v), как правило, большие, и необходимо использовать нелинейное двухчленное уравнение Форхгеймера [3, 14, 15]:

$$\frac{\Delta P}{L} = av + bv^2, \quad (2)$$

где $\frac{\Delta P}{L}$ – градиент давления; a и b – коэффициенты.

Нелинейному закону фильтрации посвящено громадное количество научных статей

и монографий. В основном эти работы либо уточняют коэффициенты a и b в уравнении (2), либо распространяют уравнение Форхгеймера на одномерные и многомерные случаи плоско-радиальной, плоскопараллельной, стационарной, нестационарной фильтрации. При этом ни в одной научной работе не предлагается разумного физического механизма такого резкого перехода от линейного закона Дарси к нелинейному квадратичному закону.

В газопромысловой практике квадратичную зависимость типа 2 (см. рис. 1) чаще всего получают при снятии индикаторной диаграммы для газовых скважин. В этом случае, меняя забойное давление, измеряют зависимость дебита скважины Q от депрессии ΔP , определяемой как разность пластового и забойного давлений. Как правило, в этом случае получают нелинейную кривую типа

$$P_k^2 - P_c^2 = A Q_{ат} + B Q_{ат}^2, \quad (3)$$

где P_k , P_c – давление на контуре питания и на скважине соответственно; $Q_{ат}$ – дебит

при атмосферном давлении; $A = \frac{\mu P_{ат} \ln \frac{r_k}{r_c}}{\pi K_{абс} h}$ и $B = \frac{\rho_{ат} P_{ат} \beta}{2\pi^2 h^2 r_c \sqrt{K_{абс}}}$ – коэффициенты, учиты-

вающие вязкостную и инерционную составляющие фильтрационного сопротивления соответственно; β – экспериментальная константа пористой среды; $\rho_{ат}$ – плотность газа при атмосферном давлении; h – мощность пласта; r_k и r_c – радиусы контура питания и скважины соответственно. При этом индикаторная диа-

грамма строится в координатах $\frac{P_k^2 - P_c^2}{Q_{ат}}$ от $Q_{ат}$,

и далеко не всегда удается получить линейную зависимость. Кроме того, физический механизм нелинейности так и остается нераскрытым.

Напомним, что в лабораторном эксперименте автора получена зависимость как $Q \sim +(\Delta P)^2$ в переходной зоне II–III (см. рис. 3г), так и $Q \sim -(\Delta P)^2$ в переходной зоне I–II (см. рис. 3д). Такая смена закона фильтрации типа $Q \sim +(\Delta P)^2$ в зоне II–III на $Q \sim -(\Delta P)^2$ в зоне I–II должна дать точку перегиба при увеличении ΔP , подобную точке A на рис. 1. Такую точку перегиба можно рассмотреть на рис. 3е в области давлений порядка 1 бар.

В большинстве случаев при анализе данных газодинамических исследований скважин промысловые результаты принадлежат, как правило, области перехода из зоны II в зону I (область максимальных дебитов скважин). При этом часть кривой в непосредственной близости – и справа, и слева – от точки перегиба A (см. рис. 1) трактуется как область, в которой выполняется закон Дарси. Выше точки A при переходе из зоны II в зону I обнаруживается нелинейность типа $Q \sim -(\Delta P)^2$. В то время как ниже точки A проявляется нелинейность типа $Q \sim +(\Delta P)^2$.

Акустогидродинамический метод исследования скважин как индикатор нарушения закона Дарси

При проектировании разработки месторождений природного газа обычно исходят из газового режима работы залежи и целесообразности форсированной работы скважин при максимально допустимых дебитах газа [16]. Теоретической основой разработки при этом служит двухчленная формула притока газа к забою скважины (3). Вместе с тем традиционный форсированный подход к разработке газовых месторождений и работа скважин на максимальных депрессиях подверглись в последнее время серьезной критике. В результате цикла широкомасштабных экспериментальных и теоретических исследований предложена методика энергосберегающей разработки газовых месторождений [17].

В частности, установлено, что широко применяемая двухчленная формула (3) притока к забою скважин не отражает физической картины и реальных условий притока газа. Она является лишь асимптотическим приближением для реальных пористых сред, а определяемые на ее основе фильтрационные параметры пластов дают резко завышенные результаты по проницаемости.

Кроме того, замечено, что нарушение линейного закона фильтрации сопровождается интенсивными звуковыми колебаниями породы и газа, приводящими зачастую к разрушению призабойной зоны пласта и опережающему подтягиванию пластовой воды к забою скважин. К сожалению, никакого физического объяснения указанных явлений предложено не было.

Ю.П. Коротаяевым разработан и предложен акустогидродинамический метод (АГДМ)

исследования пористых сред и скважин [17]. Теоретические и экспериментальные исследования с помощью АГДМ многочисленных коллекторов и скважин позволили выделить некоторый фильтрационный критический параметр $Q_{кр}$ и четко установить наличие двух режимов работы скважин [18, 19]. В интервале дебитов $Q < Q_{кр}$ акустические колебания газа и пористой среды отсутствуют и фильтрация газа происходит по закону Дарси. В интервале дебитов $Q > Q_{кр}$ начинается акустический шум и линейный закон фильтрации Дарси нарушается. Этот критический дебит $Q_{кр}$, индивидуальный для каждой горной породы, получил в дальнейшем название критического энергосберегающего дебита, с помощью которого удалось обосновать и четко выделить верхнюю границу выполнения закона Дарси.

Введение нового параметра $Q_{кр}$ в теорию и практику фильтрации позволило предложить трехчленную зависимость дебита от депрессии в качестве объяснения нарушения линейного закона Дарси. Кроме того, был указан способ экспериментального определения параметра $Q_{кр}$, а сам параметр отождествлен с энергосберегающим режимом работы газовых скважин. По определению, энергосберегающим, или критическим, дебитом $Q_{кр}$ называется максимальный предшествующий началу акустических колебаний дебит в призабойной зоне пласта и соответствующий верхней границе применимости закона Дарси. По мнению Ю.П. Коротаяева [18], это значение соответствует максимальному дебиту при минимальной депрессии на пласт.

Анализ разработки и эксплуатации значительного числа месторождений показал, что предпочтительным является именно энергосберегающий режим эксплуатации скважин. Таким образом, вместо форсированной добычи газа на пределе допустимых дебитов предложен энергосберегающий технологический режим эксплуатации скважин, позволяющий получать максимальный дебит при минимальных потерях энергии и обеспечивающий работу скважин без осложнений и аварий.

Тем не менее даже трехчленная зависимость градиента давления от расхода газа, хорошо описывающая промысловые данные, не позволила объяснить природу и физический механизм нелинейной фильтрации в пористых средах.

Турбулентность фильтрационного потока в пористых средах как причина нарушения закона Дарси

Многие исследователи предполагали, что причиной отклонения закона Дарси от линейного закона при больших скоростях является турбулентность фильтрационного потока. Следует указать, что на тему турбулентности газа и жидкости написано много научных работ [20–25]. Однако в этих работах турбулентность в основном рассматривается при движении жидкости/газа по трубам. В этом случае переход от ламинарного течения к турбулентному проявляется, как правило, для больших чисел Рейнольдса (Re) – порядка 2000...4000. Совершенно другие значения Re характерны для пористых сред.

Известно [1–7], что

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu},$$

где ρ – плотность жидкости или газа; d – характерный размер (средний размер пор для пористой среды). Параметр Re хорошо описывает момент перехода от ламинарного течения к турбулентному и поэтому широко используется в современной гидро-, газо- и аэродинамике. В этой связи вполне понятно желание многих исследователей использовать число Re также и в подземной гидродинамике при описании фильтрационного течения жидкостей и газов в пористых средах.

Вместе с тем при фильтрации жидкостей и газов в пористых средах как при обычных пластовых градиентах [1–5], так и при лабораторном эксперименте

$\left(0,008 < \frac{\Delta P}{L} < 0,013 \text{ МПа/м} \right)$ числа Re прак-

тически всегда удовлетворяют соотношению $Re < 0,1$, т.е. критерии трубной гидромеханики невозможно применить для течения газа в пористой среде. Тем не менее использование числа Re для характеристики ламинарного потока как критерия выполнения закона Дарси считается достаточно популярным до сих пор.

Ю.П. Коротаев приводит [17–19] исчерпывающий анализ возможных причин наличия нелинейного двухчленного закона фильтрации. По его мнению, двухчленную эмпирическую формулу фильтрации нельзя объяснить ни искривленностью фильтрационных поровых каналов, ни неоднородностью поровой среды,

ни турбулентностью фильтрационного потока. Так, уникальные экспериментальные исследования [26–29] показали, что явления турбулентности возникают в фильтрационном потоке в пористой среде только при $Re \approx 100$, что практически не осуществимо в обычной подземной гидродинамике.

Таким образом, турбулизация фильтрационного потока не в состоянии объяснить механизм перехода от линейного закона к нелинейному и природу двухчленного закона фильтрации. Далее предлагается феноменологический подход к объяснению природы двухчленного закона фильтрации и преодолению указанных выше затруднений.

Феноменологический подход к объяснению нелинейности фильтрационного течения

Ранее показано [8], что обозначенные выше противоречия могут быть разрешены с позиций существования второго коэффициента вязкости в жидкостях и газах, а именно существования объемной вязкости при фильтрации флюидов через пористую среду. Объемная вязкость (η_v), как правило, проявляется при процессах адиабатического сжатия и разгрузки флюидов [30–35]. На сегодняшний день существует единственный проверенный способ определения η_v – ультразвуковой [32, 33]. Обыкновенно величина η_v значительно (в 2000 раз для CO_2) превосходит μ . Кроме того, при достижении определенной частоты сжатия/разряжения η_v начинает уменьшаться (релаксировать), стремясь к более низкому значению [33].

На рис. 4 показана феноменологическая картина поведения величин η_v и μ с увеличением давления при фильтрации газа через образец сухого керна, а в таблице – отношение η_v к μ для некоторых флюидов. Видно, что это отношение всегда больше 1.

Рис. 4 можно прокомментировать следующим образом. При увеличении ΔP скорость фильтрации газа v , а значит, и частота сжатия/разряжения f увеличиваются при движении газа через поры и сужении пористой среды. Частота этих пульсаций f может достичь частот релаксации объемной вязкости f_{η_v} , т.е. резкого уменьшения η_v (см. переход из зоны III в зону II на рис. 4). В эксперименте это явление будет трактоваться как потеря вязкости газа и проявится в виде резкого увеличения наклона кривой $Q = f(\Delta P)$

при переходе из зоны фильтрации III в зону II (см. также рис. 1).

Таким образом, предлагаемая феноменологическая картина поведения величин η_V и μ при фильтрации газа через пористую структуру выглядит вполне реалистично и позволяет объяснить противоречия и нестыковки современной подземной гидродинамики. Напомним, что величина η_V феноменологически характеризует процесс диссипации энергии при объемных деформациях среды (ситуация, реализуемая при фильтрации через поровую среду). В отличие от обычной динамической сдвиговой вязкости μ , характеризующей необратимую передачу энергии поступательного движения жидкости или газа от одних слоев к другим, η_V характеризует квазиравновесный обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы в каждой молекуле вещества (под внутренними степенями свободы молекулярных газов принимаются обычно колебательные и вращательные степени свободы). Для описания такого обменного молекулярного процесса существует резонансная частота f_{η_V} , зависящая от природы газа, давления и температуры. При повышении частоты воздействия f может произойти релаксация объемной вязкости (стремление η_V к новому равновесному значению), при которой обменные процессы между поступательными и внутренними степенями свободы газа (жидкости) не будут успевать за частотой внешнего воздействия. Феноменологически это проявляется в релаксации объемной вязкости, представленной в зоне II (см. рис. 4).

Таким образом, учет объемной вязкости и ее релаксация позволяют устранить расхождения эксперимента и теоретических представлений при фильтрации флюидов в пористых средах, т.е. там, где имеют место процессы диссипации энергии при объемных деформациях флюидов. Отмечено [35], что учет η_V может быть важен для задач с большой сжимаемостью, а значит, при рассмотрении задач фильтрации газа через пористую среду.

В настоящее время интерес к параметру η_V не утихает [36, 37]. Кроме того, применительно к некоторым прикладным инженерным задачам, например упругогидродинамической смазки [38], аэродинамики и обтекания тел различной формы [39, 40], коэффициент η_V постепенно включается в практику инженерных расчетов. Однако в подземной гидродинамике

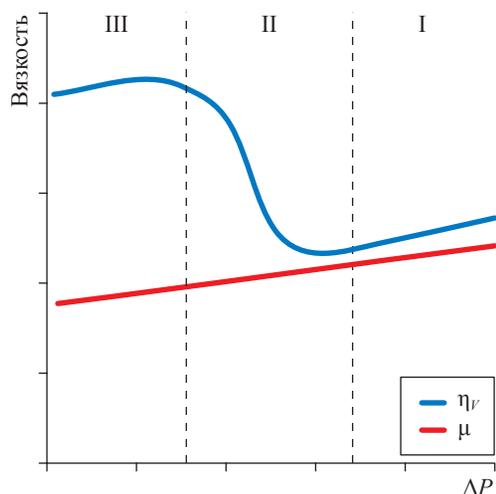


Рис. 4. Поведение объемной и динамической сдвиговой вязкостей газа при изменении перепада давления в пористой среде: зоны I, II, III см. на рис. 1

Отношение объемной вязкости к динамической сдвиговой для некоторых жидкостей и газов [33]

| Флюид | | $\frac{\eta_V}{\mu}$ |
|-------------|----------------------------------|----------------------|
| Жидкость | H ₂ O | 2,4 |
| | CH ₃ OH | 1,3 |
| | C ₂ H ₅ OH | 3,8 |
| | Ацетон | 3,1 |
| | Пропиловый спирт | 5,1 |
| | Амилацетат | 9,9 |
| | μ-Ксилол | 11 |
| | Этилацетат | 15 |
| | Хлороформ | 24 |
| | Углерод четыреххлористый | 28 |
| | Бензол | 137 |
| Сероуглерод | 1600 | |
| Газ | He | 5,7 |
| | Ne | 3,1 |
| | H ₂ | 21,1 |
| | CO ₂ | 18,8 |
| | CO | 3,9 |
| | NO | 1,2 |

при решении задач фильтрации жидкостей и газов, в технике экспериментальных измерений $K_{абс}$ коэффициент η_V даже не упоминается. Вместе с тем сама геометрия течения флюидов в пористой среде предполагает наличие периодических, случайных процессов сжатия/разряжения газа, а значит, и передачу энергии от внешних степеней свободы к внутренним. Это приводит к (а) появлению объемной

вязкости и (б) ее релаксации при изменении скорости фильтрации (изменении ΔP).

Заметим, что структура поровой среды может быть аппроксимирована любой геометрической формой, например формой чередования сообщающихся объемных пор и тонких капилляров разного размера. Кроме того, всегда присутствует распределение пор по размерам. Главным при этом является тот факт, что флюид при фильтрации через поровую среду испытывает периодические адиабатические сжатия/разряжения, при которых происходит обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы, следовательно, создаются условия для проявления объемной η_V и ее релаксации.

Показано [8], что частота f при фильтрации через поровую среду увеличивается с ростом ΔP и находится в диапазоне частот, в котором обычно наблюдается релаксация объемной вязкости для газов. Отсюда становится ясным резкое увеличение наклона кривой $Q = f(\Delta P)$ в зоне II. Это явление, во многом аналогичное «сверхпроницаемости» породы, обусловлено потерей объемной вязкости в соответствующей зоне по причине ее релаксации.

Картину фильтрации можно представить следующим образом. В фильтрационном потоке существует сопротивление движению газа, обусловленное как сдвиговой, так и объемной вязкостями. При увеличении депрессии на пласт при некотором значении ΔP (см. рис. 1) сопротивление, обусловленное η_V , исчезает (η_V релаксирует). Это явление равносильно потере сопротивления движению газа (эффект «сверхпроницаемости» породы). Именно поэтому переходы из зоны III в зону II, а также из зоны II в зону I происходят по параболе. Индикаторная диаграмма $Q = f(\Delta P)$ при этом имеет вид S-образной кривой с точкой перегиба (точка A на кривой 2, см. рис. 1),

причем приблизительно линейный участок ([BC], см. кривую 2 на рис. 1) трактуется как участок, на котором выполняется закон Дарси.

Также становится ясной природа существования энергосберегающего дебита $Q_{кр}$: при увеличении депрессии ΔP частота f входит в диапазон слышимых звуковых частот и скважина начинает «шуметь». В этом диапазоне предположительно начинаются релаксация η_V и резкое уменьшение сопротивления фильтрационному течению, а получаемый дебит скважины принимается за энергосберегающий дебит $Q_{кр}$.

Проявления молекулярного процесса, связанного с релаксацией η_V , можно ожидать, по-видимому, лишь в призабойной зоне пласта, т.е. там, где градиенты давления, а значит, и скорости фильтрации достаточно высокие. Наблюдаемый в промысловой практике стриппинг-эффект в газоконденсатных скважинах [41], а также явление значительного повышения относительной фазовой проницаемости по нефти по результатам газодинамических исследований, вероятно, также обусловлены именно релаксацией η_V (газа/нефти) в прискважинной зоне.

На основании результатов стандартных исследований газопроницаемости в керновых материалах и их глубокого анализа предложена единая картина фильтрационного течения в пористых средах. Также предложен механизм процессов, ответственных за переход от линейного закона Дарси к нелинейному закону фильтрации.

Учет параметра объемной вязкости газа позволяет объяснить явления резкого увеличения газопроницаемости («сверхпроводимость» породы), нелинейности фильтрационного закона, а также обосновать наличие энергосберегающего дебита газовых скважин.

Список литературы

1. Амикс Дж. Физика нефтяного пласта / Дж. Амикс, Д. Басс, Р. Уайтинг. – М.: Гостехиздат, 1962. – 570 с.
2. Котяхов Ф.И. Основы физики нефтяного пласта / Ф.И. Котяхов. – М.: Гостехиздат, 1956.
3. Арье А.Г. Физические основы фильтрации подземных вод / А.Г. Арье. – М.: Недра, 1984. – 101 с.
4. Требин Г.Ф. Фильтрация жидкостей и газов в пористых средах / Г.Ф. Требин. – М.: Гостехиздат, 1959. – 158 с.

5. Тульбович Б.И. Методы изучения пород-коллекторов нефти и газа / Б.И. Тульбович. – М.: Недра, 1979.
6. Песков А.В. Определение газопроницаемости пород с учетом эффекта скольжения газа / А.В. Песков, В.А. Ольховская // Нефтепромысловое дело. – 2010. – № 3. – С. 10–12.
7. Басниев К.С. Подземная гидромеханика / К.С. Басниев, И.Н. Кочина, В.М. Максимов. – М.: Недра, 1993. – 416 с.
8. Троицкий В.М. Феноменологический подход к анализу экспериментальных данных о газопроницаемости в пористых средах. Истинная причина эффекта Клинкенберга / В.М. Троицкий // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2 (30): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 110–124.
9. Байков В.А. Нестационарная фильтрация в сверхнизкопроницаемых коллекторах при низких градиентах давлений / В.А. Байков, А.В. Колонских, А.К. Макатров и др. // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 10. – С. 52–56.
10. Байков В.А. Моделирование притока жидкости к скважинам в низкопроницаемых коллекторах с учетом нелинейной фильтрации / В.А. Байков, А.Я. Давлетбаев, Д.С. Иващенко // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 11. – С. 54–58.
11. Шпуров И.В. Обоснование граничного значения проницаемости коллекторов при их дифференциации на классы с высоким и низким фильтрационными потенциалами / И.В. Шпуров // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 9. – С. 73–77.
12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука. – 1972. – 720 с.
13. Klinkenberg L.J. The permeability of porous media to liquids and gases / L.J. Klinkenberg // Am. Petroleum Inst. Drilling and Production Practice. – 1941. – С. 200–211.
14. Дмитриев Н.М. Уравнение неустановившихся течений по двучленному закону фильтрации в изотропной пористой среде / Н.М. Дмитриев, М.Н. Дмитриев, А.А. Мурадов // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2011. – № 3 (264). – С. 102–111.
15. Пономарева И.Н. Подземная гидромеханика: учеб. пособие / И.Н. Пономарева, В.А. Мордвинов. – Пермь: Пермский государственный технический университет, 2009. – 103 с.
16. Козлов А.Л. Основные принципы рациональной разработки газовых месторождений / А.Л. Козлов, Е.М. Минский // Тр. ВНИИГАЗа. Вопросы разработки и эксплуатации газовых месторождений. – М.: Гостоптехиздат, 1953. – С. 3–52.
17. Коротаев Ю.П. История ВНИИГАЗа – этапы развития / Ю.П. Коротаев // Сб. научных статей к 50-летию ВНИИГАЗа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 1998. – С. 61–79.
18. Коротаев Ю.П. Исследование и режимы эксплуатации скважин / Ю.П. Коротаев. – М.: ВНИИЭгазпром, 1991. – 75 с. – (Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений).
19. Коротаев Ю.П. Избранные труды / Ю.П. Коротаев. – М.: Недра, 1996. – Т. 1. – 607 с.
20. Колесниченко А.В. Турбулентность многокомпонентных сред / А.В. Колесниченко, М.Я. Маров. – М.: Наука, 1999. – 336 с.
21. Пригожин И. Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени / И. Пригожин, И. Стенгерс. – М.: Прогресс, 1994. – 240 с.
22. Колмогоров А.Н. Локальная структура турбулентности в несжимаемой жидкости при очень больших числах Рейнольдса // ДАН СССР. – 1941. – Т. 30. – С. 299–303.
23. Frisch U. Turbulence. The legacy of A.N. Kolmogorov / U. Frisch. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – 296 с.
24. Колмогоров А.Н. Уточнение представлений о локальной структуре турбулентности в несжимаемой вязкой жидкости при больших числах Рейнольдса / А.Н. Колмогоров // Mecanique de la turbulence: Colloq. Intern. CNRS, Marseille, aout – sept. 1961 / на русск. и фр. языках. – Paris, 1962. – С. 447–458.
25. Buckingham A.C. IR38. Mechanics of turbulence of multicomponent gases. Astrophysics and Space Science Library, Vol 269: book review / A.C. Buckingham // Appl. Mechanics Rev. – 2003. – Т. 56. – № 1. – С. B11–B13. – <https://doi.org/10.1115/1.1523366>
26. Mc Farland J.D. Visualization of the transition to turbulent flow in porous media / J.D. Mc Farland, H.M. Dranchuk // J. Can. Petr. Technol. – 1976. – Т. 15. – № 2. – С. 71–78.
27. Cieslicki K. Przepływ wody w modelu przestrzeni porowej w świetle rpwania Forchheimera / K. Cieslicki, A. Lasowska // Archiwum Gornictwa. – 1986. – Т. 31. – № 1. – С. 63–75.

28. Беляшевский Н.Н. Гидравлическая структура фильтрационного потока в отдельной поре при нелинейной фильтрации / Н.Н. Беляшевский, Н.Г. Бугай // Фильтрация воды в пористых средах: сб. – Киев, 1978. – С. 15–24.
29. Волков В.И. Исследования структуры течения в пористой среде / В.И. Волков, В.А. Мухин, В.Е. Накоряков // Журнал прикладной химии. – 1981. – Т. 54. – № 4. – С. 838–842.
30. Ландау Л.Д. Механика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 2-е изд. – М.: Наука, 1954. – § 78.
31. Ландау Л.Д. Теоретическая физика: в 10 т. Т. VI: Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – 736 с.
32. Физическая акустика: пер. с англ. / под ред. У. Мэзона. – М., 1968. – Т. 2. – Ч. А.
33. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике = Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik / Л. Бергман; под ред. В.С. Григорьева и Л.Д. Розенберга; пер. с нем.. – 2-е изд. – М.: Иностранная литература, 1957. – 726 с.
34. Stokes G.G. On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids / G.G. Stokes // Transactions of the Cambridge Philosophical Society. – 1845. – Т. 8. – № 22. – С. 287–342.
35. Tisza L. Supersonic absorption and Stoke's viscosity relation / L. Tisza // Phys. Rev. – 1942. – Т. 61. – С. 531–536.
36. Cramer M.S. Numerical estimates for bulk viscosity of ideal gases / M.S. Cramer // Phys. Fluids. – 2012. – Т. 24. – Ст. № 066102. – <https://doi.org/10.1063/1.4729611>
37. Bruno D. Relaxation of internal temperature and volume viscosity / D. Bruno, V. Giovangigli // Phys. Fluids. – 2011. – Т. 23. – Ст. № 093104.
38. Ширококов В.В. Упругогидродинамическая задача сжимаемой смазки с объемной вязкостью / В.В. Ширококов // Современные проблемы трибологии: гидромеханика, реология, контактное взаимодействие: сб. – М.: ВНИИГАЗ, 1987. – С. 25–30.
39. Тирский Г.А. Эффект объемной вязкости в задаче о структуре фронта ударной волны / Г.А. Тирский, М.Д. Брагин // Ломоносовские чтения: тезисы докладов научной конференции. Секция механики. 15–26 апреля 2013, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова. – М.: МГУ, 2013. – С. 132.
40. Рогов Б.В. Эффект объемной вязкости в иерархии асимптотически упрощенных уравнений Навье – Стокса / Б.В. Рогов, Г.А. Тирский, А.В. Чикиткин // Международная конференция «Разностные схемы и их приложения». – М.: ИПМ РАН, 2013. – С. 97–98. – <https://keldysh.ru/events/ryabenkiy.pdf>
41. Добкин С.В. Моделирование продуктивности газоконденсатных скважин / С.В. Добкин, В. Девентер, Г. Намазова и др. // Наука и техника в газовой промышленности. – 2016. – № 4. – С. 17–31.

On physical nature of nonlinear law for gas filtration within porous media

V.M. Troitskiy

Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyecktiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation
E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Multiple studies of gas permeability for porous materials show that in most cases the experimental results correspond to the linear Darcy's filtration law, which states connection between the gas flow rate and the pressure gradient. However, last time there are many scientific publications concerning with deviation of the experimental data from the linear Darcy's law either both in the areas of slow and rapid filtration. Attempts to explain the molecular nature of such limitations mostly fail; neither the turbulence, nor the tortuousness of the filtration channels, nor the heterogeneity of a porous medium can't be the reasons of nonlinear filtration.

This article describes the standard serial tests aimed at determination of a gas flow rate – pressure gradient dependency for the core samples from different fields. The acquired results provide an integrated view of gas filtration within the porous media. In particular, they explain abrupt growth of gas permeability (the “hyperconductivity” of a rock) at increase of the pressure gradient, a pattern of Darcy's law transition to the binominal empiric Forchheimer's law, and help to substantiate existence of the energy-saving rates for gas wells.

Author shows that all the listed phenomena could be explained only using the bulk viscosity of gas. He gives the representative experimental ratios of bulk and shear viscosities, and suggests a real explanation for appearance of bulk viscosity in a filtrating gas flow.

Keywords: limits of the Darcy's law, binominal filtration law, mechanism of nonlinear effect, bulk viscosity, shear viscosity.

References

1. AMYX, James W., Daniel M. BASS, Jr. Robert Z. WHITING. *Petroleum reservoir engineering. Physical properties* [Fizika neftyanogo plasta]. Translated from English. Moscow: Gostoptekhizdat, 1962. (Russ.).
2. KOTYAKHOV, F.I. *Principals of petroleum reservoir physics* [Osnovy fi ziki neftyanogo plasta]. Moscow: Gostoptekhizdat, 1956. (Russ.).
3. ARYE, A.G. *Physical principals of groundwater filtration* [Fizicheskiye osnovy filtratsii podzemnykh vod]. Moscow: Nedra, 1984. (Russ.).
4. TREBIN, G.F. *Filtration of fluids and gases in porous media* [Filtratsiya zhidkostey i gazov v poristyykh sredakh]. Moscow: Gostoptekhizdat, 1959. (Russ.).
5. TULBOVICH, B.I. *Methods for studying rocks being oil-and-gas reservoirs* [Metody izucheniya porodkolektorov nefi i gaza]. Moscow: Nedra, 1979. (Russ.).
6. PESKOV, A.V. and V.A. OLKHOVSKAYA. Determination of rocks' gas permeability adjusted for gas slippage effect [Opredeleniye gazopronitsayemosti porod s uchetom effekta skolzheniya gaza]. *Neftepromyslovoye delo*. 2010, no. 3, pp. 10–12. ISSN 0207-2351. (Russ.).
7. BASNIYEV, K.S., I.N. KOCHINA and V.M. MAKSIMOV. *Underground hydrodynamics* [Podzemnaya gidrodinamika]. Moscow: Nedra, 1993. (Russ.).
8. TROITSKIY, V.M. Phenomenological approach to analysis of empirical data on gas permeability in porous media. A true reason for Klinkenberg's effect [Fenomenologicheskiy podkhod k analizu eksperimentalnykh dannykh o gazopronitsayemosti v poristyykh sredakh. Istinnaya prichina effekta Klinkenberga]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 110–124. ISSN 2306-8949. (Russ.).
9. BAYKOV, V.A., A.V. KOLONSKIKH, A.K. MAKATROV et al. Transitional filtration in extra-low-permeable reservoirs at low gradients of pressure [Nestatsionarnaya filtratsiya v sverkhnizkopronitsayemykh kollektorakh pri nizkikh gradiyentakh davleniy]. *Neftyanoye khozyaystvo*. 2013, no. 10, pp. 52–56. ISSN 0028-2448. (Russ.).
10. BAYKOV, V.A., A.Ya. DAVLETBAYEV, D.S. IVASHCHENKO. Modelling of fluid inflow to wells in lowpermeable reservoirs with provision for non-linear filtration [Modelirovaniye pritoka zhidkosti k skvazhinam v nizkopronitsayemykh kollektorakh s uchetom nelineynoy filtratsii]. *Neftyanoye khozyaystvo*. 2014, no. 11, pp. 54–58. ISSN 0028-2448. (Russ.).
11. SHPUROV, I.V. Substantiation of a marginal value for permeability of reservoirs classified by high and low filtration potentials [Obosnovaniye granichnogo znacheniya pronitsayemosti kollektorov pri ikh differentsiatsii na klassy s vysokim i nizkim filtratsionnymi potentsialami]. *Neftyanoye khozyaystvo*. 2015, no. 9, pp. 73–77. ISSN 0028-2448. (Russ.).
12. VARGAFNIK, N.B. *Reference book on thermal physical properties of gases and liquids* [Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey]. 2nd ed. Moscow: Nauka, 1972. (Russ.).
13. KLINKENBERG, L.J. The permeability of porous media to liquids and gases. In: *Am. Petroleum Inst. Drilling and Production Practice*, 1941, pp. 200–211.
14. DMITRIYEV, N.M., M.N. DMITRIYEV, A.A. MURADOV. Equation for unsteady flows according to binominal filtration law in isotropic porous medium [Uravneniye neustanovivshikhsvya techeniy po dvuchlenному zakonu filtratsii v izotropnoy poristoy srede]. *Proc. of Gubkin Russian State University of Oil and Gas*. 2011, no. 3(264), pp. 102–111. ISSN 2073-9028. (Russ.).
15. PONOMAREVA, I.N., V.A. MORDVINOV. *Subsurface hydromechanics* [Podzemnaya gedromekhanika]: tutorial. Perm, Russia: Perm State Technical University, 2009. (Russ.).
16. KOZLOV, A.L., Ye.M. MINSKIY. The main principles for rational development of gas fields [Osnovnyye printsipy ratsionalnoy razrabotki gazovykh mestorozhdeniy]. In: *Proceedings of VNIIGAZ. On development and operation of gas fields* [Trudy VNIIGAZa. Voprosy razrabotki i ekspluatatsii gazovykh mestorozhdeniy]. Moscow: Gostoptekhizdat, 1953, pp. 3–52. (Russ.).
17. KOROTAYEV, Yu.P. History of VNIIGAZ – life stages [Istoriya VNIIGAZa – etapy razvitiya]. In: *Collected papers devoted to 50th anniversary of VNIIGAZ*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 1998, pp. 61–79. (Russ.).
18. KOROTAYEV, Yu.P. *Studying and regimes of wells operation* [Issledovaniye i rezhimy ekspluatatsii skvazhin]. Moscow: VNIIEgazprom, 1991. (Russ.).
19. KOROTAYEV, Yu.P. *Selecta* [Izbrannyye trudy]. Moscow: Nedra, 1996, vol. 1. (Russ.).
20. KOLESNICHENKO, A.V., M.Ya. MAROV. *Turbulence of multicomponent media* [Turbulentnost mnogokomponentnykh sred]. Moscow: Nauka, 1999. (Russ.).
21. PRIGOGINE, I., I. STENGERS. *Time, chaos, quantum. To solution of clock paradox* [Vremya. Khaos. Kvant. K resheniyu paradoksa vremeni]. Translated from English. Moscow: Progress, 1994. (Russ.).
22. KOLMOGOROV, A.N. Local structure of turbulence in an incompressible liquid at very high Reynolds numbers [Lokalnaya struktura turbulentnosti v neszhimayemoy zhidkosti pri ochen bolshikh chislakh Reynoldsa]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1941, vol. 30, pp. 299–303. ISSN 0002-3264. (Russ.).
23. FRISCH, U. *Turbulence. The legacy of A.N. Kolmogorov*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.

24. KOLMOGOROV, A.N. Elaboration of notion about local structure of turbulence in a incompressible viscous liquid and high Reynolds numbers [Utochneniye predstavleniy o lokalnoy structure turbulentsnosti v neszhimayemoy vyazkoy zhidkosti pri bolshikh chislakh Reynoldsa]. In: *Mecanique de la turbulence: Colloq. Intern. CNRS, Marseille, aout – sept. 1961*. Paris, 1962, pp. 447–458. (Russ. and French).
25. BUCKINGHAM, A.C. IR38. Mechanics of turbulence of multicomponent gases. Astrophysics and Space Science Library, Vol 269: book review. *Appl. Mechanics Rev.*, 2003, vol. 56, no. 1, pp. B11–B13. ISSN 0003-6900. DOI: 10.1115/1.1523366.
26. Mc FARLAND, J.D., H.M. DRANCHUK. Visualization of the transition to turbulent flow in porous media. *J. Can.Petr.Technol.*, 1976, vol. 15, no. 2, pp. 71–78. ISSN 0021-9487.
27. CIESLICKI, K., A. LASOWSKA. Water flow in a model of porous space in light of Forchheimer equation [Przeptyw wody w modelu przestrzeni porowej w swietle rpwiania Forchheimera]. *Archiwum Gornictwa*, 1986, vol. 31, no. 1, pp. 63–75. ISSN 0004-0754. (Polish).
28. BELYASHEVSKIY, N.N., N.G. BUGAY. Hydraulic structure of a filter flow in a separate pore during non-linear filtration [Gidravlicheskaya struktura filtratsionnogo potoka v otdelnoy pore pri nelineynoy filtratsii]. In: *Water filtration in porous media: collected book*. Kiyev, 1978, pp. 15–24. (Russ.).
29. VOLKOV, V.I., V.A. MUKHIN, V.YE. NAKORYAKOV. Studying structure of a flow in a porous medium [Issledovaniya struktury techeniya v poristy srede]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, 1981, vol. 54, no. 4, pp. 838–842. ISSN 0044-4618. (Russ.).
30. LANDAU, L.D. and Ye.M. LIFSHIZ. *Mechanics of continuous media* [Mekhanika sploshnykh sred]. 2nd ed. Moscow: Nauka, 1954, § 78. (Russ.).
31. LANDAU, L.D. and Ye.M. LIFSHIZ. Hydrodynamics [Gidrodinamika]. In: *Course of theoretical physics* [Teoreticheskaya fi zika]: in 10 volumes. Moscow: Nauka, 1986, vol. VI. (Russ.).
32. MASON, W.P. (ed.). *Physical acoustics* [Fizicheskaya akustika]. Translated from English. Moscow: Mir, 1968, vol. 2, pt. A. (Russ.).
33. BERGMANN, L. *Ultrasound and its application in science and engineering* [Ultrazvuk i yego primeneniye v nauke i tekhnike = Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik]. Translated from German. 2nd ed. Moscow: Inostrannaya literatura, 1957. (Russ.).
34. STOKES, G.G. On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, 1845, vol. 8, no. 22, pp. 287–342.
35. TISZA, L. Supersonic absorption and Stoke’s viscosity relation. *Phys. Rev.*, 1942, vol. 61, pp. 531–536. ISSN 0031-899X.
36. CRAMER, M.S. Numerical estimates for bulk viscosity of ideal gases. *Phys. Fluids*, 2012, vol. 24, paper no. 066102. ISSN 1070-6631. DOI: 10.1063/1.4729611
37. BRUNO, D., V. GIOVANGIGLI. Relaxation of internal temperature and volume viscosity. *Phys. Fluids.*, 2011, vol. 23, paper no. 093104. ISSN 1070-6631.
38. SHIROBOKOV, V.V. Elastohydrodynamic problem for compressible lubricant with bulk viscosity [Uprugogidrodinamicheskaya zadacha szhimayemoy smazki s obyemnoy vyazkostyu]. In: *Modern challenges of tribology: hydromechanics, rheology, contact interaction* [Sovremennyye problemy tribologii: gidromekhanika, reologiya, kontaktnoye vzaimodeystviye]: collected book. Moscow: VNIIGAZ, 1987, pp. 25–30. (Russ.).
39. TIRSKIY, G.A., M.D. BRAGIN. Effect of bulk viscosity in a problem on structure of shock front [Effekt obyemnoy vyazkosti v zadache o structure fronta udarnoy volny]. In: Readings from Lomonosov: proc. of sci. conf. Section on mechanics, 15–26 April 2013, Moscow: Moscow State University, 2013, p. 132. (Russ.).
40. ROGOV, B.V., G.A. TIRSKIY, A.V. CHIKITKIN. Effect of bulk viscosity within hierarchy of symptom-free reduced Navier-Stokes equations [Effekt obyemnoy vyazkosti v iyerarkhii asimptomaticheskii uproschennykh uravneniy Navye – Stoksa]. In: *Proc. of the International conf. “Differencing schemes and their applications”*. Moscow: Institute of Applied Mechanics of RAS, 2013, pp. 97–98. Available from: <https://keldysh.ru/events/ryabenkiy.pdf>. (Russ.).
41. DOBKIN, S.V., V. DEVENTER, G. NAMAZOVA, et al. Modelling performance of gas wells [Modelirovaniye produktivnosti gazovykh skvazhin]. *Nauka i Tekhnika v Gazovoy Promyshlennosti*, 2016, no. 4, pp. 17–31. ISSN 2070-6820. (Russ.).

УДК 622.24.06

Исследование реологических показателей поликатионных буровых растворов

**А.М. Гайдаров^{1*}, Н.Т. Кадыров¹, А.А. Хуббатов¹, Д.В. Изюмченко¹,
В.А. Мнацаканов¹, М.М.-Р. Гайдаров¹**

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, пр-д Проектируемый № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: A_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова: поликатионные буровые растворы, реологические показатели, полиэлектролитные комплексы, соли, анионы, глинистый раствор, безглинистый раствор.

Тезисы. Применение различных модификаций поликатионных систем на месторождениях ПАО «Газпром», ПО «Белоруснефть» и др. показало, что на сегодняшний день эти системы по многим эксплуатационным свойствам превосходят все известные буровые растворы с водной дисперсионной средой.

Несмотря на достоинства поликатионных систем, при их применении возникают определенные трудности, связанные с растворимостью анионных полимеров. Прежде всего, это создание жидкостей с псевдопластическим характером течения и управление реологическими показателями. В водной среде взаимодействие катионных и анионных полимеров в определенных условиях приводит к образованию нерастворимых полиэлектролитных комплексов, представляющих собой продукты кооперативных реакций ионного обмена между противоположно заряженными компонентами.

Наиболее простой и эффективный способ создания псевдопластической поликатионной жидкости и управления ее реологическими показателями – это использование биополимера в качестве структурообразователя. Однако в результате взаимодействия катионного полиадамаха и анионного биополимера в составе поликатионного бурового раствора снижается их взаимная растворимость и образуются труднорастворимые полиэлектролитные комплексы.

Содержание в поликатионном буровом растворе низкомолекулярных электролитов является одним из необходимых условий получения растворимых полиэлектролитных комплексов из противоположно заряженных полимерных макромолекул. Растворение полиэлектролитных комплексов путем ввода низкомолекулярных электролитов является наиболее простым и эффективным способом управления технологическими свойствами и реологическими показателями поликатионных глинистых и безглинистых буровых растворов. Влияние солей на растворимость полиэлектролитных комплексов обусловлено специфическим взаимодействием полиионов с соответствующими низкомолекулярными противоионами – катионами и анионами электролитов. В безглинистом поликатионном растворе влияние катионов электролита отражается на анионном полимере, а анионов – на катионном полимере. В глинистом поликатионном буровом растворе, в отличие от безглинистого, протекают обменные реакции между отрицательно заряженными гидратированными глинистыми частицами и катионным полимером с одной стороны и катионным полимером и анионами солей с другой стороны, что отражается на расходе солей для растворения полиэлектролитных комплексов. Причем чем больше глинистой фазы с развитым катионно-обменным комплексом, тем больше расход солей для растворения полиэлектролитных комплексов. Большое значение имеют сродство катионов и анионов электролита с полиионами полиэлектролитных комплексов, электростатическое взаимодействие противоположно заряженных звеньев с противоионами электролита, а также стерические особенности при взаимодействии всех компонентов.

Начальные концентрации солей не вызывают роста реологических характеристик, следовательно, и растворения полиэлектролитных комплексов. При дальнейшем увеличении концентрации солей наблюдается незначительное изменение реологических характеристик. Максимальные растворимость полиэлектролитных комплексов и реологические характеристики достигаются при пороговой концентрации соли, причем для каждой соли имеется своя пороговая концентрация, зависящая от вклада катиона и аниона.

При достижении пороговых концентраций показатель нелинейности всех исследованных глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворов снижается до 0,25...0,45, что свидетельствует о проявлении псевдопластических свойств.

По итогам исследований в качестве инициаторов растворения полиэлектролитных комплексов в поликатионных буровых растворах предложены наиболее доступные и дешевые соли, а именно хлориды натрия, калия, аммония, магния и кальция.

Поликатионные жидкости открывают новые возможности в области буровых растворов и являются значительным резервом повышения качества и эффективности строительства нефтяных и газовых скважин в сложных геолого-технических условиях бурения [1–3]. Применение различных модификаций поликатионных систем на месторождениях ПАО «Газпром», ПО «Белоруснефть» и др. показало, что на сегодняшний день эти системы по многим эксплуатационным свойствам превосходят все известные буровые растворы с водной дисперсионной средой. К достоинствам поликатионных буровых растворов относятся: превосходные ингибирующие и крепящие свойства; исключительная устойчивость показателей к глинистой, температурной, полисолевой, углекислотной, сероводородной и др. агрессиям; псевдопластичный характер течения жидкости; высокие значения реологических характеристик при низких скоростях сдвига и низкая тиксотропия; простота состава и малокомпонентность; снижение экологической нагрузки на окружающую среду за счет возможности длительного хранения и повторного использования бурового раствора; высокое качество вскрытия продуктивных коллекторов; совместимость поликатионных систем с различной минерализацией; минимизация процессов биодеструкции полимеров; широкий диапазон допустимых значений pH среды и т.д. Практически поликатионные жидкости сочетают достоинства буровых растворов с углеводородной и водной дисперсионной средой, и, в то же время, в них устранены недостатки, присущие существующим растворам.

Управление свойствами и показателями существующих буровых растворов, особенно при воздействии различных агрессивных сред, в сложных геолого-технических условиях – очень непростая, а иногда невыполнимая по технико-технологическим и экономическим соображениям задача. До настоящего времени в составах буровых растворов катионным высокомолекулярным соединениям не уделялось должного внимания, и их влияние на свойства и показатели технологических жидкостей недостаточно изучено. Однако благодаря многим положительным особенностям поведения в водной среде катионные полимеры могут найти широкое применение в составах буровых растворов. К тому же недостатки традиционных растворов

легко устраняются в поликатионной системе, содержащей в качестве стабилизатора высокозарядные катионные полимеры. Все модификации буровых растворов, стабилизированные катионными полимерами, получили название «Катбурр» (поликатионные буровые растворы). На сегодняшний день разработаны и запатентованы различные модификации «Катбурр». В качестве стабилизатора в модификациях «Катбурр» преимущественно используется катионный полимер полидадмах¹ в сочетании с неионными и анионными полимерами. Здесь уместно отметить, что большинство разработанных запатентованных модификаций поликатионных буровых растворов содержат ноу-хау в отношении управления их реологическими и фильтрационными свойствами.

Модификации «Катбурр» могут быть получены только при условии достижения эффекта стабилизации катионными полимерами. Стабилизация достигается при концентрации полимера, превышающей порог коагуляции или флокуляции (рис. 1).

Уровень стабилизации катионными полимерами косвенно можно определить по значению показателя фильтрации. Для глинистых поликатионных буровых растворов за начало зоны стабилизации принят показатель фильтрации 14...15 см³ за 30 мин, причем чем меньше показатель фильтрации, тем выше уровень стабилизации. Концентрация катионных полимеров для достижения уровня стабилизации глинистого раствора составляет более 1,0 %.

При концентрациях катионных полимеров 1,0...5,3 % проявляются все положительные свойства модификаций глинистых «Катбурр» и достигается устранение основных недостатков анионных и неионных буровых растворов. Высокие концентрации катионных полимеров 3,0...5,3 % обеспечивают низкие значения показателя фильтрации в забойных условиях при воздействии высоких температур до 200 °С и более.

При использовании совместимых защитных реагентов в модификациях безглинистых «Катбурр» в зависимости от литологического разреза скважины, характеризующегося невысоким содержанием глинистого материала, допустимо снижение концентрации катионных полимеров до 0,5...0,6 % [4].

¹ Полидадмах – аббревиатура от «полидиаллилдиметиламмонийхлорид».

Несмотря на достоинства поликатионных систем, при их применении существуют определенные, специфические, трудности, связанные с растворимостью анионных полимеров. Прежде всего, это создание жидкостей с псевдопластическим характером течения и управление реологическими показателями. Наиболее простой и эффективный способ создания псевдопластической поликатионной жидкости и управления ее реологическими показателями – это использование биополимера в качестве структурообразователя. Однако в результате взаимодействия катионного полидадмаха и анионного биополимера в составе поликатионного бурового раствора снижается их взаимная растворимость и образуются труднорастворимые полиэлектролитные комплексы (ПЭК).

Общие представления о ПЭК

В водной среде взаимодействие катионных и анионных полимеров в определенных условиях приводит к образованию нерастворимых

ПЭК, представляющих собой продукты кооперативных реакций ионного обмена между противоположно заряженными компонентами [5]. В качестве примера на рис. 2 приведена общая схема реакции образования ПЭК с участием двух линейных полиионов.

Растворимость ПЭК в водной среде зависит от соотношения противоположных зарядов и молекулярных масс взаимодействующих полиэлектролитов, их стерических особенностей, а также от химической природы и концентрации низкомолекулярной соли из состава жидкости. Поскольку в ходе реакции образования / диссоциации ПЭК выделяются низкомолекулярные противоионы, то, очевидно, путем ввода низкомолекулярного электролита можно управлять реакцией образования / диссоциации ПЭК. Введение в поликатионный раствор низкомолекулярных солей должно сдвигать положение равновесия реакции образования / диссоциации в сторону диссоциации ПЭК.

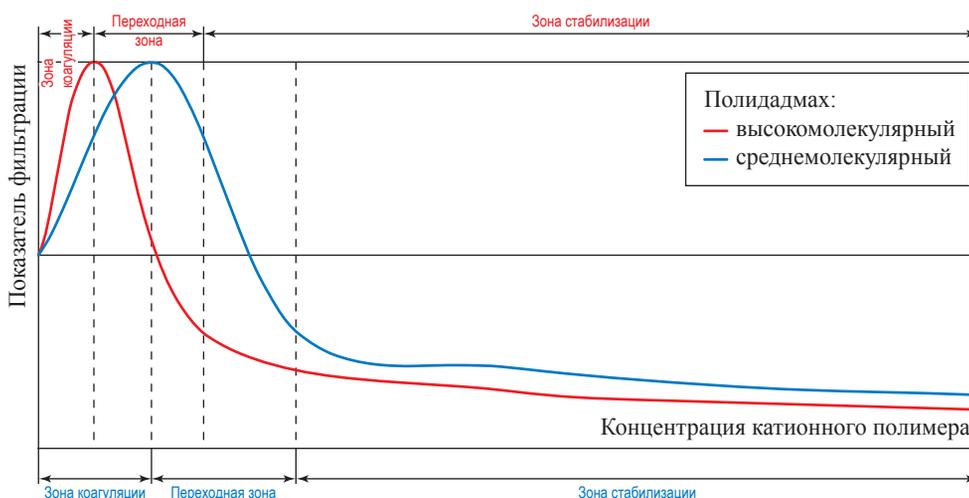


Рис. 1. Стабилизация буровых растворов катионными полимерами

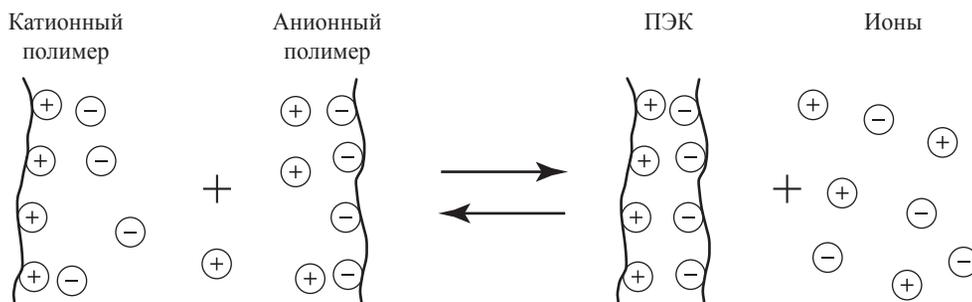


Рис. 2. Общая схема реакции образования ПЭК с участием противоположно заряженных полиионов

Выбор методики для оценки растворимости ПЭК в поликатионном буровом растворе

Основные факторы, влияющие на растворимость или фазовые равновесия ПЭК в жидкости, – это pH, ионная сила, температура. Из литературы известно о существовании различных методов определения растворимости ПЭК [6]. Существующие методы определения растворимости ПЭК предполагают применение специальной и дорогостоящей измерительной техники, не специфичной для буровой практики. Использование такой техники требует подготовки высококвалифицированного персонала. Поэтому разработка упрощенной методики оценки растворимости ПЭК в поликатионных буровых растворах является актуальной задачей.

В поликатионном буровом растворе с содержанием катионного полиадамаха и анионного биополимера образование нерастворимых ПЭК приводит к падению реологических показателей. Особенно при этом наблюдается уменьшение эффективной вязкости и напряжения сдвига при низких скоростях сдвига, т.е. раствор теряет псевдопластические свойства. Фазовый переход ПЭК из нерастворимого состояния в растворимое сопровождается увеличением реологических показателей, возрастают эффективная вязкость и напряжение сдвига при низких скоростях сдвига.

Концентрация низкомолекулярного электролита, при которой достигается стабилизация реологических показателей, а именно эффективной вязкости и напряжения сдвига при низких скоростях сдвига, соответствует минимальному числу контактов между катионным и анионным полимерами, т.е. это та концентрация, при которой наблюдается максимальная растворимость ПЭК.

Очевидно, концентрация соли, при которой стабилизируются реологические характеристики при низких скоростях сдвига, например при 5,11; 10,22 и 17,03 с⁻¹, может быть принята за пороговую концентрацию, при которой достигается растворение ПЭК и проявляются псевдопластические свойства поликатионного бурового раствора.

Предлагаемая вискозиметрическая методика оценки растворимости ПЭК в поликатионном буровом растворе с содержанием катионного полиадамаха и анионного биополимера, основанная на определении эффективной вязкости при скоростях сдвига 5,11; и/или 10,22;

и/или 17,03 с⁻¹, является вполне обоснованной и информативной. Очевидно, при разработке методики оценки растворимости ПЭК необходимо исходить из состава поликатионного раствора или из состава ПЭК. Каждой модификации поликатионного бурового раствора соответствует свой состав ПЭК. Наиболее вероятные составы ПЭК включают, с одной стороны, катионный полимер полиадамаха и, с другой стороны, полианионы биополимера, и/или водорастворимого эфира целлюлозы, и/или гидролизованного полиакрилонитрила, и/или лигносульфоната и т.д. Если анионным полимером является структурообразователь буровых растворов (биополимер), то для оценки растворимости ПЭК достаточно использовать вискозиметрическую методику, если анионным полимером является понизитель фильтрации и загуститель буровых растворов (полианионная целлюлоза или гидролизованный полиакрилонитрил), то оценку растворимости ПЭК необходимо производить одновременно по вискозиметрической методике и по изменению показателя фильтрации. Следовательно, выбор методики оценки растворимости ПЭК осуществляется в зависимости от типа полианиона, используемого в составе поликатионного раствора.

Управление показателями поликатионных растворов при помощи низкомолекулярных электролитов

Содержание в поликатионном буровом растворе низкомолекулярных электролитов является одним из необходимых условий получения растворимых ПЭК из противоположно заряженных полимерных макромолекул. На практике анионный биополимер вводится в поликатионный буровой раствор в сухом или жидком виде. При вводе в поликатионный раствор предварительно растворенного в воде жидкого биополимера происходят следующие явления:

- в пресной (недостаточно соленой) системе мгновенно образуется нерастворимый ПЭК с образованием хлопьев различной формы, реологические показатели жидкости падают, наблюдаются осаждение ПЭК, седиментация твердой фазы, расслоение и дестабилизация системы;
- в соленой системе образуется растворимый ПЭК, реологические показатели жидкости возрастают, повышается седиментационная устойчивость твердой фазы, снижается

расслоение, и система проявляет высокую стабильность.

При вводе в поликатионный раствор биополимера в сухом виде:

- в пресной поликатионной (недостаточно соленой) системе биополимер не растворяется, катионный полимер «прилипает» к поверхности порошка биополимера и блокирует его растворение, реологические показатели жидкости не меняются, свойства и показатели раствора сохраняются практически без изменения;
- в соленой поликатионной системе биополимер растворяется, образуется растворимый ПЭК, реологические показатели системы повышаются, возрастает седиментационная устойчивость.

Влияние солей на растворимость ПЭК обусловлено специфическим взаимодействием полиионов с соответствующими низкомолекулярными противоионами – катионами и анионами электролитов. В безглинистом поликатионном растворе влияние катионов электролита отражается на анионном полимере, а влияние анионов – на катионном полимере. В глинистом поликатионном буровом растворе, в отличие от безглинистого, протекают обменные реакции между отрицательно заряженными гидратированными глинистыми частицами и катионным полимером с одной стороны и катионным полимером и анионами солей с другой стороны, что отражается на расходе солей для растворения ПЭК. Причем чем больше глинистой фазы с развитым катионно-обменным комплексом, тем больше расход солей для растворения ПЭК. Большое значение имеют сродство катионов и анионов электролита с полиионами ПЭК, электростатическое взаимодействие противоположно заряженных звеньев с противоионами электролита, а также стерические особенности при взаимодействии всех компонентов.

С учетом вышесказанного объектом исследования были выбраны близкие по составу к базовым модификациям «Катбурр», применяемым на Астраханском газоконденсатном месторождении, безглинистый и глинистый поликатионные буровые растворы, содержащие рабочие концентрации полиадамаха и биополимера (табл. 1).

Исследования проводились в следующем порядке:

- в свежеприготовленный глинистый или безглинистый поликатионный раствор с содержанием полиадамаха марки ВПК-402 и биополимера марки «Биоксан» вводили исследуемые соли, постепенно увеличивая их концентрации;
- после каждого ввода соли визуально оценивали консистенцию раствора: если изменения реологии не происходило, продолжали ввод солей до увеличения вязкости или появления структурных свойств раствора;
- при появлении признаков структурирования бурового раствора производили замеры реологических характеристик при скоростях сдвига 1022, 511, 341, 170, 102, 51, 34, 17, 10 и 5 с⁻¹, а также СНС_{1/10} (статического напряжения сдвига за минуту и 10 мин) и визуально оценивали растворимость полимеров;
- при последующих добавках соли, включая последнюю, производили замеры реологических характеристик и визуальную оценку растворимости полимеров;
- по результатам исследований, а именно по изменению эффективной вязкости при низких скоростях сдвига 5,11; и/или 10,22; и/или 17,03 с⁻¹ определяли пороговую и рабочую концентрации солей;
- далее оценивалась эффективность влияния солей на растворимость ПЭК.

В качестве низкомолекулярных электролитов исследованы недефицитные и доступные

Таблица 1

Составы глинистого и безглинистого поликатионных растворов

| Раствор | Компонент | Концентрация, кг/м ³ |
|--------------|----------------------|---------------------------------|
| Глинистый | Глинопорошок | 30 |
| | Мел | 50 |
| | Полиадамах (ВПК-402) | 15 |
| | Биополимер «Биоксан» | 2,9 |
| | Вода | 965 |
| Безглинистый | Мел | 50 |
| | Полиадамах (ВПК-402) | 15 |
| | Биополимер «Биоксан» | 5 |
| | Вода | 976 |

по стоимости соли натрия, калия, аммония, магния и кальция.

Соли натрия. В свежеприготовленные глинистые и безглинистые поликатионные буровые растворы с содержанием полидамаха и биополимера вводили соли натрия. В качестве солей натрия исследованы хлорид (NaCl), бромид (NaBr), нитрат (NaNO₃), формиат (NaHCOO), ацетат (NaCH₃COO) и сульфат (Na₂SO₄).

Для глинистого и безглинистого поликатионных растворов на рис. 3, 4 приведены графические зависимости эффективной вязкости при скорости сдвига 5,11 с⁻¹ от концентрации

солей натрия. Начальные концентрации солей натрия не вызывают роста реологических характеристик, следовательно, и растворения ПЭК. При дальнейшем увеличении концентрации солей наблюдается незначительное изменение реологических характеристик. Максимальная растворимость ПЭК достигается при пороговой концентрации соли, причем для каждой соли имеется своя пороговая концентрация, зависящая от вкладов катиона и аниона (табл. 2).

В промышленных условиях, когда концентрации компонентов в составе поликатионного бурового раствора постоянно меняются,

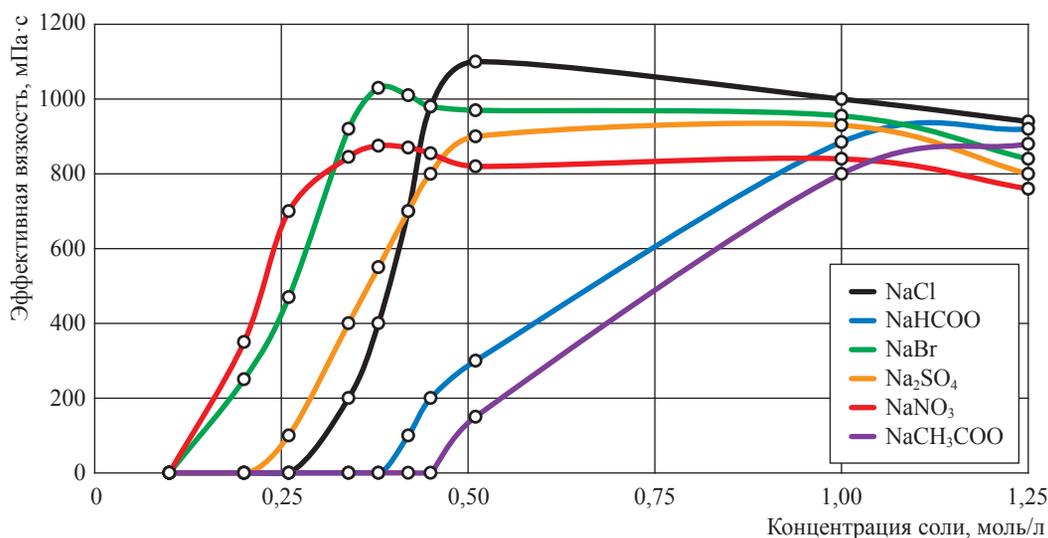


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости глинистого поликатионного раствора при скорости сдвига 5,11 с⁻¹ от содержания солей натрия

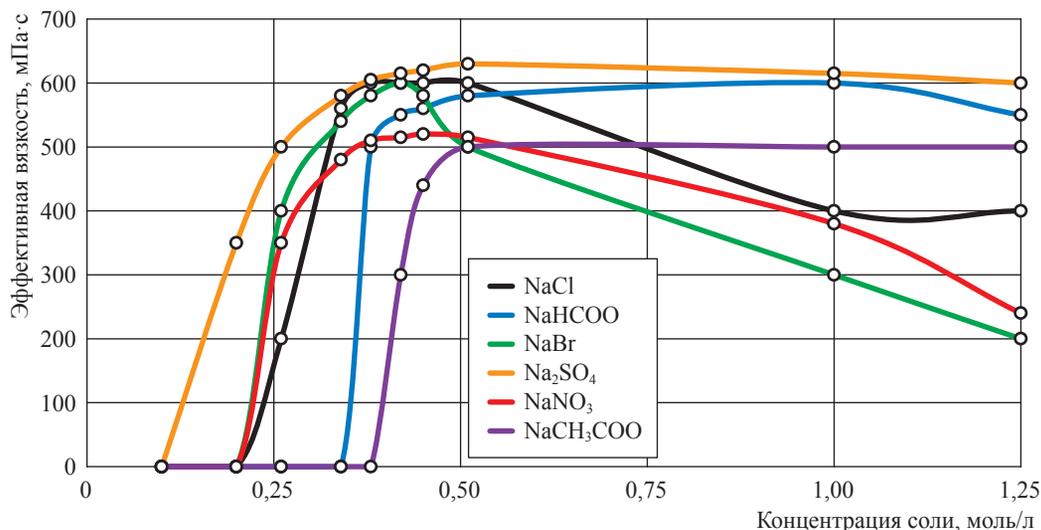


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости безглинистого поликатионного раствора при скорости сдвига 5,11 с⁻¹ от содержания солей натрия

Таблица 2

Пороговые концентрации солей в глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворах на водной основе

| № | Соль | Глинистый раствор | | Безглинистый раствор | |
|----|-------------------------------------|-------------------|------|----------------------|------|
| | | моль/л | % | моль/л | % |
| 1 | NaCl | 0,45 | 2,63 | 0,30 | 1,76 |
| 2 | NaNO ₃ | 0,34 | 2,89 | 0,26 | 2,21 |
| 3 | NaBr | 0,34 | 3,50 | 0,23 | 2,37 |
| 4 | NaHCOO | 0,75 | 5,10 | 0,44 | 3,00 |
| 5 | Na ₂ SO ₄ | 0,45 | 6,39 | 0,20 | 2,84 |
| 6 | NaCH ₃ COO | 1,00 | 8,20 | 0,45 | 3,69 |
| 7 | KCl | 0,42 | 3,12 | 0,26 | 1,94 |
| 8 | K ₂ SO ₄ | 0,40 | 6,96 | 0,20 | 3,48 |
| 9 | NH ₄ Cl | 0,42 | 2,25 | 0,26 | 1,39 |
| 10 | NH ₄ CH ₃ COO | 0,85 | 6,55 | 0,42 | 3,24 |
| 11 | MgCl ₂ | 0,15 | 1,43 | 0,075 | 0,71 |
| 12 | CaCl ₂ | 0,15 | 1,67 | 0,09 | 1,00 |
| 13 | CaBr ₂ | 0,15 | 3,00 | 0,10 | 2,00 |

а их поддержание производится по технологическим показателям и свойствам, установить точные концентрации компонентов в рабочей жидкости не всегда возможно и вряд ли необходимо.

Изменение концентрации солей от значения, при котором начинается растворение ПЭК, до пороговой происходит в очень узком диапазоне. Поэтому не столь важно выявить границы этого диапазона, более важным является установление значения пороговой концентрации. По пороговой концентрации выбирается рабочая концентрация, причем нижняя граница рабочей концентрации должна превышать пороговую. Выбор рабочей концентрации соли с превышением над пороговой, т.е. с запасом, связан с постоянно меняющимся составом рабочей жидкости и очень узким диапазоном концентраций в зоне перехода ПЭК из растворимого состояния в нерастворимое и наоборот.

Очевидно, что при выборе рабочей концентрации необходимо учитывать геологический разрез скважины – литологию, термобарические условия и т.д. В противном случае при возникновении непредвиденных ситуаций, например, при попадании пресной воды в раствор, при проходке толщ глинистых отложений за счет течения ионообменных процессов, при попадании цемента в раствор и т.д., возможно резкое ухудшение свойств и показателей поликатионного бурового раствора за счет перехода ПЭК в нерастворимое состояние. В любом случае, запас соли в составе раствора

минимизирует вероятность перехода ПЭК из растворимого в нерастворимое состояние.

Выражая концентрацию соли в молях на литр, можно определить ее «химическую» эффективность по растворяющей способности ПЭК в глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворах. В конкретном случае по «химической» эффективности соли натрия располагаются в следующий ряд в порядке убывания: NaBr > NaNO₃ > Na₂SO₄ > NaCl > NaHCOO > NaCH₃COO.

В реальных промышленных условиях количество добавляемой соли рассчитывается в процентах от объема воды или бурового раствора, поэтому с практической стороны удобнее пользоваться процентным соотношением. Тогда в пересчете на проценты от объема или массы воды соли натрия по убыванию растворяющей способности ПЭК в глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворах располагаются в ряд в следующем порядке: NaCl > NaNO₃ > NaBr > NaHCOO > Na₂SO₄ > NaCH₃COO. Концентрация соли в процентах определяет ее «практическую» эффективность с точки зрения способности растворять ПЭК в глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворах.

При достижении пороговых концентраций показатель нелинейности всех исследованных глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворов снижается до 0,25...0,45, что свидетельствует о проявлении псевдопластичных свойств.

Уменьшение пороговых концентраций для безглинистых поликатионных буровых растворов в сравнении с глинистыми наблюдается для всех исследованных солей в сторону уменьшения (см. табл. 2).

Соли калия и аммония. В качестве солей калия исследованы хлорид (KCl) и сульфат (K_2SO_4), солей аммония – хлорид (NH_4Cl) и ацетат (NH_4CH_3COO). Их вводили в свежеприготовленные глинистые и безглинистые поликатионные буровые растворы с содержанием полиадамаха и биополимера.

Для глинистых и безглинистых поликатионных растворов на рис. 5, 6 приведены

графические зависимости эффективной вязкости при скорости сдвига $5,11 \text{ c}^{-1}$ от концентрации солей калия и аммония.

«Химическая» и «практическая» эффективности исследованных солей калия и аммония с точки зрения растворения ПЭК в глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворах существенно различаются. Так, соли калия и аммония располагаются в ряд по убыванию в следующем порядке:

- по «химической» эффективности: $K_2SO_4 > KCl \approx NH_4Cl > NH_4CH_3COO$;
- по «практической» эффективности: $NH_4Cl > KCl > NH_4CH_3COO > K_2SO_4$.

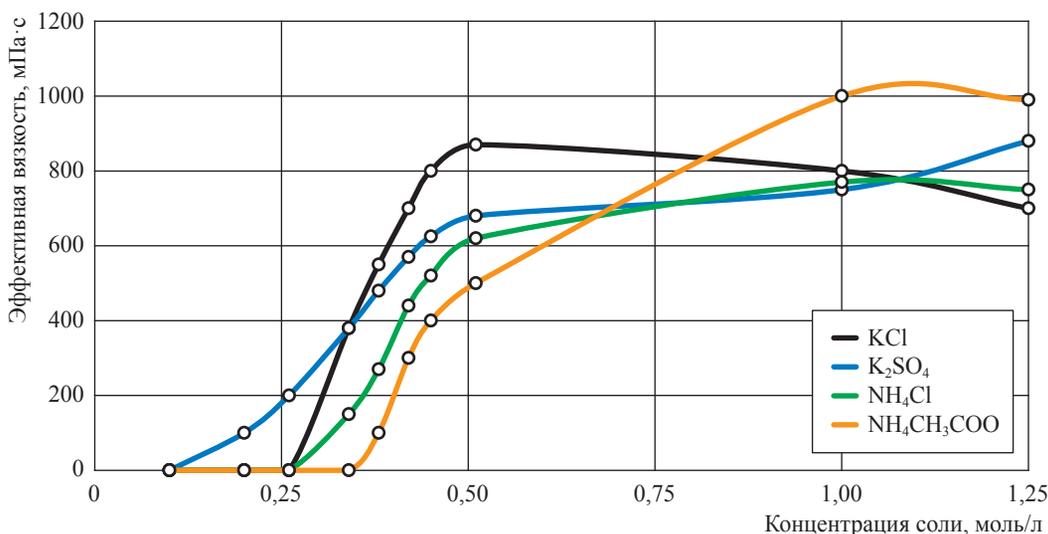


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости глинистого поликатионного раствора при скорости сдвига $5,11 \text{ c}^{-1}$ от содержания солей калия и аммония

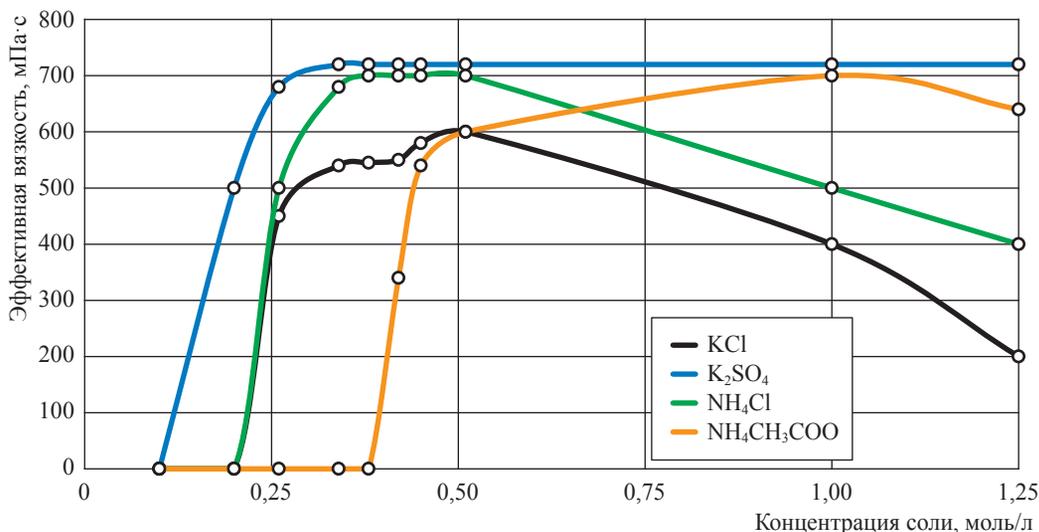


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости безглинистого поликатионного раствора при скорости сдвига $5,11 \text{ c}^{-1}$ от содержания солей калия и аммония

Соли магния и кальция. В качестве солей 2-валентных катионов исследованы хлорид магния ($MgCl_2$), хлорид и бромид кальция ($CaCl_2$ и $CaBr_2$ соответственно). Для глинистых и безглинистых поликатионных растворов на рис. 7, 8 приведены графические зависимости эффективной вязкости при скорости сдвига $5,11 \text{ с}^{-1}$ от концентрации солей магния и кальция.

Соли 2-валентных катионов магния и кальция по «химической» эффективности растворения ПЭК в глинистых поликатионных буровых растворах равны, эффективная концентрация составляет $0,15 \text{ моль/л}$, в безглинистых

располагаются в ряд по убыванию, а именно $MgCl_2 \gg CaCl_2 > CaBr_2$. «Практическая» эффективность растворения ПЭК в глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворах соответствует следующему убывающему ряду: $MgCl_2 > CaCl_2 > CaBr_2$.

Следует отметить: при дальнейшем увеличении концентраций низкомолекулярных электролитов выше пороговой для $NaCl$, $NaBr$, KCl , NH_4Cl , $MgCl_2$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, наблюдается усиление разжижающей способности, тогда как увеличение концентраций $NaHCOO$, $NaCH_3COO$ не оказывают существенного влияния на реологию поликатионного бурового раствора.

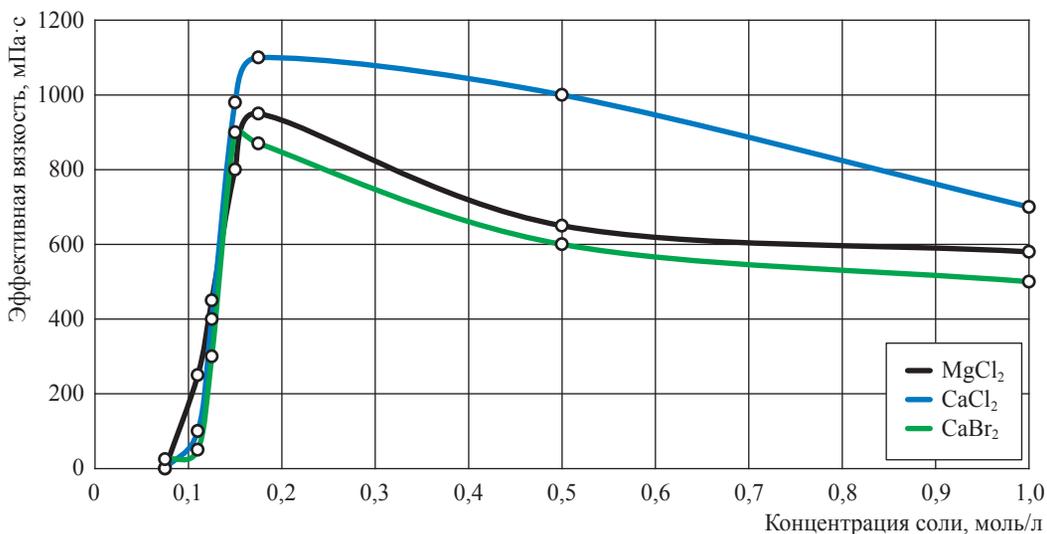


Рис. 7. Зависимость эффективной вязкости глинистого поликатионного раствора при скорости сдвига $5,11 \text{ с}^{-1}$ от содержания солей магния и кальция

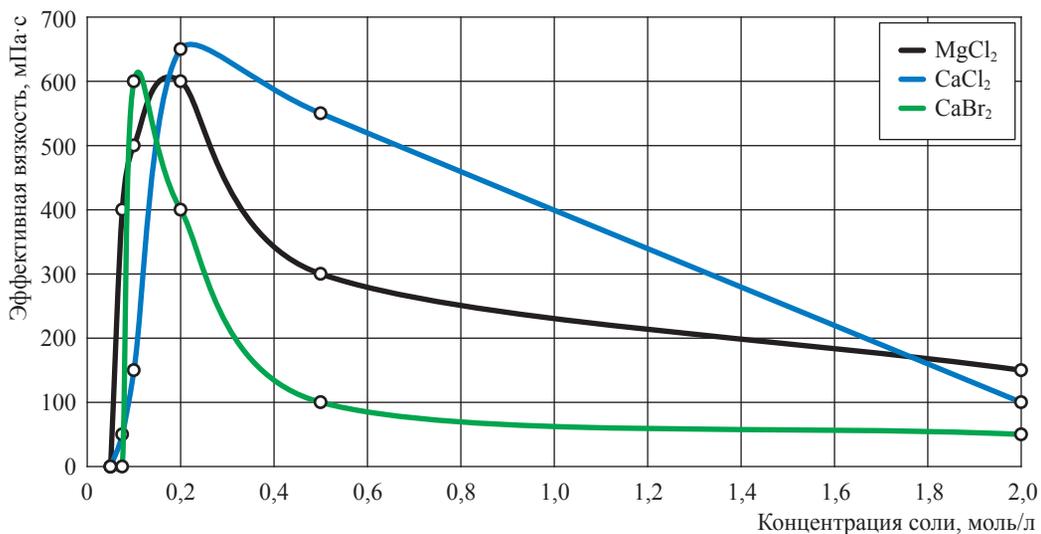


Рис. 8. Зависимость эффективной вязкости безглинистого поликатионного раствора при скорости сдвига $5,11 \text{ с}^{-1}$ от содержания солей магния и кальция

Концентрационное разжижение за счет низкомолекулярных электролитов сказывается на псевдопластичности бурового раствора и структурно-реологических показателях. В этом случае восстановление свойств исходного раствора выполняется путем корректировки концентрации биополимера.

Результаты исследований свидетельствуют, что способность катионов и анионов растворять ПЭК («практическая» эффективность) у исследованных низкомолекулярных электролитов убывает в следующем порядке:

- для катионов при одинаковом анионе: $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$;
- для анионов при одинаковом катионе: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{HCOO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^-$.

Иными словами, любой катион и анион слева при неизменном противоионе более эффективно растворяет ПЭК в поликатионном буровом растворе.

Несмотря на превосходную «химическую» эффективность некоторых электролитов, с практической и экономической точки зрения целесообразнее для растворения ПЭК использовать доступные и дешевые соли, такие как NaCl, KCl, MgCl_2 и CaCl_2 , а в некоторых

случаях – NaHCOO, NaCH_3COO , NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

Таким образом, разработана методика оценки растворимости ПЭК в поликатионных буровых растворах, основанная на определении реологических характеристик при низких скоростях сдвига.

В поликатионных буровых растворах при достижении пороговых и рабочих концентраций солей растворение ПЭК сопровождается проявлением псевдопластичных свойств: показатель нелинейности всех исследованных глинистых и безглинистых поликатионных буровых растворов составляет 0,25...0,45.

Растворение ПЭК путем ввода низкомолекулярных электролитов является наиболее простым и эффективным способом управления технологическими свойствами и реологическими показателями поликатионных глинистых и безглинистых буровых растворов.

С практической и экономической позиций целесообразнее для растворения ПЭК использовать доступные и дешевые соли: хлориды натрия, калия, аммония, магния и кальция.

Список литературы

1. Хуббатов А.А. Ингибирующие буровые растворы и устойчивость глинистых пород / А.А. Хуббатов, А.М. Гайдаров, А.Д. Норв и др. // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 5. – С. 64–69.
2. Гайдаров А.М. Опыт применения утяжеленных катионных буровых растворов / А.М. Гайдаров, А.А. Хуббатов, А.Д. Норв и др. // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 9. – С. 44–48.
3. Гайдаров А.М. Поликатионные системы «Катбурр» – новое направление в области буровых растворов / А.М. Гайдаров, А.А. Хуббатов, Д.В. Храбров и др. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. – № 7. – С. 36–49.
4. Гайдаров М.М-Р. Поликатионные буровые растворы «Катбурр» и перспективы их использования / М.М-Р. Гайдаров, А.А. Хуббатов, А.М. Гайдаров и др. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2019. – № 7. – С. 19–25.
5. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе / В.А. Кабанов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 5–23.
6. Лысенко Е.А. Поликомплексы с участием мицелл ионогенных блок-сополимеров: дис. ... д-ра хим. наук / Е.А. Лысенко; МГУ им. М.В. Ломоносова. – М., 2017. – 390 с.

Applying rheological indicators of polycationic muds

A.M. Gaydarov^{1*}, N.T. Kadyrov¹, A.A. Khubbatov¹, D.V. Izyumchenko¹, V.A. Mnatsakanov¹, M.M.-R. Gaydarov¹

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, proyezd Proyektiruemyy no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: A_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Application of various modifications of the polycationic systems at the hydrocarbon fields of the Gazprom PJSC, the Belorusneft Production Association, etc. has showed that nowadays these systems leave behind all the known drilling muds with aqueous dispersing medium. In spite of the advantages of the polycationic systems, using them is troublesome in context of solubility of anionic polymers. First of all, these are creation of liquids with the pseudoelastic flowing and control of their rheological indicators. Interaction of anionic and cationic polymers in an aqueous medium may initiate generation of the insoluble polyelectrolytic complexes being the products of the cooperative reactions of ionic exchange among the oppositely charged components.

The simplest and the most efficient way to create a pseudoelastic polycationic fluid and to control its rheological parameters is using a biopolymer as a structure-forming agent. Nevertheless, due to interaction between a cationic polyDADMAC and an anionic biopolymer within a polycationic drilling mud their mutual solubility decreases, and the hardly soluble polyelectrolytic complexes generate.

Addition of low-molecular electrolytes to a polycationic mud is a necessary condition for derivation of the soluble polyelectrolytic complexes from the oppositely charged polymeric macromolecules. Dilution of the polyelectrolytic complexes through introduction of low-molecular electrolytes is the simplest and the most efficient way to control the process properties and the rheological parameters of the polycationic clay and clayless drilling muds. The reason for salts impact to the solubility of the polyelectrolytic complexes is the specific interaction between the polycations and the corresponding low-molecular counter-ions, namely the cations and the anions of the electrolytes. In case of a clayless polycationic drilling mud, the electrolyte cations affect an anionic polymer, and the electrolyte anions affect a cationic polymer. On the contrary, in case of a clay polycationic drilling mud, there are exchange reactions between the negatively charged hydrated clay particles and a cationic polymer, on one hand, and a cationic polymer and the salt anions, on the other hand. This fact affects the salt consumption for diluting the polyelectrolytic complexes. At that, the larger the argillitic phase with the advanced cationic-exchange complex, the more intensive is salt consumption. Mutual affinity of the electrolyte cations and anions with the polyions of the polyelectrolytic complexes, the electrostatic interaction of the oppositely charged links and the counter-ions of the electrolyte, and the steric specifics during the interaction of all the components are very important.

The initial salt concentrations do not cause growth of rheological characteristics, hence, and the dissolution of the polyelectrolytic complexes. At further increase of salt concentrations, the rheological characteristics will slightly change. The maximal solubility of the polyelectrolytic complexes and the best rheological characteristics will be reached at the threshold concentration of salt. Each salt has its own threshold concentration value depending on contribution of the anion and the cation.

When the threshold concentrations are reached, an indicator of nonlinearity of all the examined clay and clayless drilling muds will decrease down to 0,25...0,45, which witnesses manifestation of the pseudoelastic properties.

According to the result of the studies, the most affordable and cheap salts (namely chlorides of sodium, potassium, ammonium, magnesium, and calcium) are suggested as the dissolution starters for the polyelectrolytic complexes in the polycationic drilling muds.

Keywords: polycationic muds, rheological indicators, polyelectrolytic complexes, salts, anions, clay drilling mud, clayless drilling mud.

References

1. KHUBBATOV, A.A., A.M. GAYDAROV, A.D. NOROV, et al. Inhibitive muds and rigidity of argillaceous rocks [Ingibiruyushchiye burovyye rastvory i ustoychivost glinistyykh porod]. *Neftyanoye Khozyaystvo*, 2015, no. 5, pp. 64–69. ISSN 0028-2448. (Russ.).
2. GAYDAROV, A.M., A.A. KHUBBATOV, A.D. NOROV, et al. Practice in application of weighted cationic muds [Opyt primeneniya utyazhelennykh burovyykh rastvorov]. *Neftyanoye Khozyaystvo*, 2016, no. 9, pp. 44–48. ISSN 0028-2448. (Russ.).
3. GAYDAROV, A.M., A.A. KHUBBATOV, D.V. KHRABROV, et al. Polycationic Katburr systems as a new lead in production of muds [Polikationnyye sistemy “Katburr” – novoye napravleniye v oblasti burovyykh rastvorov]. *Stroitelstvo Neftnykh i Gazovykh Skvazhin na Sushe in a More*, 2017, no. 7, pp. 36–49. ISSN 0130-3872. (Russ.).
4. GAYDAROV, M.M.-R., A.A. KHUBBATOV, A.M. GAYDAROV, et al. Polycationic Katburr muds and outlooks for their application [Polikationnyye burovyye rastvory “Katburr” i perspektivy ikh ispolzovaniya]. *Stroitelstvo Neftnykh i Gazovykh Skvazhin na Sushe in a More*, 2019, no. 7, pp. 19–25. ISSN 0130-3872. (Russ.).
5. KABANOV, V.A. Polyelectrolyte complexes in a solution and in a condensed phase [Polielektrolitnyye komplekсы v rastvore i v kondensirovannoy faze]. *Uspekhi Khimii*, 2005, vol. 74, no. 1, pp. 5–23. ISSN 0042-1308. (Russ.).
6. LYSENKO, Ye.A. *Polycomplexes with participation of micelles of ionogenic sequential copolymers* [Polikomplekсы s uchastiyem mitsell ionogennykh blok-sopolimerov]. Dr.'s thesis (chemistry). M.V. Lomonosov Moscow State University. Moscow, 2017. (Russ.).

УДК [536.76:547.21]:535.3

Исследование фазового поведения нефтяных парафинов оптическим методом

Д.Д. Иванова¹, А.А. Кособреева¹, М.А.М. Сувейд², В.Н. Курьяков^{3*}, Е.Б. Григорьев⁴

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Российская Федерация, 420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

³ Институт проблем нефти и газа РАН, Российская Федерация, 119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3

⁴ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, пр-д Проектируемый № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

Тезисы. В работе рассматривается применение предложенного ранее авторами экспериментального оптического метода для исследования фазового поведения парафинов в нефти. Ранее данный метод успешно опробован на серии индивидуальных n-алканов для определения температур их фазовых переходов. В качестве объектов исследования были выбраны нефть, битум и нефтяной парафин.

В основе экспериментального метода лежит измерение температурной зависимости интенсивности рассеянного света на образце водной дисперсии исследуемого вещества. Устойчивые водные дисперсии для исследований с размером частиц порядка 100 нм были приготовлены без добавления поверхностно-активных веществ при помощи ультразвукового диспергирования смеси «образец + вода». Диспергирование проводилось при температуре смеси выше температуры плавления исследуемого вещества.

При фазовом переходе (плавлении или кристаллизации) частиц дисперсной фазы меняется их показатель преломления. Это приводит к существенным изменениям интенсивности рассеянного света на образце водной дисперсии. Анализируя температурные зависимости интенсивности рассеянного света на водных дисперсиях исследуемого вещества, можно определить с хорошей точностью температуры плавления и кристаллизации дисперсной фазы. С использованием данной методики оптическим методом определены температуры плавления и кристаллизации образцов нефти, битума и нефтяного парафина. В ходе выполнения исследований проведено сравнение результатов, полученных оптическим методом, с результатами, полученными методом калориметрии для тех же образцов. Показано хорошее совпадение температур фазовых переходов. Ранее авторами показано, что предложенный оптический метод применим для водных дисперсий с такой низкой концентрацией исследуемого вещества, при которой чувствительности микрокалориметра уже не достаточно.

Основной источник всех n-алканов в природе – это нефть. Такие n-алканы, как метан, этан, пропан, бутан, входят в состав природного и попутного нефтяного газов. Парафины в нефти являются составной частью асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО), которые могут образовываться в процессе добычи, транспортировки и переработки нефти. Образование АСПО приводит к дополнительным финансовым и временным затратам и повышает себестоимость нефти. В настоящее время наиболее распространенными методами борьбы с АСПО являются химические, тепловые и механические. Для прогнозирования выпадения АСПО и разработки физико-химических методов борьбы с ними необходимо с хорошей точностью определять температуры плавления и кристаллизации парафинов в нефти. Распространенными методами изучения фазового поведения n-алканов являются калориметрия и рентгеновское рассеяние [1, 2]. При помощи оптического экспериментального метода, разработанного ранее [3, 4] и опробованного на серии индивидуальных n-алканов [5], определены температуры плавления и кристаллизации более сложных объектов, таких как нефтяные парафины, представляющие собой смесь n-алканов. Полученные результаты сопоставлены с результатами калориметрии для этих же образцов. Названный оптический метод схож с методикой *англ. Droplet Technique*, применяемой для изучения фазового поведения различных веществ [6, 7].

Ключевые слова: фазовые переходы, рассеяние света, дисперсные системы, n-алканы, нефтяные парафины, калориметрия.

Материалы и методы

Для исследований были выбраны три образца: природной нефти (образец ПН1), природного битума (образец ПБ1) и нефтяного парафина (НП1). Для приготовления водных дисперсий исследуемых образцов использовалась бидистиллированная вода для инъекций (Solopharm, Россия). Исходные концентрированные дисперсии готовили из 10 мл воды и примерно 0,003 г исследуемого образца. Приготовление навесок компонент осуществлялось с помощью аналитических весов Sartorius BP301S (цена деления – 0,1 мг, Германия). Компоненты помещали в стеклянную вialу объемом 20 мл. Далее смесь нагревали на водяной бане до температуры 90 °С, чтобы расплавить парафин в образце. Затем такую нагретую смесь диспергировали при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-А (рабочая частота – 22 кГц, мощность – 300 Вт, производитель – SPE Academprylad Ltd., Украина) в течение 30 с, и образец оставляли остывать до комнатной температуры (25 °С). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) не использовались при приготовлении дисперсий. Для измерений температурных зависимостей интенсивности рассеянного света концентрированные исходные образцы разбавлялись в 100 раз бидистиллированной водой.

Микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) NVision 40 (Carl Zeiss NTS GmbH, Германия). Компонентный состав образца нефтяного парафина определен

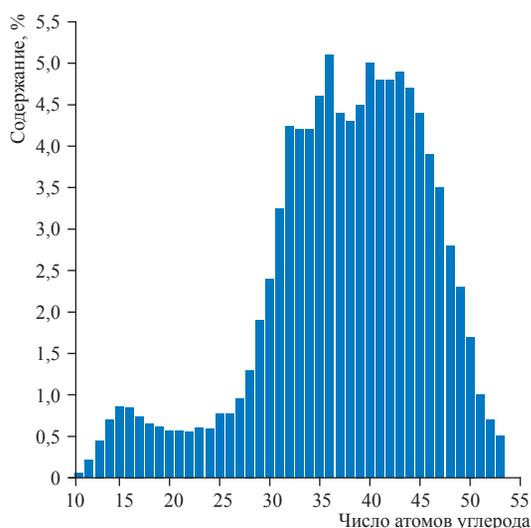


Рис. 1. Распределение n-алканов в парафине НП1

на газовом хроматографе Agilent 7890B (Agilent Technologies, Inc, США). Исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) выполнены на калориметре 214 Polyma (Netzsch GmbH, Германия). Измерения произведены в динамической среде азота. Измерение размера частиц методом анализа траекторий наночастиц (*англ.* nanoparticle tracking analysis, NTA) выполнено на приборе NanoSight NS200 (NanoSight, Великобритания).

Температурные зависимости интенсивности рассеянного света, дзета-потенциал и гидродинамический радиус частиц дисперсии измерены с помощью оборудования Photocor Compact-Z (Photocor, Россия). Измерения методом динамического и статического рассеяния света (температурная зависимость интенсивности рассеянного света) выполнены под фиксированным углом 90°. Измерения дзета-потенциала частиц выполнены под углом 20°. Во всех экспериментах по рассеянию света шаг по температуре при нагреве и охлаждении составлял 0,1 °С, а скорость изменения температуры – около 6 °С/ч. Для каждого исследованного образца измерялись не менее двух циклов нагрева-охлаждения. С целью построения графиков интенсивность рассеянного света нормирована на значение интенсивности при минимальной температуре для данного образца.

Результаты и обсуждение

Образец НП1. Результаты определения компонентного состава нефтяного парафина на газовом хроматографе представлены на рис. 1.

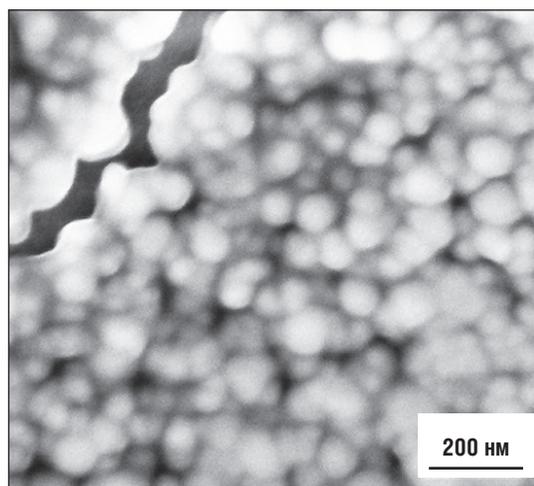


Рис. 2. Высушенный образец водной дисперсии нефтяного парафина НП1. Сканирующая электронная микроскопия

Методом ДСК для объемного образца НП1 определены теплота плавления (134,5 Дж/г), максимум пика ДСК ($72,37\text{ }^{\circ}\text{C}$), температура начала процесса плавления ($54,45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Также можно сказать, что примерно при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс плавления завершается. Измерения методом ДСК проводились со скоростью 10 град./мин в интервале $-40\dots150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масса образца 10 мг .

Средний гидродинамический радиус частиц в водной дисперсии НП1, измеренный методом динамического рассеяния света (DLS), составил $97 \pm 17\text{ нм}$; методом анализа траекторий наночастиц (NTA) – $60 \pm 25\text{ нм}$. При этом метод NTA позволяет измерить распределение частиц по размерам и такие параметры распределения, как процентиля $D10 = 38\text{ нм}$, $D50 = 62\text{ нм}$ и $D90 = 100\text{ нм}$. Такое широкое распределение частиц по размерам объясняет разницу результатов измерений среднего размера частиц методом DLS и NTA.

Для высушенного образца водной дисперсии нефтяного парафина НП1 при помощи метода сканирующей электронной микроскопии получены микрофотографии частиц (рис. 2).

Температурная зависимость нормированной интенсивности рассеянного света, измеренная на водной дисперсии нефтяного парафина при нагреве и охлаждении, представлена на рис. 3. Исходя из результатов измерений такой зависимости по положению ее изломов можно определить температуру плавления

($75 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, см. рис. 3а) и температуру кристаллизации ($75 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, см. рис. 3б) образца. Для данного образца парафина не наблюдается переохлаждения. Также по графикам можно определить температуры начала процесса плавления ($61 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, см. рис. 3а) и окончания процесса кристаллизации ($49 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, см. рис. 3б). Результаты, полученные оптическим методом, не противоречат результатам исследований данного образца методом калориметрии. При этом скачок на температурной зависимости при охлаждении в районе $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 3б) схож со скачками, наблюдаемыми на дисперсиях индивидуальных n-алканов при переходе из ротаторной фазы в кристаллическую [3, 4]. Возможно, для исследуемого нефтяного парафина наблюдается такой переход.

Образец битума ПБ1. Ранее для объемного образца данного битума проведены измерения на адиабатическом калориметре [8] (рис. 4). Скорость нагрева при измерении составляла $4\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$. Про образец ПБ1 известно, что температура потери текучести составляет $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температурная зависимость интенсивности рассеянного света, измеренная на водной дисперсии образца ПБ1 при нагреве и охлаждении, представлена на рис. 5. Дзета-потенциал частиц в образце был равен $-40 \pm 3\text{ мВ}$, что говорит о высокой коллоидной устойчивости дисперсии. Средний гидродинамический радиус частиц в образце, измеренный методом DLS, составил $95 \pm 10\text{ нм}$. На рис. 5а можно

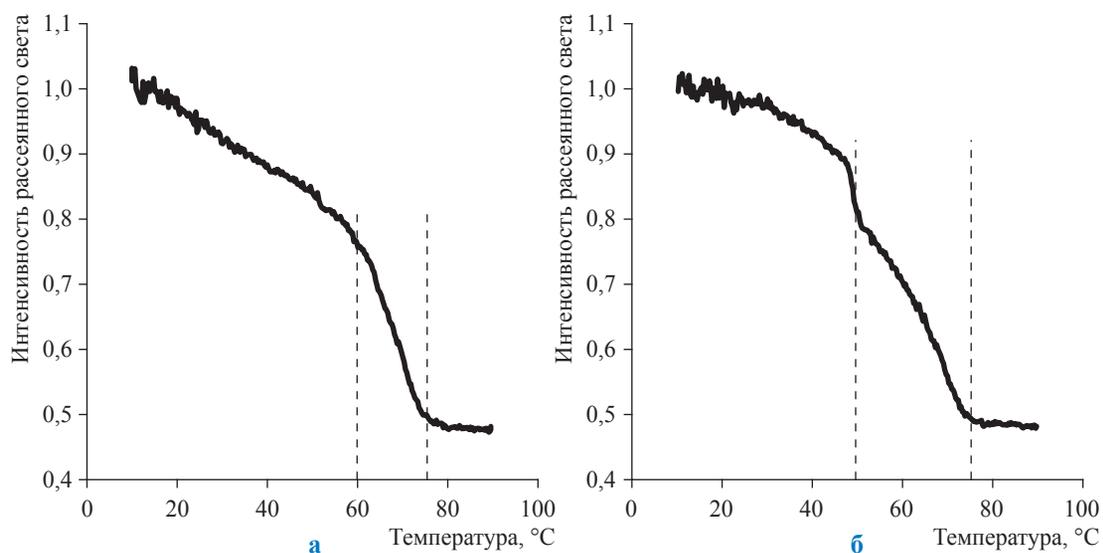


Рис. 3. Температурная зависимость нормированной интенсивности рассеянного света, измеренная на водной дисперсии нефтяного парафина (НП1) при нагреве (а) и охлаждении (б)

указать два излома графика: вблизи 22 и 50 °С. Можно предположить, что это температуры начала и окончания плавления парафина в битуме. По результатам измерения образца ПБ1 методом ДСК (см. рис. 4) также можно сказать, что при температуре около 50 °С заканчивается процесс плавления в нем парафинов. Начало плавления по ДСК указать затруднительно, плавный излом графика ДСК можно заметить в районе 10...15 °С.

Образец нефти ПН1. Объемный образец ПН1 исследован методом ДСК. Для водной дисперсии этого образца измерена температурная

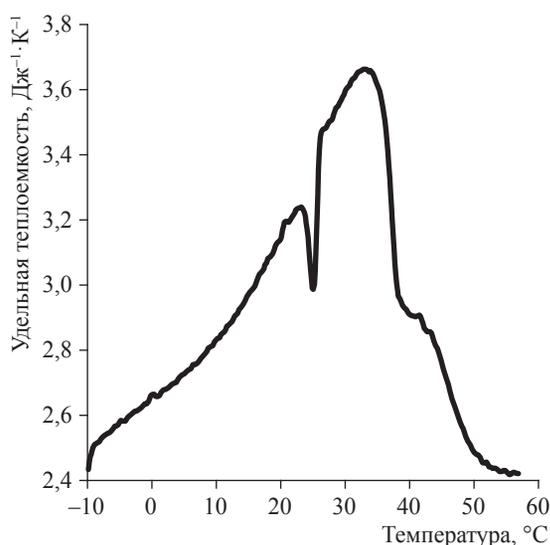


Рис. 4. Удельная теплоемкость образца битума ПБ1 [8]

зависимость интенсивности рассеянного света (рис. 6).

Средний гидродинамический радиус частиц в водной дисперсии ПН1, измеренный методом DLS, равен 98 ± 15 нм, дзета-потенциал составил 30 ± 8 мВ.

Как показывают результаты ДСК (см. рис. 6а), в образце ПН1 не наблюдается ярко выраженных фазовых переходов. Схожий вывод можно сделать и исходя из результатов измерений оптическим методом (см. рис. 6б).

Развивая экспериментальный оптический метод, позволяющий изучать фазовое поведение индивидуальных n-алканов и их смесей, авторы исследовали этим методом сложные объекты, такие как нефть, битум и нефтяной парафин. Для них приготовлены устойчивые образцы водных дисперсий при помощи ультразвукового диспергирования без добавления ПАВ. Средний радиус частиц в таких дисперсиях составлял примерно 100 нм, и частицы обладали достаточно высоким дзета-потенциалом. Для всех образцов, исследованных оптическим методом и методом калориметрии, определены температуры фазовых переходов. Полученные результаты хорошо согласуются между собой. Можно сделать вывод, что разработанный авторами оптический метод исследования фазового поведения применим не только к индивидуальным n-алканам, но и к таким сложным, многокомпонентным объектам, как нефть, битум и нефтяные парафины.

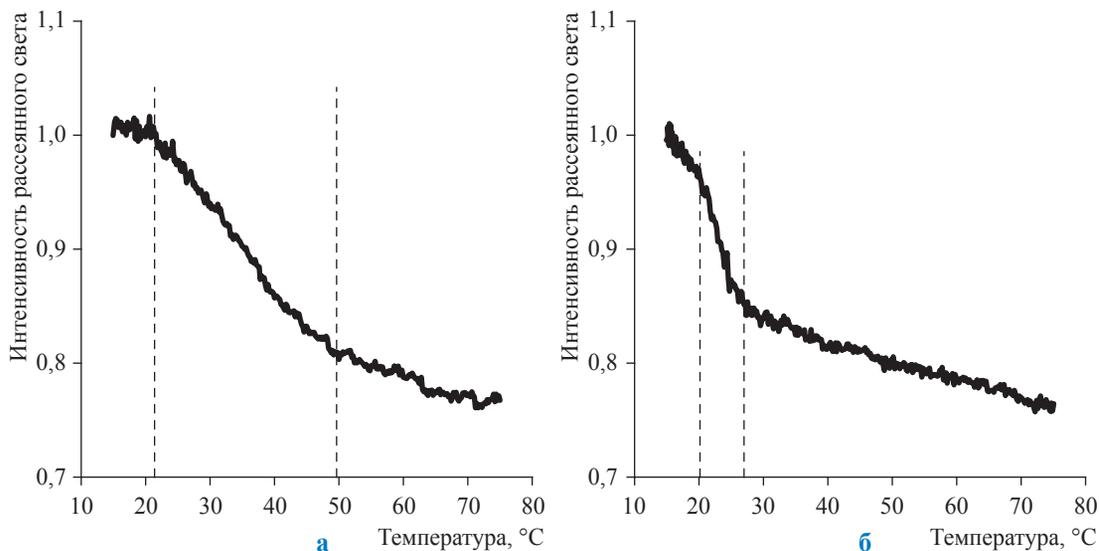


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света, измеренная на водной дисперсии образца битума ПБ1 при нагреве (а) и охлаждении (б)

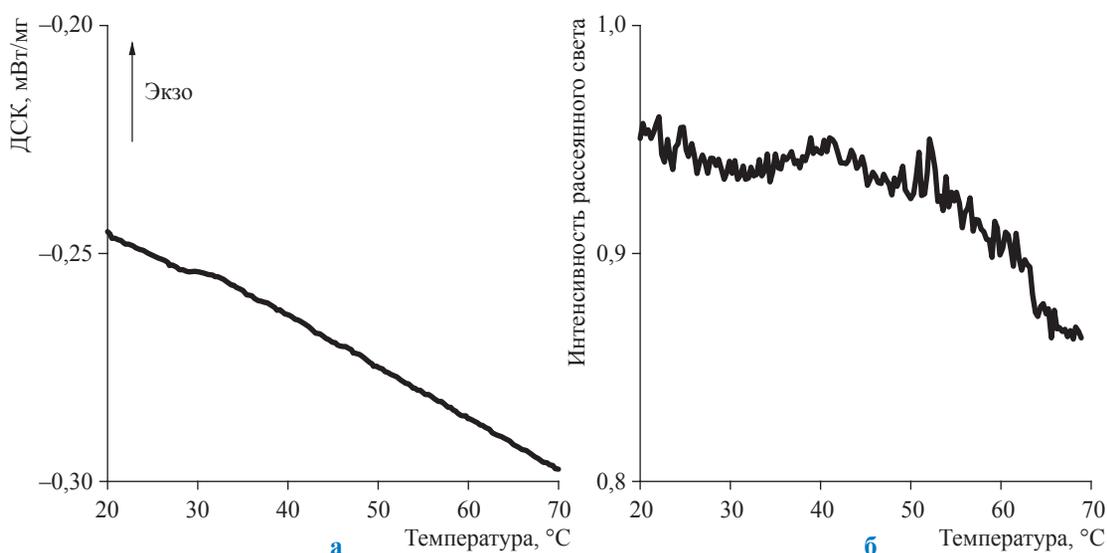


Рис. 6. Измерения объемного образца ПН1 методом ДСК (а) и диспергированного образца ПН1 в воде методом рассеяния света (б) при нагреве

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-80007. Работы В.Н. Курьякова выполнены в рамках государственного задания № АААА-А19-119030690057-5.

Список литературы

1. Sirota E.B. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study / E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, et al. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Т. 98. – С. 5809–5824.
2. Sirota E.B. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes / E.B. Sirota, D.M. Singer // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Т. 101. – С. 10873–10882.
3. Kuryakov V.N. Determination of phase transition temperatures (melting, crystallization, rotator phases) of n-alkanes by the optical method / V.N. Kuryakov, D.D. Ivanova, A.N. Tkachenko, et al. // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2020. – Т. 848. – № 012044. – <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/848/1/012044/pdf>
4. Kuryakov V.N. Tricosane ($C_{23}H_{48}$) and octacosane ($C_{28}H_{58}$) mixture phase transition insight via Light scattering techniques / V.N. Kuryakov, P.G. De Sanctis Lucentini, D.D. Ivanova // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2018. – Т. 347. – № 012034. – <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/347/1/012034/pdf>.
5. Курьяков В.Н. Оптический метод определения температур фазовых переходов n-алканов / В.Н. Курьяков, А.А. Кособреева, Е.Б. Григорьев // *Вести газовой науки.* – 2020. – № 4 (46): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 144–148.
6. Turnbull D. The subcooling of liquid metals / D. Turnbull // *J. Appl. Phys.* – 1949. – Т. 20. – С. 817.
7. Turnbull D. Kinetics of crystal nucleation in some normal alkane liquids / D. Turnbull, R.L. Cormia // *J. Chem. Phys.* – 1961. – Т. 34. – С. 820–831.
8. Воронов В.П. Исследование фазового поведения и вязкости природных углеводородных смесей / В.П. Воронов, В.Н. Курьяков, А.Р. Муратов // *Актуальные проблемы нефти и газа.* – 2017. – Вып. 2 (17).

Studying phase behavior of oil paraffins by means of an optical method

D.D. Ivanova¹, A.A. Kosobreyeva¹, M.A.M. Suwaid², V.N. Kuryakov^{3*}, Ye.B. Grigoryev⁴

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Bld. 9, Miuskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

² Kazan Federal University, Bld. 18, Kremlevskaya street, Kazan, Tatarstan, 420008, Russian Federation

³ Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences, Bld. 3, Gubkina street, Moscow, 119333, Russian Federation

⁴ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, proyezd Proyektiruemyy no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

Abstract. The paper considers the application of the experimental optical method proposed earlier by the authors to study the phase behavior of oil paraffins. Previously, this method was successfully tested on a series of pure n-alkanes to determine the temperatures of their phase transitions. Crude oil, bitumen and petroleum paraffin were selected as objects of research in this work.

The experimental method used in this work is based on measuring the temperature dependence of the scattered light intensity on a sample of an aqueous dispersion of the test substance. Stable aqueous dispersions for research with particle sizes of the order of 100 nm were prepared without the addition of surfactants by ultrasonic dispersion of a sample / water mixture. Dispersion was carried out at a mixture temperature above the melting point of the test substance.

During the phase transition (melting or crystallization) of particles of the dispersed phase, their refractive index changes. This leads to significant changes in the intensity of the scattered light on the sample of the aqueous dispersion. By analyzing the temperature dependences of the scattered light intensity on aqueous dispersions of the test substance, it is possible to determine with good accuracy the melting and crystallization temperatures of the dispersed phase. By means of this technique applied for the studied samples of crude oil, bitumen and petroleum paraffin, the melting and crystallization temperatures were determined by the optical method. In the course of the research, the results obtained by the optical method were compared with the results obtained by the calorimetry method for the same samples. It is shown that the temperatures of phase transitions determined by these two methods are in good agreement. Earlier, the authors showed that the proposed optical method is applicable for aqueous dispersions with such a low concentration of the investigated substance, at which the sensitivity of the microcalorimeter is no longer sufficient.

Keywords: phase transitions, scattering of light, disperse systems, normal alkanes, oil paraffin, calorimetry.

References

1. SIROTA, E.B., H.E. KING, D.M. SINGER, et al. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, pp. 5809–5824. ISSN 0021-9606.
2. SIROTA, E.B., D.M. SINGER. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes. *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 101, pp. 10873–10882. ISSN 0021-9606.
3. KURYAKOV, V.N., D.D. IVANOVA, A.N. TKACHENKO, et al. Determination of phase transition temperatures (melting, crystallization, rotator phases) of n-alkanes by the optical method. In: *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 848, no. 012044. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/848/1/012044/pdf>
4. KURYAKOV, V.N., P.G. DE SANCTIS LUCENTINI, D.D. IVANOVA. Tricosane (C₂₃H₄₈) and octacosane (C₂₈H₅₈) mixture phase transition insight via light scattering techniques. In: *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 347, no. 012034. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/347/1/012034/pdf>
5. KURYAKOV, V.N., A.A. KOSOBREEVA, Ye.B. GRIGORYEV. Optical method aimed at determination of phase transition temperatures for n-alkanes [Opticheskiy metod opredeleniya temperature fazovykh perekhodov n-alkanov]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 1(46): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 144–148. ISSN 2306-8949. (Russ.).
6. TURNBULL, D. The subcooling of liquid metals. *J. Appl. Phys.*, 1949, vol. 20, p. 817. ISSN 0021-8979.
7. TURNBULL, D., R.L. CORMIA. Kinetics of crystal nucleation in some normal alkane liquids. *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 34, pp. 820–831. ISSN 0021-9606.
8. VORONOV, V.P., V.N. KURYAKOV, A.R. MURATOV. Study of phase behavior and viscosity of natural hydrocarbon mixtures [Issledovaniye fazovogo povedeniya i vyazkosti prirodnykh uglevodorodnykh smesey]. *Aktualnyye Problemy Nefti i Gaza* [online], 2017, is. 2. ISSN 2687-0312. (Russ.).

УДК 544.032.72

Моноэтиленгликоль как ингибитор газовых гидратов: термодинамический анализ

Д.В. Сергеева^{1*}, В.Б. Крапивин¹, В.А. Истомин¹, С.И. Долгаев¹, А.В. Прокопов¹,
В.Г. Квон¹, Ю.А. Герасимов¹

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, пр-д Проектируемый № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: D_Sergeeva@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. На морских газоконденсатных месторождениях России в настоящее время взамен метанола в качестве ингибитора гидратообразования применяется моноэтиленгликоль (МЭГ). Однако вопросы применения водного раствора МЭГ как ингибитора гидратообразования и его нормирования для месторождений России в должной мере еще не проработаны. В связи с этим в работе дан термодинамический анализ особенностей применения МЭГ для предупреждения гидратообразования. Представлены расчеты условий гидратообразования метана и газов газоконденсатных месторождений в водных растворах МЭГ различных концентраций с учетом влияния минерализации и даны удобные для практического применения эмпирические корреляции. Проанализированы имеющиеся экспериментальные данные о давлении насыщенных паров МЭГ с экстраполяцией на область низких температур. Рассмотрены методы расчета термодинамических свойств водных растворов МЭГ. Предложены простые корреляции растворимости МЭГ в природном газе и газовом конденсате с температурой и давлением газа. Таким образом разработана методика расчета удельного расхода МЭГ и его технологических потерь.

Ключевые слова: газовые гидраты, моноэтиленгликоль, метанол, ингибиторы гидратообразования, термодинамические свойства, технологические потери.

В настоящее время в России наиболее распространенным антигидратным реагентом является метанол. Он используется на всех действующих газовых и газоконденсатных месторождениях Крайнего Севера России как для предотвращения гидратообразования, так и для ликвидации образующихся гидратных отложений. Метанол обладает рядом практически важных преимуществ: высокой антигидратной активностью, сохраняющейся при низких температурах, очень низкой температурой замерзания, малой вязкостью, практически отсутствием коррозионной активности, а также низкой стоимостью и наличием развитой промышленной базы на территории России [1].

Однако ингибиторы гидратообразования на основе метанола наряду с достоинствами имеют и ряд серьезных недостатков, связанных с его высокой растворимостью в природном газе, а также с экологическими требованиями. В качестве альтернативы метанолу за рубежом сегодня широко применяется моноэтиленгликоль (МЭГ) (в России более распространено название этиленгликоль). Как известно, МЭГ также является достаточно эффективным ингибитором гидратообразования. В настоящее время в газовой промышленности России МЭГ нашел применение на Лунском (проект «Сахалин-2») и Кирином (проект ПАО «Газпром») газоконденсатных месторождениях. В перспективе планируется расширить использование МЭГ на российских газоконденсатных месторождениях.

Моноэтиленгликоль обладает рядом преимуществ по сравнению с метанолом, главным из которых является низкая летучесть и поэтому низкая растворимость в природном газе. Это позволяет во многих случаях снизить удельный расход МЭГ по сравнению с метанолом.

Общая схема нормирования ингибиторов гидратообразования приведена в нормативном документе СТО Газпром 3.1-3-010-2008¹. Однако в указанном стандарте в должной мере не проработаны вопросы расчета расхода водных растворов МЭГ

¹ Методика расчета норм расхода химреагентов по газодобывающим предприятиям ОАО «Газпром»: СТО Газпром 3.1-3-010-2008.

для предупреждения гидратообразования. С целью устранения этого недостатка ниже представлены термодинамические аспекты методики расчета расхода МЭГ как ингибитора гидратообразования и его нормирования.

Влияние МЭГ на условия гидратообразования

Экспериментальное изучение трехфазных равновесий «газ – водный раствор ингибитора – газовый гидрат» показывает, что снижение температуры гидратообразования ΔT (т.е. разность между температурами разложения гидрата в отсутствие и при наличии ингибитора) определяется концентрацией ингибитора в водной фазе и слабо зависит от давления (P) и состава газа [1]. Наиболее простая корреляция определения ΔT имеет следующий вид:

$$\Delta T = -A_0 \ln \left[\frac{100 - X}{100 - X \left(1 - \frac{M_{\text{в}}}{M_{\text{МЭГ}}} \right)} \right] = -A_0 \ln \left(\frac{100 - X}{100 - 0,7098X} \right), \quad (1)$$

где X – концентрация МЭГ в водной фазе, % масс.; $M_{\text{в}} = 18,015$ и $M_{\text{МЭГ}} = 62,068$ – соответственно молярные массы воды и МЭГ, г/моль; A_0 – эмпирический параметр, зависящий от состава природного газа, его давления и структуры образующихся гидратов. Для технических расчетов расхода МЭГ как ингибитора гидратообразования параметр A_0 можно приближенно принять постоянным.

С теоретической точки зрения зависимость (1) формально соответствует идеальному водному раствору МЭГ. Поскольку термодинамическое поведение системы «МЭГ – вода» слабо отличается от идеального, то неидеальность этого раствора эффективно учитывается в формуле (1) за счет подбора параметра A_0 . Анализ показывает, что формула (1) может применяться в практических целях в широком диапазоне концентраций МЭГ в воде – от 0 до 75 % масс.

Вместо уравнения (1) также можно использовать разложение ΔT по степеням X :

$$\Delta T = AX + BX^2 + CX^3, \quad (2)$$

где A , B и C – эмпирические коэффициенты.

Определим параметры в соотношениях (1) и (2). В качестве газов-гидратообразователей рассмотрим метан и модельный газ газоконденсатного месторождения (табл. 1). С использованием результатов Х. Хагхигхи и др. [2] и кубического уравнения состояния CPA (англ. cubic-plus-association) получены кривые гидратообразования метана в водных растворах МЭГ различной концентрации (на рис. 1 приведены линии трехфазного равновесия в системе «метан – МЭГ – вода – гидрат»).

В табл. 2 приведены параметры уравнений (1), (2) для метана и модельного природного газа, которые можно использовать для определения сдвига температуры гидратообразования в диапазоне концентраций МЭГ от 0 до 75 % масс. На рис. 1 видно, что ΔT слабо зависит от давления газа, поэтому параметр A_0 в формуле (1) можно принять постоянным до давлений 12...14 МПа. Усредненные значения A_0 для МЭГ в равновесии с метаном и природным газом составляют 89 и 85 соответственно.

Таблица 1

Компонентный состав модельного природного газа газоконденсатного месторождения

| Компонент | Содержание, % мол. |
|------------------------------|--------------------|
| Метан | 88,032 |
| Этан | 3,900 |
| Пропан | 1,749 |
| Изобутан | 0,403 |
| n-Бутан | 0,515 |
| Углеводороды группы C_{5+} | 2,778 |
| Диоксид углерода | 2,483 |
| Азот | 0,141 |

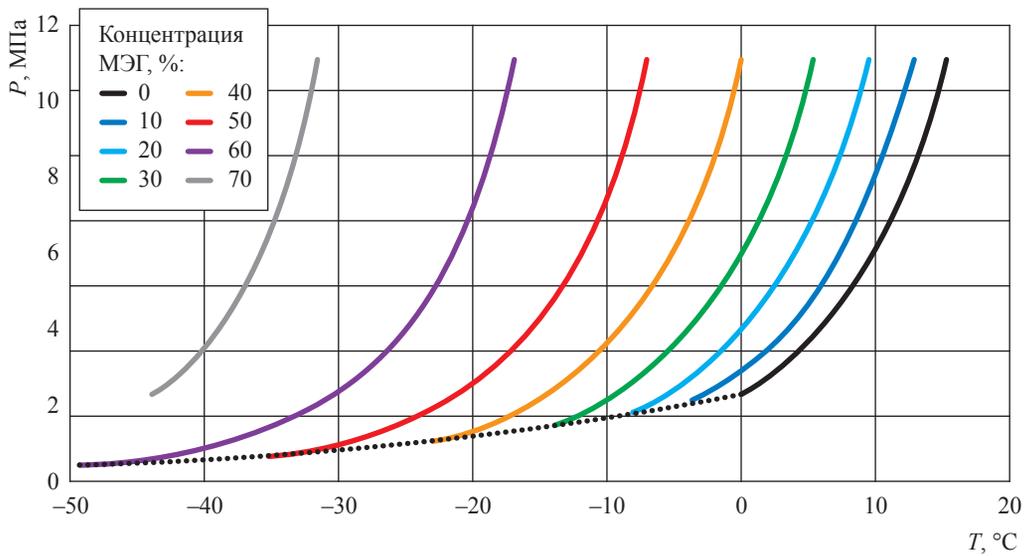


Рис. 1. Кривые гидратообразования метана при различных концентрациях МЭГ в водном растворе (в диапазоне 0...70 % масс.)

Таблица 2

Параметры уравнения (2)

| Коэффициент | Метан | Природный газ |
|-------------|-----------|---------------|
| A | 0,308156 | 0,304210 |
| B | -0,003148 | -0,003241 |
| C | 0,000116 | 0,000112 |

Корреляция растворимости МЭГ в природном газе

Под содержанием МЭГ в природном газе ($Q_{\text{МЭГ}}$, г/м³) при заданных температуре (T) и давлении природного газа понимается отношение массы паров МЭГ, содержащихся в газе, к объему этого газа, приведенного к стандартным условиям: $P = 0,101325$ МПа и $T = 293,15$ К. Содержание МЭГ в природном газе связано с его молярной долей ($y_{\text{МЭГ}}$) в газовой фазе соотношением

$$Q_{\text{МЭГ}} = 2580,4 y_{\text{МЭГ}} \tag{3}$$

где 2580,4 – коэффициент перевода безразмерной величины $y_{\text{МЭГ}}$ в граммы на метр кубический. В равновесии с чистым МЭГ $y_{\text{МЭГ}} = y_{\text{МЭГ}}^0$, тогда как при использовании формулы (3) для водных растворов МЭГ необходимо учитывать активность МЭГ в растворе (см. ниже).

В качестве достаточно простого корреляционного соотношения для определения молярной доли МЭГ в газовой фазе может быть использовано

$$y_{\text{МЭГ}}^0 = \frac{P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}}}{P} \exp \left[\frac{P}{RT} (V_{\text{МЭГ}}^{\text{м}} + 2\beta) \right], \tag{4}$$

которое применимо как для чистого метана, так и для природного газа. Здесь P , МПа; $P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}}$ – давление насыщенных паров чистого МЭГ, МПа; T – абсолютная температура, К; $V_{\text{МЭГ}}^{\text{м}} = 55,9$ см³/моль – средний молярный объем жидкого МЭГ в диапазоне температур 293...298 К; β – параметр, имеющий смысл 2-го вириального коэффициента при низких давлениях, см³/моль; $R = 8,31446$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная. Аналогичная структура корреляционного уравнения ранее предлагалась¹ применительно к метанолу и его водным растворам [1].

Для расчета давления насыщенного пара МЭГ $P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}}$ в литературе предложено несколько эмпирических зависимостей. Так, в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса [3] получено двухпараметрическое соотношение

$$P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}} = 1,33322 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \left(A_p - \frac{B_p}{T} \right). \tag{5}$$

Параметры A_p и B_p в зависимости от температурного диапазона приведены в табл. 3.

Более точными являются трех- и четырехпараметрические уравнения, пригодные для

Таблица 3

Параметры A_p и B_p в уравнении (5)

| Диапазон температур, °C | A_p | B_p |
|-------------------------|---------|---------|
| 25...90 | 20,4078 | 6618,32 |
| 90...130 | 22,4325 | 7353,54 |
| 130...197 | 21,2936 | 6894,86 |

описания давления насыщенных паров МЭГ в широком температурном диапазоне. Эти корреляции имеют вид

$$P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}} = 1,33322 \cdot 10^{-4} \cdot \exp \left(3,7635 - \frac{6163,9322}{T} + 2,6126 \ln(T) \right); \quad (6)$$

$$P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}} = 10^{-6} \exp \left(84,09 - \frac{10411}{T} - 8,1976 \ln(T) + 1,6536 \cdot 10^{-18} \cdot T^6 \right). \quad (7)$$

В формулах (5)–(7) $P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}}$ задается в мегапаскалях. Сравнение формул (5)–(7) показало, что они дают согласующиеся результаты (различие менее 10 %) при $T > 270$ К. Для более низких температур результаты расчетов могут отличаться уже в несколько раз. В связи с отсутствием экспериментальных данных в интересующем нас температурном диапазоне 250...300 К авторы рекомендуют к использованию 4-параметрическую формулу (7) [4]. Зависимость $P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}}$ от температуры показана на рис. 2. Сравнение расчетных значений $P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}}$ с имеющимися экспериментальными данными представлено в табл. 4.

Параметр β в уравнении (4) можно рассматривать как эмпирический подгоночный коэффициент и определить его по экспериментальным данным содержания МЭГ в сжатом газе. Параметр β выражается из формулы (4) следующим образом:

$$\beta = \frac{RT}{2P} \left(\ln \frac{y_{\text{МЭГ}} P}{P_{\text{МЭГ}}^{\text{н.п}}} - \frac{V_{\text{МЭГ}}^{\text{м}} P}{RT} \right). \quad (8)$$

Результаты расчета параметра β по экспериментальным данным о содержании МЭГ в метане [8] представлены в табл. 5.

Таблица 4

**Сравнение расчетных и экспериментальных данных
о давлении насыщенного пара МЭГ, Па**

| $T, ^\circ\text{C}$ | Эксперимент | | | | Расчет по формуле (7) |
|---------------------|-------------|------------|-----------|--------------|-----------------------|
| | Хикман [5] | Дымент [3] | Салви [6] | Галлохер [7] | |
| 20 | – | 8,00 | – | – | 7,45 |
| 30 | 26,66 | – | – | – | 18,28 |
| 50 | 93,33 | – | – | – | 90,74 |
| 60 | 199,98 | – | – | 211,30 | 185,96 |
| 70 | 333,31 | – | – | – | 362,94 |
| 80 | 533,29 | – | – | 749,31 | 677,48 |
| 100 | 1333,22 | – | 2200,00 | 2370,80 | 2096,72 |
| 110 | – | – | 3500,00 | – | 3499,18 |
| 120 | – | – | – | 6681,83 | 5659,49 |
| 130 | – | – | 8900,00 | – | 8893,11 |
| 150 | – | – | 20600 | – | 20314 |
| 160 | – | – | 30800 | 29847 | 29645 |

Таблица 5

**Содержание МЭГ в метане и газоконденсатном газе и коэффициент β
при различных температурах**

| T, K | Метан | | Газоконденсатный газ | |
|---------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | $y_{\text{МЭГ}} \cdot 10^8$ | $\beta, \text{см}^3/\text{моль}$ | $y_{\text{МЭГ}} \cdot 10^8$ | $\beta, \text{см}^3/\text{моль}$ |
| 248,15 | 2,6 | 183,68 | 2,9 | 202,70 |
| 263,15 | 14,7 | 157,48 | 16,0 | 175,76 |
| 273,15 | 42,1 | 143,96 | 45,5 | 161,46 |
| 283,15 | 112,0 | 133,05 | 120,0 | 149,37 |
| 298,15 | 424,0 | 117,84 | 453,6 | 134,55 |

По расчетным данным табл. 5 для метана получена температурная зависимость параметра β , применимая в диапазонах $250 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ и $P \leq 15 \text{ МПа}$:

$$\ln\beta = 7,4233 - 0,0088T. \quad (9)$$

А для природного газа полученная температурная зависимость параметра β имеет вид

$$\ln\beta = 7,1678 - 0,0074T. \quad (10)$$

На рис. 3 приведена зависимость равновесного содержания МЭГ в метане, полученная по формулам (4) и (9). Можно видеть, что при изменении температуры от 250 до 300 К растворимость МЭГ возрастает на два порядка, однако остается еще достаточно малой величиной.

Р.В. Бургасс и др. [8] сравнили экспериментальные и рассчитанные по уравнению состояния СРА данные о растворимости МЭГ в метане в диапазоне температур 278...298 К. Дополнительное сравнение данных, рассчитанных с использованием формулы (4), с результатами расчета согласно уравнению состояния СРА показало, что в этом случае отклонение не превышает 4 % для $P = 1,0 \dots 10 \text{ МПа}$ и 10 % для $P = 10 \dots 15 \text{ МПа}$. Можно отметить, что расчет по формулам (4), (6) с учетом параметра β , по соотношению (9), лучше описывает экспериментальные данные, чем уравнение СРА (последнее дает заниженные значения содержания МЭГ в метане при $P > 7 \text{ МПа}$).

Для природного газа, в состав которого входят более тяжелые углеводороды и другие компоненты, равновесное содержание МЭГ оказывается несколько выше, чем для чистого метана. В этом случае формулы (4), (7) с учетом параметра β , по соотношению (10), хорошо согласуются (различие ~10 %) с расчетами

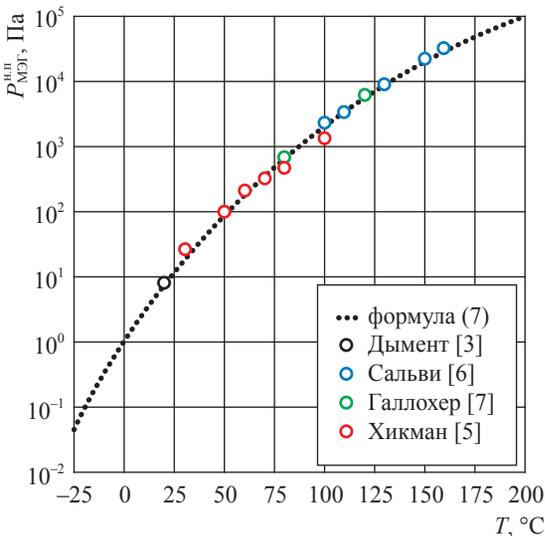


Рис. 2. Зависимость давления насыщенных паров МЭГ от температуры, рассчитанная по формуле (7), в сравнении с экспериментальными данными разных авторов

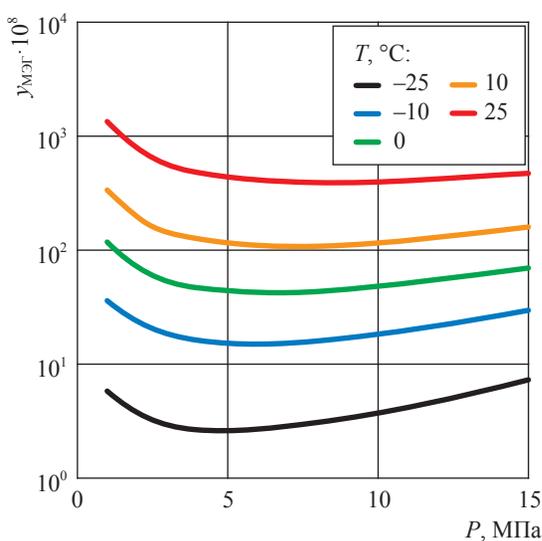


Рис. 3. Зависимость содержания МЭГ в газовой фазе для равновесия «МЭГ – метан» (см. уравнение (4))

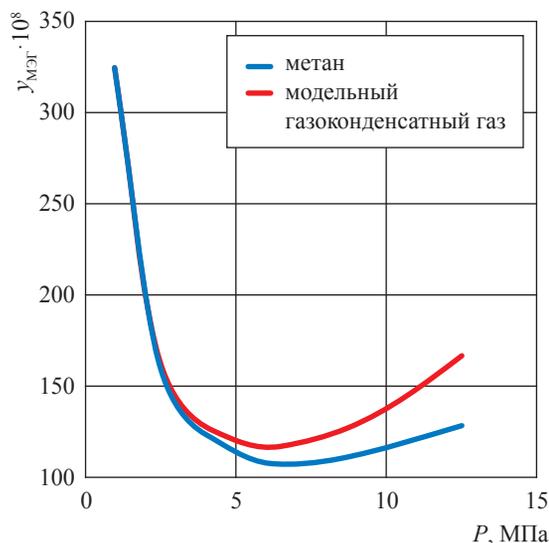


Рис. 4. Зависимость содержания МЭГ в чистом метане и модельном газоконденсатном газе от давления при $T = +10 \text{ °C}$

по уравнению состояния СРА [8] при $T > 263$ К и $P \leq 12$ МПа.

Сравнение содержаний МЭГ в чистом метане и модельном природном газе (рис. 4) показало, что равновесное содержание МЭГ в природном газе выше, чем в чистом метане. Это различие начинает проявляться при $P > 6 \dots 7$ МПа. Так, при $P = 12,5$ МПа оно уже составляет 30 %.

Таким образом, разработана простая эмпирическая корреляция, применимая в диапазонах $T = 248 \dots 298$ К и $P = 1 \dots 13$ МПа и позволяющая с достаточной точностью определять равновесное содержание МЭГ в газовой фазе при равновесии с метаном и газоконденсатным газом.

Равновесия с водными растворами МЭГ

Соотношение (3) позволяет определять содержание МЭГ в газовой фазе при равновесии метана или природного газа с водным раствором МЭГ. В этом случае молярная доля МЭГ в газовой фазе определяется по формуле

$$y_{\text{МЭГ}} = a_{\text{МЭГ}} y_{\text{МЭГ}}^0 = \gamma_{\text{МЭГ}} x_{\text{МЭГ}} y_{\text{МЭГ}}^0 \quad (11)$$

Здесь $\gamma_{\text{МЭГ}}$ и $x_{\text{МЭГ}}$ – коэффициент активности и молярная доля МЭГ в растворе соответственно. Молярная доля МЭГ в водном растворе и его массовая концентрация связаны соотношением

$$X = \frac{100 M_{\text{МЭГ}} x_{\text{МЭГ}}}{M_{\text{в}} + (M_{\text{МЭГ}} - M_{\text{в}}) x_{\text{МЭГ}}}, \quad (12)$$

где $M_{\text{МЭГ}} = 62,068$ г/моль и $M_{\text{в}} = 18,015$ г/моль.

Коэффициенты активности компонентов бинарной смеси могут быть рассчитаны с использованием уравнений, основанных на термодинамической теории растворов [9–11]. Достаточно точными для описания активностей компонентов водных растворов полярных органических веществ являются уравнения Ренона:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right); \quad (13)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left(\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right).$$

Здесь $G_{ij} = e^{-a_{ij}/\tau_{ij}}$; $a_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha$ – параметр, характеризующий степень упорядоченности молекул в растворе; τ_{ij} – энергетические бинарные

параметры, которые находятся при условии бесконечного разбавления по уравнениям

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} G_{12}; \quad (14)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} G_{21}.$$

Параметры уравнения Ренона получены на основании анализа имеющихся экспериментальных данных о термодинамике водных растворов МЭГ [12]. Надо сказать, что уравнения Ренона позволяют описывать системы с достаточно большими отклонениями от идеальности и при этом требуют итерационных вычислений. Поскольку поведение системы «вода – МЭГ» слабо отличается от поведения идеального раствора, то с точки зрения практики предпочтительно использовать более простые уравнения ван Лаара:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^\infty \left[1 + \frac{\ln \gamma_1^\infty}{\ln \gamma_2^\infty} \left(\frac{x_1}{1-x_1} \right) \right]^{-2}; \quad (15)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty \left[1 + \frac{\ln \gamma_2^\infty}{\ln \gamma_1^\infty} \left(\frac{1-x_1}{x_1} \right) \right]^{-2},$$

где γ_1^∞ и γ_2^∞ – предельные коэффициенты активности воды и МЭГ соответственно.

Предельные коэффициенты активности γ_i^∞ как функции температуры могут быть описаны следующими соотношениями:

$$\ln \gamma_1^\infty = a_1 - \frac{b_1}{T}; \quad (16)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = a_2 - \frac{b_2}{T}.$$

Здесь нижний индекс 1 относится к воде, а нижний индекс 2 – к МЭГ.

Анализ экспериментальных данных о системе «вода – МЭГ» показал, что параметры a_i и b_i в диапазоне $T = 243 \dots 298$ К практически не зависят от температуры. Их значения представлены в табл. 6.

Отклонение коэффициентов активности, полученных по уравнениям (15),

Таблица 6

Параметры температурной зависимости предельных коэффициентов активности для системы «вода – МЭГ»

| | |
|-------|--------|
| a_1 | 0,4662 |
| a_2 | 2,2362 |
| b_1 | 184,5 |
| b_2 | 763,3 |

от рассчитанных по уравнениям Ренона (13), не превышает 3,5 % для МЭГ и 1 % для воды в диапазоне $253 \text{ K} \leq T \leq 323 \text{ K}$, поэтому на практике рекомендуется использовать соотношения (15) и (16).

Растворимость МЭГ в углеводородном конденсате

Данные о растворимости МЭГ в некоторых углеводородах, входящих в состав газового конденсата, приведены в справочнике по растворимости [13], например, содержание МЭГ в бензоле и гептане представлено в табл. 7.

Недавно экспериментально и с использованием уравнения состояния СРА исследовались взаимные растворимости 2- и 3-компонентных смесей в системах «МЭГ – конденсат» и «МЭГ – вода – конденсат», при этом использовались газовые конденсаты с молярными массами от 97,37 до 112,7 г/моль [14–18]. Показано, что взаимные растворимости компонентов в системе «МЭГ – конденсат» слабо зависят от молекулярной массы конденсата в температурном диапазоне 270...350 К.

На основании этих экспериментальных данных авторами получена корреляция по содержанию МЭГ, млн⁻¹, в конденсате ($x_{\text{МЭГ}}$) и конденсата в этиленгликоле ($x_{\text{конд}}$):

$$\ln x_{\text{МЭГ}} = -10,950229 + 0,054254T; \quad (17)$$

$$\ln x_{\text{конд}} = 7,326658 + 0,003645T. \quad (18)$$

Список литературы

1. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа / В.А. Истомин, В.Г. Квон. – М.: ИРЦ Газпром, 2004. – 509 с.
2. Haghghi H. Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: Application to flow assurance and gas processing / H. Haghghi, A. Chapoy, R. Burgess, et al. // Fluid Phase Equilibria. – 2009. – Т. 276. – С. 24–30.
3. Дымент О.Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 373 с.
4. Dow в России и странах СНГ [online]. – <https://ru.dow.com/ru-ru.html>
5. Hickman K.C.D. Low-pressure tensimeter / K.C.D. Hickman // J. Phys. Chem. – 2002. – Т. 34. – № 3. – С. 627–636.
6. Salvi M.V. Isotope effects on PVT properties of ethylene glycols (CH₂OH)₂ and (CH₂OD)₂. Pressure and isotope dependence of liquid-liquid phase separation of (CH₂OH)₂/CH₃NO₂ and (CH₂OD)₂/CH₃NO₂ solutions / M.V. Salvi, W.A. van Hook // J. Phys. Chem. – 1990. – Т. 94. – С. 7812–7820.
7. Gallagher A.F. Studies on reactions relating to carbohydrates and polysaccharides. LV. Vapor pressures of the polyethylene glycols and their derivatives / A.F. Gallagher, H. Hibbert // J. Am. Chem. Soc. – 1937. – Т. 59. – С. 2521–2525.

Таблица 7

Растворимость МЭГ в бензоле и гептане [13]

| Бензол | | Гептан | |
|--------|----------------------|--------|----------------------|
| T, °C | Молярная доля МЭГ, % | T, °C | Молярная доля МЭГ, % |
| 29,0 | 0,251 | 42,7 | 0,0344 |
| 47,1 | 0,479 | 47,0 | 0,0408 |
| 56,8 | 0,671 | 49,7 | 0,0448 |
| 67,4 | 0,943 | 56,6 | 0,0672 |
| | | 63,4 | 0,0864 |
| | | 67,9 | 0,1029 |

Переход к массовым долям осуществляется по формулам, аналогичным формуле (12).

Таким образом, рассмотрены термодинамические аспекты применения МЭГ как ингибитора гидратообразования. Проведены расчеты условий гидратообразования метана и газов газоконденсатных месторождений в водных растворах МЭГ различных концентраций и даны эмпирические корреляции. Проанализированы имеющиеся экспериментальные данные о давлении насыщенных паров МЭГ с экстраполяцией на область низких температур. Представлены методы расчета термодинамических свойств водных растворов МЭГ. Предложены простые корреляции растворимости МЭГ в природном газе и газовом конденсате с температурой и давлением газа. Корреляции позволяют получить значения всех величин, необходимых для определения удельного расхода МЭГ как ингибитора гидратообразования согласно методике, описанной в СТО Газпром 3.1-3-010-2008¹.

8. Burgass R.W. Glycols partitioning at high pressures in gas processing systems / R.W. Burgass, A. Chapoy, A.L. Reid, et al. // GPA Midstream Convention 2017, San Antonio, Tx, USA, 9–12 Apr 2017. – https://pure.hw.ac.uk/ws/portalfiles/portal/15360388/GPA2017_Distribution_of_Glycols_at_high_pressures_in_gas_processing_systems.pdf
9. Термодинамика равновесия жидкость – пар / под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.
10. Праусниц Дж. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей / Дж. Праусниц, С. Экерт, Р. Оре и др. – М.: Химия, 1971.
11. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989.
12. Истомин В.А. Применение гликолей для абсорбционной осушки природных газов. Физико-химические аспекты: обзорная инф. / В.А. Истомин, М.В. Елистратов, А.В. Елистратов. – М.: Газпром, 2004. – (Подготовка и переработка газа и газового конденсата: прил. к журн. «Наука и техника в газовой промышленности»).
13. Коган В.Б. Справочник по растворимости / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М.: АН СССР, 1961. – Т. 1, кн. 2.
14. Kontogeorgis G.M. Thermodynamics models for the industrial application, from classical and advanced mixing rules to association theories / G.M. Kontogeorgis, G.K. Folas. – John Wiley & Sons, 2010.
15. Riaz M. Mutual solubility of MEG, water and reservoir fluid: Experimental measurements and modeling using the CPA equation of state / M. Riaz, G. Kontogeorgis, E. Stenby, et al. // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Т. 300. – С. 172–181.
16. Riaz M. Measurement of liquid – liquid equilibria for condensate + glycol and liquid – liquid equilibria for condensate + glycol and condensate + glycol + water systems / M. Riaz, G. Kontogeorgis, E. Stenby, et al. // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2011. – Т. 56. – С. 4342–4351.
17. Riaz M. Distribution of MEG and methanol in well-defined hydrocarbon and systems: Experimental measurements and modeling using the CPA EoS / M. Riaz, M. Yussuf, G. Kontogeorgis, et al. // Fluid Phase Equilibria. – 2013. – Т. 337. – С. 298–310.
18. Riaz M. Distribution of gas hydrate inhibitor monoethylene glycol in condensate and water systems: Experimental measurement and thermodynamic modeling using the Cubic-Plus-Association equation of state / M. Riaz, M. Yussuf, M. Frost, et al. // Energy & Fuels. – 2014. – Т. 28. – С. 3530–3538.

Monoethylene glycol as gas hydrate inhibitor: thermodynamic analysis

D.V. Sergeeva^{1*}, V.B. Krapivin¹, V.A. Istomin¹, S.I. Dolgayev¹, A.V. Prokopov¹, V.G. Kvon¹, Yu.A. Gerasimov¹

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, proyezd Proyektiruemy no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: D_Sergeeva@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. At the offshore gas condensate fields of Russia, monoethylene glycol (MEG) now is used as a hydrate inhibitor instead of methanol. However, the questions of an aqueous solution of MEG application as an inhibitor of hydrate formation for Russian fields have not yet been considered including its technological losses. The hydrate formation conditions for pure methane and gas-condensate gases in aqueous solutions of MEG are presented taking into account the effect of its mineralization. The available experimental data on the saturated vapor pressure of MEG are analyzed with their extrapolation to the low temperatures. The empirical correlations for the thermodynamic properties of aqueous solutions of MEG are proposed. The correlations of the MEG solubility in natural gas and gas condensate depending on the temperature and pressure are also obtained. So, a methodology for calculating MEG specific consumption and its technological losses has been developed.

Keywords: gas hydrates, monoethylene glycol (MEG), methanol, hydrate inhibitors, thermodynamic properties, process losses.

References

1. ISTOMIN, V.A., V.G. KVON. *Prevention and liquidation of gas hydrates within systems for gas production* [Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа]. Moscow: IRTs Gazprom, 2004. (Russ.).

2. HAGHIGHI, H., A. CHAPOY, R. BURGESS, et al. Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: Application to flow assurance and gas processing. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, vol. 276, pp. 24–30. ISSN 0378-3812.
3. DYMENT, O.N., K.S. KAZANSKIY, A.M. MIROSHNIKOV. *Glycols and other derivatives of ethylene and propylene oxides* [Glikoli i drugiye proizvodnyye okisey etilena i propilena]. Moscow: Khimiya, 1976. (Russ.).
4. *Dow in Russia and CIS countries* [Dow v Rossi ii stranakh SNG] [online]. Available from: <https://ru.dow.com/ru-ru.html>
5. HICKMAN, K.C.D. Low-pressure tensimeter. *J. Phys. Chem.*, 2002, vol. 34. is. 3, pp. 627–636. ISSN 0022-3654.
6. SALVI, M.V., W.A. van HOOK. Isotope effects on PVT properties of ethylene glycols (CH₂OH)₂ and (CH₂OD)₂. Pressure and isotope dependence of liquid-liquid phase separation of (CH₂OH)₂/CH₃NO₂ and (CH₂OD)₂/CH₃NO₂ solutions. *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, pp. 7812–7820. ISSN 0022-3654.
7. GALLAUGHER, A.F., H. HIBBERT. Studies on reactions relating to carbohydrates and polysaccharides. LV. Vapor pressures of the polyethylene glycols and their derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, vol. 59, pp. 2521–2525. ISSN 0002-7863.
8. BURGASS, R.W., A. CHAPOY, A.L. REID, et al. Glycols partitioning at high pressures in gas processing systems [online]. In: GPA Midstream Convention 2017, San Antonio, Tx, USA, 9–12 Apr 2017. Available from: https://pure.hw.ac.uk/ws/portalfiles/portal/15360388/GPA2017_Distribution_of_Glycols_at_high_pressures_in_gas_processing_systems.pdf
9. MORACHEVSKIY, A.G. (ed.). *Thermodynamics of liquid-vapor equilibrium* [Termodinamika ravnovesiya zhidkost – par]. Leningrad: Khimiya, 1989. (Russ.).
10. PRAUSNITZ, J.M., C.A. ECKERT, R.V. ORYE, et al. *Computer calculations for multicomponent vapor – liquid equilibria* [Mashinnyy raschet parozhidkostnogo ravnovesiya mnogokomponentnykh smesey]. Translated from English. Moscow: Khimiya, 1971. (Russ.).
11. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering* [Fazovyie ravnovesiya v khimicheskoy tekhnologii]. Translated from English. Moscow: Mir, 1989. (Russ.).
12. ISTOMIN, V.A., M.V. YELISTRATOV, A.V. YELISTRATOV. *Application of glycols for absorption drying of natural gases. Physical-chemical aspects* [Primeneniye glikoley dlya absorbtionnoy osushki prirodnykh gazov. Fiziko-khimicheskiye aspekty]: review. Moscow: Gazprom, 2004. (Russ.).
13. KOGAN, V.B., V.M. FRIDMAN, V.V. KAFAROV. *Solubility reference book* [Spravochnik po rastvorimosty]. Moscow: USSR Academy of Science, 1961, vol. 1, bk. 2. (Russ.).
14. KONTOTHEORGIS, G.M., G.K. FOLAS. *Thermodynamics models for the industrial application, from classical and advanced mixing rules to association theories*. John Wiley & Sons, 2010.
15. RIAZ, M., G. KONTOTHEORGIS, E. STENBY, et al. Mutual solubility of MEG, water and reservoir fluid: Experimental measurements and modeling using the CPA equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 2011, vol. 300, pp. 172–181. ISSN 0378-3812.
16. RIAZ, M., G. KONTOTHEORGIS, E. STENBY, et al. Measurement of liquid – liquid equilibria for condensate + glycol and liquid – liquid equilibria for condensate + glycol and condensate + glycol + water systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, vol. 56, pp. 4342–4351. ISSN 0021-9568.
17. RIAZ, M., M. YUSSUF, G. KONTOTHEORGIS, et al. Distribution of MEG and methanol in well-defined hydrocarbon and systems: Experimental measurements and modeling using the CPA EoS. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, vol. 337, pp. 298–310. ISSN 0378-3812.
18. RIAZ, M., M. YUSSUF, M. FROST, et al. Distribution of gas hydrate inhibitor monoethylene glycol in condensate and water systems: Experimental measurement and thermodynamic modeling using the Cubic-Plus-Association equation of state. *Energy & Fuels*, 2014, vol. 28, pp. 3530–3538. ISSN 0887-0624.

УДК 535.361.2+536.63

Описание фазового поведения газоконденсатной смеси при добавлении ингибитора гидратообразования

А.Р. Муратов^{1,2}, С.К. Митичкин², В.В. Самсонова^{2*}

¹ Институт проблем нефти и газа РАН, Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Губкина, д. 3

² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 65, к. 1

* E-mail: samsonova.v@gubkin.ru

Ключевые слова: фазовое поведение, газоконденсатная смесь, уравнение Пенга – Робинсона, метанол, этиленгликоль.

Тезисы. Разработка газоконденсатных месторождений в регионах с холодным климатом при наличии воды в пластовой смеси сталкивается с проблемой образования гидратов углеводородов, прежде всего метана. Появление и накопление твердой фазы в системе добычи и сбора природного газа приводит к возникновению значительных трудностей при транспортировке смеси. Для предотвращения образования гидратов в природную углеводородную смесь добавляют ингибитор гидратообразования, например водный раствор метанола для месторождений на суше, либо моноэтиленгликоль в случае шельфовой разработки месторождений.

В работе предложен способ описания фазового поведения газоконденсатной смеси при добавлении таких ингибиторов.

В инженерной химико-физической практике для описания поведения простых жидкостей и жидких смесей обычно используются кубические уравнения состояния, такие как уравнение Пенга – Робинсона и аналогичные [1]. Для определенных классов веществ, например углеводородов, эти уравнения позволяют успешно рассчитывать необходимые характеристики [2]. Если смесь содержит полярные компоненты, а именно воду, спирты и т.п., то возможности применения уравнения оказываются ограниченными [3]. Параметры уравнения a_i , b_i и ацентрический фактор ω_i определяются из свойств i -го компонента исследуемой смеси. Например, уравнение Пенга – Робинсона имеет вид

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2},$$

где p – давление; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; v – молярный объем.

Для чистого вещества параметры уравнения определяются выражениями

$$\sqrt{a} = RT_c \sqrt{\frac{0,457235}{p_k} \left(1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \sqrt{\frac{T}{T_k}} \right)},$$

$$b = 0,077796 \frac{RT_k}{p_k},$$

где T_k , p_k – критическая температура и критическое давление вещества соответственно. Общее число этих параметров для n -компонентной смеси равно $3n$. Параметры уравнения для смеси с молярным составом x_i определяются выражениями

$$b = \sum_{i=1}^n b_i x_i,$$

$$a = \sum_{i,j=1}^n \sqrt{a_i} x_i A_{ij} \sqrt{a_j} x_j. \quad (1)$$

В простейшем случае все элементы матрицы A равны единице. Для улучшения точности описания поведения смеси используют парные коэффициенты взаимодействия k_{ij} , т.е. предполагают, что недиагональный элемент матрицы A может быть

отличен от единицы $A_{ij} = 1 - k_{ij}$. Поскольку параметр a для смеси вычисляется как симметричная сумма (1), матрица A без ограничения общности может быть взята симметричной, т.е. модель получает дополнительно $n(n-1)/2$ свободных параметров.

Для смесей, состоящих из веществ с похожими свойствами, например углеводородов, сконструированное уравнение позволяет получить точность, достаточную для решения инженерных задач. Если смесь содержит полярные компоненты, такие как вода и спирты, то точность описания, которую позволяет получить уравнение, заметно ухудшается. Дело в том, что коэффициенты активности для пары веществ с сильно отличающимися потенциалами межмолекулярного взаимодействия оказываются существенно несимметричными, а такое поведение не удается описать при симметричной конструкции правил смешивания (1). Были предложены разные способы решения этой проблемы. Среди эмпирических моделей жидкой фазы есть модели, которые позволяют получать асимметричные коэффициенты активности. Например, это модель NRTL, предложенная Праусницем [4], а также теория самоассоциирующихся жидкостей (SAFT-модель) Чепмена и др. [5]. Поскольку фазовое поведение смесей углеводородов успешно описывается кубическими уравнениями, желательно было так модифицировать стандартный подход, основанный на кубическом уравнении, чтобы можно было учесть асимметрию активностей. Наиболее популярные модификации предложили М.Дж. Хурон и Дж. Видал [6] для NRTL-модели, а также в большом числе публикаций авторы из Дании для SAFT-модели [7].

Дополнительная сложность, связанная с расчетом фазового поведения для описанного класса систем, состоит в том, что состояние смеси, параметры которой требуется определить, обычно является трехфазным. Как правило, содержание воды в пластовом флюиде превышает ее максимально возможное количество в газовой фазе, поэтому система разбивается на газовую фазу, жидкую углеводородную фазу и жидкую водную фазу. Для двухфазного состояния система уравнений, обеспечивающая сохранение количества компонентов, дает известное уравнение фазовых концентраций для определения молярной доли вещества (V) в газовой фазе. Это уравнение имеет вид $f(V) = 0$, где функция $f(V)$ является монотонной,

что позволяет быстро вычислять параметр V . В случае трехфазного равновесия аналогичное условие превращается в систему двух уравнений, что делает расчет более сложным.

В данной работе ограничимся рассмотрением часто встречающегося случая для газоконденсатных смесей, который позволяет получить решение задачи, избегая описанных усложнений. Предположим, что количество вещества в жидкой водной фазе и количество вещества в жидкой углеводородной фазе малы. Известно, что содержание воды в жидкой углеводородной фазе мало. В распространенных случаях это утверждение справедливо и для ингибитора. При умеренных температурах, когда актуальна проблема гидратообразования, ингибитор в основном находится в жидкой водной фазе, хотя для метанола при высоких температурах ситуация может быть иной. Основываясь на этих двух предположениях, произведем оценочный расчет состава фаз следующим образом.

Сначала исключим из полного состава исследуемой смеси воду и ингибитор. Состояние оставшейся углеводородной смеси может быть рассчитано обычным образом с помощью кубического уравнения, например уравнения Пенга – Робинсона. При этом расчете можно использовать стандартный набор парных коэффициентов взаимодействия. В результате в общем случае мы определим составы газовой и жидкой фаз углеводородов, а также молярную долю газовой фазы V .

Теперь добавим к газовой фазе воду и ингибитор, которые были удалены на первом этапе. Чтобы определить фазовое состояние получившейся смеси, необходимо найти параметры парных коэффициентов взаимодействия для этого состава. Для газоконденсатной смеси наиболее существенны три коэффициента: «метан – вода», «метан – ингибитор» и «вода – ингибитор». Их значения можно найти, используя имеющиеся в литературе экспериментальные данные о фазовом поведении соответствующих смесей. Из-за асимметрии активности возникает вопрос о том, какие именно данные следует использовать для определения значений требуемых коэффициентов парного взаимодействия. Для наших целей необходимы данные о содержании воды в газе для смеси «вода – метан», ингибитора в газе для смеси «ингибитор – метан», а также воды и ингибитора в газе для тройной системы «вода – ингибитор – метан». Для описания поведения

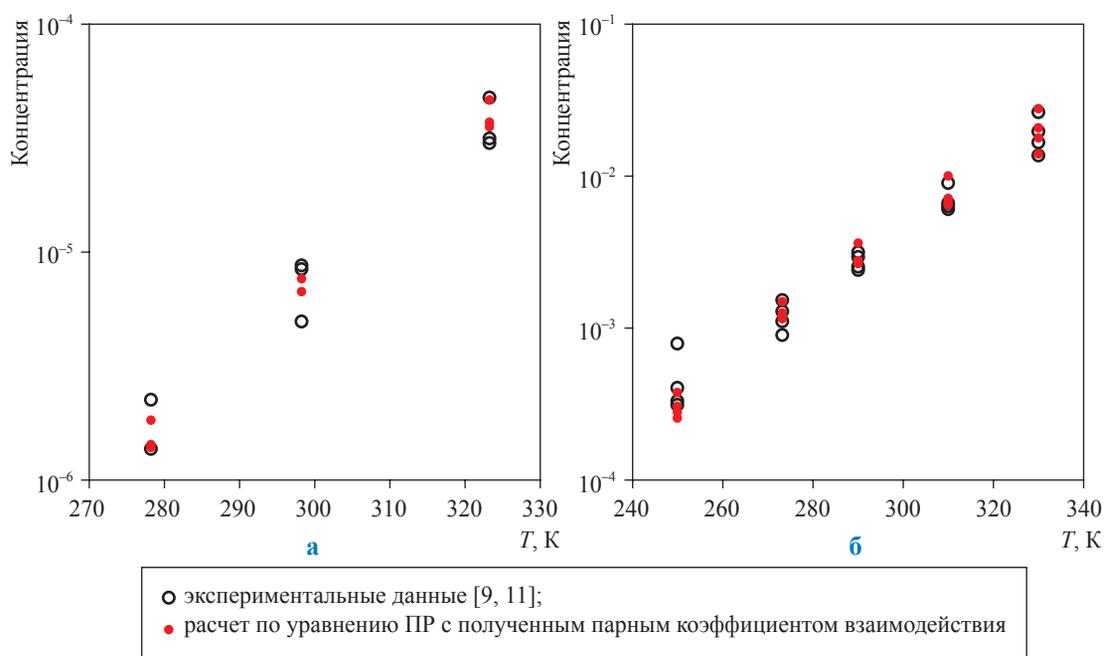


Рис. 1. Зависимости концентрации ингибитора в газовой фазе от температуры: а – EG; б – MOL

Таблица 1

Молярная концентрация ингибитора в газовой фазе смеси CH_4 – EG [9]

| T, К | P, МПа | Концентрация EG, $\times 10^6$ | |
|--------|--------|--------------------------------|--------|
| | | эксперимент | расчет |
| 273,15 | 5,0 | 1,38 | 1,44 |
| | 10,0 | 1,38 | 1,40 |
| | 20,0 | 2,25 | 1,83 |
| 293,15 | 5,0 | 4,93 | 7,85 |
| | 10,0 | 8,44 | 6,71 |
| | 20,0 | 8,68 | 7,61 |
| 323,15 | 5,0 | 31,4 | 47,4 |
| | 10,0 | 30,2 | 36,3 |
| | 20,0 | 47,4 | 35,5 |

Таблица 2

Молярная концентрация ингибитора в газовой фазе смеси CH_4 – MOL [11]

| T, К | P, МПа | Концентрация MOL, $\times 10^6$ | | T, К | P, МПа | Концентрация MOL, $\times 10^6$ | |
|--------|--------|---------------------------------|--------|--------|--------|---------------------------------|--------|
| | | эксперимент | расчет | | | эксперимент | расчет |
| 250,00 | 3,440 | 0,314 | 0,289 | 290,00 | 10,34 | 2,46 | 2,73 |
| | 5,170 | 0,324 | 0,256 | | 13,80 | 2,89 | 2,80 |
| | 6,890 | 0,297 | 0,257 | 310,00 | 4,130 | 9,05 | 10,1 |
| | 10,34 | 0,409 | 0,306 | | 6,890 | 6,58 | 7,67 |
| | 13,80 | 0,792 | 0,374 | | 8,270 | 6,05 | 7,16 |
| 273,15 | 3,440 | 1,27 | 1,49 | 330,00 | 9,650 | 5,96 | 6,86 |
| | 5,170 | 1,01 | 1,23 | | 11,72 | 6,36 | 6,64 |
| | 6,890 | 0,91 | 1,14 | | 13,80 | 6,38 | 6,57 |
| | 10,34 | 1,13 | 1,16 | 3,440 | 26,7 | 27,7 | |
| | 13,80 | 1,54 | 1,26 | 5,170 | 19,9 | 20,9 | |
| 290,00 | 4,130 | 3,14 | 3,65 | 6,890 | 16,8 | 17,8 | |
| | 6,890 | 2,56 | 2,91 | 10,34 | 14,5 | 15,0 | |
| | 8,610 | 2,46 | 2,77 | 13,80 | 13,8 | 14,0 | |

смесей с моноэтиленгликолем (EG) и метанолом (MOL) использованы различные экспериментальные данные (см. [8–10] и [11, 12] соответственно). Отметим, что в опубликованных работах возможны существенные различия в значениях критических параметров моноэтиленгликоля. Причина этих различий состоит в том, что EG химически неустойчив в околокритической области, что делает определение критических параметров нетривиальным. Для расчетов были использованы обновленные справочные данные: $T_k = 720$ К, $P_k = 8,2$ МПа, $\omega = 0,507$ [13].

Из обработки экспериментальных данных о смеси «метан – вода» [8] определено значение парного коэффициента «метан – вода» $k_{CH_4-H_2O} \approx 0,44$, которое согласуется с известными результатами [3]. Результаты обработки для бинарных смесей метан – EG и метан – MOL представлены в виде зависимостей концентрации ингибитора в газовой фазе от температуры на рис. 1.

Результаты обработки бинарных смесей представлены в табл. 1, 2.

По результатам обработки данных [9] для смеси $CH_4 - EG$ определено значение парного коэффициента $k_{CH_4-EG} \approx 0,49$. Расчетное

среднее относительное отклонение концентрации EG составляет 0,9 %. Аналогичным образом путем обработки данных о смеси $CH_4 - MOL$ [11] получен парный коэффициент $k_{CH_4-MOL} \approx 0,335$, рассчитанное относительное отклонение концентрации метанола для этой смеси равно 1 %.

Чтобы определить парные коэффициенты взаимодействия $H_2O - EG$ и $H_2O - MOL$, нужно рассмотреть данные о тройных смесях. К сожалению, данных о тройной системе $CH_4 - H_2O - EG$ немного [9, 10]. Результаты обработки данных по смесям $CH_4 - H_2O - EG$ [9] и $CH_4 - H_2O - MOL$ [12] показаны на рис. 2.

Результаты обработки тройных смесей представлены в табл. 3, 4.

При обработке тройных смесей значения парных коэффициентов $k_{CH_4-H_2O}$, k_{CH_4-EG} и k_{CH_4-MOL} были приняты равными значениям, определенным при обработке бинарных смесей. При обработке тройных смесей найдены значения $k_{H_2O-EG} \approx -0,05$ и $k_{H_2O-MOL} \approx -0,08$. Данные о EG описываются уравнением довольно точно: среднее относительное отклонение концентрации воды равно 3,5 %, концентрации этиленгликоля – 7,5 %. Данные о метаноле измерены в более широкой области давлений

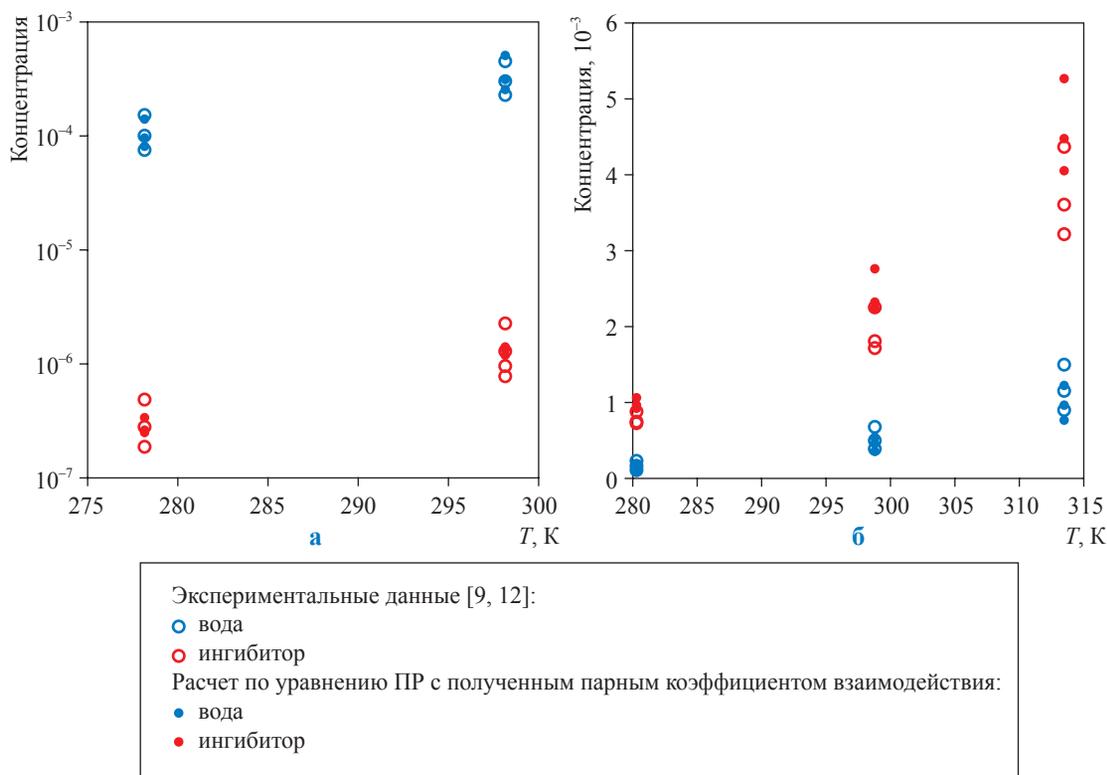


Рис. 2. Зависимости концентраций воды и ингибитора в газовой фазе в тройной системе метан – вода – ингибитор: а – EG; б – MOL

Таблица 3

**Молярные концентрации воды и ингибитора в газовой фазе тройной смеси
CH₄ – H₂O – EG с молярным составом 0,1925; 0,622; 0,1855 соответственно**

| T, К | P, МПа | Концентрация, ×10 ⁶ | | | |
|--------|--------|--------------------------------|------|------------------|------|
| | | эксперимент | | расчет | |
| | | H ₂ O | EG | H ₂ O | EG |
| 278,15 | 5,0 | 152 | 0,19 | 138 | 0,26 |
| | 10,0 | 100 | 0,28 | 95 | 0,25 |
| | 20,0 | 76 | 0,49 | 82 | 0,33 |
| 298,15 | 5,0 | 449 | 0,97 | 502 | 1,43 |
| | 10,0 | 305 | 0,79 | 325 | 1,22 |
| | 20,0 | 232 | 2,28 | 255 | 1,39 |

Таблица 4

**Мольные концентрации воды и ингибитора в газовой фазе тройной смеси
CH₄ – H₂O – MOL с молярным составом 0,25; 0,463; 0,287 соответственно**

| T, К | P, МПа | Концентрация, ×10 ⁶ | | | |
|--------|--------|--------------------------------|------|------------------|------|
| | | эксперимент | | расчет | |
| | | H ₂ O | MOL | H ₂ O | MOL |
| 280,25 | 5,14 | 0,225 | 0,89 | 0,183 | 1,06 |
| | 9,81 | 0,150 | 0,73 | 0,128 | 0,94 |
| | 13,12 | 0,134 | 0,75 | 0,117 | 0,99 |
| 298,77 | 5,33 | 0,679 | 2,25 | 0,57 | 2,76 |
| | 8,54 | 0,491 | 1,82 | 0,42 | 2,32 |
| | 11,16 | 0,423 | 1,72 | 0,37 | 2,24 |
| 313,45 | 5,65 | 1,500 | 4,37 | 1,23 | 5,26 |
| | 8,11 | 1,150 | 3,61 | 0,96 | 4,47 |
| | 12,13 | 0,908 | 3,22 | 0,76 | 4,06 |

и описываются хуже, среднее относительное отклонение концентрации воды – 5,6 %, концентрации метанола – 7,8 %.

Использованный способ вычислений, состоящий в замене расчета трехфазного равновесия на два последовательных расчета двухфазных состояний, оправдан, если доля жидкой углеводородной фазы, т.е. газового конденсата, невелика. При этом условии количество ингибитора в жидкой углеводородной фазе также оказывается малым по сравнению с количеством ингибитора в газовой фазе. Заметим, что обычно в процессе подготовки природного газа к транспорту водная и углеводородная жидкие фазы удаляются вместе, что делает точный расчет содержания ингибитора в жидкой углеводородной фазе нецелесообразным.

Нужно заметить, что невысокая точность описания рассмотренных смесей частично является следствием не очень хорошей точности экспериментальных данных. Например, концентрация моноэтиленгликоля в газовой фазе при низких температурах очень мала, поэтому ее измерение достаточно сложно

и соответствующие работы немногочисленны. Хотя авторы оценивают погрешность измерений концентрации ингибитора как 5 %, в действительности эта погрешность может оказаться заметно больше.

В работе рассмотрена задача определения фазового состояния водосодержащей природной газоконденсатной смеси при добавлении в нее ингибитора гидратообразования. Представлен распространенный случай, когда при определенных термобарических условиях количества жидкой углеводородной и жидкой водной фаз в смеси невелики. Показано, что в этом случае фазовое поведение смеси может быть описано с помощью кубического уравнения, парные коэффициенты взаимодействия в котором были определены на основе имеющихся результатов измерений. Погрешность расчета содержаний воды и ингибитора в газовой фазе составляет около 5 и 7 % соответственно. Хотя эти значения несколько хуже, чем заявленная точность данных измерений,

но, как правило, такой точности достаточно для решения практических задач. Для упрощения расчетов в работе авторы пренебрегли содержанием воды и ингибитора в жидкой углеводородной фазе, что оправдано при ее малом количестве, а также вследствие того, что водная и углеводородная жидкие фазы удаляются при сепарации совместно. Используя стандартное уравнение, не удается рассчитать содержание углеводородов в жидкой водной фазе с достаточной точностью, однако в рассмотренном случае это содержание мало, как

и количество самой фазы, поэтому данные величины не определялись.

Работа выполнена А.Р. Муратовым в рамках государственного задания по теме «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей, моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А19-119030690057-5.

Список литературы

1. Уэйлес С.М. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч. Ч. 1 / С.М. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – 304 с..
2. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
3. Pedersen K.S. Phase behavior of petroleum reservoir fluids / K.S. Pedersen, P.L. Christensen, J.A. Shaikh. – NY: CRC Press, 2015. – 446 с.
4. Renon H. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // H. Renon, J.M. Prausnitz // AIChE J. – 1968. – Т. 14. – С. 135–144.
5. Chapman W.G. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids / W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, et al. // Fluid Phase Equilibria. – 1989. – Т. 52. – С. 31–38.
6. Huron M.J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures / M.J. Huron, J. Vidal // Fluid Phase Equilibria. – 1979. – Т. 2. – С. 255–271.
7. Kontogeorgis G.M. Thermodynamic models for industrial applications: From classical and advanced mixing rules to association theories / G.M. Kontogeorgis, G.K. Folas. – Chichester: Wiley, 2010. – 692 с.
8. Chapoy A. Phase behaviour in water/hydrocarbon mixtures involved in gas production systems: Ph.D thesis (Engineering) / A. Chapoy; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. – Paris, 2004. – 258 с.
9. Folas G.K. High-pressure vapor-liquid equilibria of systems containing ethylene glycol, water and methane. Experimental measurements and modeling / G.K. Folas, O.J. Berg, E. Solbraa, et al. // Fluid Phase Equilibria. – 2007. – Т. 251. – С. 52–58.
10. Kruger F.J. Ternary vapor-liquid equilibrium measurements and modeling of ethylene glycol (1) + water (2) + methane (3) systems at 6 and 12.5 MPa / F.J. Kruger, M.V. Danielsen, G.M. Kontogeorgis, et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2018. – Т. 63. – С. 1789–1796.
11. Hong J.H. The measurement and interpretation of the fluid-phase equilibria of a normal fluid in a hydrogen bonding solvent: the methane-methanol system / J.H. Hong, P.V. Malone, M.D. Jett, et al. // Fluid Phase Equilibria. – 1987. – Т. 38. – С. 83–96.
12. Frost M. Vapor-liquid equilibrium of methane with water and methanol. Measurements and modeling / M. Frost, E. Karakatsani, N. von Solms, et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2014. – Т. 59. – С. 961–967.
13. Yaws C.L. Chemical properties handbook / C.L. Yaws. – NY: McGRAW-HILL, 1999. – 923 с.

Phase behavior of natural gas-condensate fluid at addition of ethylene glycol

A.R. Muratov^{1,2}, S.K. Mitichkin², V.V. Samsonova^{2*}

¹ Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences, Bld. 3, Gubkina street, Moscow, 119991, Russian Federation

² National University of Oil and Gas «Gubkin University», Bld. 65, Block 1, Leninskiy prospekt, Moscow, 119991, Russian Federation

* E-mail: samsonova.v@gubkin.ru

Abstract. Development of gas condensate fields in the regions with cold climate in presence of water in the reservoir mixture faces the problem of hydrocarbon hydrates formation, primarily it concerns with methane. The appearance and accumulation of a solid phase in the systems aimed at production and collection of natural gas leads to significant difficulties in transporting the mixture. To prevent hydrate formation, an inhibitor, usually methanol, is added to a natural hydrocarbon mixture, for example, an aqueous solution of methanol for onshore deposits, or monoethylene glycol in the case of offshore field development. The paper suggests a simple way to describe the phase behavior of a natural mixture with addition of ethylene glycol.

Keywords: phase behavior, gas-condensate fluid, Peng-Robinson equation, ethylene glycol.

References

1. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering* [Fazovyvye ravnovesiya v khimicheskoy tekhnologii]: in 2 pts. Pt. 1. Translated from English. Moscow: Mir, 1989. (Russ.).
2. BRUSILOVSKIY, A.I. *Phase transitions at development of oil and gas fields* [Fazovie prevraschenia pri razrabotke mestorozdenii nefti i gaza]. Moscow: Graal, 2002. (Russ.).
3. PEDERSEN, K.S., P.L. CHRISTENSEN, J.A. SHAIKH. *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. NY: CRC Press, 2015.
4. RENON, H., J.M. PRAUSNITZ. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, 1968, vol. 14, 135–144. ISSN 0001-1541.
5. CHAPMAN, W.G., K.E. GUBBINS, G. JACKSON, et al. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 1989, vol. 52, pp. 31–38. ISSN 0378-3812.
6. HURON, M.J., J. VIDAL. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 1979, vol. 2, pp. 255–271. ISSN 0378-3812.
7. KONTOGEORGIS, G.M., G.K. FOLAS. *Thermodynamic models for industrial applications: From classical and advanced mixing rules to association theories*. Chichester: Wiley, 2010.
8. CHAPOY, A. *Phase behaviour in water/hydrocarbon mixtures involved in gas production systems*: Ph.D thesis (Engineering). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Paris, 2004.
9. FOLAS, G.K., O.J. BERG, E. SOLBRAA, et al. High-pressure vapor-liquid equilibria of systems containing ethylene glycol, water and methane. Experimental measurements and modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, vol. 251, pp. 52–58. ISSN 0378-3812.
10. KRUGER, F.J., M.V. DANIELSEN, G.M. KONTOGEORGIS, et al. Ternary vapor-liquid equilibrium measurements and modeling of ethylene glycol (1) + water (2) + methane (3) systems at 6 and 12.5 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2018, vol. 63, pp. 1789–1796. ISSN 0021-9568.
11. HONG, J.H., P.V. MALONE, M.D. JETT, et al. The measurement and interpretation of the fluid-phase equilibria of a normal fluid in a hydrogen bonding solvent: the methane-methanol system. *Fluid Phase Equilibria*, 1987, vol. 38, pp. 83–96.
12. FROST, M., E. KARAKATSANI, N. von SOLMS, et al. Vapor-liquid equilibrium of methane with water and methanol. Measurements and modeling. *J. Chem. Eng. Data*, 2014, vol. 59, pp. 961–967. ISSN 0021-9568.
13. YAWS, C.L. *Chemical properties handbook*. NY: McGRAW-HILL, 1999.

УДК 539.217.5

Универсальный автоматизированный комплекс для специальных исследований керна, моделирования фильтрационных процессов и методов воздействия на пористую среду в термобарических условиях залегания пласта

А.Ф. Соколов¹, С.Г. Рассохин¹, В.М. Троицкий¹, А.В. Мизин¹, В.П. Ваньков¹,
А.Е. Алеманов¹, А.С. Рассохин^{1*}, О.М. Монахова¹, С.В. Малышев¹

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: A_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. В ООО «Газпром ВНИИГАЗ» впервые в Российской Федерации создан универсальный автоматизированный отечественный комплекс для специальных исследований керна, моделирования фильтрационных процессов и методов воздействия на пористую среду в термобарических условиях залегания пласта. Комплекс оборудования соответствует современным стандартам, классам точности, отличается более низкой стоимостью за счет универсальности, многофункциональности, уменьшения доли импортных комплектующих, позволяет решать широкий спектр научно-исследовательских задач для нужд ПАО «Газпром». Внедрение данной разработки позволит унифицировать политику технического обеспечения экспериментально-аналитических работ с кернавым материалом в ПАО «Газпром»; снизить риски получения недостоверной информации при исследовании пластовых систем; решить вопрос импортозамещения.

Текущая ситуация в сфере изучения недр характеризуется существенным ухудшением структуры сырьевой базы углеводородов и усложнением условий проведения геологоразведочных работ, что обуславливает повышение требований к полноте и достоверности результатов исследований кернавого материала и пластовых флюидов – важнейшей исходной геологической информации, являющейся основой для подсчета запасов и проектирования разработки месторождений. Наиболее востребованы для оценки потенциала углеводородоотдачи, создания гидродинамических моделей и проектов разработки месторождений экспериментальные исследования методами физического моделирования, используемыми для получения исходных данных о фильтрационно-емкостных, механических свойствах пород и цементного камня, фильтрационных процессах в широком диапазоне давлений, температур и скоростей движения флюидов в пористой среде.

Соответствие современным высоким требованиям, предъявляемым к исследованиям, невозможно без дальнейшего развития материально-технической и лабораторной базы исследовательских центров. Снижение зависимости от поставок импортного лабораторного оборудования и комплектующих, а следовательно, и сокращение финансовых затрат на его приобретение могут быть реализованы путем разработки отечественных аналогов, не уступающих зарубежным образцам как по техническим характеристикам, так и по затратам на разработку и изготовление.

Анализ оборудования для исследований процессов фильтрации, деформационно-прочностных и петрофизических свойств горных пород, эффективности гидроразрыва пласта показал, что подавляющее большинство оборудования производится индивидуально для каждого вида исследований. Гидравлические схемы и программное обеспечение позволяют выполнять последовательно только ограниченную номенклатуру исследований. Следовательно, для проведения комплекса исследований пластовых процессов исследовательским центрам необходимо приобретать целый ряд различных отдельных установок, что существенно увеличивает затраты

Ключевые слова: универсальная экспериментальная установка, моделирование фильтрационных процессов, специальные исследования керна, прочностные свойства керна, моделирование гидроразрыва, проводимость пропанта, вынос пропанта.

Таблица 1

Основные технические характеристики фильтрационного блока

| | |
|--------------------------------------|--------------|
| Максимальное горное давление, МПа | 100 |
| Максимальное поровое давление, МПа | 70 |
| Температура, °С | +5...+150 |
| Диаметр керна, мм | 30; 38,1; 50 |
| Длина керна, мм | До 300 |
| Длина насыпной (набивной) модели, мм | 500 |

на развитие материально-технической и лабораторной базы. При этом среди производимого и используемого лабораторного оборудования значительную долю составляют установки зарубежного производства. Сокращения финансовых и трудовых затрат возможно достичь путем разработки и реализации принципиально новой концепции универсального комплекса оборудования, предназначенного для специальных исследований керна, моделирования фильтрационных процессов и методов воздействия на пористую среду в термобарических условиях залегания пласта. Таким образом, разработка современного отечественного исследовательского комплекса в области специальных исследований керна является по многим аспектам весьма актуальной задачей для ПАО «Газпром».

Разработанный в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» универсальный автоматизированный комплекс для специальных исследований керна, моделирования фильтрационных процессов и методов воздействия на пористую среду в термобарических условиях залегания пласта состоит из блоков исследования фильтрационных процессов, геомеханических и петрофизических свойств керна (далее – блок ГЕО), скважинных процессов при гидроразрыве пласта (далее – блок ГРП).



Рис. 1. Фильтрационный блок

Фильтрационный блок (рис. 1, табл. 1) предназначен для физического моделирования фильтрационных процессов и методов воздействия на пористую среду и состоит из следующих модулей:

- исследований фильтрационно-емкостных и электрических свойств образцов керна в пластовых условиях в широком диапазоне давлений, температур и скоростей движения флюидов в пористой среде при стационарной и нестационарной фильтрации флюидов (фильтрация флюидов по замкнутой и разомкнутой схемам; реализована как прямая, так и обратная фильтрация);
- определения давления смешивания флюидов в пористой среде (*англ. slim tube*);
- исследований при парогазовом воздействии;
- исследований процессов гидратообразования (съем температуры с боковой поверхности керна);
- исследований влияния буровых, тампонажных растворов, различных технологических жидкостей и кислотных обработок на фильтрационно-емкостные свойства призабойной зоны скважины и продуктивного пласта.

Блок ГЕО (рис. 2, 3, табл. 2) предназначен для проведения исследований деформационно-прочностных свойств образцов керна в атмосферных и пластовых условиях и петрофизических свойств образцов керна при моделировании пластовых условий и дополнительной осевой нагрузке.

Параметры, определяемые в модуле исследований деформационно-прочностных свойств:

- предел прочности на сжатие (по ГОСТ 21153.8-88¹);
- изменения линейных размеров керна в зависимости от изменения пластовых условий и дополнительной осевой нагрузки;
- статические модуль Юнга и коэффициент Пуассона (по ГОСТ 28985-91²);
- удельная работа, затрачиваемая на разрушение;
- скорости распространения продольных (P) и поперечных (S) ультразвуковых волн

¹ Породы горные. Метод определения предела прочности при объемном сжатии: ГОСТ 21153-88.

² Породы горные. Метод определения деформационных характеристик при одноосном сжатии: ГОСТ 28985-91.



Рис. 2. Блок ГЕО: исследования деформационно-прочностных свойств образцов керна

в образцах горных пород (по ГОСТ 21153.7-75 [1] или по методике ГСССД МЭ 257а-2016³);

- динамические упругие модули – модули Юнга, сдвига, объемного сжатия и коэффициент Пуассона (по ГСССД МЭ 257а-2016³);
- изменение коэффициента открытой пористости и сжимаемости пор (по ГСССД МЭ 257а-2016³);
- удельное электрическое сопротивление (по ГСССД МЭ 257а-2016³);
- газопроницаемость (по ГОСТ 26450.2-85);
- проницаемость по жидкости.

Определяемые параметры в модуле исследований петрофизических свойств:

- пористость в пластовых условиях (по ОСТ 39-181-85 [2] и ГСССД МЭ 257а-2016³);
- сжимаемость (изменение коэффициента открытой пористости по ГСССД МЭ 257а-2016³

³ Методика экспериментального исследования значений некоторых характеристик образцов горных пород, получаемых при поиске углеводородов, в диапазоне температур 0...100°С и давлений до 85 МПа: ГСССД МЭ 257а-2016.



Рис. 3. Блок ГЕО: исследования петрофизических свойств образцов керна

Таблица 2

Основные технические характеристики блока ГЕО

| | | |
|------------------------------------|--|---------------------------------|
| Деформационно-прочностные свойства | всестороннее (осевое и радиальное) давление, МПа | До 100 |
| | пластовое давление, МПа | До 70 |
| | осевая нагрузка, кН | До 1000 |
| | рабочая температура, °С | До 150 |
| Петрофизические свойства | размеры единичного образца керна, мм | Ø30×60; Ø38,1×80; Ø50×100 |
| | характер давления на образец | 3-осевое (всестороннее) |
| | максимальное горное давление, МПа | 80 |
| | максимальное пластовое давление, МПа | 80 |
| | максимальная температура, °С | 150 |
| | диаметр керна, мм | 25,4; 30; 50 |
| | максимальная длина керна, мм | 150 |

и линейного размера керна в зависимости от изменения пластовых условий);

- Удельное электрическое сопротивление (по ГОСТ 25494-82 [3] и ГСССД МЭ 257а-2016³);
- скорость распространения продольной и поперечной ультразвуковых волн в пластовых условиях (по ГОСТ 21153.7-75 и ГСССД МЭ 257а-2016³).

Таблица 3
Основные технические характеристики блока ГРП

| | | |
|---|--|--------|
| Исследования проводимости пропантной упаковки | Максимальное поровое давление, МПа | 13 |
| | Площадь ячейки (стандартная пластина API), см ² | 64,5 |
| | Усилие осевого сжатия, т | До 100 |
| | Рабочая температура, °С | До 150 |
| | Максимальная толщина пропанга, мм | 25,4 |
| | Максимальное усилие пресса, т | 200 |
| Исследования процессов выноса пропанга | Максимальное рабочее давление ячейки пропанга, МПа | 4 |
| | Площадь ячейки, см ² | 169 |
| | Усилие осевого сжатия, т | До 180 |
| | Максимальная рабочая температура, °С | 150 |
| | Максимальная толщина пропанга, мм | 25,4 |

Блок ГРП (рис. 4, 5, табл. 3), предназначенный для исследований скважинных процессов при гидроразрыве пласта, состоит из модулей исследования проводимости пропантной упаковки и процессов выноса пропанга.

Исследования проводимости пропантной упаковки по жидкости и газу включают:

- определение проводимости гидравлической трещины, заполненной пропантом, с использованием стандартного лабораторного керна (песчаник Береа, Огайо) или керна, взятого из исследуемого объекта;

- определение кратковременной проводимости (стандарт API RP 61⁴) и долговременной проводимости (стандарт ISO 13503-5⁵) между пластинами керна.

Модификация ячейки проводимости и ее исполнение из кислотостойкой стали позволяют исследовать не только пропантные (стандартные), но и кислотные гидроразрывы пласта.

Исследования процессов выноса пропанга по жидкости и газу включают:

- исследование выноса пропанга из ячейки, находящейся под давлением обжима и при пластовой температуре, водонефтяной эмульсией в любом соотношении нефти и воды, пластовой и модельной водой, а также пластовыми газами и моделями пластовых газов;

⁴ Recommended practices for evaluating short term proppant pack conductivity: API RP 61.

⁵ Petroleum and natural gas industries. Completion fluids and materials. Part 5: Procedures for measuring the long-term conductivity of proppants: ISO 13503-5:2006.



Рис. 4. Блок ГРП: исследования проводимости пропантной упаковки



Рис. 5. Блок ГРП: исследования процессов выноса пропанга

- определение прочности пропантной упаковки при повышении скорости потока до критического значения, при котором упаковка разрушается;

- измерение выхода пропанга из ячейки, находящейся под пластовым давлением, как функции времени.

Установка разработана и изготовлена в соответствии с ГОСТ Р 15.301-2016 [4] – основным документом для проведения опытно-конструкторских и технологических работ. Основной принцип, реализованный при проектировании установки, – модульная система, позволяющая проводить широкий спектр исследований.

Созданный отечественный автоматизированный исследовательский комплекс соответствует современным стандартам, классам точности, отличается более низкой стоимостью оборудования за счет универсальности, многофункциональности, уменьшения

доли импортных комплектующих в сравнении с типовыми установками, производимыми в России на основе импортных комплектующих. Универсальность комплекса достигается за счет объединения гидравлической, пневматической, электрической, измерительной систем, системы моделирования и управления пластовой температурой и программного обеспечения на фильтрационном блоке.

Таким образом, созданное экспериментальное оборудование позволяет решать следующие научно-исследовательские задачи:

- моделирования процессов многофазной многокомпонентной фильтрации в широком диапазоне термобарических условий и скоростей движения флюидов в пористой среде с целью отработки технологий освоения трудноизвлекаемых запасов;
- разработки технологий физико-химического, механического воздействия на пластовую систему с целью увеличения компонентоотдачи пласта;
- обоснования методов нефтегазоконденсатоотдачи на поздних стадиях разработки месторождений;
- исследования влияния различных технологических жидкостей на фильтрационно-емкостные свойства коллектора;
- исследования механических и петрофизических свойств образцов керна

и тампонажного камня в пластовых условиях для решения задач строительства скважин;

- разработки технологий интенсификации работы скважин, повышения их приемистости, продуктивности и безаварийности (кислотные обработки, гидроразрыв пласта, кислотный гидроразрыв пласта).

К основным преимуществам созданного комплекса следует отнести:

- широкий спектр решаемых для ПАО «Газпром» задач;
- универсальность и многофункциональность;
- соответствие современным стандартам, классам точности;
- стандартизованность комплекса оборудования.

Кроме того, лабораторный комплекс позволит:

- снизить риски получения недостоверной информации при исследовании пластовых систем;
- сократить затраты на приобретение дорогостоящего оборудования, производственных помещений, организацию инфраструктуры;
- снизить зависимость от поставок импортного оборудования и комплектующих;
- сократить трудозатраты.

Список литературы

1. Горные породы. Методы определения скоростей распространения упругих продольных и поперечных волн: ГОСТ 21153.7-75: введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 25.09.1975 № 2491.
2. Нефть. Методы лабораторного определения пористости: ОСТ 39-181-85: введен в действие 01.01.1986 Приказом Министерства нефтяной промышленности от 15.03.1985 № 152.
3. Горные породы. Методы определения удельного электрического сопротивления: ГОСТ 25494-82: введен в действие 01.01.1984 Постановлением Государственного комитета по стандартам от 04.11.1982. № 4149.
4. Система разработки и постановки продукции на производство. Продукция производственно-технического назначения. Порядок разработки и постановки продукции на производство: ГОСТ Р 15.301-2016: введен в действие 01.07.2017 взамен ГОСТ Р 15.201-2000.

Universal automated complex for special core tests, modelling of filtration processes, and methods of pore medium stimulation in in-situ bedding conditions

A.F. Sokolov¹, S.G. Rassokhin¹, V.M. Troitskiy¹, A.V. Mizin¹, V.P. Vankov¹, A.Ye. Alemanov¹,
A.S. Rassokhin^{*}, O.M. Monakhova¹, S.V. Malyshev¹

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, proyezd Proyektiruemyy no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: A_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. For the first time in Russian Federation, Gazprom VNIIGAZ LLC has created a universal automated indigenous complex aimed at special core tests, simulation of filtration processes and methods of pore medium stimulation in in-situ bedding conditions. It is equipped according to modern standard and, accuracy rating, and is cheaper than the analogues due to universalism, multitask capability, lower present of foreign components. This complex enables fulfillment of wide range of the Gazprom PJSC's scientific demands. Implementation of this instrument is going to harmonize technical provision of experimental & analytical works with core at the Gazprom PJSC, to reduce risks of acquiring incorrect information about the bedded systems, to meet a challenge of import phase-out.

Keywords: universal experimental stand, modelling of filtration, special core tests, strength properties of core, modelling of hydraulic fracturing, permeability of proppant, proppant flow back.

References

1. National standard of USSR. GOST 21153.7-75. *Rocks. Method for determination of elastic longitudinal and diametrical waves rate spreading.* (Russ.).
2. USSR MINISTRY OF OIL INDUSTRY. Branch standard OST 39-181-85. *Oil. Methods for laboratory determination of porosity* [Нефт. Metody laboratornogo opredeleniya poristosti]. (Russ.).
3. National standard of USSR. GOST 25494-82. *Rocks. Method for the determination of specific electric resistance.* (Russ.).
4. National standard of Russian Federation. GOST R 15.301-2016. *System of product development and launching into manufacture. Products of industrial and technical designation. Procedure of product development and launching into manufacture.* (Russ.).

УДК 620.197

Влияние пластовых условий на коррозионную агрессивность среды и защиту от внутренней коррозии на объектах добычи газа

Д.Н. Запевалов¹, Р.К. Вагапов^{1*}, О.Г. Михалкина¹

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. Проанализировано влияние пластовых условий газовых месторождений при оценке коррозионной ситуации на объектах добычи газа. Приведены данные исследований влияния водной среды, анализа механических примесей, продуктов коррозии и отложений. Анализ водной среды, также как и других коррозионно-опасных факторов, следует проводить в динамике изменения их характеристик. На разных этапах эксплуатации месторождений углеводороды могут выносить из пласта конденсационную или пластовую воды, которые отличаются уровнем минерализации. Минерализация и состав жидкой фазы, в свою очередь, влияют как на скорость протекания коррозионных процессов, так и на образование продуктов коррозии. Поэтому важную роль играет корректный выбор коррозионно-опасных условий и факторов для проведения имитационных испытаний, по результатам которых принимается решение о степени коррозионной агрессивности и эффективности средств защиты от внутренней коррозии. Исследования основаны на результатах испытаний, выполненных авторами методом рентгеновской дифракции, которые позволяют проводить анализ продуктов коррозии, механических частиц, отложений и др., что дает новую важную информацию о механизмах развития коррозионных процессов на объектах добычи газа.

Ключевые слова: пластовые условия, коррозионные факторы, углеводороды, коррозионная агрессивность среды.

Обеспечение надежного и безопасного функционирования объектов промышленной инфраструктуры (оборудования и трубопроводов) является системной задачей с точки зрения эксплуатации углеводородных месторождений [1]. В данном случае вопросы прогнозирования коррозионной агрессивности имеют первостепенную важность [2, 3].

Оценка и прогноз коррозионной ситуации и состояния стального оборудования осуществляются на основе анализа эксплуатационных факторов, оказывающих основное влияние на протекание коррозионных процессов и определяющих выбор проектных решений [4, 5]. К таким основным факторам влияния относятся следующие: парциальное давление коррозионно-агрессивных диоксида углерода (CO₂) и/или сероводорода (H₂S), которое определяется по содержанию этих компонентов и общему давлению; температура; минерализация водной среды и др. Все эти параметры задаются начальными пластовыми условиями месторождения (с учетом их изменения по мере движения по трубопроводной системе).

После предварительной оценки коррозионной опасности эксплуатационных условий проводится оценка предельной скорости коррозии на основе имитационных испытаний [6]. Согласно СТО Газпром 9.3-011-2011¹ при окончательной оценке определяется скорость коррозии: при превышении 0,1 мм/год эксплуатационные условия считаются коррозионно-агрессивными и требуют принятия мер противокоррозионной защиты. Важную роль играет корректный выбор условий имитационных испытаний. Поэтому для проведения коррозионных исследований важен этап определения и анализа исходных эксплуатационных условий. Правильный выбор испытательных сред на основе анализа начальных пластовых условий с использованием методов статистической обработки данных является залогом того, что результаты оценки скорости коррозии, полученные при испытаниях, будут адекватно отражать реальную ситуацию на объекте добычи газа [7].

¹ Защита от коррозии. Ингибиторная защита от коррозии промышленных объектов и трубопроводов. Основные требования: СТО Газпром 9.3-011-2011.

Влияние давления, температуры и содержания CO_2 на коррозионные процессы ранее уже подробно рассматривалось [8]. В последнее десятилетие одним из основных направлений развития отечественной ресурсной базы газа и газового конденсата является разработка объектов, отличающихся повышенным содержанием коррозионно-агрессивного CO_2 , а именно Бованенковского и Уренгойского (ачимовские отложения) месторождений [9, 10]. Далее рассмотрим данные о влиянии водной среды, анализа механических примесей, продуктов коррозии и отложений при оценке коррозионной агрессивности среды и эффективности способов защиты от внутренней углекислотной коррозии, полученные с использованием новых результатов испытаний, выполненных в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» методом рентгеновской дифракции [11].

Водные среды

При анализе гидрогеологических свойств пласта для задач коррозионного прогноза рассматриваются динамика внедрения пластовой воды в газовую залежь и влияние на это различных факторов, а именно: остановки и повторного запуска скважин, снижения давления пласта и ухудшения его фильтрационно-емкостных свойств [12]. Это обусловлено тем, что в процессе развития коррозионного процесса важную роль играют тип водной фазы и ее минерализация.

Известно [13], что воды занимают часть порового объема углеводородсодержащих пластов и сопутствуют углеводородным залежкам. Они представляют собой сочетание двух типов вод: конденсационной и пластовой. Пластовая вода захватывается потоком газа на забое скважины и выносится в трубопроводную систему сбора, транспортировки и переработки газа. Такая вода, находясь в равновесии с солями вмещающего их пласта, представляет собой насыщенный раствор с высокой минерализацией (более $5 \dots 10$ г/дм³ для карбонатных отложений и более 100 г/дм³ для солевых отложений).

Выпадение конденсационной воды наблюдается преимущественно в начале эксплуатации добычного объекта и обусловлено резким расширением газа (со сбросом давления) и / или понижением его температуры в процессе извлечения. Воды конденсационного типа образуются в результате конденсации первичной

паровой фазы, насыщающей парогазовую смесь при начальных пластовых давлениях. В отличие от пластовой, конденсационная вода в чистом виде имеет существенно более низкую минерализацию (не более $1 \dots 2$ г/дм³), содержит только растворенные в ней компоненты газа и соединения, которые могут быть летучими при пластовых давлениях и температуре. Ранее авторы уже подробно описывали [14] свой подход к статистической обработке данных о минерализации воды за длительный период эксплуатации месторождений, а также к анализу и отбору водных сред. Подобный анализ данных позволяет определить наиболее типичный анионно-катионный состав водной фазы для использования в дальнейшем при коррозионных испытаниях.

Хорошей растворимостью в конденсационной воде обладают вещества (H_2S или CO_2), образующие при диссоциации в воде кислоты и подкисляющие таким образом среду при растворении в ней. Это может приводить к тому, что водородный показатель конденсационной воды может оказаться ниже, чем у пластовой воды, достигая кислых и слабокислых значений в диапазоне $3,0 \dots 5,5$. С повышением минерализации, например, у пластовой воды, растворимость вышеуказанных коррозионных газов в воде уменьшается. Следует отметить, что в низкоминерализованной конденсационной воде протекание коррозионного процесса происходит более интенсивно по следующим причинам. Количество такой воды меньше, если сравнивать с пластовой водой, и растворение в ней кислых газов (H_2S или CO_2) приводит к более кислому pH-фактору, что интенсифицирует коррозионный процесс. Другим фактором является постоянное обновление пленок или капель влаги при высоком соотношении площади контакта водной и газовой фаз по сравнению с объемом водной фазы, что снижает диффузионные ограничения протекания коррозии. Все это благоприятствует развитию локальных коррозионных повреждений (питтингов, язв и др.).

Для трубопроводной системы газопровода основными зонами образования коррозии являются: нижняя часть трубы при скоплении влаги (6-часовая коррозия, или *англ.* bottom-of-line corrosion – BOL); верхняя часть трубы при конденсации влаги (12-часовая коррозия, или *англ.* top-of-line corrosion – TOL); места локального скопления влаги (щели, зазоры, застойные

зоны, участки понижения трубопровода или перепада высот и т.д.) [15].

ТОЛ-коррозия проявляется именно на газовых месторождениях, что отличает коррозионно-агрессивные условия газовых объектов от нефтяных. Проблемы с ТОЛ-коррозией, вызванной образующейся конденсационной водой, могут начинаться уже в верхней части скважины [13], когда пластовый газ при подъеме переходит от пластового давления и температуры к более низким параметрам на устье скважины, становясь при этом перенасыщенным водяными парами. В жидкой фазе вода может появиться на ачимовских отложениях Уренгойского месторождения уже на забое скважины и однозначно конденсируется при снижении температуры в процессе подъема по насосно-компрессорным трубам (НКТ) и на устье скважины [16]. В условиях дальнейшего промышленного транспорта влажного неподготовленного газа при выходе из скважины пары воды в газовой фазе конденсируются на внутренней поверхности трубопровода из-за разницы температур между потоком влажного газа и окружающей средой.

Минерализация и состав жидкой фазы обуславливают образование продуктов коррозии. Известно [17], что на свойства получающихся продуктов коррозии влияют различные параметры водной среды (температура, катионно-анионный состав, pH-фактор и др.). При наличии CO_2 начальная высокая скорость растворения железа будет приводить к быстрому образованию слоя продуктов коррозии из сидерита (FeCO_3) на стальной поверхности. Но получаемые осадки могут быть как плотными (с определенными противокоррозионными свойствами), так и рыхлыми (с низким уровнем защиты от коррозии), которые не будут препятствовать проникновению коррозионно-активных сред к поверхности стали.

Кислый pH-фактор не только усиливает коррозионные процессы, но и негативно влияет на образовавшиеся продукты коррозии, которые либо растворяются или становятся менее плотными (более рыхлыми), либо вообще не способны образовываться в условиях кислой среды.

Сообщается [18] об опыте защиты от внутренней коррозии оффшорных объектов в Норвегии, в том числе и в присутствии CO_2 . Р. Ньюборг подтверждает [18] наличие у пленки из FeCO_3 защитных свойств и то, что они

образуются при повышенных значениях температуры и pH-фактора. Одним из способов получения таких осадков FeCO_3 является стабилизация pH-фактора (pH-буферирование с целью создания благоприятных для осадкообразования условий), что может снизить скорость коррозии ниже 0,1 мм/год.

Но pH-буферирование не является залогом образования защитной пленки FeCO_3 , для получения которой в первую очередь требуется присутствие в достаточном количестве в водной фазе катионов железа и карбонат-анионов, а также других сопутствующих факторов. Отмечается [19], что образованию защитной пленки FeCO_3 могут препятствовать катионы кальция, которые в результате конкурентной адсорбции будут образовывать и осаждают на поверхности металла карбонат кальция.

Температурный фактор также оказывает существенное влияние на образование защитной пленки FeCO_3 . Установлено [20], что при температурах $T = 25 \dots 50$ °C эффективная защитная пленка из продуктов коррозии еще не образуется. Пленка FeCO_3 , обладающая определенными защитными свойствами, начинает образовываться при $T \geq 75$ °C и парциальном давлении CO_2 не ниже 0,8 МПа. Отмечается [18], что при наличии оптимальных значений pH-фактора (pH), например, в присутствии pH-стабилизаторов, защитные осадки FeCO_3 образуются за короткое время и начиная с более низких температур от $T = 40$ °C и выше (до $T = 100$ °C). При более низких температурах, например 20 °C, в присутствии pH-стабилизаторов для образования защитных пленок FeCO_3 может потребоваться много времени (до нескольких месяцев). Но и скорость коррозии может быть первоначально более низкой (при высоких значениях pH и $T = 20$ °C).

Согласно результатам исследований различных углеродистых сталей в углекислых средах 1%-ного раствора NaCl с различными значениями pH и T [21]:

- при $T = 25$ °C и pH = 4,2 не происходит образования защитных продуктов коррозии, скорость коррозии достигает 0,6...0,8 мм/год (анализ поверхности показывает, что защитные пленки на поверхности отсутствуют из-за растворения в данных условиях);

- при $T = 80$ °C и pH = 6,6 создаются благоприятные условия для образования защитных пленок карбоната железа на поверхности стали, скорость коррозии достигает 0,1...0,6 мм/год

(в зависимости от состава и количества легирующих компонентов в стали);

- при $T = 70$ °С и $pH = 5,9$ скорость коррозии в отсутствие легирующих компонентов наиболее высокая (достигает 1,5 мм/год), когда эффективные продукты коррозии еще не могут образовываться, но они уже не растворяются (анализ поверхности показал, что внутренний слой продуктов коррозии состоит из неплотного карбоната железа; неравномерность распределения продуктов коррозии может привести к гетерогенности стальной поверхности, что опасно интенсивным развитием коррозионных процессов на углеродистой стали).

Приводятся [22] данные о влиянии плотности продуктов коррозии на их защитную эффективность при ТОЛ-коррозии. Когда пленка продуктов коррозии была плотной, но существовали отдельные щели между кристаллами $FeCO_3$, куда проникали коррозионные агенты, локальные дефекты носили точечный характер. В этом случае степень локализации углекислотной коррозии выше, и поэтому скорость локальной ТОЛ-коррозии и глубина дефектов больше. Если продукты коррозии были рыхлыми и существовали большие щели между слоем продуктов коррозии и сталью, то туда легче проникали коррозионные компоненты. Коррозионные дефекты оказывались шире и меньшей глубины, образовывались скопления (кластеры) повреждений, и максимальные скорости локальной ТОЛ-коррозии в этом случае ниже.

Результаты исследования авторами продуктов коррозии методом рентгеновской дифракции показывают, что состав и температура среды существенно влияют на образование продуктов коррозии (рис. 1). Коррозионные осадки были получены на образцах из трубной стали 09Г2С после автоклавных коррозионных испытаний при различных температурах и парциальных давлениях CO_2 . Испытательной средой служила модель конденсационной воды с минерализацией 1...2 г/л. После автоклавных испытаний сформировавшиеся продукты счищались с пластины стали 09Г2С, а затем переносились на низкофоновую подложку для последующей рентгенофазовой съемки. Установлено, что при испытаниях образцов стали 09Г2С в одинаковых термобарических условиях (см. рис. 1а,б) добавление 10 % изопропилового спирта приводит к изменению фазового состава образовавшихся продуктов.

Присутствие спирта препятствует образованию рентгеноаморфных соединений железа, так как характерное для них рентгеноаморфное галло (см. рис. 1а) отсутствует (см. рис. 1б). В водно-спиртовой среде образовался тонкий слой, состоящий преимущественно из сидерита. Водно-спиртовой раствор выбран для испытаний не случайно: спирт нередко используется в промышленных условиях как ингибитор гидратообразования и таким образом присутствует в извлекаемой пластовой продукции.

Сопоставление дифрактограмм (см. рис. 1а,в) показывает, что при повышении температуры (до 80 °С) и парциального давления CO_2 (до 0,8 МПа) происходит увеличение толщины слоя образовавшихся новых фаз (продуктов коррозии) на поверхности стали, состоящих из сидерита и рентгеноаморфных соединений железа. Об этом свидетельствует повышение на дифракционной картине интенсивности сигнала сидерита. Как отмечалось выше, при условиях испытаний, результаты которых приведены на рис. 1в, возможно образование продуктов коррозии с определенными защитными свойствами (по отношению к внутренней углекислотной коррозии).

В процессе эксплуатации добычного объекта скорость коррозии может расти, что обусловлено обстоятельствами как временного, так и постоянного характера. Например, использование и вынос из пласта технологических жидкостей (бурового раствора, жидкости глушения) способны привести к кратковременному повышению минерализации водной среды или кислотности раствора (при кислотной обработке пласта для интенсификации добычи), что приведет к понижению pH-фактора водной среды. По данным авторов [23], буровые растворы и водные электролиты высокой минерализации, которые используются для приготовления таких технологических растворов, бывают коррозионно-агрессивными (скорость коррозии достигает значений в диапазоне 1...3 мм/год). Интенсифицирующим фактором для вносимых в пластовую систему извне жидкостей является присутствие в них кислорода, который сильно ускоряет коррозионные процессы. Присутствие кислорода может повлиять и на образовавшуюся пленку продуктов коррозии из $FeCO_3$, которые легко трансформируются в оксиды железа, не являющиеся защитными и способные растворяться и переходить в водную фазу, в том числе и в виде

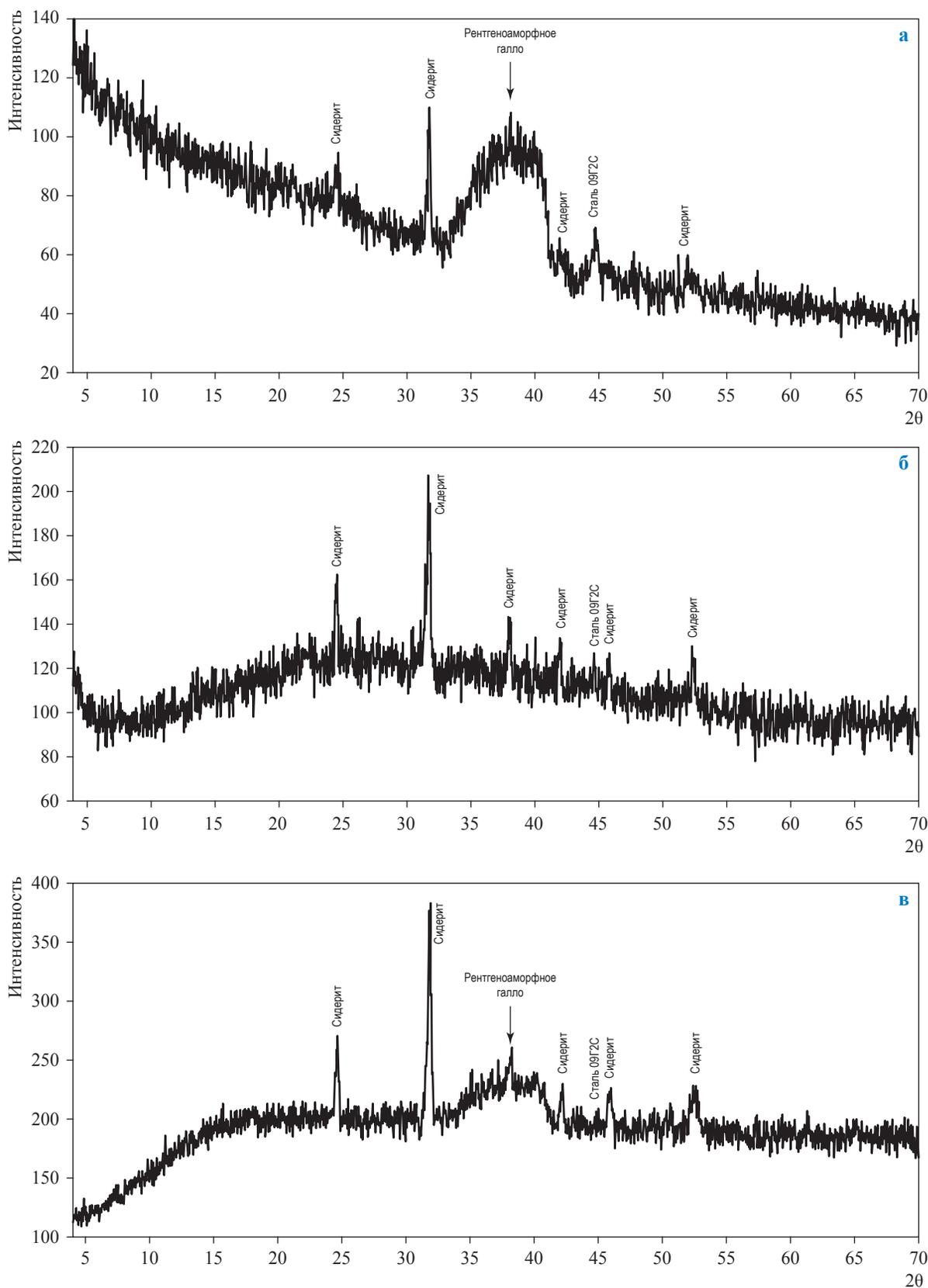


Рис. 1. Идентифицированные экспериментальные дифрактограммы:
а – $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, парциальное давление CO_2 $P(\text{CO}_2) = 0,2\text{ МПа}$, модель конденсационной воды (МКВ);
б – $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}_2) = 0,2\text{ МПа}$, 10%-ный спиртовой раствор МКВ;
в – $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}_2) = 0,8\text{ МПа}$, МКВ

механических примесей. Описанное воздействие технологических жидкостей будет приводить к временному росту минерализации водной среды. Однако увеличение минерализации может быть и постоянным, и тогда это будет свидетельствовать о смене преобладающего типа водной фазы и переходе ее от конденсационной к пластовой. Поэтому при оценке коррозионной агрессивности среды следует оценивать динамику изменения коррозионных параметров во времени для того, чтобы определить, являются ли они постоянными или временными. К еще большему коррозионному воздействию на стали может привести применение кислотных составов: в этом случае скорость коррозии составит от единиц до десятков (сотен) миллиметров в год, особенно при повышенных пластовых температурах. При таких особо агрессивных условиях в кислотные растворы сразу добавляются ингибиторы коррозии, чтобы избежать глубоких коррозионных поражений стального оборудования и трубопроводов [24].

Несмотря на кратковременность воздействия на стальное оборудование и трубопроводы технологических химических растворов, закачиваемых в пласт, они могут инициировать опасные локальные повреждения стали, которые в дальнейшем при стандартных эксплуатационных условиях работы скважинного и промыслового оборудования будут продолжать развиваться.

Механические примеси, анализ отложений

Разрушение НКТ скважин газоконденсатных месторождений может усиливаться в результате выноса из пласта абразивных частиц² [25]. При дебитах скважин, обуславливающих скорости потока газа в колонне труб не выше 15 м/с, вынос песка был незначителен и не превышал 3 см³ песка в 1 м³ газа, однако при нарушении режима эксплуатации скважин возможно увеличение выноса песка до 0,01 % от объема добываемого газа. Действительно, скорость потока выноса механических примесей оказывает определяющее влияние на коррозионно-эрозионное воздействие на различные стали, стойкость которых будет зависеть от их прочностных

характеристик [26]. Для исключения негативных факторов выноса с добываемыми углеводородами минералов, характерных для горных пород, принимаются соответствующие мероприятия по снижению / предотвращению попадания механических примесей из пласта в элементы оборудования и трубопроводную систему.

На примере объектов ООО «Газпром добыча Надым» отмечается [27], что на максимальную добычу газа на скважине влияют и геолого-технологические ограничения, в том числе по максимальной допустимой депрессии на пласт и допустимому абразивному износу. При этом на интенсивность абразивного износа оказывают влияние следующие факторы: фракционный состав механических примесей, их плотность, твердость и объем; параметры газового потока; геометрические характеристики и твердость материалов элементов конструкции газопромыслового оборудования. В нормативных документах ООО «Газпром добыча Надым» допустимая скорость эрозии регламентируется значением 0,1 мм/год [27]. Сравнение с приведенными выше данными показывает, что потери металла в результате эрозии и коррозии измеряются в одних и тех же единицах и составляют схожее максимально допустимое значение (не выше 0,1 мм/год). Сообщается, что механические примеси представлены в основном кварцем, а наибольшее количество частиц приходится на фракцию 0,10...0,25 мм. С учетом абразивного фактора устанавливаются критерии безопасности эксплуатации скважины с дебитом, не превышающим предельно допустимый, который соответствует предельному значению скорости эрозии.

По данным гранулометрического и микроскопического анализа, на месторождении Юбилейном количество кварца с гранулами размером от 0,1 до 0,5 мм не превышало 2...36 % в пробах двух скважин (остальное приходилось на продукты коррозии в виде соединений железа) [28].

Немаловажно, что наличие механических примесей в виде кварцевого песка может негативно сказаться на ингибиторной защите промыслового оборудования, основным защитным механизмом которой является адсорбция на поверхности металла пленкообразующих ингибиторов. Нарушение гетерогенности ингибиторной пленки вследствие воздействия твердых механических примесей может привести

² Утверждается на основе опыта эксплуатации добычных объектов Краснодарского края в 1960–1970-е гг., которые отличались повышенным содержанием CO₂ в пластовой продукции.

к образованию несплошностей в защитной пленке ингибитора коррозии на стали [29]. В свою очередь, нарушение сплошности ведет к локализации коррозии и усилению скорости развития коррозионных дефектов в местах отсутствия ингибиторной пленки. В случае появления таких неравномерно покрытых ингибиторной пленкой стальных поверхностей скорость локальной коррозии углеродистой стали может достигать в местах несплошностей нескольких миллиметров в год [30].

Следует отметить, что одной из технологий ингибиторной защиты от внутренней коррозии является закачка в пласт и вынос ингибитора коррозии в процессе эксплуатации скважины [29]. Возможное взаимодействие ингибитора коррозии и пласта влияет на множество параметров при эксплуатации скважины и требует специального рассмотрения в отдельном исследовании.

На рис. 2 показан типичный внешний вид отложений (осадков), которые анализировались в ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Видно, что в составе механических примесей присутствуют частицы кварцевого песка. Проведенный авторами анализ проб скапливающихся на объектах переработки газа (на фильтрах, на дне емкостей и др.) отложений А- и Б-типа (см. рис. 2), показал, что содержание кварца (оксида кремния) может составлять от 20 до 50 % (табл. 1, 2).

Экспериментальные дифрактограммы обоих идентифицированных образцов осадков приведены на рис. 3. По виду дифракционной

кривой (см. рис. 3а) можно заключить, что в осадке А присутствуют рентгеноаморфные вещества (не имеющие кристаллической или молекулярной структуры), так как в угловых областях $2\theta = 15^\circ \dots 30^\circ$ и $2\theta = 34^\circ \dots 42^\circ$ (где θ – дифракционный угол) наблюдаются рентгеноаморфные галло (подъем фоновой линии). Самое интенсивное галло находится в диапазоне $15^\circ \dots 30^\circ$, из чего можно предположить, что рентгеноаморфные соединения имеют органическую природу и неупорядоченную молекулярную структуру. Второе, менее интенсивное, галло находится в диапазоне $34^\circ \dots 42^\circ$ и, по-видимому, представляет собой рентгеноаморфные соединения железа (окислы, гидрокислы железа и др.).

Соотношение кристаллических фаз и аморфных веществ в образце, которое оценивалось по сумме интегральных интенсивностей кристаллических фаз и аморфной составляющей относительно фоновой линии дифрактограммы, представлено в табл. 1. Содержание рентгеноаморфного вещества в образце составляет 45 %, причем 40 % приходится на долю органических веществ и 5 % – на долю аморфных соединений железа. Фазы, имеющие кристаллическую структуру, составляют 55 %. Основной фазой осадка А является кварц (SiO_2) содержанием 22,2 % (на экспериментальной дифракционной картине отчетливо различимы острые рефлекссы, принадлежащие кварцу). Фазовый состав образца А (см. табл. 1) включает как минералы, характерные для горных



а **б**
Рис. 2. Типичный внешний вид осадков:
а – отложения А; б – отложения Б

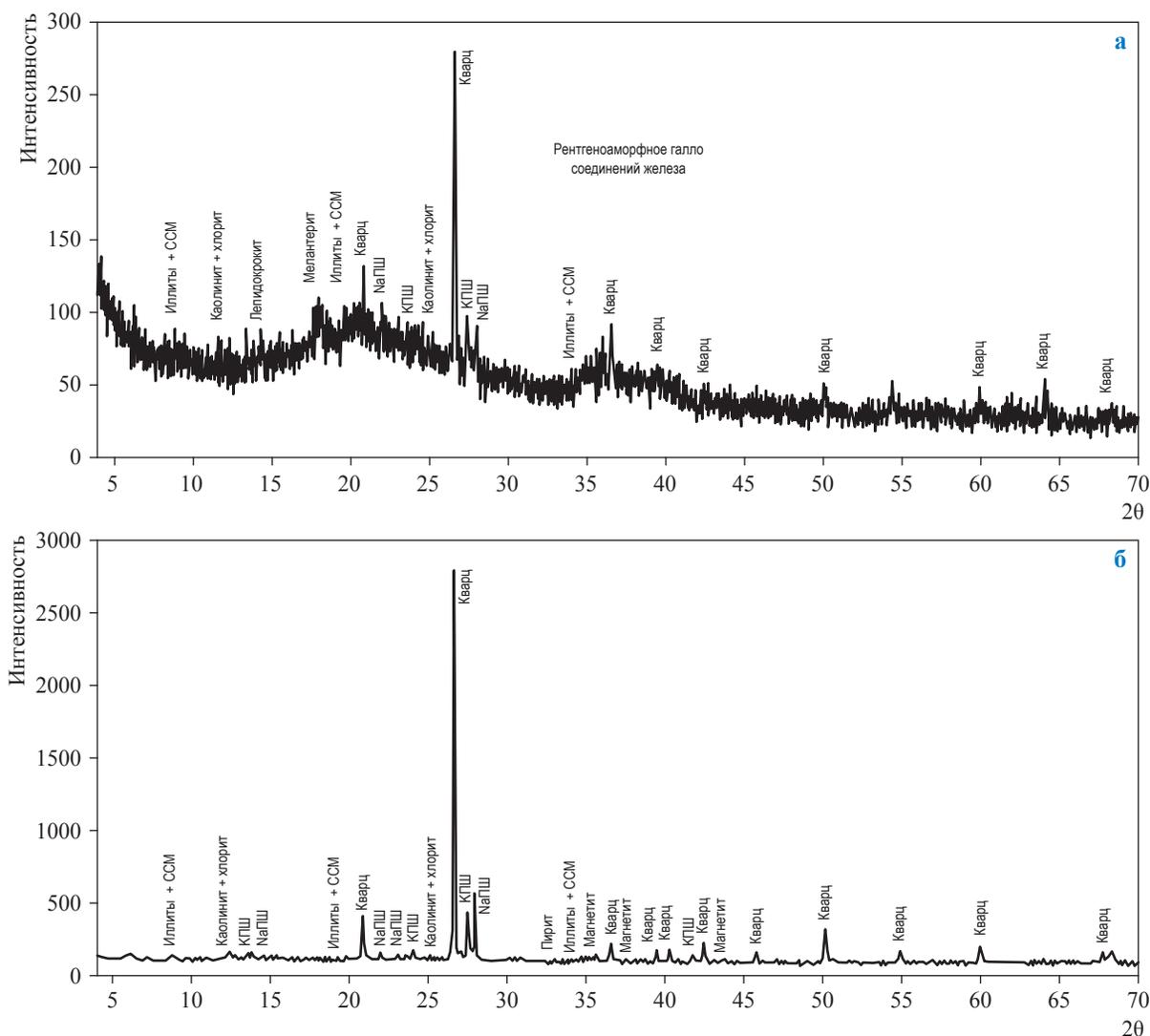


Рис. 3. Идентифицированные экспериментальные дифрактограммы осадков А (а) и Б (б): КПШ – калиевые полевые шпаты; НаПШ – плагиоклазы; иллиты – истинные слюды и слюды с дефицитом межслоевых катионов (гидрослюды); ССМ – смешанослойные глинистые минералы

пород (кварц, полевые шпаты и глинистые минералы), так и техногенные фазы (лепидокрокит, мелантерит).

По профилю дифракционной картины (см. рис. 3б) можно заключить, что в осадке Б отсутствуют рентгеноаморфные вещества (не имеющие кристаллической или молекулярной структуры), так как во всем угловом диапазоне съемки образца (2θ) не наблюдается поднятий фоновой линии. Следовательно, образец отложений на фильтре на 100 % состоит из кристаллических фаз.

Содержание кристаллических фаз в образце отложений на фильтре представлено в табл. 2.

Основной фазой образца является кварц (SiO_2), его содержание составляет 54,8 %,

на дифракционной картине отчетливо различимы острые рефлексы, принадлежащие кварцу. Проверка показала, что все рефлексы эталонной дифрактограммы кварца из базы данных присутствуют на экспериментальной дифрактограмме (см. рис. 3б), также соблюдаются соотношения интенсивностей рефлексов.

Анализ данных об осадке Б (см. рис. 3б, табл. 2) демонстрирует, что к основным фазам испытуемого образца также относятся полевые шпаты, представленные:

- КПШ (в основном микроклин), содержание в образце составляет 13,4 %;
- НаПШ (в основном альбит), содержание в образце составляет 14,1 %.

В исследуемом образце осадка Б также содержатся глинистые минералы, суммарное

Таблица 1

Фазовый состав осадка А, по данным рентгеновской дифракции

| Фаза, % | | Кристаллическая фаза, % | | | | | | |
|-----------------|------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|--|----------------------|-----------------|
| кристаллическая | рентгеноаморфная | кварц SiO ₂ | КПШ (микро- клин) | NaППШ (альбит) | лепидокрокит γ-FeO(OH) | мелантерит FeSO ₄ ·7H ₂ O | глинистые минералы | |
| | | | | | | | каолинит + хлорит | иллиты + ССМ |
| 55 | 45 | 22,2 | 6,0 | 6,9 | 1,4 | 6,9 | 3,5 | 8,1 |

Таблица 2

Фазовый состав осадка Б, по данным рентгеновской дифракции

| Фаза, % | | Кристаллическая фаза, % | | | | | | |
|-----------------|------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------|---|------------------------------|----------------------|-----------------|
| кристаллическая | рентгеноаморфная | кварц SiO ₂ | КПШ (микро- клин) | NaППШ (альбит) | магнетит (Fe ₃ O ₄) | пирит (FeS ₂) | глинистые минералы | |
| | | | | | | | каолинит + хлорит | иллиты + ССМ |
| 100 | 0 | 54,8 | 13,4 | 14,1 | 3,2 | 1,0 | 9,6 | 3,9 |

содержание составляет 13,5 %. Среди глинистых минералов преобладает группа каолинита и хлорита. В следовых количествах в образце диагностируются магнетит и пирит.

Как показывает опыт эксплуатации объектов добычи газа, пластовые условия эксплуатации месторождения являются определяющими при оценке коррозионной агрессивности среды и подборе средств защиты от коррозии. В связи с этим важны правильная оценка исходных эксплуатационных данных, их анализ и обработка в процессе проведения предварительного (по факторам коррозии) и итогового (по результатам имитационных испытаний для определения скорости коррозии планируемых к применению на добычном объекте сталей) мониторинга коррозионной ситуации.

Результаты испытаний, полученные методом рентгеновской дифракции, показывают, что эксплуатационные условия влияют на образование продуктов коррозии, от состава которых в том числе зависит коррозионная стойкость стального оборудования и трубопроводов. С помощью метода рентгеновской дифракции на различных объектах промышленного оборудования и трубопроводной системы можно определять составы отложений и механических примесей, включая минералы, характерные для горных пород, и техногенные фазы. Использование метода рентгеновской дифракции позволяет получить дополнительные данные о процессах коррозии для оценки влияния пластовых условий на внутреннюю коррозию при эксплуатации объектов добычи газа и газового конденсата.

Список литературы

1. Кантюков Р.Р. Оценка опасности внутренней углекислотной коррозии по отношению к промышленным оборудованию и трубопроводам на газовых и газоконденсатных месторождениях / Р.Р. Кантюков, Д.Н. Запелов, Р.К. Вагапов // Безопасность труда в промышленности. – 2021. – № 2. – С. 27–33.
2. Велиюлин И.И. О коррозии трубопроводов / И.И. Велиюлин, Р.А. Кантюков, Н.М. Якупов и др. // Наука и техника в газовой промышленности. – 2015. – № 1 (61). – С. 45–50.
3. Велиюлин И.И. Модели коррозионного износа / И.И. Велиюлин, Р.А. Кантюков, Н.М. Якупов и др. // Наука и техника в газовой промышленности. – 2015. – № 1 (61). – С. 57–67.
4. Вагапов Р.К. Анализ воздействия основных факторов эксплуатации на коррозионную ситуацию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запелов, К.А. Ибатуллин // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – № 3 (83). – С. 38–46.

5. Вагапов Р.К. Критерии оценки коррозионной опасности и эффективности ингибиторной защиты при эксплуатации объектов добычи газа в присутствии диоксида углерода / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – № 2 (82). – С. 60–70.
6. Вагапов Р.К. Практические аспекты использования диагностических методов совместно с другими данными контроля коррозии и имитационными испытаниями при эксплуатации объектов добычи газа в коррозионно-агрессивных условиях / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов // Дефектоскопия. – 2020. – № 7. – С. 61–76.
7. Вагапов Р.К. Коррозионная агрессивность различных эксплуатационных факторов на углеводородных месторождениях, содержащих диоксид углерода / Р.К. Вагапов, А.И. Федотова, Д.Н. Запевалов и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – № 2 (39): Современные подходы и перспективные технологии в проектах освоения нефтегазовых месторождений российского шельфа. – С. 130–137.
8. Вагапов Р.К. Исследование коррозии объектов инфраструктуры газодобычи в присутствии CO₂ аналитическими методами контроля / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов, К.А. Ибатуллин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – № 10 (86). – С. 23–30.
9. Слугин П.П. Оптимальный метод борьбы с углекислотной коррозией трубопроводов на Бованенковском НГКМ / П.П. Слугин, А.В. Полянский // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 2 (74). – С. 104–109.
10. Корякин А.Ю. Опыт подбора ингибиторов коррозии для защиты от углекислотной коррозии объектов второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / А.Ю. Корякин, Д.В. Дикамов, И.В. Колинченко и др. // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2018. – № 6. – С. 48–55.
11. Михалкина О.Г. Применение метода рентгеновской дифракции для исследования ядра и техногенных продуктов // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. – № 4 (28): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 96–107.
12. Байдин И.И. Анализ динамики внедрения пластовой воды в газовую залежь в условиях сокращения добычи газа / И.И. Байдин, А.В. Коваленко, Н.В. Гумерова и др. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2018. – № 6. – С. 41–44.
13. Вагапов Р.К. Оценка коррозионной стойкости материалов в условиях конденсации влаги и наличия диоксида углерода / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов, К.А. Ибатуллин // Вопросы материаловедения. – 2020. – № 1 (101). – С. 163–175.
14. Федотова А.И. Методический подход к выбору водных сред газовых месторождений в условиях присутствия CO₂ для оценки их коррозионной агрессивности / А.И. Федотова, Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2018. – № 4. – С. 59–65.
15. Вагапов Р.К. Протекание коррозионных процессов на стали при конденсации влаги и в присутствии диоксида углерода / Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин, Д.Н. Запевалов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2020. – № 8. – С. 41–45.
16. Артеменков В.Ю. Организация коррозионного мониторинга на объектах второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / В.Ю. Артеменков, А.Ю. Корякин, И.Н. Шустов и др. // Газовая промышленность. – 2017. – № 2: спецвыпуск. – С. 74–78.
17. Вагапов Р.К. О закономерностях протекания внутренней коррозии и противокоррозионной защите морских объектов в условиях присутствия повышенных количеств диоксида углерода / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов, К.А. Ибатуллин // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2020. – № 3 (45): Современные подходы и перспективные технологии в проектах освоения нефтегазовых месторождений российского шельфа. – С. 81–92.
18. Nyborg R. Controlling internal corrosion in oil and gas pipelines / R. Nyborg // Business briefing: Exploration & production. The Oil & Gas Review. – 2005. – № 2. – С. 70–74.
19. Esmaeely S.N. Effect of calcium ion on the formation and protectiveness of iron carbonate layer in CO₂ corrosion / S.N. Esmaeely, Y-S. Choi, D. Young, et al. // NACE Conference CORROSION 2013. – Доклад 02358.

20. Gavanluei A.B. Corrosion rate measurement of a downhole tubular steel at different CO₂ partial pressures and temperatures and calculation of the activation energy of the corrosion process / A.B. Gavanluei, B. Mishra, D.L. Olson // NACE Conference CORROSION 2013. – Доклад 2298.
21. Choi Y-S. Effect of alloying elements on the corrosion behavior of carbon steel in CO₂ environments / Y-S. Choi, S. Nestic, H-G. Jung // NACE Conference CORROSION 2018. – Доклад 10997.
22. Guo S. Effect of monoethylene glycol on sweet top of line corrosion / S. Guo, F. Farelas, M. Singer // NACE Corrosion conference 2016. – Доклад 7891.
23. Zapevalov D. Possibilities and limitations of the organization of anticorrosion protection at gas production facilities / D. Zapevalov, R. Vagapov // E3S Web of Conferences. – 2021. – Т. 225. – Статья № 03002.
24. Вагапов Р.К. Об ингибиторной защите оборудования и трубопроводов при кислотных обработках нефтяных скважин // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – №12. – С. 16–18.
25. Саакян Л.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов. – М.: Недра, 1982.
26. Feyerl J. Erosion-corrosion of carbon steels in a laboratory: Three-phase flow / G. Mori, S. Holzleitner, J. Haberl, et al. // Corrosion. – 2008. – Т. 64. – № 2. – С. 175–186.
27. Меньшиков С.Н. Использование систем интегрированного моделирования для обоснования технологического режима работы газового промысла / С.Н. Меньшиков, С.А. Варягов, А.Н. Харитонов и др. // Нефтепромысловое дело. – 2019. – № 2. – С. 64–69.
28. Байдин И.И. Влияние углекислоты в природном газе газоконденсатной залежи нижнемеловых отложений Юбилейного нефтегазоконденсатного месторождения на эксплуатацию УКПГ-НТС / И.И. Байдин, А.Н. Харитонов, А.В. Величкин и др. // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 2 (74). – С. 23–35.
29. Стрельникова К.О. Определение защитного последствия ингибиторов коррозии в присутствии агрессивного диоксида углерода на газовых месторождениях / К.О. Стрельникова, Р.К. Вагапов, Д.Н. Запеевалов и др. // Коррозия: материалы, защита. – 2020. – № 11. – С. 29–37.
30. Paolinelli L.D. Inhibition of CO₂ corrosion of carbon steel with 1% Cr / L.D. Paolinelli, B. Brown, S.N. Simison, et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Т. 136. – № 2–3. – С. 1092–1102.

Influence of reservoir conditions on the corrosiveness of environment and protection against internal corrosion at gas production facilities

D.N. Zapevalov¹, R.K. Vagapov^{1*}, O.G. Mikhalkina¹

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The influence of reservoir conditions of gas fields in assessing the corrosion situation at gas production facilities is analyzed. The data on the influence of the aquatic environment, analysis of mechanical impurities, corrosion products and deposits are presented. Analysis of aqueous media, as well as other corrosion-hazardous factors, should be carried out in the dynamics of changes in their characteristics. At different stages of field's operation, hydrocarbons can carry out from a bed either the condensation water or the formation water, which differ in the level of salinity. Mineralization and composition of the liquid phase, in turn, affect both the rate of corrosion processes and the formation of corrosion products. Therefore, it is important to choose correctly the corrosion-hazardous conditions and factors for carrying out simulation tests, which will become a base for making a decision on the degree of corrosiveness and the effectiveness of protection against internal corrosion. In carrying out the work, authors have applied the own results of X-ray-diffraction tests, allowing analysis of corrosion products, mechanical particles, deposits, etc., which provides new important information on the mechanisms of corrosion processes at the gas production facilities.

Keywords: reservoir conditions, corrosive factors, hydrocarbons, corrosive aggressiveness of the environment.

References

1. KANTYUKOV, R.R., D.N. ZAPEVALOV, R.K. VAGAPOV. Estimating danger of internal CO₂ attack for field equipment and pipelines at gas and gas-condensate fields [Otsenka opasnosti vnutrenney uglekislотноy korrozii po otnosheniyu k promyslovym oborudovaniyu i truboprovodam na gazovykh i gaokondensatnykh mestorozhdeniyakh]. *Bezopasnost Truda v Promyshlennosti*, 2021, no. 2, pp. 27–33. ISSN 0409-2961. (Russ.).
2. VELIYULIN, I.I., R.A. KANTYUKOV, N.M. YAKUPOV, et al. About corrosion of pipelines [O korrozii Truboprovodov]. *Nauka i Tekhnika v Gazovoy Promyshlennosti*, 2015, no. 1(61), pp. 45–50. ISSN 2070-6820. (Russ.).
3. VELIYULIN, I.I., R.A. KANTYUKOV, N.M. YAKUPOV, et al. Corrosive wear models [Modeli Korroziionnogo Iznosa]. *Nauka i Tekhnika v Gazovoy Promyshlennosti*, 2015, no. 1(61), pp. 57–67. ISSN 2070-6820. (Russ.).
4. VAGAPOV, R.K., D.N. ZAPEVALOV, K.A. IBATULLIN. Analyzing effect of major operation factors on corrosive situation at gas production facilities in presence of CO₂ [Analiz vozdeystviya osnovnykh faktorov ekspluatatsii na korroziionnyu situatsiyu na obyektakh dobychi gaza v prisutstvii dioksida ugleroda]. *Nauka i Tekhnika v Gazovoy Promyshlennosti*, 2020, no. 3(83), pp. 38–46. ISSN 2070-6820. (Russ.).
5. VAGAPOV, R.K., D.N. ZAPEVALOV. Criteria for assessing danger of corrosion and efficacy of inhibitor protection at operation of gas production objects in presence of CO₂ [Kriterii otsenki korroziionnoy opasnosti i effektivnosti ingibitornoy zashchity pri ekspluatatsii obyektov dobychi gaza v prisutstvii dioksida ugleroda]. *Nauka i Tekhnika v Gazovoy Promyshlennosti*, 2020, no. 2 (82), pp. 60–70. ISSN 2070-6820. (Russ.).
6. VAGAPOV, R.K., D.N. ZAPEVALOV. Practical aspects of applying diagnostic methods together with other corrosion control data and imitation tests during operation of gas production facilities in corrosive conditions [Prakticheskiye aspekty ispolzovaniya diagnosticheskikh metodov sovместno s drugimi dannymi kontrolya korrozii i imitatsionnymi ispytaniyami pri ekspluatatsii obyektov gaza v korroziionno-agressivnykh usloviyakh]. *Defektoskopiya*, 2020, no. 7, pp. 61–76. ISSN 0130-3082. (Russ.).
7. VAGAPOV, R.K., A.I. FEDOTOVA, D.N. ZAPEVALOV, et al. Corrosion aggressiveness of various operational factors in hydrocarbon deposits containing carbon dioxide [Korroziionnaya agressivnost razlichnykh ekspluatatsionnykh faktorov na uglevodородnykh mestorozhdeniyakh, soderzhashchikh dioksid ugleroda]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2019, no. 2 (39): Modern approach and promising technologies within the projects for development of oil-and-gas fields at Russian continental shelf, pp. 130–137. ISSN 2306-8949. (Russ.).
8. VAGAPOV, R.K., D.N. ZAPEVALOV, K.A. IBATULLIN. Study of corrosion of gas production infrastructure objects in the presence of CO₂ by the methods of analytical control [Issledovaniye korrozii obyektov infrastruktury gazodobychi v prisutstvii CO₂ analiticheskimi metodami kontrolya]. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, 2020, no. 10(86), pp. 23–30. ISSN 1028-6861. (Russ.).
9. SLUGIN, P.P., A.V. POLYANSKIY. Optimal method for prevention of carbon dioxide attack on pipelines at Bovanenkovo oil-gas-condensate field [Optimalnyy metod borby s uglekislотноy korroziyey truboprovodov na Bovanenkovskom NGKM]. *Nauka i Tekhnika v Gazovoy Promyshlennosti*, 2018, no. 2(74), pp. 104–109. ISSN 2070-6820. (Russ.).
10. KORYAKIN, A.Yu., D.V. DIKAMOV, I.V. KOLINCHENKO, et al. Practice of selection of anticorrosive agents aimed at prevention of carbon dioxide attack on facilities at the 2nd Ahim deposits site at Urengoy oil-gas-condensate field [Opyt podbora ingibitorov korrozii dlya zashchity ot uglekislотноy korrozii obyektov vtorogo uchstka achimovskokh otlozheniy Urengoyского neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. *Oborudovaniye i Tekhnologii dlya Neftegazovogo Kompleksa*, 2018, no. 6, pp. 48–55. ISSN 1999-6934. (Russ.).
11. MIKHALKINA, O.G. Application of X-ray diffraction to studying core and man-caused products [Primeneniye metoda rentgenovskoy difraktsii dlya issledovaniya kerna i tekhnogennykh produktov]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2016, no. 4 (28): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 96–107. ISSN 2306-8949. (Russ.).
12. BAYDIN, I.I., A.V. KOVALENKO, N.V. GUMEROVA, et al. Analyzing dynamics of in-situ water incorporation into a gas deposit at decline of gas production [Analiz dinamiki vnedreniya plastovoy vody v gazovuyu zalezv v usloviyakh sokrashcheniya dobychi gaza]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 2018, no. 6, pp. 41-44. ISSN 0445-0108. (Russ.).
13. VAGAPOV, R.K., D.N. ZAPEVALOV, K.A. IBATULLIN. Assessment of corrosion resistivity of materials in conditions of moisture condensation and presence of CO₂ [Otsenka korroziionnoy stoykosti materialov v usloviyakh kondensatsii vlagi i nalichiya dioksida uglераoda]. *Voprosy Materialovedeniya*, 2020, no. 1 (101), pp. 163–175. ISSN 1994-6716. (Russ.).
14. FEDOTOVA, A.I., R.K. VAGAPOV, D.N. ZAPEVALOV, et al. Methodologic approach to selection of aqueous media at gas fields in CO₂ presence in order to estimate their corrosive power [Metodicheskiy podkhod k vybory vodnykh sred gazovykh mestorozhdeniy v usloviyakh prisutsviya CO₂ dlya otsenki ikh korroziionnoy agressivnosti]. *Zashchita Okruzhayushchey Sredy v Neftegazovom Komplekse*, 2018, no. 4, pp. 59–65. ISSN 2411-7013. (Russ.).
15. VAGAPOV, R.K., K.A. IBATULLIN, D.N. ZAPEVALOV. Behavior of steel corrosion at moisture condensation and in presence of CO₂ [Protsekanie korroziionnykh protsessov na stali pri kondensatsii vlagi i v prisutstvii dioksida ugleroda]. *Khimicheskoye i Neftegazovoye Mashinostroyeniye*, 2020, no. 8, pp. 41–45. ISSN 1029-8770. (Russ.).

16. ARTEMENKOV, V.Yu., A.Yu. KORYAKIN, I.N. SHUSTOV, et al. Arrangement of corrosion monitoring at facilities of the second site of Achim deposits at Urengoy oil-gas-condensate field [Organizatsiya korrozionnogo monitoringa na obyektakh vtorogo uchastka achimovskikh otlozheniy Urengoyского нефtegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. *Gazovaya Promyshlennost*, 2017, no. 2: special is., pp. 74–78. ISSN 0016-5581. (Russ.).
17. VAGAPOV, R.K., D.N. ZAPEVALOV, K.A. IBATULLIN. On patterns of internal corrosion processes and rust protection at marine facilities affected by increased amounts of CO₂ [O zakonomernostyakh protekaniya vnutrenney korrozii i protivokorrozionnoy zashchite morskikh obyektov v usloviyakh prisutstviya povyshennykh kolichestv dioksida ugleroda]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2020, no. 3(45): Modern approach and promising technologies within the projects for development of oil-and-gas fields at Russian continental shelf, 81–92 pp. ISSN 2306-8949. (Russ.).
18. NYBORG, R. Controlling internal corrosion in oil and gas pipelines. *Business briefing: exploration & production. Exploration & production. The Oil & Gas Review* [online], 2005, no. 2, pp. 70–74. ISSN 754-2898.
19. ESMAEELY, S.N., Y-S. CHOI, D. YOUNG, et al. Effect of calcium ion on the formation and protectiveness of iron carbonate layer in CO₂ corrosion. In: *NACE Conference CORROSION 2013*, paper 02358.
20. GAVANLUEI, A.B., B. MISHRA, D.L. OLSON. Corrosion rate measurement of a downhole tubular steel at different CO₂ partial pressures and temperatures and calculation of the activation energy of the corrosion process. In: *NACE Conference CORROSION 2013*, paper 2298.
21. CHOI, Y-S., S. NESIC, H-G. JUNG. Effect of alloying elements on the corrosion behavior of carbon steel in CO₂ environments. In: *NACE Conference CORROSION 2018*, paper 10997.
22. GUO, S., F. FARELAS, M. SINGER. Effect of monoethylene glycol on sweet top of line corrosion. In: *NACE Corrosion conference 2016*, paper 7891.
23. ZAPEVALOV, D., R. VAGAPOV. Possibilities and limitations of the organization of anticorrosion protection at gas production facilities. *E3S Web of Conferences* [online], 2021, vol. 225, paper no. 03002. ISSN 2267-1242.
24. VAGAPOV, R.K. On inhibitor protection of equipment and pipelines at acid treatment of oil wells [Ob ingibitornoy zashchite oborudovaniya i truboprovodov pri kislotnykh obrabotkakh neftyanykh skvazhin]. *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 2008, no. 12, pp. 16–18. ISSN 1813-7016. (Russ.).
25. SAAKIYAN, L.S., A.P. YEFREMOV. *Rust protection of oilfield equipment [Zashchita neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii]*. Moscow: Nedra, 1982. (Russ.).
26. FEYERL, J., S. HOLZLEITNER, J. HABERL, et al. Erosion-corrosion of carbon steels in a laboratory: Three-phase flow. *Corrosion*, 2008, vol. 64, no. 2, pp. 175–186. ISSN 0010-9312.
27. MENSHIKOV, S.N., S.A. VARYAGOV, A.N. KHARITONOV, et al. Application of integrated simulators to substantiate a technological regime of gas field operation [Ispolzovaniye system integrirovannogo modelirovaniya dlya obosnovaniya tekhnologicheskogo rezhima raboty gazovogo promysla]. *Neftepromyslovoye Delo*, 2019, no. 2, pp. 64–69. ISSN 0207-2331. (Russ.).
28. BAYDIN, I.I., A.N. KHARITONOV, A.V. VELICHKIN, et al. Effect of carbonic acid gas presence in natural gas of the gas-condensate Lower-Cretaceous deposit at Yubileynoye oil-gas-condensate field on operation of UKPG-NTS [Vliyaniye uglekisloty v prirodnom gaze gazokondensatnoy zalezhi nizhnemelovykh otlozheniy Yubileynogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya na ekspluatatsiyu UKPG-NTS]. *Nauka i Tekhnika v Gazovoy Promyshlennosti*, 2018, no. 2 (74), pp. 23–35. ISSN 2070-6820. (Russ.).
29. STRELNIKOVA, K.O., R.K. VAGAPOV, D.N. ZAPEVALOV, et al. Estimating protective aftereffects of corrosion inhibitors in presence of aggressive CO₂ at gas fields [Opredeleniye zashchitnogo posledeystviya ingibitorov korrozii v prisutstvii agressivnogo dioksida ugleroda na gazovykh mestorozhdeniyakh]. *Korroziya: Materialy, Zashchita*, 2020, no. 11, pp. 29–37. ISSN 1813-7016. (Russ.).
30. PAOLINELLI, L.D., B. BROWN, S.N. SIMISON, et al. Inhibition of CO₂ corrosion of carbon steel with 1% Cr. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 136, no. № 2–3, pp. 1092–1102. ISSN 0254-0584.

УДК 622.279.72

Определение термобарических условий проведения фильтрационных экспериментов на моделях пластовых систем (керна и флюиды) ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения

В.Н. Сокотущенко^{1,3*}, Б.А. Григорьев^{1,2}, Е.Б. Григорьев², А.В. Богданов²

¹ РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 65, к. 1

² ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

³ Объединенный институт высоких температур РАН, Российская Федерация 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр.2

* E-mail: sokotushenko@mail.ru

Ключевые слова: термобарические условия, фильтрационные эксперименты, пластовые системы, теплофизические параметры, ретроградные области, пластовый флюид, керн, фазовые переходы.

Тезисы. При планировании и проведении лабораторных экспериментов с целью исследования фильтрационных течений пластовых флюидов на моделях продуктивных пластов разрабатываемых месторождений углеводородов необходимо иметь в наличии надежные значения термобарических, фильтрационно-емкостных и теплофизических характеристик ядра и добываемого флюида.

На основе промысловых данных для ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ) с помощью многоконстантных фундаментальных уравнений исследовано фазовое поведение проб пластовых флюидов, вычислены давления начала конденсации и максимальной конденсации, соответствующие пластовой изотерме для рассматриваемых горизонтов Чаяндинского НГКМ, определены зоны изобарических и изотермических ретроградных областей, а также величины безгидратных депрессий при значениях минерализации пластовой воды 250 и 300 г/л для ботубинского горизонта. Результаты определения равновесных условий образования гидратов из природных газов и пресной воды для Чаяндинского НГКМ свидетельствуют, что пластовая система находится в зоне гидратообразования.

Уточнение термобарических условий проведения фильтрационных экспериментов на моделях пластов ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов Чаяндинского НГКМ также необходимо для постановки и решения прямой задачи фильтрации с целью верификации расчетных характеристик течения пластового флюида результатами фильтрационных экспериментов.

Физико-химические, фильтрационно-емкостные и теплофизические параметры проб ядра и флюидов ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов Чаяндинского месторождения

Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ) приурочено к плотным низкопроницаемым коллекторам. Основные запасы углеводородов Чаяндинского НГКМ сосредоточены в сложных терригенных коллекторах ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов вендского возраста, представленных в основном низкоглинистыми разнородными песчаниками и песчанистыми гравелитами. Геология месторождения, а также основные термобарические характеристики залегающих продуктивных горизонтов Чаяндинского НГКМ подробно проанализированы А.Е. Рыжовым и Ю.М. Чуриковым [1, 2].

Для ботубинского горизонта средние значения коэффициента пористости по керну достигают 0,131 д. ед., коэффициента проницаемости – 347,4 мД, для хамакинского и талахского горизонтов – соответственно 0,093 д. ед. и 171,4 мД и 0,112 д. ед. и 51,4 мД [3, 4]. Для определения характеристик газожидкостного равновесия отобранных флюидов с соответствующих горизонтов Чаяндинского НГКМ на основе данных лабораторного анализа составлена модель пластовой многокомпонентной смеси (табл. 1).

Таблица 1

**Состав пластовых флюидов ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов
Чаяндынского НГКМ**

| № | Компонент | Содержание, % мол. | | |
|-------|----------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| | | Ботубинский горизонт | Хамакинский горизонт | Талахский горизонт |
| 1 | He | 0,4 | 0,74 | 0,36 |
| 2 | H ₂ | 0,036 | 0,03 | 0,23 |
| 3 | N ₂ | 7,64 | 11,94 | 8,19 |
| 4 | CO ₂ | 0,03 | 0 | 0 |
| 5 | CH ₄ | 84,614 | 80,58 | 82,69 |
| 6 | C ₂ H ₆ | 4,62 | 4,48 | 5,92 |
| 7 | C ₃ H ₈ | 1,58 | 1,38 | 1,71 |
| 8 | i-C ₄ H ₁₀ | 0,18 | 0,17 | 0,17 |
| 9 | n-C ₄ H ₁₀ | 0,39 | 0,33 | 0,41 |
| 10 | i-C ₅ H ₁₂ | 0,09 | 0,03 | 0,08 |
| 11 | n-C ₅ H ₁₂ | 0,12 | 0,1 | 0,1 |
| 12 | C ₆ | 0,14 | 0,12 | 0,08 |
| 13 | C ₇ | 0,06 | 0,06 | 0,03 |
| 14 | C ₈ | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| 15 | C ₉ | 0,06 | 0,01 | 0,01 |
| 16 | C ₁₀₊ | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Всего | | 100 | 100 | 100 |

Поскольку газовый конденсат относится к очень легким, и доля тяжелого остатка углеводородов (УВ) группы C₁₀₊ составляла 0,01 %, то остаток не разбивался на псевдокомпоненты, а рассматривался как один компонент. Согласно табл. 1 газ Чаяндынского НГКМ по потенциальному содержанию УВ группы C₅₊ относится к низкоконденсатному типу и является низкосернистым, низкоуглекислым, гелиеносным. Физико-химические характеристики стабильного конденсата определялись экспериментально в процессе лабораторного анализа в соответствии с требованиями действующих ГОСТов и методик.

Для построения фазовых диаграмм рассматриваемых проб пластовых флюидов соответствующих горизонтов Чаяндынского НГКМ используем многоконстантные фундаментальные уравнения состояния [5, 6], предназначенные для расчетов термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем.

Фазовые диаграммы

Для рассматриваемых 16-компонентных смесей по трем горизонтам Чаяндынского НГКМ рассчитаны значения характерных точек фазовых диаграмм¹ $P-V$, $P-T$, а также функции

¹ Здесь и далее P , V и T обозначают соответственно давление, удельный объем и температуру.

плотности, вязкости, теплоемкости, теплопроводности и другие термобарические и теплофизические параметры (табл. 2). Расчет значений для точек пограничных кривых и зоны ретроградных областей для соответствующих трех проб пластовых флюидов представлены на рис. 1.

Анализ фазовых диаграмм показывает, что критические точки для всех трех рассматриваемых горизонтов Чаяндынского НГКМ находятся левее соответствующих критических точек криконденсат. Это означает, что области ретроградных явлений $K_1EM_1K_1$, $K_2DM_2K_2$, $K_3FM_3K_3$ (см. рис. 1б) при изобарическом изменении температуры являются частью более крупных областей ретроградных явлений $K_1KN_1M_1K_1$, $K_2LN_2M_2K_2$, $K_3ON_3M_3K_3$, которые происходят при изотермическом изменении давления для рассматриваемых горизонтов Чаяндынского НГКМ.

Для полноты представления термобарических условий на рис. 1 представлены области изобарической ретроградной конденсации, которые ограничены соответственно кривыми конденсации K_1BM_1 , K_2AM_2 , K_3CM_3 и кривыми максимальной конденсации K_1EM_1 , K_2DM_2 , K_3FM_3 . При $P = 10$ МПа вычислены соответствующие значения температуры начала изобарической конденсации (точки A , B , C) и максимальной конденсации (точки D , E , F).

Таблица 2

Термобарические и теплофизические параметры продуктивных горизонтов Чайядинского НГКМ

| Параметр | Горизонт / глубина залегания, м | | | |
|---|---|------------------------------|----------------------------|--------|
| | ботуобинский / 1419...1979 | хамакинский / 1321...1886 | талахский / 1547...1885 | |
| Керн | пористость, д.ед. | 0,039 | 0,093 | 0,112 |
| | проницаемость, мД | 347,4 | 171,4 | 51,4 |
| Флюид | пластовая температура, К (°С) | 284,15 (11) | | |
| | пластовое давление, МПа | 13,2 | 12,75 | 11,8 |
| | энтальпия, кДж/кг | 617,78 | 608,23 | 630,08 |
| | коэффициент Джоуля – Томсона, К/МПа | 2,8935 | 2,9165 | 3,2843 |
| | молярная масса смеси, кг/кмоль | 18,62 | 18,86 | 18,72 |
| Критическая точка | температура ($T_{кр}$), К | 195,62 | 191,22 | 196,25 |
| | давление ($P_{кр}$), МПа | 6,23 | 6,01 | 4,93 |
| | плотность, кг/м ³ | 282,43 | 305,07 | 258,16 |
| Крикондентерма | температура ($T_{кт}$), К | 320,61 | 305,84 | 301,68 |
| | давление ($P_{кт}$), МПа | 4,82 | 4,39 | 3,88 |
| | плотность, кг/м ³ | 36,13 | 34,91 | 31,19 |
| | вязкость (динамическая), мкПа·с | 12,95 | 12,67 | 12,15 |
| | теплоемкость (изобарная), кДж/(кг·К) | 2,33 | 2,22 | 2,26 |
| | теплопроводность, мВт/(м·К) | 38,51 | 36,24 | 35,3 |
| | энтальпия, кДж/кг | 796,98 | 741,72 | 760,12 |
| | коэффициент Джоуля – Томсона, К·МПа ⁻¹ | 3,66 | 3,92 | 4,33 |
| | Криконденбара | температура ($T_{кб}$), К | 265,39 | 254,7 |
| давление ($P_{кб}$), МПа | | 13,66 | 12,68 | 11,12 |
| плотность, кг/м ³ | | 169,75 | 169,53 | 150,59 |
| вязкость (динамическая), мкПа·с | | 18,43 | 17,93 | 16,55 |
| теплоемкость (изобарная), кДж/(кг·К) | | 3,83 | 3,82 | 4,03 |
| теплопроводность, мВт/(м·К) | | 53,82 | 51,73 | 49,32 |
| энтальпия, кДж/кг | | 546,29 | 508,86 | 537,84 |
| коэффициент Джоуля – Томсона, К·МПа ⁻¹ | | 2,67 | 2,9 | 3,6 |

Примечание: компонентный состав пластового флюида см. в табл. 1.

Заметим, что изобарические ретроградные явления возможно воспроизвести на лабораторных установках для теоретического изучения поведения пластовых флюидов. Однако на текущий момент разработки Чайядинского НГКМ более актуальны экспериментальные и теоретические исследования фильтрационных процессов на модели пласта (МП) с учетом изотермической ретроградной конденсации и гидратообразования (см. кривые гидратообразования для ботуобинского горизонта Чайядинского НГКМ на рис. 1б).

Область изотермической ретроградной конденсации для трех рассматриваемых горизонтов Чайядинского НГКМ ограничена соответственно кривыми конденсации $K_1EM_1K_1$, $K_2DM_2K_2$, $K_3FM_3K_3$ и кривыми максимальной конденсации $K_1M_1N_1$, $K_2M_2N_2$, $K_3M_3N_3$. (Значения давления начала изотермической конденсации (точки G , H , I) и давления максимальной конденсации (точки K , L , O)

соответственно для ботуобинского, хамакинского и талахского горизонтов Чайядинского НГКМ см. далее в табл. 4.)

Указанным областям ретроградной конденсации соответствуют различные механизмы возникновения и развития процесса образования ретроградного конденсата в пласте. Графики на рис. 1б свидетельствуют, что изотермические ретроградные явления происходят только при температурах выше критической и ниже максимальной двухфазной температуры (крикондентермы). Изобарические процессы испарения и конденсации наблюдаются между критическим и максимальным двухфазным давлением (криконденбарой). Известно, что ретроградные процессы испарения и конденсации сопровождаются непрерывным изменением состава и объемного соотношения жидкой и паровой фаз. Например, по соответствующей фазовой диаграмме (см. рис. 1) можно проследить

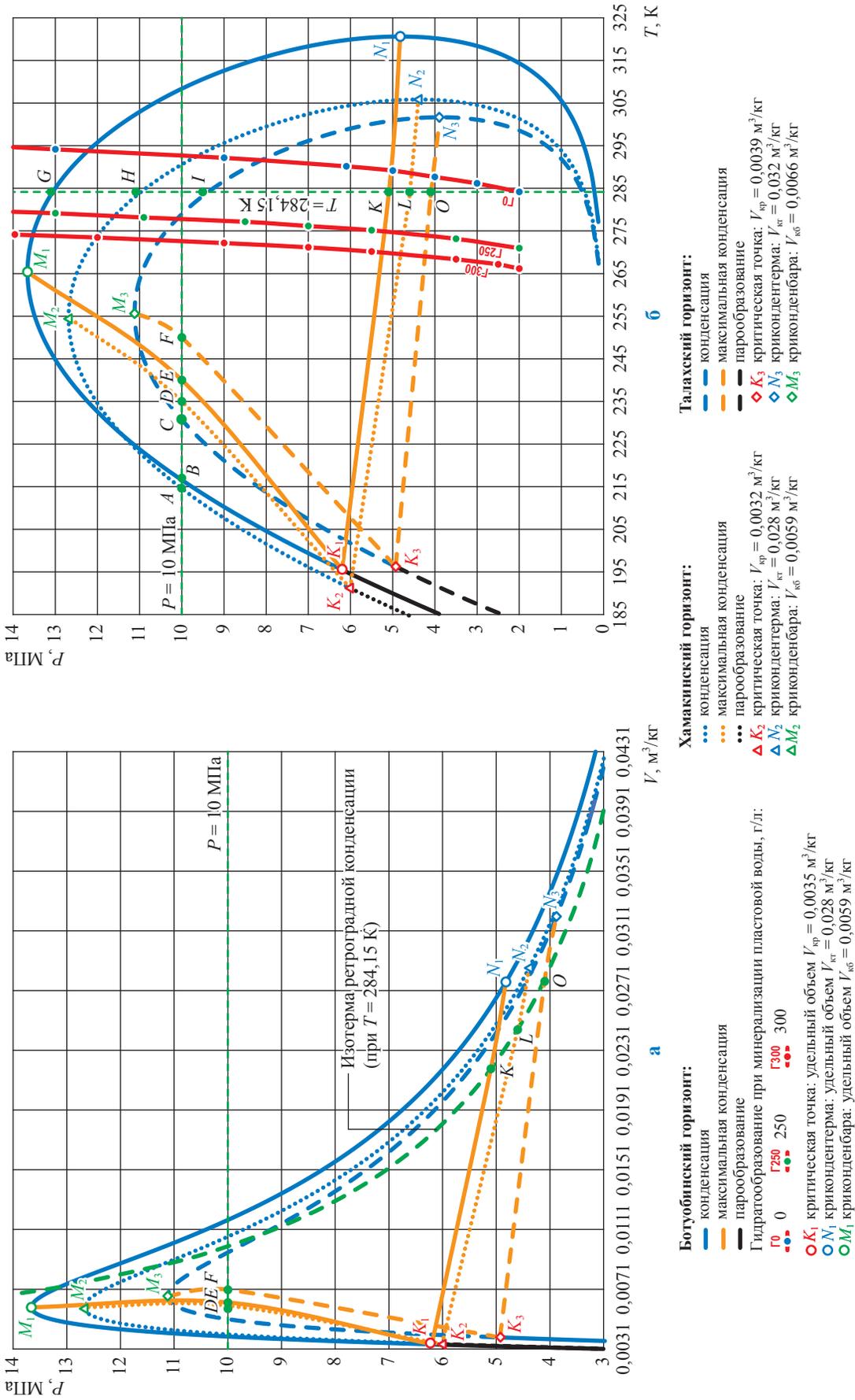


Рис. 1. Фазовые диаграммы $P-V$ (а) и $P-T$ (б): значения $P_{кр}$, $P_{кт}$ и $T_{кр}$, $T_{кт}$ см. в табл. 2

течение процессов обратного испарения и конденсации.

В каждой точке кривой конденсации состав газовой фазы является составом газоконденсатной смеси в целом. Далее в случае изотермической ретроградной конденсации по мере падения пластового давления в двухфазной области при прохождении по изотерме от точек начала конденсации G , H , I происходит накопление конденсата до давлений, соответствующих точкам максимальной конденсации K , L , O . При этом, заметим, в фазе с конденсированной жидкостью вначале преобладает менее летучий компонент. По мере дальнейшей конденсации летучий компонент постепенно переходит в жидкую фазу, делая газовую фазу все легче.

Вместе с тем исходя из анализа промысловых данных о трех рассматриваемых горизонтах исключается вариант изобарической ретроградной конденсации на промысле при разработке Чайндинского НГКМ, поскольку пластовая изотерма для всех трех рассматриваемых горизонтов лежит в диапазоне $9...13$ °С правее температуры крикondenбар (см. рис. 1б). В этой связи более актуальными являются проведение фильтрационных экспериментов и дальнейшая верификация этих результатов по теоретическим расчетам в области изотермической ретроградной конденсации. Поскольку области изотермической ретроградной конденсации занимают значительные площади на самих фазовых диаграммах, добыча с указанных горизонтов происходит в ретроградной области на протяжении всей истории разработки, что накладывает весьма существенные ограничения на управление всей разработкой Чайндинского НГКМ на режимах истощения и поддержания пластового давления в отличие от других известных месторождений углеводородов. Также это обстоятельство влияет на планирование и проведение лабораторных фильтрационных экспериментов с целью моделирования и определения добычных характеристик на МП ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов Чайндинского НГКМ, а именно определяет давления и температуры фильтрующегося флюида на входе и выходе ядра при проведении лабораторного эксперимента.

Учет гидратообразования

Условия образования гидратов зависят от состава газа, изменения его влагосодержания, изменения давления и температуры газа при его

движении от пласта до устья скважины, теплофизических свойств пласта, газа и окружающих скважину пород [7]. Уточненные теоретические и экспериментальные исследования по образованию и диссоциации гидратов при различных термобарических условиях залегания пластовых флюидов и воды представлены ранее [8–12].

Термобарические условия залегания пластовых флюидов (см. табл. 2) свидетельствуют, что залежи Чайндинского НГКМ находятся в термобарическом режиме, близком к гидратному. Кроме того, в состав пластовых газов входят тяжелые гомологи метана и углекислый газ, что дополнительно стимулирует гидратообразование. Однако высокая минерализация пластовых вод до известной степени сдерживает образование гидратов.

Зависимости для определения равновесных условий образования гидратов из природных газов и пресной воды для условий Чайндинского НГКМ показывают, что система в процессе разработки может находиться в зоне гидратообразования (рис. 2). При этом в случае минерализации пластовой воды равновесная кривая гидратообразования без учета минерализации (G_0) сдвигается по фазовой диаграмме в зависимости от степени минерализации в среднем на $15...20$ кельвинов (см. кривые G_{250} и G_{300}). Расчеты показывают, что в этом случае при в заданных пластовых условиях залегания флюида ботубинского горизонта возможно существование безгидратных депрессий² $\Delta P_{б.г} \neq 0$.

В связи с вышесказанным на рис. 2 показаны точки гидратообразования т. G_{250} и т. G_{300} и вычисленные значения безгидратной депрессии $\Delta P_{б.г}$ для пластовых вод ботубинского горизонта минерализацией 250 и 300 г/л соответственно (табл. 3). Таким образом, при пластовых условиях залегания флюида ботубинского горизонта возможно существование безгидратных депрессий $\Delta P_{б.г} = 0$ МПа.

Для установления безгидратного технологического режима работы скважины необходимо определить изменение давления и температуры газа при его движении от пласта до устья и увязать их с равновесным давлением или равновесной температурой образования гидратов. Заметим, что вычисленные значения

² Понятие безгидратной депрессии было расширено В.А. Истоминым и Д.М. Федуловым [9]. Ими же введено понятие безгидратного времени.

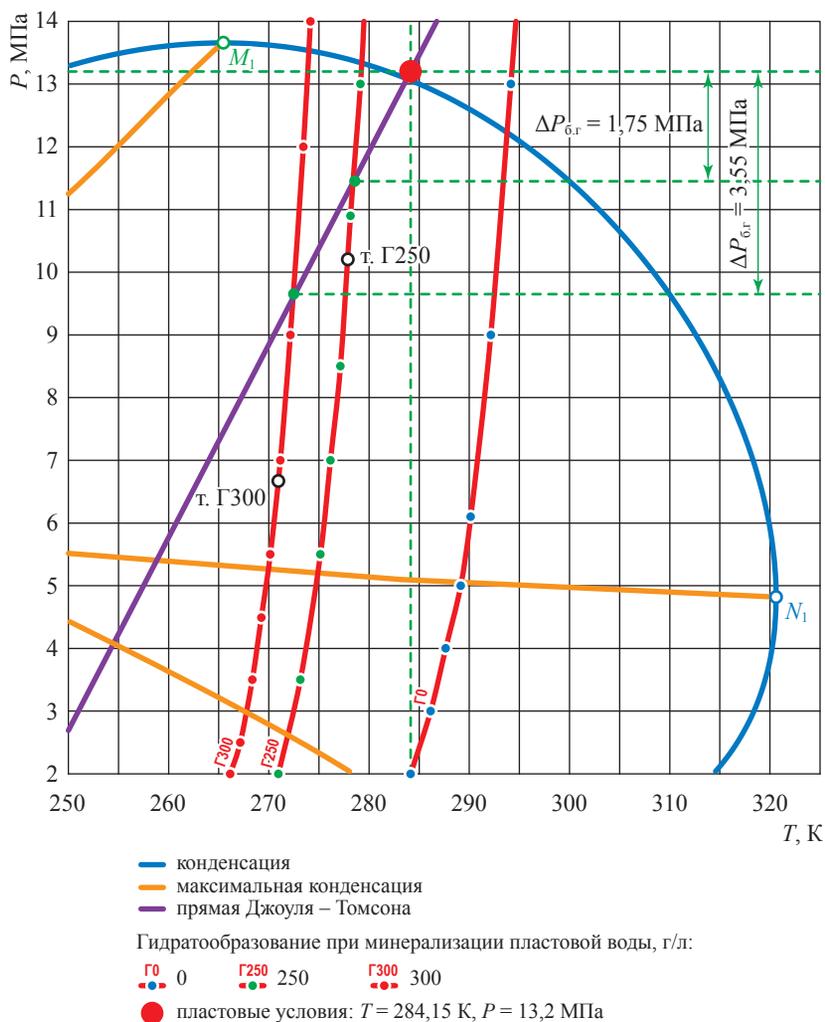


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы $P-T$ с учетом кривых гидратообразования для ботубинского горизонта Чайдинского НГКМ при различной минерализации пластовых вод

Таблица 3

Термобарические условия гидратообразования для ботубинского горизонта Чайдинского НГКМ

| Параметр | Минерализация пластовой воды, г/л | |
|--|-----------------------------------|---------------|
| | 250 | 300 |
| Температура гидратообразования, К (°С) | 278,6 (5,45) | 272,5 (-0,65) |
| Давление гидратообразования, МПа | 11,45 | 9,65 |
| $\Delta P_{гр}$, МПа | 1,75 | 3,55 |

параметров гидратообразования (см. табл. 3) получены без учета остаточной водоносности и в этой связи нуждаются в постоянных корректировках и уточнениях для проб из каждой отдельной скважины в процессе разработки. По результатам исследований керна продуктивных пластов Чайдинского НГКМ установлено, что остаточная водоносность пород составляет 15...20 % объема пор [6]. При таком уровне водоносности гидратообразование

возможно на забое скважины в водной фазе, формирующейся в результате смешения остаточной и конденсационной воды. Образование гидратов на забое скважины сопровождается одновременным снижением дебита газа, а также забойного и устьевого давлений.

В Инструкции по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных скважин³

³ См. Р Газпром 086-2010. – Ч. 1.

указано, что в зонах вечной мерзлоты важны оценки температурного режима работы скважин и возможности образования гидратов. При освоении скважин в таких условиях возникает необходимость разработки комплекса мероприятий по предупреждению процессов гидратообразования при освоении и исследовании скважин. Особое значение имеет повышение качества газогидродинамических методов исследования скважин и достоверности интерпретации полученных параметров исследуемых объектов, которая является главной составляющей подсчета запасов и последующего формирования научно обоснованных систем разработки.

Выбор длины керна при проведении лабораторных экспериментов

При проведении фильтрационных экспериментов минимальная длина керна $L_{\text{мин}}$, мм, определяется по формуле [13]⁴

$$L_{\text{мин}} = \frac{\Pi_2}{\Pi_1} \sqrt{km} = 1000 \sqrt{km},$$

где k , m – средняя проницаемость, мкм², и средняя пористость, д.ед., образца соответственно; Π_1 , Π_2 – критерии подобия модели и натуры, выведенные Д.А. Эфросом и В.П. Оноприенко (Π_1 – комплекс величин, характеризующих отношение перепадов капиллярного и гидродинамического давлений при проведении эксперимента; Π_2 – комплекс величин, характеризующих соотношение градиентов капиллярного и гидродинамического давлений). В случае если расчетное значение $L_{\text{мин}}$ окажется меньше 150 мм, следует применять составной образец длиной не менее 150 мм. Рабочий участок составного образца, на котором проводятся измерения перепада давления и флюидонасыщенности, должен быть равноудален от входного и выходного торцов образца и иметь длину от 30 мм до 1/3 длины образца.

Для изучаемых ботубинского, талахского и хамакинского горизонтов Чаяндинского НГКМ, учитывая значения пористости и проницаемости пород по каждому горизонту (см. табл. 2), согласно приведенной выше формуле имеем следующие минимальные длины МП соответственно: $L_{\text{БГ}} = 115,63$ мм,

$L_{\text{ХГ}} = 125,43$ мм, $L_{\text{ТГ}} = 75,38$ мм. Таким образом, для проведения фильтрационных экспериментов на заданных МП для всех трех рассматриваемых горизонтов $L_{\text{мин}}$ следует принимать одинаковой и равной 150 мм. При этом в ходе решения на МП задачи фильтрации получаем значения пластового давления, температуры, насыщенностей и изменения фазового состояния фильтрующегося флюида. Результаты решения задачи фильтрации каждый раз должны быть верифицированы согласно имеющимся экспериментальным данным, полученным как на промысле, так и на МП в профильных лабораториях в рамках этапов разработки реального месторождения углеводородов. Причем независимо от степени приоритетности теоретических или экспериментальных исследований, экспериментальные и теоретические фильтрационные исследования должны проводиться совместно, дополняя друг друга.

Таким образом, при планировании лабораторного эксперимента по фильтрации с целью изучения добычных характеристик МП ботубинского, хамакинского и талахского горизонтов Чаяндинского НГКМ параметры флюида на входе МП интерпретируем как пластовые (табл. 4), а на выходе МП – как значения, которые могут возникнуть на забое пласта. Заметим, что температуру на входе МП, интерпретируемую как пластовая температура, можем принять одинаковой для трех рассматриваемых горизонтов на актуальный момент времени разработки месторождения (2021 г.) и равной средней пластовой температуре 11 °С.

Определенные термобарические условия на входе и выходе МП, конечно, не отражают всего диапазона условий рассматриваемых горизонтов Чаяндинского НГКМ. Вместе с этим для проведения фильтрационных расчетов с учетом различных термодинамических эффектов, например определения степени влияния неизотермичности и нелинейности фильтрационного течения пластовых флюидов, давление и температура флюида на входе МП интерпретируются как его пластовые параметры. Давление и температура на выходе МП соответствуют термобарическим условиям добываемого флюида на забое. Под забойным давлением понимается давление на забое скважины, соответствующее динамическому уровню в скважине. За пластовое давление принято принимать давление в пласте между скважинами, которое устанавливается во время

⁴ См. также: Нефть. Метод определения фазовых проницаемостей в лабораторных условиях при совместной стационарной фильтрации: ОСТ 39-235-89.

Таблица 4

Длины кернов и термобарические параметры проведения фильтрационных экспериментов ботуобинского, хамакинского и талахского горизонтов Чайядинского НГКМ

| Параметры эксперимента для МП | Горизонты Чайядинского НГКМ | | |
|---|-----------------------------|-------------|-----------|
| | ботуобинский | хамакинский | талахский |
| $L_{\text{мин}}$, мм | 150 | | |
| Давление на входе (выходе) керна, МПа | 13,2 (3) | 12,75 (3) | 11,8 (3) |
| Температура эксперимента, К (°С) | 284,15 (11) | | |
| Изотермическая ретроградная конденсация (при температуре пласта 284,15 К) | | | |
| Давление начала конденсации, МПа | 13 | 11,09 | 9,507 |
| Давление максимальной конденсации, МПа | 5,1 | 4,6 | 4,100 |
| V , м ³ /кг | 0,022 | 0,024 | 0,028 |

работы всех скважин. Однако необходимо иметь в виду, что значения пластового давления в различных точках залежи меняются как во времени, так и в межскважинном пространстве залежи в процессе разработки. При решении фильтрационных задач за начальное пластовое давление принимают забойное давление первой скважины, вскрывшей пласт, замеренное до отбора флюида из пласта. Очевидно, эти эмпирические замеры по скважинам не могут быть приняты в качестве надежного способа определения пластового давления для всего месторождения в целом даже в начальный момент времени (на начало разработки). Такие промысловые замеры могут обладать и обладают на практике существенной неточностью. Вместе с этим одной из целей решения прямых фильтрационных задач, помимо верификации по результатам экспериментальных исследований течения пластовых флюидов на МП, является как раз определение поля пластовых давлений, температур и других физико-химических и термодинамических параметров в межскважинном пространстве залежи [16–18].

В статье на основе промысловых данных для ботуобинского, хамакинского и талахского горизонтов Чайядинского НГКМ с помощью многоконстантных фундаментальных уравнений проф. Б.А. Григорьева проведено исследование фазового поведения проб пластовых флюидов, вычислены давления начала конденсации и давления максимальной конденсации, соответствующие пластовой изотерме для рассматриваемых горизонтов Чайядинского НГКМ, определены зоны изобарических и изотермических ретроградных областей.

Зависимости для определения равновесных условий образования гидратов из природных газов и пресной воды для условий Чайядинского НГКМ свидетельствуют, что при пластовых термобарических условиях система находится в зоне гидратообразования. Эти результаты позволяют уточнить расчет фильтрационных течений пластовых флюидов на Чайядинском НГКМ и сделать планирование и проведение лабораторных экспериментов на МП данного месторождения углеводородов более точными и адекватными реальным условиям добычи пластовых флюидов на промысле.

Обобщение и анализ результатов экспериментальных исследований фазового поведения пластовых углеводородных флюидов в водонасыщенных пористых средах свидетельствуют, что при пластовых условиях Чайядинского НГКМ имеют место риски гидратообразования. Для определения условий безгидратной разработки продуктивной залежи необходимы фазовые диаграммы гидратов углеводородной смеси Чайядинского НГКМ при различной минерализации воды, а также зависимости снижения температуры на забое скважины от депрессии вследствие эффекта Джоуля – Томсона.

Зависимость коэффициента Джоуля – Томсона от температуры и давления носит достаточно сложный характер. В рассматриваемой термобарической области значения коэффициента Джоуля – Томсона находятся в диапазоне от 2,5 до 4 К/МПа. Для оценочных расчетов среднее значение коэффициента Джоуля – Томсона можно принять равным 3,25 К/МПа. На основе полученных данных установлено, что безгидратные депрессии разработки ботуобинского горизонта Чайядинского НГКМ могут составить

от 1 до 3 МПа в зависимости от минерализации пластовой воды.

Расчеты показали, что значения $\Delta P_{6,r}$ существенным образом зависят от коэффициента Джоуля – Томсона. Так, изменение коэффициента Джоуля – Томсона на 1 К/МПа при заданных уровнях минерализации пластовых вод ботубинского горизонта 250 и 300 г/л влечет за собой изменение $\Delta P_{6,r}$ в среднем на 54,4 %. В абсолютных значениях это изменение составляет 1,4 либо 3 МПа при минерализации пластовой воды 250 либо 300 г/л соответственно.

Вычисленные значения $\Delta P_{6,r}$ следует рассматривать как предварительные (оценочные), требующие дальнейших уточнений для каждой отдельно взятой скважины на каждом горизонте Чайнинского НГКМ. Для этого необходимы

дополнительные промысловые и лабораторные эксперименты, а также разработка и уточнение теоретических моделей с учетом влияния минерализации пластовых вод на каждом из горизонтов на величину $\Delta P_{6,r}$. В настоящее же время следует использовать 1 МПа в качестве значения предельной безгидратной депрессии, рекомендованной в отчете ООО «Газпром ВНИИГАЗ» за 2013–2014 гг. «Проведение комплексных исследований гидратообразования и гидратоотложения в пластовых и скважинных системах ЧНГКМ и разработка предложений по предупреждению гидратообразования при эксплуатации месторождения».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-08-00052 А.

Список литературы

1. Рыжов А.Е. Типы и свойства терригенных коллекторов венда Чайнинского месторождения / А.Е. Рыжов // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 145–160.
2. Чуриков Ю.М. Закономерности изменения граничных значений фильтрационно-емкостных свойств продуктивных коллекторов вендских отложений месторождений газотранспортной системы «Сила Сибири» в зависимости от глубины залегания и фациальной принадлежности отложений / Ю.М. Чуриков // Территория нефтегаз. – 2019. – № 6. – С. 12–33.
3. Поляков Е.Е. Продуктивность сложнопостроенных терригенных коллекторов венда Чайнинского месторождения в зависимости от литолого-петрофизических свойств и геолого-технических условий вскрытия отложений / Е.Е. Поляков, Е.А. Пылев, И.В. Чурикова и др. // Территория нефтегаз. – 2017. – № 12. – С. 22–32.
4. Поляков Е.Е. Проблемы определения коэффициента проницаемости по геофизическим исследованиям скважин для сложнопостроенных коллекторов вендского периода Чайнинского нефтегазоконденсатного месторождения на этапе эксплуатационного бурения / Е.Е. Поляков, Е.А. Пылев, И.В. Чурикова и др. // Территория нефтегаз. – 2018. – № 10. – С. 30–41.
5. Григорьев Б.А. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе фундаментальных многоконстантных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров и др. – М.: Газпром экспо, 2016.
6. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов: в 2 т. / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров; под общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: МЭИ, 2019. – Т. 1. – 735 с.
7. Отчет по результатам геолого-технологического сопровождения вскрытия и испытания пластов на скважине № 321-75 Чайнинского НГКМ. – Тюмень: Газпром георесурс, 2015. – 247 с.
8. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
9. Истомин В.А. Термодинамика призабойной зоны пласта с учетом минерализации остаточной воды в коллекторе и возможности гидратообразования / В.А. Истомин, Д.М. Федулов // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 4 (15): Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – С. 6–14.

10. Истомин В.А. О возможной гидратонасыщенности пористых сред низкотемпературных газовых залежей / В.А. Истомин, Д.В. Изюмченко, В.И. Лапшин и др. // Эффективность освоения запасов углеводородов: науч.-техн. сб. в 4 ч. – Ухта: Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, 2010. – Ч. 2: Разработка и эксплуатация месторождений. Комплексные исследования нефтегазоконденсатных пластовых систем. – С. 32–45.
11. Булейко В.М. Фазовое поведение углеводородов в водонасыщенном песчаном коллекторе при условиях гидратообразования / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 4 (20): Проблемы разработки газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – С. 156–163.
12. Троицкий В.М. Физическое моделирование процессов гидратообразования в режиме фильтрации природного газа в поровой среде Чайядинского нефтегазоконденсатного месторождения / В.М. Троицкий, А.Ф. Соколов, В.А. Истомин и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 4 (24): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 99–109.
13. Эфрос Д.А. Исследование фильтрации неоднородных систем / Д.А. Эфрос. – М.: Гостехиздат, 1963.
14. Сокотущенко В.Н. Задача неизотермической фильтрации углеводородной смеси в призабойной зоне пласта с учетом многокомпонентной диффузии / В.Н. Сокотущенко, Б.А. Григорьев // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2020. – № 3 (45): Современные подходы и перспективные технологии в проектах освоения нефтегазовых месторождений российского шельфа. – С. 117–128.
15. Сокотущенко В.Н. Влияние неизотермичности процесса фильтрации углеводородной смеси в призабойной зоне пласта на продуктивность скважины / В.Н. Сокотущенко, Е.Б. Григорьев, А.П. Федосеев // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2020. – № 2 (44): Управление техническим состоянием и целостностью газопроводов. – С. 199–214.
16. Григорьев Е.Б. Анализ фазового поведения газоконденсатной смеси при различных фильтрационных моделях пласта / Е.Б. Григорьев, В.В. Качалов, В.Н. Сокотущенко // Вести газовой науки: науч.-технический. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – № 1 (38): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 188–196.

Diagnosis of thermobaric conditions for arranging filtration tests on models of bedded systems (core and fluids): a cases of Botuobuya, Khamaki and Talakh horizons of Chayanda oil-gas-condensate field

V.N. Sokotushchenko^{1,3*}, B.A. Grigoryev^{1,2}, Ye.B. Grigoryev², A.V. Bogdanov²

¹ National University of Oil and Gas «Gubkin University», Block 1, Bld. 65, Leninskiy prospect, Moscow, 119991, Russian Federation

² Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

³ Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Block 2, Bld. 13, Izhorskaya street, Moscow, Russian Federation

* E-mail: sokotushenko@mail.ru

Abstract. At planning and arrangement of the laboratory tests aimed at studying filtration flows of the in-situ fluids using models of the productive layers of the operated hydrocarbon fields, one needs the reliable values of the thermobaric, permeability and thermophysical properties of the core and the recovered fluid.

Basing on logging of Botuobuya, Khamaki and Talakh horizons of Chayanda oil-gas-condensate field and the multi-constant fundamental equations of state, authors studied phase behavior of the in-situ fluids samples, calculated the pressures of initial condensation and maximal condensation, which correspond to an in-situ isotherm for the examined horizons, picked out the zones of the isobaric and isothermal retrograde areas, and for Botuobuya horizon determined the values of the hydrate-free depressions for in-situ waters with mineralization of 250 and 300 g/l. The estimations of the balance conditions for hydrates derivation from the natural gases and freshwater in respect to Chayanda field testify that the examined bedded system falls within a range of hydrating.

Elaboration of thermobaric conditions for filtration tests related to Botuobuya, Khamaki and Talakh horizons of Chayanda field is also necessary when a direct filtration problem is to be stated and solved to verify the calculated fluid flow characteristics by the experimental data.

Keywords: thermobaric situation, filtration tests, bedded systems, thermophysical properties, retrograde areas, in-situ fluid, core, phase transitions.

References

1. RYZHOV, A.Ye. Types and properties of the clastic Vendian reservoirs of Chayandinskoe NGKM [Tipy i svoystva terrigennykh kollektorov venda Chayandinskogo mestorozhdeniya]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 1 (12): Actual problems of studies of hydrocarbon field bedded systems, pp. 145–160. ISSN 2306-8949. (Russ.).
2. CHURIKOV, Yu.M. Regularities of changes in the cutoff values of formation reservoir properties of productive reservoirs of Vendian deposits of the “Power of Siberia” gas transmission system, depending on the depth and facies of sediments [Zakonomernosti izmeneniya granichnykh znacheniy filtratsionno-yemkostnykh svoystv produktivnykh kollektorov vendskikh otlozheniy mestorozhdeniy gazotransportnoy sistemy “Sila Sibiri” v zavisimosti ot glubiny zaleganiya i fatsialnoy prinadlezhnosti otlozheniy]. *Territoria Neftegaz*, 2019, no. 6, pp. 12–33. ISSN 2072-2745. (Russ.).
3. POLYAKOV, Ye.Ye., Ye.A. PYLEV, I.V. CHURIKOVA, et al. Productivity of complex terrigenous Vendian reservoirs of the Chayandinskoe field depending on the lithological and petrophysical properties and geological and technical conditions of the opencut of sediments [Produktivnost slozhnopostroyennykh terrigennykh kollektorov venda Chayandinskogo mestorozhdeniya v zavisimosti ot litologo-petrofizicheskikh svoystv i geologo-tekhnicheskikh usloviy vskrytiya otlozheniy]. *Territoria Neftegaz*, 2017, no. 12, pp. 22–32. ISSN 2072-2745. (Russ.).
4. POLYAKOV, Ye.Ye., Ye.A. PYLEV, I.V. CHURIKOVA, et al. Issues on the permeability coefficient determination by geophysical well logging for the composite reservoirs of Vendian period in the Chayandinskoe oil and gas condensate field at the development drilling stage [Problemy opredeleniya koeffitsiyenta pronitsayemosti po geofizicheskim issledovaniyam skvazhin dlya slozhnopostroyennykh kollektorov vendskogo perioda Chayandinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya na etape ekspluatatsionogo bureniya]. *Territoria Neftegaz*, 2018, no. 10, pp. 30–41. ISSN 2072-2745. (Russ.).
5. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Modeling the thermodynamic properties of oil and gas condensate systems based on fundamental multi-constant equations of state* [Modelirovaniye termodinamicheskikh svoystv neftyanykh i gazokondensatnykh sistem na osnove fundamentalnykh mnogokonstantnykh uravneniy sostoyaniya]. Moscow: Gazprom ekspoz, 2016. (Russ.).
6. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of hydrocarbons among petroleum, gas condensates, natural and associated gases* [Teplofizicheskiye svoystva uglevodorodov nefi, gazovykh kondensatov, prirodnoy i soputstvuyushchikh gazov]: in 2 vols. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2019, vol. 1. (Russ.).
7. *Report on results of geotechnical support for drilling-in and testing of layers within the well no. 321-75 at Chayanda oil-gas-condensate field* [Otchet po rezultatam geologo-tekhnologicheskogo soprovozhdeniya vskrytiya i ispytaniya plastov na skvazhine № 321-75 Chayandinskogo NGKM]. Tyumen: Gazprom Georesurs, 2015. (Russ.).
8. ISTOMIN, V.A., V.S. YAKUSHEV. *Gas hydrates in natural environment* [Gazovyye gidraty v prirodnykh usloviyakh]. Moscow: Nedra, 1992. (Russ.).
9. ISTOMIN, V.A., D.M. FEDULOV. Near wellbore formation thermodynamics at residual water salinity in the reservoir and the possibility of hydrate formation [Termodinamika prizaboynoy zony plasta s ucheto mineralizatsii ostatochnoy vody v kollektore i vozmozhnosti gidratoobrazovaniya]. *Vesti Gazovoy Nauki*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 4 (15): Problems of operation of gas, gas condensate and oil and gas fields, pp. 6–14. ISSN 2306-8949. (Russ.).
10. ISTOMIN, V.A., D.V. IZUMCHENKO, V.I. LAPSHIN, et al. On possible hydrate saturation of porous media within low-temperature gas deposits [O vozmozhnoy gidratonasyshchennosti poristyykh sred nizkotemperaturnyykh gazovykh zalezhey]. In: *Efficacy of hydrocarbon reserves development* [Effektivnost osvoyeniya zapasov uglevodorodov]: collected scientific papers in 4 pts. Ukhta: Gazprom VNIIGAZ Ukhta subsidiary, 2010, pt. 2: Development and operation of fields. Complex studies of oil-gas-condensate reservoir systems [Razrabotka i ekspluatatsiya mestorozhdeniy. Kompleksnyye issledovaniya neftegazokondensatnykh plastovykh system], pp. 32–45. (Russ.).
11. BULEYKO, V.M., G.A. VOVCHUK, B.A. GRIGORYEV, et al. Phase behaviour of hydrocarbons in a water-saturated sand reservoir in hydrating conditions [Fazovoye povedeniye uglevodorodov v vodonasyshchennom peschanom kollektore pri usloviyakh gidratoobrazovaniya]. *Vesti Gazovoy Nauki*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2014, no. 4 (20): Problems of development of gas, gas condensate and oil/gas/condensate fields, pp. 156–163. ISSN 2306-8949. (Russ.).
12. TROITSKIY, V.M., A.F. SOKOLOV, V.A. ISTOMIN, et al. Physical modeling of hydrate formation in a mode of natural gas filtering in porous media of Chayanda oil-gas-condensate field [Fizicheskoye modelirovaniye protsessov gidratoobrazovaniya v rezhime filtratsii prirodnoy gaza v porovoy srede Chayandinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2015, no. 4 (24): Actual issues in research of stratal hydrocarbons systems, pp. 99–109. ISSN 2306-8949. (Russ.).

13. EFROS, D.A. *Study of filtration of heterogeneous systems* [Issledovaniye filtratsii neodnorodnykh system]. Moscow: Gostekhizdat, 1963. (Russ.).
14. SOKOTUSHCHENKO, V.N., B.A. GRIGORYEV. Problem of non-isothermal filtration of a hydrocarbon mixture in bottom-hole formation zone in view of multicomponent diffusion [Zadacha neizotermicheskoy filtratsii uglevodorodnoy smesi v prizaboynoy zone plasta s uchetom mnogokomponentnoy diffuzii]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2020, no. 3(45): Modern approach and promising technologies within the projects for development of oil-and-gas fields at Russian continental shelf, 117–128 pp. ISSN 2306-8949. (Russ.).
15. SOKOTUSHCHENKO, V.N., Ye.B. GRIGORYEV, A.P. FEDOSEYEV. Effect of non-isothermal filtration of a hydrocarbon mixture in a bottom-hole area on productivity of a well [Vliyaniye neizotermichnosti protsesssa filtratsii uglevodorodnoy smesi v prizaboynoy zone plasta na produktivnost skvazhiny]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2020, no. 2 (44): Control of gas pipelines technical status and integrity, pp. 199–214. ISSN 2306-9849. (Russ.).
16. GRIGORYEV, Ye.B., V.V. KACHALOV, V.N. SOKOTUSHCHENKO. Analyzing phase behavior of a gas mixture for cases of various filtration core models [Analiz fazovogo povedeniya gazokondensatnoy smesi pri razlichnykh filtratsionnykh modelyakh plasta]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2019, no. 1 (38): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 188–196. ISSN 2306-9849. (Russ.).

УДК 539.217.5

Анализ двухфазной фильтрации на основе усредненных моделей в пластах, обладающих слоистой и зональной неоднородностью

С.Р. Еникеева¹, С.П. Плохотников¹, С.А. Лившиц², Р.В. Лебедев^{3,4*}

¹ ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Российская Федерация, 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

² ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», Российская Федерация, 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51

³ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Российская Федерация, 111250, г. Москва, вн.тер.г. муниципальный округ Лефортово, ул. Красноказарменная, д. 14, стр. 1

⁴ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: R_Lebedev@vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова: нефтяной пласт, метод модифицированных проницаемостей, двухфазная фильтрация, верификация моделей для многослойных пластов.

Тезисы. В работе приведены графики численных расчетов для количества добытой нефти, коэффициента нефтеотдачи. На основании представленных графиков сделаны выводы о возможности применения различных расчетных моделей для определения показателей разработки.

Результаты работы существенно расширили рамки применимости метода модифицированных проницаемостей на основе поправочных коэффициентов при наличии допущения о струйности течения в многослойном пласте и в сложных многослойных пластах в задачах математического моделирования нефтедобычи в подземной гидромеханике и теории разработки.

Математические постановки задач аэромеханики, гидромеханики, теории фильтрации и др. базируются на общих теоремах динамики сплошных сред [1] и задаются в виде систем дифференциальных уравнений 2-го порядка в частных производных эллиптического и параболического типов с краевыми условиями 1-го и 2-го родов. Изредка в постановках встречаются гиперболические уравнения. При численной реализации часто решают вопросы усреднения физических параметров уравнений трехмерной системы при помощи перехода к усредненным математическим моделям меньшей размерности.

Практический интерес представляют расчеты нефтяных и газовых месторождений, в которых пласты неоднородны по абсолютной проницаемости породы. Особенно интересен случай, когда неоднородность задана одновременно и по толщине, и по простиранию, что обусловлено реальным физическим строением некоторых многослойных пластов [2–5]. Функцию абсолютной проницаемости ($K(x, z)$) пористой среды в общем виде для таких пластов зададим в мультипликативном виде формулой

$$K(x, z) = a(z)k(x). \quad (1)$$

При этом абсолютную проницаемость каждого вертикального слоя такого пласта задаем формулой

$$K_i(x) = \bar{a}_i k(x), \quad i = \overline{1, n}, \quad (2)$$

где $k(x)$ – среднее значение по толщине пласта функции зональной неоднородности абсолютной проницаемости, которая представима в аналитическом или кусочно-непрерывном видах. Эту функцию абсолютной проницаемости можно задавать и от двух аргументов – x, y . Безразмерный параметр $a(z)$, учитывающий послойную неоднородность по толщине слоев (их количество равно n), задаем конкретным вероятностным рядом в виде таблицы значений \bar{a}_i и вероятностей $P_i, i = \overline{1, n}$. Этот ряд

может подчиняться произвольному вероятностному закону. Тогда все расчетные формулы для модифицированных относительных проницаемостей усредненных моделей C, B [3–6] математически имеют место и для этого случая задания абсолютной проницаемости многослойного пласта формулой вида (1). Конкретные численные расчеты проводили для равномерного и экспоненциального вероятностных законов распределения параметра $a(z)$ в 10-слойном пласте (т.е. для $n = 10$). Зональную неоднородность по абсолютной проницаемости породы (средняя величина по толщине пласта) определяем формулами

$$k(x) = \frac{1+9x}{5,5} \text{ или } k(x) = \frac{10-9x}{5,5}. \quad (3)$$

Рассмотрим полособразный 10-слойный нефтяной пласт, который разрабатывается тремя скважинами в элементе заводнения. Из них центральная скважина нагнетает в пласт воду, а слева и справа симметрично от нее работают по одной добывающей скважине при заданном перепаде давления. В наличии полностью симметричное относительно центра вытеснение нефти при двухфазной фильтрации.

Рассмотрены два вероятностных закона для учета слоистой вертикальной неоднородности пласта: равномерный (коэффициент вариации неоднородности $V = 0,55$) и экспоненциальный ($V = 0,89$). В расчетах применяли стандартные

функции лабораторных относительных проницаемостей (ОП) воды (K_B) и нефти (K_H) [8] вида

$$K_B(S) = K_{B_0} [S_{II}(S)]^\alpha,$$

$$K_H(S) = K_{H_0} [1 - S_{II}(S)]^\beta,$$

где $S_{II}(S) = \frac{S - S_*}{S^* - S_*}$, S, S^* и S_* – основные количественные критерии насыщенности пласта;

$\alpha = \beta = 1, 2, 3$.

При этом модифицированные проницаемости для равномерного закона (рис. 1) имели вид [3–6]

$$K_B^M(S) = K_B(S)[1 + V\sqrt{3}(1 - S_{II}(S))],$$

$$K_H^M(S) = K_H(S)[1 - V\sqrt{3}S_{II}(S)].$$

Для экспоненциального закона распределения (рис. 2) получаем:

$$K_B^M(S) = K_B(S)[1 - \ln S_{II}(S)],$$

$$K_H^M(S) = K_H(S) \left[1 + \frac{S_{II}(S) \ln S_{II}(S)}{1 - S_{II}(S)} \right].$$

Математическая постановка трехмерной (x, y, z) -задачи двухфазовой фильтрации с известными краевыми условиями обнаружена ранее, приведены все физические параметры пористой среды и жидкостей, которые использовали для расчетов в данной работе [4–8]. Численные расчеты производились на гидродинамическом симуляторе Tempest

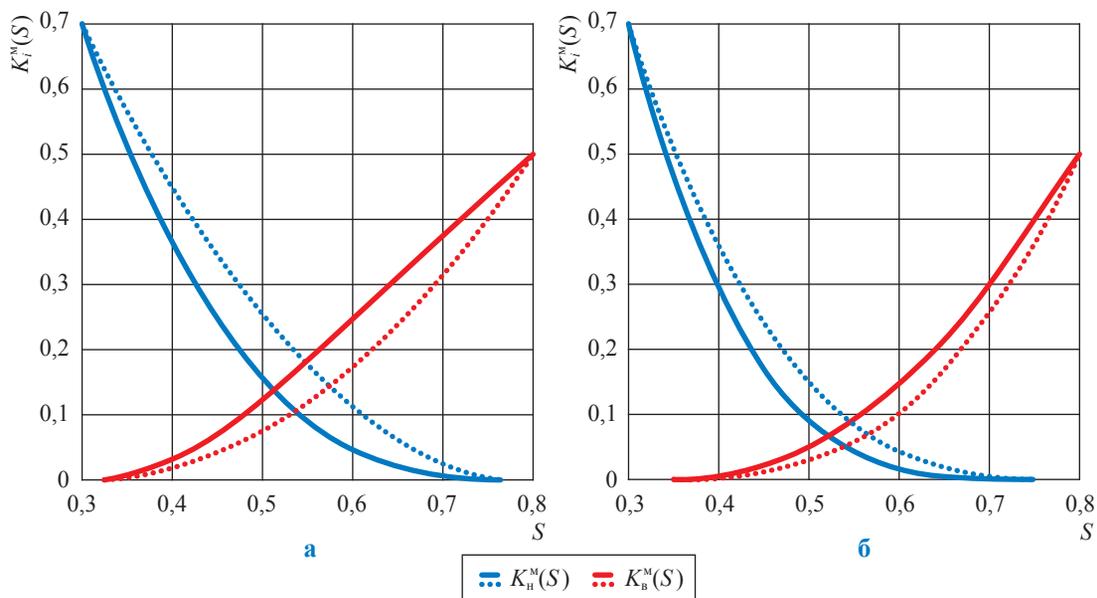


Рис. 1. Квадратичные (а) и кубические (б) функции лабораторных (см. сплошные линии) и модифицированных (см. пунктир) ОП воды и нефти. Равномерный закон распределения

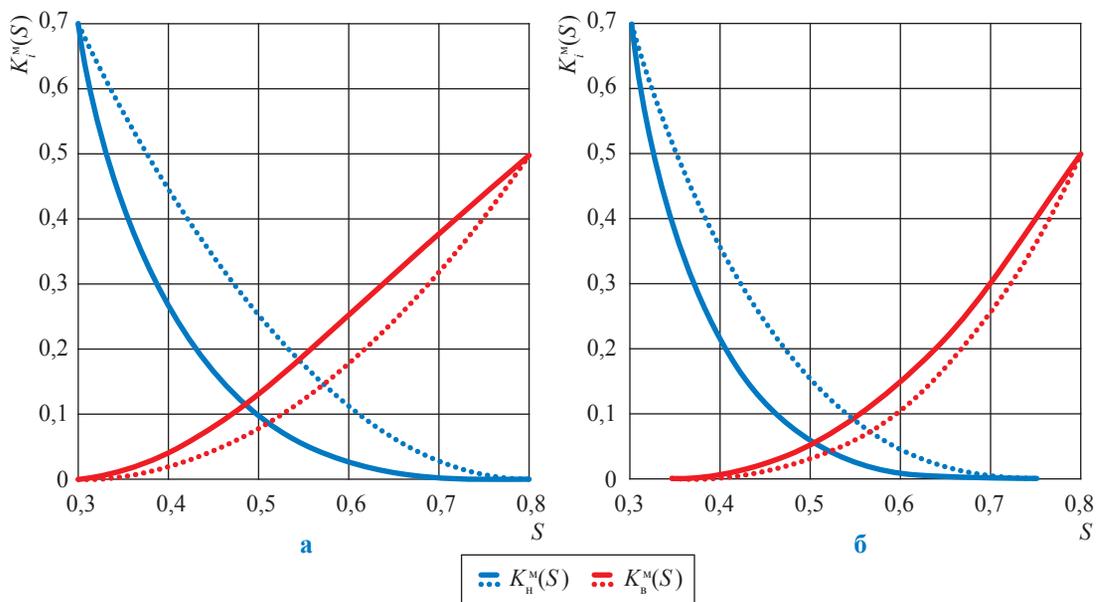


Рис. 2. Квадратичные (а) и кубические (б) функции лабораторных (см. сплошные линии) и модифицированных (см. пунктир) ОП воды и нефти. Экспоненциальный закон распределения

Значения $K(x, z)$, мД, по 10 слоям для разных моделей

| ОХ | Модель A_3 | | | | | | | | | | Модели С, В |
|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|----------------|
| | ОЗ | | | | | | | | | | |
| | $K_1 = 50$ | $K_2 = 150$ | $K_3 = 250$ | $K_4 = 350$ | $K_5 = 450$ | $K_6 = 550$ | $K_7 = 650$ | $K_8 = 750$ | $K_9 = 850$ | $K_{10} = 950$ | |
| k_0 | 91 | 273 | 455 | 636 | 818 | 1000 | 1182 | 1364 | 1545 | 1727 | 909 |
| k_2 | 86 | 258 | 430 | 602 | 774 | 945 | 1117 | 1289 | 1461 | 1633 | 860 |
| k_4 | 81 | 243 | 405 | 567 | 729 | 891 | 1053 | 1215 | 1377 | 1539 | 810 |
| k_6 | 76 | 228 | 380 | 532 | 684 | 836 | 988 | 1140 | 1293 | 1445 | 760 |
| k_8 | 71 | 213 | 355 | 498 | 640 | 782 | 924 | 1066 | 1208 | 1350 | 711 |
| k_{10} | 66 | 198 | 331 | 463 | 595 | 727 | 860 | 992 | 1124 | 1256 | 661 |
| k_{12} | 61 | 183 | 306 | 428 | 550 | 673 | 795 | 917 | 1040 | 1162 | 612 |
| k_{14} | 56 | 169 | 281 | 393 | 506 | 618 | 731 | 843 | 955 | 1068 | 562 |
| k_{16} | 51 | 154 | 256 | 359 | 461 | 564 | 666 | 769 | 871 | 974 | 512 |
| k_{18} | 46 | 139 | 231 | 324 | 417 | 509 | 602 | 694 | 787 | 879 | 463 |
| k_{20} | 41 | 124 | 207 | 289 | 372 | 455 | 537 | 620 | 702 | 785 | 413 |
| k_{22} | 36 | 109 | 182 | 255 | 327 | 400 | 473 | 545 | 618 | 691 | 364 |
| k_{24} | 31 | 94 | 157 | 220 | 283 | 345 | 408 | 471 | 534 | 597 | 314 |
| k_{26} | 26 | 79 | 132 | 185 | 238 | 291 | 344 | 397 | 450 | 502 | 264 |
| k_{28} | 21 | 64 | 107 | 150 | 193 | 236 | 279 | 322 | 365 | 408 | 215 |
| k_{30} | 17 | 50 | 83 | 116 | 149 | 182 | 215 | 248 | 281 | 314 | 165 |
| k_{32} | 12 | 35 | 58 | 81 | 104 | 127 | 150 | 174 | 197 | 220 | 116 |
| k_{33} | 9 | 27 | 45 | 64 | 82 | 100 | 118 | 136 | 155 | 173 | 91 |

Примечание: равномерный закон распределения, $k(x) = 0,5 \left(\frac{10 - 9x}{5,5} \right)$, расположение записей – сверху вниз в порядке убывания

фирмы Рохаг [7] в г. Бугульме в организации ТатНИПИнефть.

Проведены расчеты для случая задания значений $K(x, z)$ по расчетным блокам конечно-разностной сетки размерностью $34 \times 5 \times 10$ (для $x \times y \times z$ соответственно), где ось Ox расположена по высоте таблицы (34 точки), а ось Oz – по длине каждой таблицы (10 точек). Данные брали для расчетов по моделям C, B, A_3 для четных точек по оси Ox (таблица). Все остальные семь трехмерных решений A_i для

расчетов используют данные этих же таблиц, но при разном расположении слоев по вертикали [3–6], здесь $K, мД$, – среднее по оси Ox значение функции (1) для каждого слоя. При этом среднее по пласту значение функции $K(x, z)$ равно 0,5 Д.

Результаты вычислительного эксперимента для двумерных моделей C, B, A_7, A_8 даны на рис. 3–10.

На рис. 3–10 четко прослеживается закономерность: усредненные решения B и C – это

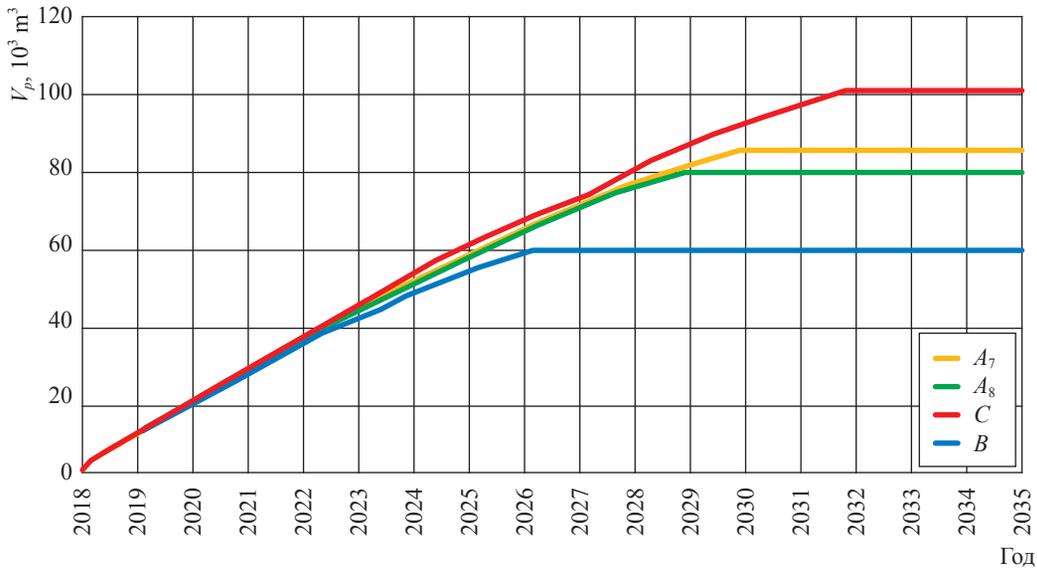


Рис. 3. Графики нефтяной добычи по годам: равномерный закон, линейные функции ОП,

$$k(x) = \frac{1+9x}{5,5}$$

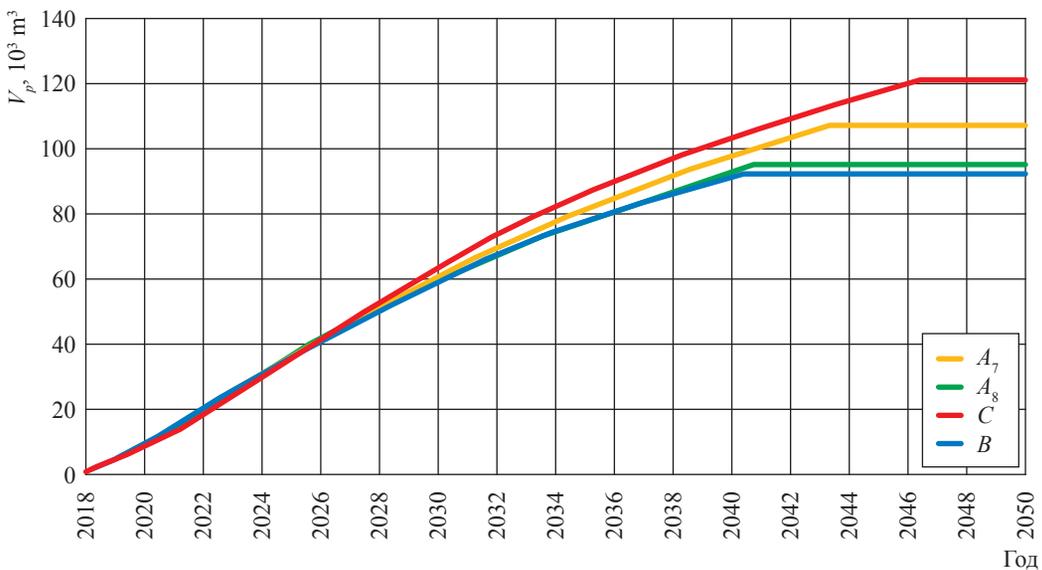


Рис. 4. Графики нефтяной добычи по годам: равномерный закон, квадратичные функции ОП,

$$k(x) = \frac{1+9x}{5,5}$$

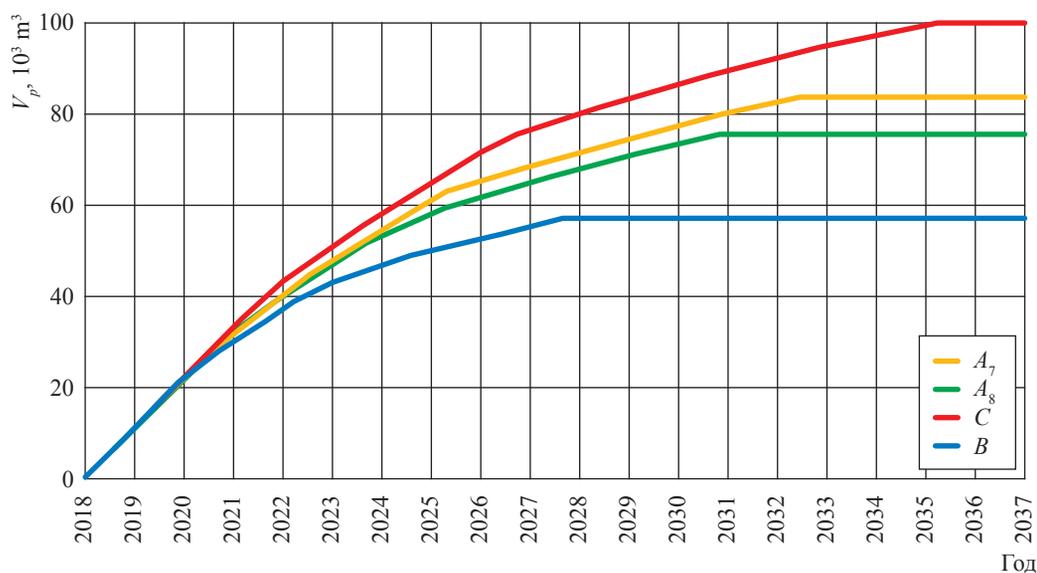


Рис. 5. Графики нефтедобычи по годам: равномерный закон, линейные функции ОП,

$$k(x) = \frac{10 - 9x}{5,5}$$

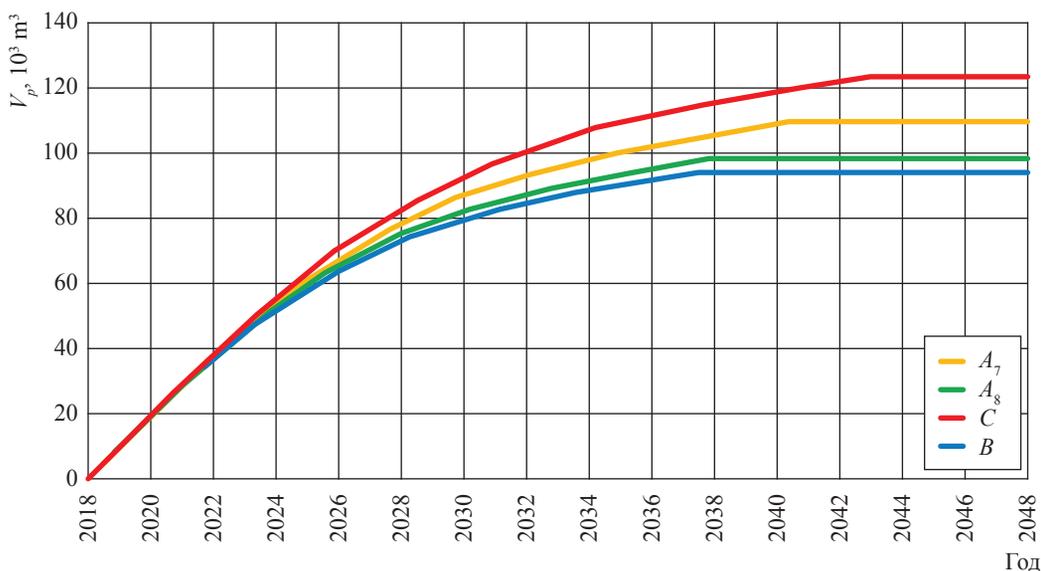


Рис. 6. Графики нефтедобычи по годам: равномерный закон, квадратичные функции ОП,

$$k(x) = \frac{10 - 9x}{5,5}$$

ограничения снизу и сверху для множества всех эталонных решений $A_8 - A_7$. Расчеты проводились и для случая кубических функций ОП для этих же двух законов. Были получены результаты, аналогичные представленным на рис. 4, 6, 8, 10 для случая квадратичной функции.

Относительно границ разброса эталонов можно допустить, что они определены недостатком геолого-физической информации о наличии или отсутствии изоляции слоев пласта на всей его протяженности.

И этот разброс достигает 20...30 % относительно среднего значения по всем восьми эталонам. В то же время разброс между графиками двух осредненных моделей достигает 10...20 % относительно ближайшей границы эталонов. А средняя величина по эталонам отличается от среднего значения по моделям B и C на 5...9 % в каждый фиксированный момент времени разработки пласта. И последняя погрешность существенно меньше погрешности по геолого-физической информации

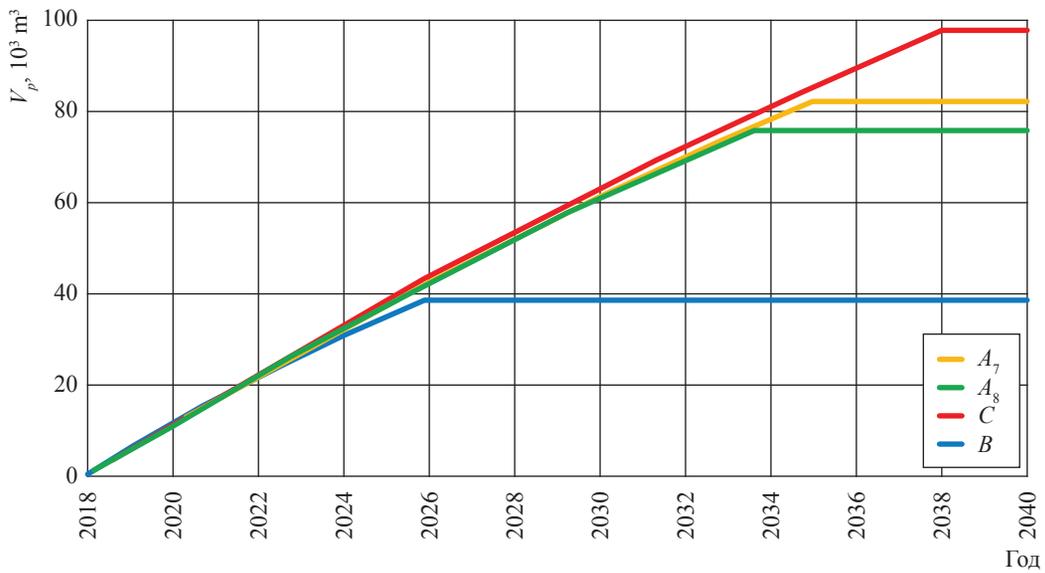


Рис. 7. Графики нефтедобычи по годам: экспоненциальный закон, линейные функции ОП,

$$k(x) = \frac{1+9x}{5,5}$$

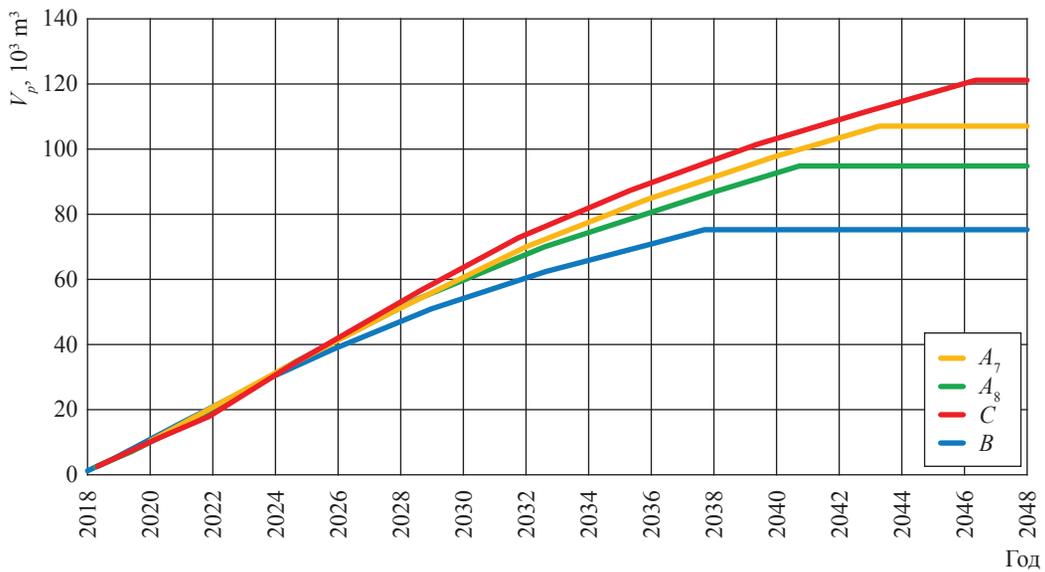


Рис. 8. Графики нефтедобычи по годам: экспоненциальный закон,

квадратичные функции ОП, $k(x) = \frac{1+9x}{5,5}$

о пласте, которая на сегодняшний день принята в качестве объективной реальности.

Эти результаты определяют положительно вопрос верификации двух усредненных моделей B и C для многослойных пластов, обладающих слоистой неоднородностью по вертикали и зональной неоднородностью по горизонтали одновременно.

Опубликованные ранее [4] результаты проведенного вычислительного эксперимента

и сравнительного анализа гидродинамических показателей разработки численных расчетов двухфазной фильтрации в одномерной постановке с модифицированными функциями $K_b^m(S)$ и $K_n^m(S)$ и в двумерной постановке с лабораторными функциями $K_b(S)$, $K_n(S)$ определенного вида справедливы и для представленного случая. Делается вывод о возможности и обоснованности использования осредненного одномерного решения по сравнению с двумерным.

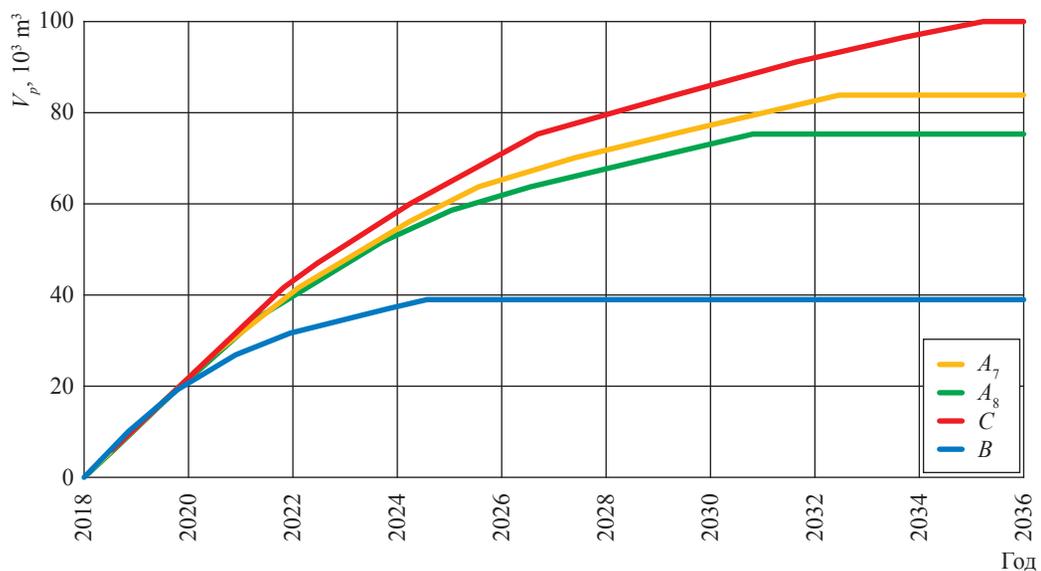


Рис. 9. Графики нефтедобычи по годам: экспоненциальный закон, линейные функции ОП,

$$k(x) = \frac{10-9x}{5,5}$$

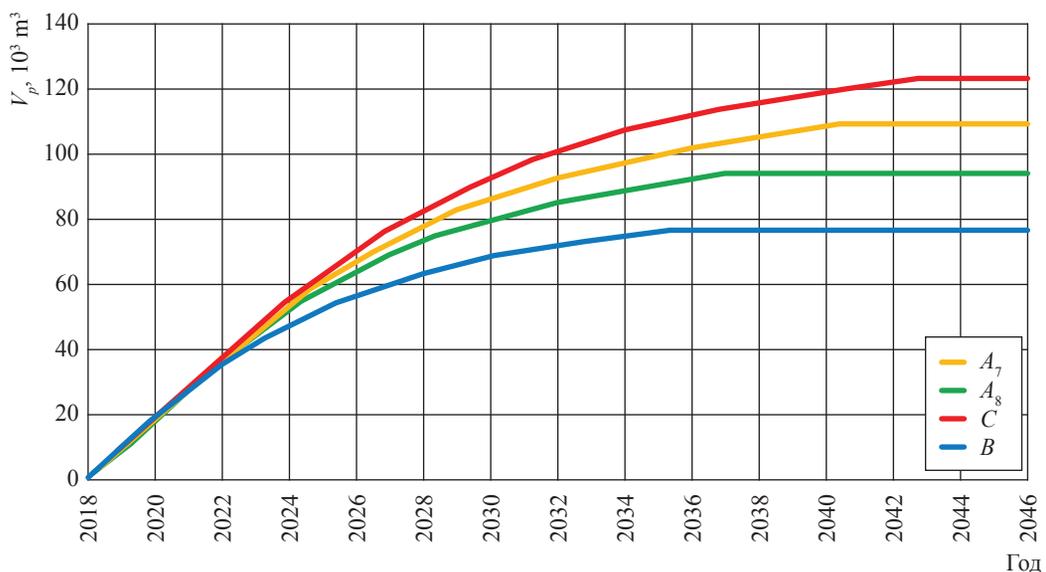


Рис. 10. Графики нефтедобычи по годам: экспоненциальный закон,

квадратичные функции ОП, $k(x) = \frac{10-9x}{5,5}$

На ранних стадиях разработки многослойного пласта, когда имеет место недостаток геологической информации о строении пласта, наличии или отсутствии гидродинамической связи между его слоями, эти выводы наиболее обоснованы и востребованы на практике. Для случая изотермической фильтрации в многослойных породах нефти результаты В. Елисеенкова и С. Плохотникова [4] еще раз подтверждают предложенные здесь выводы. Аналогичные

выводы сделаны для пластов, обладающих только вертикальной неоднородностью по абсолютной проницаемости [2–6].

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

- характер течения двухфазной изотермической фильтрации и значения показателей разработки в многослойном пласте зависят

от взаимного расположения слоев по толщине, наличия их гидродинамической связи, а также аналитического вида лабораторных функций ОП $K_v(S)$, $K_n(S)$;

- графики численных расчетов количества добытой нефти, коэффициента нефтеотдачи, времени разработки и других показателей разработки для простейшей усредненной модели C дают завышенные результаты по сравнению с интервалом разброса графиков двухмерного профильного решения задачи – эталонными решениями;

- графики расчетов на усредненной модели B при линейных и нелинейных функциях $K_v(S)$, $K_n(S)$ дают заниженные результаты показателей разработки по сравнению с интервалами разброса графиков эталонных решений, а последние, в свою очередь, образуют целое множество кривых в зависимости от взаимного расположения слоев многослойного пласта; эти интервалы разброса эталонов находятся в интервале двух приближенных

решений по моделям B и C , и для каждого из указанных показателей разработки можно рекомендовать для приближенных гидродинамических расчетов эти усредненные модели в совокупности;

- предложенные формулы и проведенный вычислительный эксперимент определяют положительно вопрос верификации двух усредненных моделей для многослойных пластов, обладающих слоистой неоднородностью по вертикали и зональной неоднородностью по горизонтали одновременно для абсолютной проницаемости породы;

- результаты работы существенно расширили рамки применимости метода модифицированных проницаемостей на основе поправочных коэффициентов при наличии допущения о струйности течения в многослойном пласте и в сложных многослойных пластах в задачах математического моделирования нефтедобычи в подземной гидромеханике и теории разработки.

Список литературы

1. Лагранж Ж.Л. Аналитическая механика / Ж.Л. Лагранж; под ред. Л.Г. Лойцянского и А.И. Лурье. – М.-Л.: Гостехиздат, 1950. – Т. 1. – 598 с.
2. Ахмад Р.К. Решение одной задачи усреднения коэффициентов системы эллиптических и параболических уравнений / Р.К. Ахмад, С.П. Плохотников, С.В. Никифорова и др. // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2019. – № 1. – С. 30–36.
3. Ахмад Р.К. Верификация осредненных моделей двухфазной фильтрации / Р.К. Ахмад, С.П. Плохотников, Ф.А. Галимянов и др. // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 1. – С. 97–99.
4. Eliseenkov V.V. Hydrodynamic calculations of layered seams on the basis of modified relative permeabilities / V.V. Eliseenkov, S.P. Plokhonnikov // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. – 2001. – Т. 5. – С. 833–838.
5. Plokhonnikov S.P. Mathematical averaging of coefficients of system of elliptic and parabolic equations in continuum mechanics / S.P. Plokhonnikov, V.A. Bogomolov, R.Kh. Nizaev, et al. // Lobachevskii Journal of Mathematics. – 2019. – Т. 40. – № 5. – С. 553–561.
6. Plokhonnikov S.P. Verification of two averaged models of three-phase filtration in inhomogeneous layers of oil reservoirs, obeying uniform distribution / S.P. Plokhonnikov, V.A. Bogomolov, I.T. Salimyanov, et al. // IOP Conf. Series: Journal of Physics. – 2019. – Conf. Series 1328. – № 012062. – С. 1–6. – DOI:10.1088/1742-6596/1328/1/012062.
7. Tempest-MORE. Руководство пользователя, версия 6.3. – Roxar, 2006. – 373 с.
8. Методические указания по созданию постоянно действующих геолого-технологических моделей нефтяных и газонефтяных месторождений. Ч. 2: Фильтрационные модели. – М.: ВНИИОЭНГ, 2003. – 228 с.

Analyzing binary-phased filtration in reservoirs with stratified and zonal heterogeneity by means of averaged models

S.R. Yenikeeva¹, S.P. Plokhotnikov¹, S.A. Livshits², R.V. Lebedev^{3,4*}

¹ Kazan National Research Technological Institute, Bld. 68, Karla Marksa street, Kazan, Tatarstan, 420015, Russian Federation

² Kazan State Power Engineering University, Bld. 51, Krasnoselskaya street, Kazan, Tatarstan, 420066, Russian Federation

³ National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Bld. 14, Block 1, Krasnokazarmennaya street, Lefortovo, Moscow, 111250, Russian Federation

⁴ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: rus.lebedev.84@list.ru

Abstract. The article includes graphics reflecting numerical calculations of oil outputs and oil permeabilities. Basing on these data, authors conclude which computer simulators could be applied for determination of field development indicators.

The results of the highlighted studies have broadened the scope of a modified permeabilities method with adjustment factors at hypothesis of a stream flow in a multilayer reservoir and in the elaborated multilayer reservoirs in case it is applied for tasks of mathematical simulation of oil production in underground hydromechanics and the theory of oil field development.

Keywords: oil reservoir, method of modified permeabilities, binary-phased filtration, verification of models for multilayer reservoirs.

References

- LAGRANGE, J.L. *Analytical mechanics* [Analiticheskaya mekhanika]. Translated from French. Moscow-Leningrad, USSR: Gostekhizdat, 1950, vol. 1. (Russ.).
- AHMAD, R.K., S.P. PLOKHOTNIKOV, S.V. NIKIFOROVA, et al. Solution of a problem of averaging the coefficients of the system of elliptic and parabolic equations [Resheniye odnoy zadachi usredneniya koeffitsiyentov sistemy ellipticheskikh i parabolicheskikh uravneniy]. *Vestnik KGTU im. A.N. Tupoleva*, 2019, no. 1, pp. 30–36. ISSN 2078-6255. (Russ.).
- AHMAD, R.K., S.P. PLOKHOTNIKOV, F.A. GALIMYANOV, et al. Verification of averaged models for binary-phased filtration [Verifikatsiya osrednennykh modeley dvukhfaznoy filtratsii]. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta*, 2019, vol. 22, no. 1, pp. 97–99. ISSN 1998-7072. (Russ.).
- ELISEENKOV, V.V., S.P. PLOKHOTNIKOV. Hydrodynamic calculations of layered seams on the basis of modified relative permeabilities. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2001, vol. 5, pp. 833–838. ISSN 0021-8944.
- PLOKHOTNIKOV, S.P., V.A. BOGOMOLOV, R.Kh. NIZAEV, et al. Mathematical averaging of coefficients of system of elliptic and parabolic equations in continuum mechanics. *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 2019, vol. 40, no. 5, pp. 553–561. ISSN 1995-0802.
- PLOKHOTNIKOV, S.P., V.A. BOGOMOLOV, I.T. SALIMYANOV, et al. Verification of two averaged models of three-phase filtration in inhomogeneous layers of oil reservoirs, obeying uniform distribution. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*, 2019, Conf. Series 1328, no. 012062, pp. 1–6. – DOI:10.1088/1742-6596/1328/1/012062.
- Tempest-MORE. User's manual, version 6.3. Roxar, 2006.
- Guidelines to create ongoing geological-technological models for oil and gas-oil fields* [Metodicheskiye ukazaniya po sozdaniyu postoyanno deystvuyushchikh geologo-tekhnologicheskikh modeley neftyanykh i gazoneftnyanykh mestorozhdeniy]. Pt. 2: Filtration models [Filtratsionnyye modeli]. Moscow: All-Russian Scientific-Research Institute of Organization, Management and Economics of Oil and Gas Industry, 2003. (Russ.).

УДК 622.27 (470.1/22)

Особенности состава углеводородных флюидов Баренцевоморского региона

Н.С. ДанилевскаяПАО «Газпром», Российская Федерация, 190900, г. Санкт-Петербург, BOX 1255
E-mail: N.S.Danilevskaya@adm.gazprom.ru

Тезисы. В российском секторе Баренцева моря, включая Печороморскую часть, открыты месторождения различного фазового и вещественного состава – от сухих газов до тяжелых беспарафиновых нефтей с высоким содержанием смол и асфальтенов. Диапазон продуктивных отложений – от нижнего девона до средней юры, глубина залегания – от 1,2 до 4,2 км. На основе анализа параметров состава свободных и попутных газов, конденсатов и нефтей выделены восемь физико-химических типов углеводородных флюидов. Показано, что распределение залежей по фазовому составу и вещественным характеристикам в разрезе Баренцевоморского региона не соответствует теоретической вертикальной зональности, что свидетельствует об образовании залежей углеводородов за счет системы пространственно разобщенных очагов генерации, содержащих разновозрастные материнские толщи с исходным органическим веществом различных типов.

Ключевые слова: шельф Баренцева моря, месторождения, газ, конденсат, нефть, физико-химические свойства.

На шельфе Баренцева моря, включая о. Колгуев, открыты 13 месторождений: 5 нефтяных, 2 нефтегазоконденсатных, 3 газоконденсатных и 3 газовых. Кроме того, в транзитной зоне Печорского моря расположены 3 нефтяных месторождения. В нефтегазогеологическом отношении Баренцевоморский регион (БМР) принадлежит трем нефтегазоносным провинциям (НГП): Тимано-Печорской (ТП), Западно-Баренцевоморской и Восточно-Баренцевоморской. В акваториальной части ТП НГП сосредоточены нефтяные месторождения: Медыньское-море, Варандей-море, Приразломное, Долгинское и Таркское (о. Колгуев), а также северные окончания залежей Тобойско-Мядсейского, Восточно-Перевозного и Варандейского месторождений. Месторождения с залежами свободного газа (Песчаноозерское (о. Колгуев) и Северо-Гуляевское газоконденсатнонефтяные, а также Поморское газоконденсатное) имеют резко подчиненное значение в Тимано-Печорской части БМР как по числу, так и по величине запасов. В Западно-Баренцевоморской НГП открыто Северо-Кильдинское газовое месторождение, в Восточно-Баренцевоморской НГП в пределах Южно-Баренцевской нефтегазоносной области (НГО) расположено Мурманское газовое месторождение, в Штокмановско-Лунинской НГО находятся главные месторождения Баренцева моря – Штокмановское и Ледовое газоконденсатные и Лудловское газовое.

Нефтегазоносность в разрезе БМР установлена в широком стратиграфическом диапазоне – от нижнедевонских до эоценовых отложений: в российской части БМР залежи углеводородов (УВ) содержатся в коллекторах от нижнего девона до средней юры, в норвежской части БМР скопления УВ выявлены в отложениях от карбона до эоцена. Наиболее древними продуктивными отложениями в БМР являются карбонатные коллекторы нижнего девона, которые содержат залежи нефти на месторождениях Варандей-Адзвинской НГО Медыньское-море и Тобойско-Мядсейском (морская часть). Нефть нижнедевонских залежей месторождения Медыньское-море получена из интервала глубин 3,0...3,7 км, обладает очень низкой плотностью – менее 810 кг/м³, содержит 30...35 % бензиновых фракций, выкипающих при температуре до 200 °С, значительное количество (6,5...7,5 %) твердых парафинов, мало смол (3...4 %) и менее 1 % асфальтенов. Нефть высокогазонасыщенная содержит 227 м³/т растворенного газа, в составе которого концентрация азота повышена до 8 %. Гомологи метана – этан, пропан, бутаны (далее – ЭПБ) – содержатся в промышленных концентрациях, их суммарное содержание составляет более 25 %. По газогеохимическим коэффициентам

попутный газ соответствует флюидам высокой термической зрелости, занимая на диагностических диаграммах пограничную зону между газами, типичными для нефтяных и нефтегазо-конденсатных залежей.

Нефть нижнедевонских отложений Тобойско-Мядсейского месторождения содержится в ловушках на большей глубине – 3,8...4,2 км, но при этом характеризуется более высокой плотностью (851 кг/м³) по сравнению с нефтями одновозрастных отложений месторождения Медыньское-море, содержит меньше твердых парафинов – 5,2...5,4 %, больше асфальтово-смолистых веществ – до 8 %. Количество попутного газа в нефти ниже (128,5 м³/т), и газ отличается по составу: в нем практически нет азота – менее 0,01 %, присутствует сероводород в количестве 0,07 %. По соотношению УВ газ соответствует типичным попутным газам нефтяных месторождений.

Среднедевонские отложения на печорском шельфе имеют весьма ограниченное по площади распространение. Нефть из терригенных эйфельских коллекторов среднего девона получена только в транзитной зоне Мядсейского участка Тобойско-Мядсейского месторождения. Залежь приурочена к глубине 2,9...3 км, содержит нефть утяжеленную (плотность – 877 кг/м³), среднесернистую¹ (0,7 %), высокопарафинистую (7,3 %), с высокой концентрацией смол и асфальтенов (15,5 %). Газонасыщенность нефти небольшая – 36,5 м³/т, попутный газ низкоазотный (0,76 %) и низкоуглекислый (0,45 %), сероводород отсутствует.

В терригенных тиманских отложениях нижефранского подъяруса залежи нефти продолжают с суши в морскую часть на Медыньском и Перевозном участках Тобойско-Мядсейского месторождения. Залежи приурочены к глубине 2,9...3,2 км. Нефть по большинству параметров близка к нефти среднедевонских отложений: плотность 844...861 кг/м³, концентрация смол и асфальтенов 14 %, парафинов – более 8 %. Содержание растворенного газа – 66...90 м³/т, в газе отмечается высокая концентрация ЭПБ – 30...50 %. Доля азота варьирует от 0,45 до 7 %, доля углекислого газа – от 0,23 до 0,4 %.

В карбонатных коллекторах франско-го возраста залежи нефти выявлены на месторождениях Медыньское-море и Тобойско-Мядсейском. Залежи находятся на близких глубинах (2,3...2,6 и 2...2,7 км соответственно), при этом нефти резко отличаются по составу. На месторождении Медыньское-море нефть имеет плотность 850 кг/м³, содержание бензиновых фракций составляет 20 %, смол – 6,62 %, серы – 0,46 %. Попутный газ содержится в количестве 94 м³/т, концентрация ЭПБ в нем – 24 %. В индивидуальном составе высокомолекулярных алканов фиксируются особенности распределения, свойственные легким нефтям силурийских отложений хорошо изученных месторождений на суше ТП НГП – Верхневозейского, Среднемакарихинского и др.: это характерная кривая распределения n-алканов с преобладанием нечетных УВ n-C₁₇...n-C₁₉ с выраженным максимумом в области УВ n-C₁₇ (рис. 1, см. а) [1].

Соотношение индивидуальных низкокипящих УВ во фракции, выкипающей при температуре до 130 °С, свидетельствует об образовании нефти в условиях высоких стадий катагенеза: коэффициент метаморфизма равен 1,00; содержание алканов достигает 70,77 %, в них количество УВ нормального строения превышает количество изоалканов в 2,33 раза; цикланы (27,89 %) играют подчиненную роль, циклогексаны преобладают над циклопентанами (в 1,43 раза больше).

На Тобойско-Мядсейском месторождении нефть во франских отложениях верхнего девона тяжелая (плотность – 907...922 кг/м³), высокосернистая (1,88...2,74 %), среднепарафинистая (4,55...5,55 %), содержит много смол и асфальтенов – 20...24 %. Содержание попутного газа составляет 28...36,5 м³/т, он классифицируется как среднеазотный (1,97...2,67 %), низкоуглекислый (0,01...4,86 %), содержит сероводород в количестве 1,65 %. Содержание ЭПБ – 22...45 %.

Выше по разрезу доманиково-турнейского нефтегазоносного комплекса (НГК) выявлены залежи утяжеленной и тяжелой нефти в карбонатных коллекторах турнейского возраста на месторождениях Медыньское-море, Тобойско-Мядсейском и Восточно-Перевозном. Нефть Восточно-Перевозного месторождения утяжеленная (плотность – 888 кг/м³), содержит повышенное количество парафинов (7,74 %), много смол и асфальтенов (17,53 %). Глубина

¹ Здесь и далее в аналогичных случаях в скобках указано содержание соответствующего компонента.

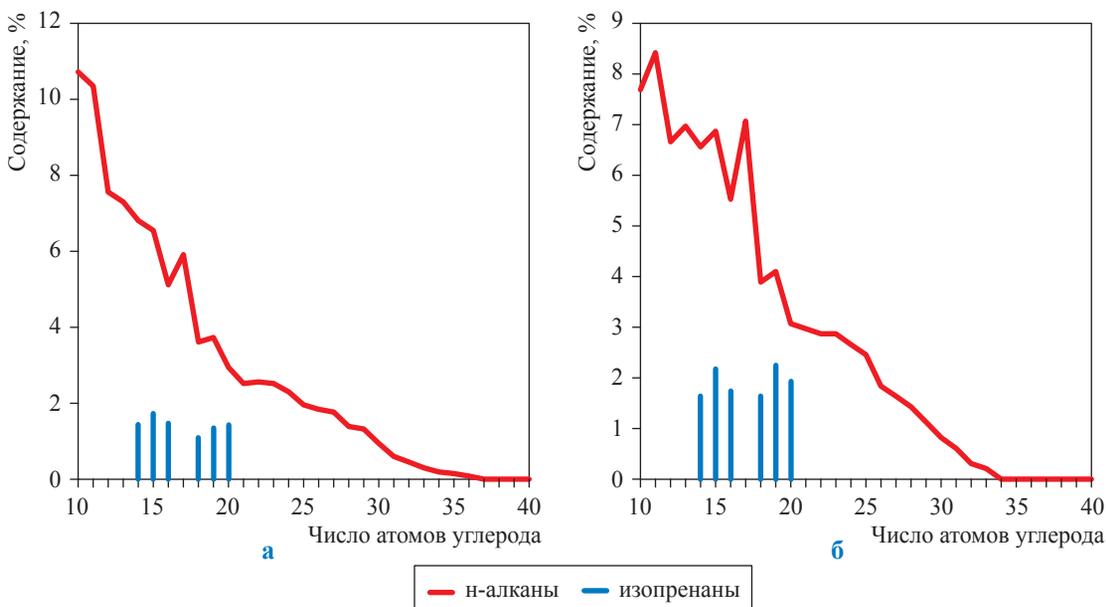


Рис. 1. Распределение высокомолекулярных алканов нормального и изопреноидного строения в нефтях месторождения Медынского-море, скв. 1:
а – верхнедевонские отложения, интервал глубин 2364...2394 м;
б – турнейские отложения, интервал глубин 1185...1300 м

залегания – 2,1 км. Содержание попутного газа – 20,6 м³/т. На Тобойско-Мядсейском месторождении залежь находится на глубине 1,9...2 км, нефть имеет плотность 906 кг/м³, содержит попутный газ в количестве 30,7 м³/т.

На месторождении Медынского-море в турнейских отложениях залежи приурочены к глубине 1,2...1,3 км, содержат тяжелую нефть плотностью 939 кг/м³ с небольшим количеством парафинов (1,72 %), низким выходом бензиновой фракции (7,3 %), большим количеством смол (13,45 %), асфальтенов (8,65 %) и серы (3,95 %). Содержание растворенного газа – 20...22 м³/т, газ по составу высокоуглекислый (23,08 %), содержание азота и ЭПБ – 2,48 и 23,7 % соответственно. Распределение высокомолекулярных алканов в нефти турнейских отложений подобно их распределению в нефти верхнего девона (см. рис. 1), что свидетельствует об их генетической близости, а также о формировании залежи в турнейских отложениях, так же как и в верхнедевонских, за счет генерации силурийскими материнскими толщами.

Фазовая характеристика залежей УВ в верхневизейско-нижнепермском НГК более разнообразна по сравнению с нижележащими толщами: наряду с нефтяными залежами на месторождениях Медынского-море,

Варандей-море, Долгинском, Приразломном и Песчаноозерском в этом комплексе выявлены газоконденсатные скопления на Северо-Гуляевском и Поморском месторождениях. Все открытые месторождения, так же как и в более древних НГК, локализируются в морской части ТП НПП.

В пределах Варандей-Адзвинской НГО на морском продолжении Варандейского месторождения и на месторождении Варандей-море нефтяные залежи в карбонатах нижней перми залегают на глубине 1,6...1,8 км. Нефть обоих месторождений тяжелая (плотность – 900...902 кг/м³), малопарафинистая (1 %), с высокой концентрацией смол и асфальтенов (14 %), а также серы (1,9 %). Содержание растворенного газа – 42 м³/т, по составу он относится к низкоазотным (3,6 %), низкоуглекислым (0,018 %) с концентрацией сероводорода 0,798 %.

На Приразломном месторождении залежи тяжелой нефти приурочены к карбонатным коллекторам каменноугольно-нижнепермского возраста, находятся на глубине 2,3...2,5 км. Плотность нефти увеличивается вниз по разрезу от 908 до 963 кг/м³. Во фракционном составе выход фракции до 200 °С не превышает 15 %, до 300 °С – 40...44 %. Нефть малопарафинистая (0,12...0,22 %), смолистая (10...13 %),

содержание асфальтенов составляет от 2,11 до 5,62 %, а в нижнем пласте повышается до 10,92 % [2]. Нефть застывает при очень низких температурах – от минус 21 до минус 48 °С. Газонасыщенность составляет 26...45 м³/т, по составу газ азотный (3,8...8,9 %), содержание СО₂ варьирует от сотых долей до 5 %. Сероводород обнаружен в количестве 0,32 %. По мере роста плотности нефти в растворенном газе снижается концентрация ЭПБ от 16 до 4,8 %. Тяжелая сернистая нефть Приразломного месторождения по особенностям состава при реализации на мировых рынках выделена в отдельный сорт ARCO.

Долгинское месторождение содержит нефтяные залежи в карбонатных отложениях среднего-верхнего карбона – нижней перми на глубине 3...3,3 км. Нефть имеет плотность 842 кг/м³, газосодержание составляет 207 м³/т.

На Северо-Гуляевском газоконденсатно-нефтяном месторождении в карбонатных коллекторах среднего-верхнего карбона содержится газоконденсатная залежь. По составу газ низкоазотный (содержание азота – 4,5...5,3 %) с очень высокой концентрацией агрессивных компонентов – 12,95 % сероводорода и 21,92 % углекислого газа. В качестве попутных компонентов в газе учтены промышленные запасы серы и СО₂. Содержание конденсата в газе составляет 58 г/м³, конденсат утяжеленный (плотность – 780 кг/м³) с незначительным количеством парафинов и смол – 0,01 и 0,12 % соответственно, асфальтены отсутствуют. Выход бензиновых фракций, выкипающих при температуре до 200 °С, составляет 68 %. Конденсат относится к циклановому типу: в бензиновой фракции доля цикланов составляет 72,2 %, метановых УВ – 20,48 %, ароматических УВ – 7,32 % [3]. Других примеров циклановых конденсатов в ТП НГП не выявлено. Формирование газоконденсатной залежи Северо-Гуляевского месторождения связано, по-видимому, с деятельностью самостоятельного очага генерации в акваториальной части провинции.

Поморское газоконденсатное месторождение относится к Печоро-Колвинской НГО, расположено на морском продолжении Колвинского мегавала. На месторождении открыта одна залежь на глубине 2,6 км в карбонатных породах позднекаменноугольного возраста. Газ характеризуется высокой концентрацией кислых компонентов: сероводород – 8,5 %, углекислый газ – более 20 %. Доля

ЭПБ небольшая (1,6...1,8 %), содержание азота составляет 4,9...7,7 %, гелия – 0,09 %. В газе учтены промышленные запасы серы и СО₂. Содержание конденсата в газе принято на том же уровне (58 г/м³), что и на Северо-Гуляевском месторождении. Плотность конденсата – 768...772 кг/м³, содержание парафинов минимально (0,05 %), смол – 0,4 %, концентрация серы составляет 0,48 %. При этом, в отличие от Северо-Гуляевского месторождения, по групповому углеводородному составу конденсат Поморского месторождения относится к алкановому типу: содержания алканов цикланов и аренов составляют 57; 28,58 и 14,4 % соответственно [3]. Алкановый тип конденсата характерен и для других залежей Колвинского мегавала, открытых на суше ТП НГП на Ярейюском и Хыльчуйском месторождениях.

В разрезе Песчаноозерского газоконденсатнонефтяного месторождения (о. Колгуев) на глубине 2,7...2,8 км в отложениях среднего-верхнего карбона – нижней перми выявлена нефтяная залежь. Нефть легкая (плотность – 820...840 кг/м³) с содержанием бензиновых фракций 13...27 %, парафинов 1,1...3,5 %, смол 2,3...5 %, асфальтенов 0,15...0,19 %, серы 0,26...0,47 %. Содержание попутного газа составляет 32,7 м³/т.

В верхнепермском терригенном НГК в пределах БМР разведаны залежи тяжелой нефти на Долгинском и Северо-Гуляевском месторождениях. Нефть характеризуется повышенным содержанием серы – 1,25 %, малым количеством парафинов – до 2,6 %, высоким содержанием смол и асфальтенов – 14,79 %. Выход бензиновых фракций составляет всего 7,3 %. Газосодержание нефти – 20 м³/т, попутный газ содержит 5,32 % азота, 0,02 % СО₂, 6,7 % ЭПБ. Нефть принадлежит к алкано-циклановому типу, ряд высокомолекулярных алканов продолжается до С₃₃ [3]. По составу нефть верхнепермских отложений Северо-Гуляевского месторождения близка к нефтям верхней перми, полученным на суше ТП НГП на месторождениях вала Сорокина (Торавейском, Южно-Торавейском, Наульском, Лабоганском), а также на восточном борту Хорейверской впадины (Восточно-Хорейверское месторождение).

Триасовый НГК в отличие от всех ниже лежащих комплексов продуктивен как в акваториальной части ТП НГП (Варандейское месторождение в Варандей-Адзвинской НГО,

Таркское и Песчаноозерское месторождения на о. Колгуев), так и в более северных районах БМР (Мурманское и Северо-Кильдинское газовые месторождения).

На Варандейском месторождении залежи нефти в терригенных коллекторах чаркабожской и харалейской свит нижнего триаса продолжают с суши в акваторию, находятся на глубине 1,3...1,6 км. Плотность нефти в пластах чаркабожской свиты – 903 кг/м³, концентрация парафинов – 1,5 %, смол и асфальтенов – 12...15 %, содержание растворенного газа – 40...44 м³/т. Нефть верхней залежи в отложениях харалейской свиты обладает большей плотностью – 961 кг/м³, содержит меньше парафина – 0,93 % и больше серы – 2,7 %, запасы которой учтены в качестве промышленных. Концентрация асфальтово-смолистых веществ – 12,3 %, содержание растворенного газа – 36,4 м³/т. Попутный газ всех залежей низкоазотный (1,8...3,6 %), низкоуглекислый (менее 1 %).

Флюиды триасовых отложений о. Колгуев по составу не имеют аналогов среди залежей одновозрастных отложений ни на суше ТП НГП, ни в остальной части БМР. На Таркском месторождении залежи нефти содержатся в двух пластах чаркабожской свиты на глубине 1,7...1,8 км. Нефть обеих залежей очень легкая (плотность – 808...817 кг/м³), высокопарафинистая (8...9,5 %), малосернистая (0,09...0,1 %) с невысокой концентрацией смол и асфальтенов (2,6...3,6 %). Содержание попутного газа – 35...87 м³/т. Газ по составу высокожирный, высокоэтановый (7,4...7,7 %), азотный (3...6 %), низкоуглекислый (до 0,1 %), бессероводородный, содержит 0,007 % гелия.

В разрезе многозалежного Песчаноозерского месторождения выявлены нефтяные и газоконденсатнефтяные скопления в пластах чаркабожской свиты нижнего триаса. В двухфазовых залежах в количественном отношении преобладает нефть, по составу она является очень легкой (плотность – 770...790 кг/м³), малосернистой (до 0,02 %), парафинистой (2,4...3,9 %) с высоким выходом (45...55 %) бензиновых фракций, выкипающих при температуре до 200 °С, минимальной концентрацией смол и асфальтенов – 0,44...0,89 и 0,003...0,02 % соответственно. Содержание попутного газа в нефти высокое – 200...240 м³/т, газ низкоазотный (1,9 %),

низкоуглекислый (0,1 %), содержит 57,4 % метана, 36 % ЭПБ, до 0,03 % гелия.

Свободный газ в газовых шапках полужирный, высокоэтановый (8,2 %), низкоазотный (3,2 %), безуглекислый, бессероводородный с содержанием конденсата 102,3 г/м³. Конденсат очень легкий (плотность – 0,689...0,715 г/м³), на 90 % состоит из компонентов, выкипающих до температуры 200 °С, содержит менее 0,01 % серы, 0,05...0,21 % парафинов, 0,03...0,07 % смол при отсутствии асфальтенов.

Весьма низкая плотность, высокая газонасыщенность и другие особенности состава нефтей триаса о. Колгуев обычно присущи флюидам, образованным в условиях высокой термической зрелости исходного органического вещества (ОВ) на поздних этапах главной фазы нефтеобразования. Однако ОВ триасовых отложений слабо преобразовано процессами катагенеза – не выше ПК₃, изотопный состав углерода метана в газе существенно отличается от такового для месторождений суши (Шапкино-Юрьяхинский вал), образованных в глубоких зонах генерации [1, 3]. Это свидетельствует о генетической связи нефтей триаса о. Колгуев с самостоятельным очагом генерации в акваториальной части ТП НГП. Газоконденсаты Песчаноозерского месторождения имеют явно вторичное происхождение, образование газоконденсатных шапок происходило, по всей видимости, за счет дифференциации исходной углеводородной системы в процессе формирования залежи при миграции из более погруженных частей, сопровождавшейся снижением пластового давления.

В пределах Западно- и Восточно-Баренцевской НГП в триасовых отложениях открыты газовые залежи на Северо-Кильдинском и Мурманском месторождениях. На Северо-Кильдинском газовом месторождении (Финмаркенская НГО Западно-Баренцевской НГП) газовая залежь содержится в отложениях нижнего триаса на глубине 2,4 км. Газ сухой – 98...99 % метана, низкоазотный (0,55...0,76 %), низкоуглекислый (0,06...0,30 %), с низкой концентрацией ЭПБ (0,28...0,29 %).

На Мурманском газовом многопластовом месторождении (Южно-Баренцевская НГО Восточно-Баренцевской НГП) открыты газовые залежи в отложениях среднего триаса на глубине 2,4...2,9 км. Газ содержит 95...98 % метана, 0,9...3,4 % азота, 0,02...0,5 % CO₂, 0,64...2,12 % ЭПБ [2, 3].

С юрским терригенным НГК связаны основные запасы и прогнозируемые ресурсы газа в БМР. В юрских коллекторах содержатся уникальные и крупные залежи газа и газового конденсата, открытые в Штокмановско-Лунинской НГО Восточно-Баренцевской НПП на Штокмановском, Ледовом и Лудловском месторождениях.

Лудловское газовое месторождение содержит одну залежь в пласте Ю₀ келловейского яруса средней юры на глубине 1,4 км. Газ сухой, содержание метана составляет 96...97 %, ЭПБ – менее 1 %, азота – 1,7...2,4 %, гелия – 0,020...0,023 %, CO₂ – от 0,01 до 0,3 %.

В разрезе Ледового месторождения выявлены четыре залежи в пластах среднеюрского возраста на глубине 1,8...2,1 км: газовая залежь в верхнем пласте Ю₀ (келловей), основная по размерам и запасам газоконденсатная залежь в пласте Ю₁ (бат-байос), небольшая по размерам газовая залежь в пласте Ю₁¹ (бат-байос) и газоконденсатная в пласте Ю₂ (аален). Свойства газа в пластах Ледового месторождения близки, газ классифицируется как метановый, низкоазотный (2,3...2,7 %), низкоуглекислый (0,15...0,27 %), бессероводородный, содержание гомологов метана составляет 3...4,2 %. Содержание конденсата – 13...14 г/м³. Конденсат имеет аномально высокую плотность 821...824 кг/м³, содержит 0,013...0,015 % серы. В конденсате отсутствуют парафины и асфальтены, концентрация смол составляет от 0,14 до 0,19 %. Около 50 % конденсата выкипает до температуры 200 °С, и 90 % – до температуры 260...270 °С.

На уникальном Штокмановском месторождении залежи содержатся в пластах Ю₀, Ю₁ и Ю₂₋₃ среднеюрского возраста на глубине 1,9...2,4 км. Газ классифицируется как метановый, низкоазотный (1,5...2,14 %), низкоуглекислый (содержание диоксида углерода – 0,27...0,42 %) с концентрацией ЭПБ 2...3 %. Содержание азота и гелия в газе увеличивается, а метана снижается вниз по разрезу (рис. 2, см. а, в).

Газ пласта Ю₀ по сравнению с газом низележащих пластов содержит больше метана, меньше азота и по составу близок к газу Лудловского месторождения, в то время как газ пластов Ю₁...Ю₃ – к газам Ледового месторождения (см. рис. 2г).

По соотношению изобутана и бутана газ пласта Ю₀ Штокмановского месторождения

соответствует газоконденсатным залежам, а газ пластов Ю₁...Ю₃ – нефтегазоконденсатным скоплениям.

Содержание конденсата в газе Штокмановского месторождения небольшое – от 5,3 до 20,5 г/м³ – и также возрастает с глубиной. При этом плотность конденсата очень высокая – 820...845 кг/м³, не типичная для конденсатов, особенно для низкоконденсатных систем. Конденсат содержит парафины и смолы в количествах до 0,09 и до 0,46 % соответственно, асфальтены чаще отсутствуют, или их доля не превышает 0,05 %. Во фракционном составе отмечаются весьма большие вариации: температура начала кипения изменяется в разных пробах от 40 до 108 °С, выход бензинов, выкипающих при температуре до 200 °С, составляет от 20 до 75 %. При небольшой концентрации твердых парафинов в конденсате фиксируются высокомолекулярные алканы с достаточно протяженным рядом алканов до n-C₂₇ с преобладанием четных n-алканов C₁₂...C₁₆ над соседними нечетными, высокой долей изопреноидов, особенно пристана (рис. 3).

В групповом углеводородном составе бензиновой фракции преобладают цикланы – 59 %, алканы составляют 31 %, арены – 10 %. Особенности состава газа в совокупности с параметрами индивидуального состава низкикипящей части, а также с соотношениями фенантеновых УВ позволяют предположить, что формирование залежей Штокмановского месторождения происходило за счет разных источников генерации [4]. Нетипичный состав конденсата может быть связан также с присутствием остаточной нефти в пробах.

В итоге можно констатировать разнообразие состава и свойств углеводородных флюидов Баренцевоморского региона и по физико-химическим свойствам выделить среди них несколько типов (рис. 4):

I. Сухие метановые газы, низкоазотные, низкоуглекислые, бессероводородные. Содержатся в залежах триасовых отложений Финмаркенской (Северо-Кильдинское месторождение) и Южно-Баренцевской (Мурманское) НГО, а также в среднеюрских отложениях на Лудловском месторождении Штокмановско-Лунинской НГО. Распространены на глубине 1,4...2,9 км. К этому типу близок газ пласта Ю₀ Штокмановского месторождения. Источником УВ послужило гумусовое ОВ триасовых отложений.

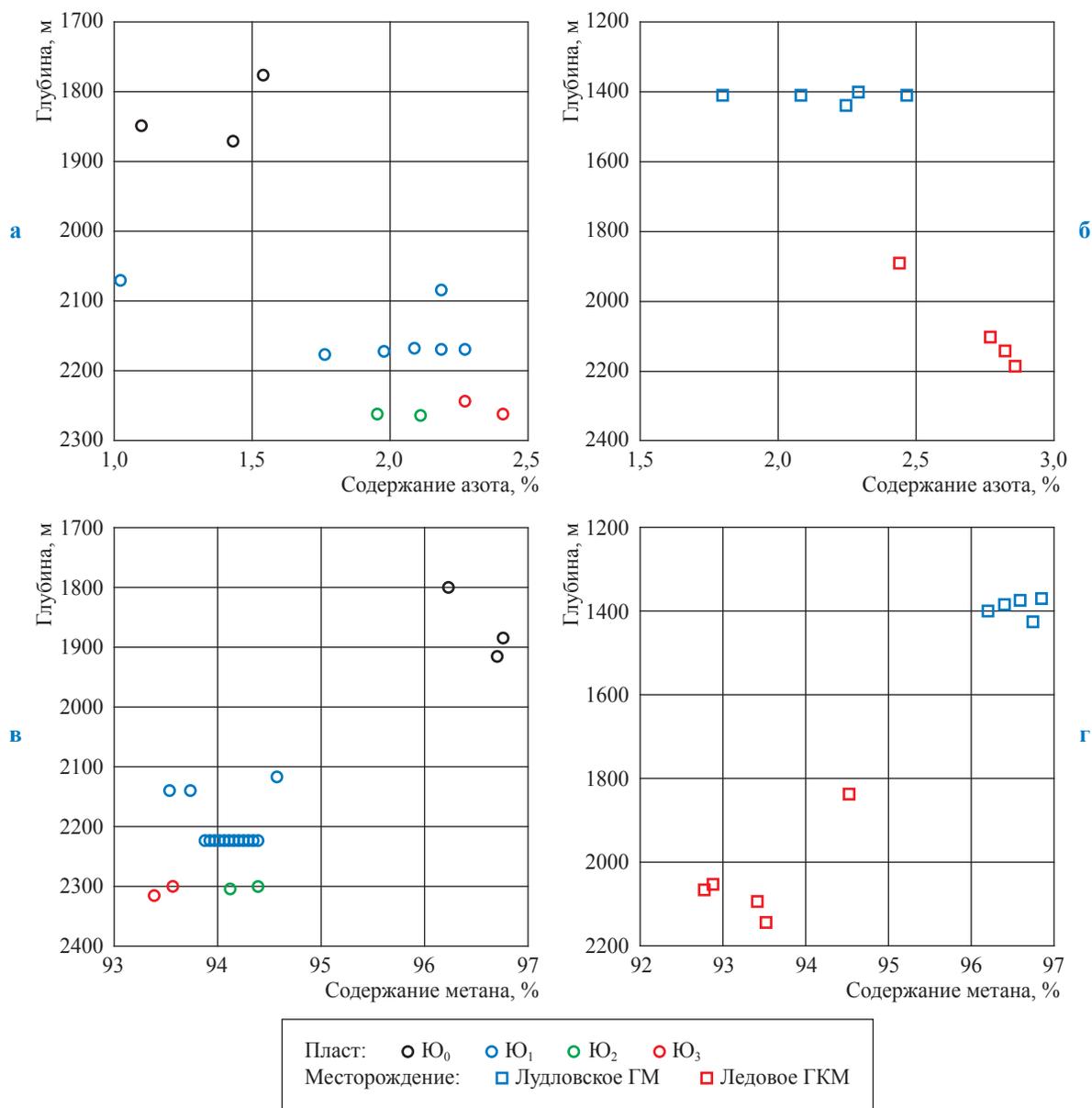


Рис. 2. Изменение с глубиной содержания азота (а, б) и метана (в, г) в газах залежей Штокмановского (а, в), Ледового и Лудловского (б, г) месторождений

II. Газоконденсатные системы смешанного, возможно, вторичного генезиса с небольшим (до 20 г/м³) содержанием очень тяжелого конденсата цикланового типа. Такие флюиды содержатся в среднеюрских коллекторах Штокмановского (пласты Ю₁...Ю₃) и Ледового месторождений, находятся на глубине от 1,8 до 2,4 км. Формирование залежей связано с несколькими источниками.

III. Газоконденсатные флюиды с очень высоким содержанием в газе кислых компонентов (28...32 %) и средним содержанием конденсата. Подобные агрессивные системы выявлены в карбонатных отложениях среднего-верхнего

карбона на Поморском и Северо-Гуляевском месторождениях на глубине 2,6...2,8 км. При близости общих свойств залежи этих месторождений сформировались за счет разных источников, что отчетливо проявляется в принципиально разном групповом углеводородном составе конденсата.

IV. Газоконденсатнефтяные системы с преобладающей долей очень легкой нефти. Газ газовых шапок по составу низкоазотный, низкоуглекислый, бессероводородный, содержит очень легкий конденсат в количестве 100 г/м³. Образование газоконденсатных шапок связано со снижением пластового давления

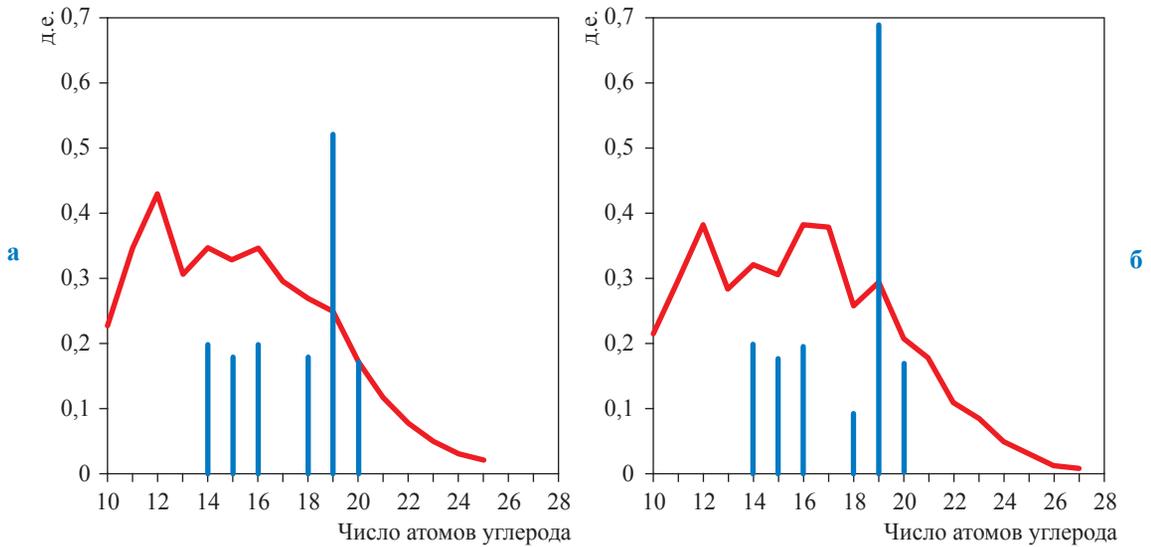


Рис. 3. Распределение высокомолекулярных алканов нормального и изопреноидного строения в конденсатах Штокмановского месторождения: а – пласт Ю₀; б – пласт Ю₁

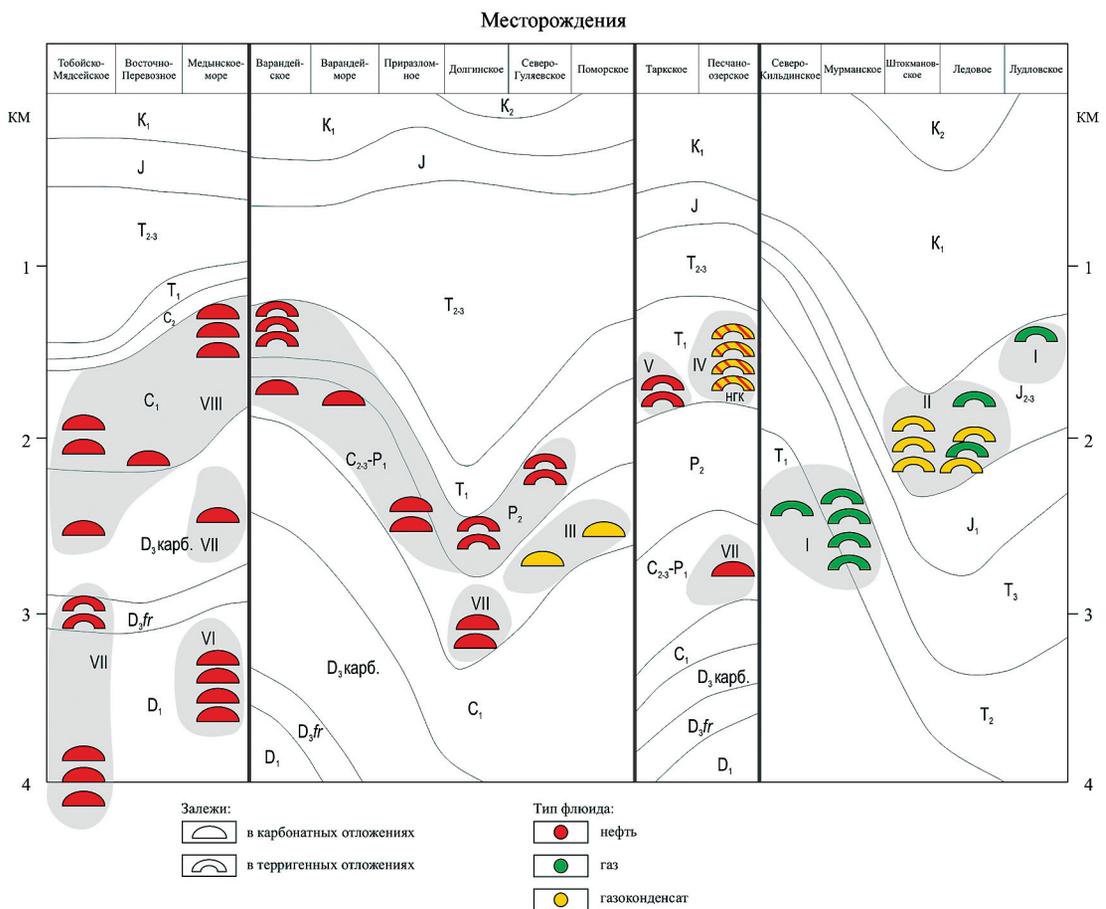


Рис. 4. Типы углеводородных флюидов Баренцевоморского региона и их распределение по возрасту коллекторов и глубине залегания

в процессе формирования залежей. Примером являются двухфазовые залежи в триасовых отложениях Песчаноозерского месторождения, залегающие на глубине 1,4...1,8 км.

V. Очень легкие, малосмолистые и малоасфальтенистые нефти с повышенным содержанием парафинов, высоким выходом бензинов, низким содержанием серы. Такие нефти содержатся в залежах триасовых отложений Таркского месторождения (о. Колгуев) на глубине 1,7...1,8 км. Образование залежей в триасовых коллекторах о. Колгуев связано, по-видимому, с деятельностью локального очага генерации, в котором специфичное по составу ОВ послужило источником очень легких нефтей на относительно невысоких стадиях катагенеза.

VI. Очень легкие нефти высокой степени термической зрелости с небольшим количеством парафинов и смол, практически лишены асфальтенов. Нефти содержат большое количество растворенного газа, азотного, бессероводородного, низкоуглекислого с высоким содержанием ЭПБ (более 25 %). Нефти такого типа выявлены в нижнедевонских отложениях месторождения Медыньское-море и прогнозируются в пределах морской пеклинали Сарембой-Леккейягинского вала. Формирование залежей связано с вертикальной миграцией из материнских толщ силурийского возраста.

VII. Среднепоплотности (850...870 кг/м³) нефти со средним и высоким содержанием парафинов (5...8 %), концентрацией серы 0,3...0,7 %. Нефти подобного типа содержатся в нижнедевонских и среднедевонско-нижнефранских терригенных отложениях на Тобойско-Мядсейском месторождении. При этом нефти в среднедевонских коллекторах менее газонасыщенны по сравнению с нижнедевонскими и нижнефранскими (40 м³/т

против 90...120 м³/т), содержат больше парафинов (7...8 %) и асфальто-смолистых веществ. Такие особенности среднедевонских залежей могут быть связаны с частичной дегазацией и потерей наиболее легких компонентов вследствие предфранского размыва, уничтожившего среднедевонские отложения на большей части рассматриваемой территории. Похожие по физико-химическим характеристикам нефти выявлены в карбонатных каменноугольно-нижнепермских отложениях на Долгинском и Песчаноозерском (о. Колгуев) месторождениях.

VIII. Тяжелые гипергенноизмененные нефти с высоким содержанием смол и асфальтенов и низкой концентрацией парафинов. Нефти такого состава широко распространены в Печороморской части ТП НГП в отложениях от верхнего девона до нижнего триаса (см. рис. 4). Нефти принадлежат к разным генотипам, гипергенные изменения маскируют исходные генетические особенности, но в отдельных случаях в составе сохраняются исходные биометки, позволяющие определить связь нефти с материнскими толщами (например, турнейская залежь месторождения Медыньское-море).

Таким образом, распределение залежей по фазовому составу и вещественным характеристикам в разрезе БМР не соответствует теоретической вертикальной зональности, имеет более сложный характер, свидетельствующий об образовании залежей УВ в системе пространственно разобщенных очагов генерации, содержащих разновозрастные материнские толщи с исходным ОВ различных типов. Данный фактор необходимо учитывать при планировании и проведении поисков и разведки залежей разного фазового состава, что, в свою очередь, позволит оптимизировать и повысить качество выполняемых работ.

Список литературы

1. Данилевский С.А. Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции: атлас карт / С.А. Данилевский, З.П. Склярова, Ю.М. Трифачев. – Ухта: Тимано-Печорский научно-исследовательский центр, 2003. – 298 с.
2. Гудкова А.К. Анализ и обобщение материалов по изучению физико-химических свойств нефтей, газов, пластовых вод и геохимического

состава рассеянного органического вещества на акватории деятельности объединения «Арктикморнефтегазразведка»: отчет по теме 4/88-90 за 1988–1990 гг. / А.К. Гудкова, Е.Ю. Езепенко, Л.В. Белоусова и др. – Мурманск: Арктикморнефтегазразведка, 1990. – 154 с.

3. Гудкова А.К. Изучение физико-химических свойств нефтей, газов, пластовых вод и геохимического состава рассеянного органического вещества на площадях и месторождениях треста «Арктикоморнефтегазразведка»: отчет по теме 6/86-88 за 1986–1988 гг. / А.К. Гудкова, Е.Ю. Езепенко, К.М. Ростунов и др. – Мурманск: Арктикоморнефтегазразведка, 1988. – 168 с.
4. Большакова М.А. Газоконденсаты Штокмановского месторождения / М.А. Большакова, Т.А. Кирюхина // Геология нефти и газа. – 2007. – № 3. – С. 39–48.

The main features of the composition of hydrocarbon fluids in Barents Sea

N.S. Danilevskaya

Gazprom PJSC, BOX 1255, St. Petersburg, 190900, Russian Federation

E-mail: N.S.Danilevskaya@adm.gazprom.ru

Abstract. Hydrocarbon fields of various phase and matter content from dry gases to heavy non-paraffinous oil with high content of gums and asphaltenes were discovered at the Russian sector of Barents Sea including its Pechora-sea part. The productive part includes sediments from Lower Devonian to Middle Jurassic at depths of 1,2...4,2 km. Eight physical and chemical types of hydrocarbon fluids have been selected according to characteristics of free and associated gas, condensate and oil. It is shown that distribution of the Barents-sea deposits according to their phase composition and matter characteristics does not correspond to the theoretical vertical zoning. It means that hydrocarbon deposits originated due to systems of various isolated kitchen areas with heterochronous source deposits with different types of organic matter.

Keywords: continental shelf of Barents Sea, hydrocarbon fields, gas, condensate, oil, physical-chemical properties.

References

1. DANILEVSKIY, S.A., Z.P. SKLYAROVA, YU.M. TRIFACHEV. *Geofluidal systems of Timan-pechora province* [Geoflyuidalnyye sistemy Timano-Pechorskoy provintsii]. Ukhta: Timan-Pechora Scientific Research Center, 2003. (Russ.).
2. GUDKOVA, A.K., Ye.Yu. YEZEPENKO, L.V. BELOUSOVA, et al. *Analysis and generalization of study records on physical-chemical properties of oils, gases, in-situ waters and geochemical composition of dispersed organic matter in waters of the Arktikomorneftegazrazvedka consortium activities* [Analiz i obobshcheniye materialov po izucheniyu fiziko-khimicheskikh svoystv neftey, gazov, plastovyykh vod i geokhimicheskogo sostava rasseyanogo organicheskogo veshchestva na akvatorii deyatelnosti obyedineniya "Arktikomorneftegazrazvedka": report for 1988–1990. Murmansk, Russia: Arktikomorneftegazrazvedka, 1990. (Russ.).
3. GUDKOVA, A.K., Ye.Yu. YEZEPENKO, K.M. ROSTUNOV, et al. *Studying physical-chemical properties of oils, gases, in-situ waters and geochemical composition of dispersed organic matter at areas and fields of the "Arktikomorneftegazrazvedka" trust* [Izucheniye fiziko-khimicheskikh svoystv neftey, gazov, plastovyykh vod i geokhimicheskogo sostava rasseyanogo organicheskogo veshchestva na ploshchadyakh i mestorozhdeniyakh tresta "Arktikomorneftegazrazvedka"]: report for 1986–1988. Murmansk, Russia: Arktikomorneftegazrazvedka, 1988. (Russ.).
4. BOLSHAKOVA, M.A., T.A. KIRYUKHINA. Gas condensates of Shtokman field [Gazokondensaty Shtokmanovskogo mestorozhdeniya]. *Geologiya Nefti i Gaza*, 2007, no. 3, pp. 39–48. ISSN 0016-7894. (Russ.).

К ЗАЩИТЕ ДИССЕРТАЦИИ

УДК 338.984

Возможности использования блокчейн-технологий в газовой отрасли на примере управления материально-техническими ресурсами при ремонте скважин

Д.Ю. Захаров¹, К.В. Ремишевская^{2*}

¹ ООО «Газпром ПХГ», Российская Федерация, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский пр-д, д. 139, к. 1, стр. 1

² ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: K_Remishevskaya@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. Одним из главных факторов стабильной и устойчивой работы Единой системы газоснабжения является увеличение объемов и повышение эффективности подземных хранилищ газа, что не представляется возможным без организационных процессов строительства и своевременного, качественного ремонта скважин, в том числе направленного на повышение производительности.

Производственные процессы газовой отрасли должны соответствовать передовым технологическим тенденциям. Так, технологией, способной произвести революционные изменения в нефтегазовой промышленности, считается блокчейн. Вопрос применимости и масштабов внедрения блокчейна в нефтегазовой сфере является открытым и дискуссионным. Вместе с тем ряд компаний отрасли и технологичных стартапов уже имеют опыт построения и внедрения систем блокчейна.

В статье анализируется частный производственный процесс – ремонт газовых скважин, включая такой подпроцесс, как учет необходимых материально-технических ресурсов (МТР). Выявленные в ходе анализа недостатки существующих систем управления предлагается минимизировать с помощью применения технологии блокчейн. Таким образом может быть осуществлен переход от жестко регламентируемых проектных подходов к динамическим верифицированным всеми участниками процесса сценариям.

На первый план выходят вопросы актуальности поступающей информации, своевременности принятия решений и их согласования всеми участниками процесса, исключения человеческого фактора в учете МТР, наличия достоверной базы данных об использовании и доступности конкретного ресурса на конкретной скважине или складе. Это, в свою очередь, должно стать поводом для разработки и применения кросс-функциональных технологий с использованием больших данных посредством совместных усилий технологичных производственных стартапов, научных институтов, инженерных центров и отраслевых предприятий.

Миссия ПАО «Газпром» заключается в надежном, эффективном и сбалансированном обеспечении потребителей природным газом, другими видами энергоресурсов и продуктами их переработки [1]. Единой системе газоснабжения свойственна сезонная неравномерность потребления, поэтому в целях исключения дефицитов и нивелирования неравномерности газоснабжения, создания резервов природного газа и снижения неравномерности поставок используются подземные хранилища газа (ПХГ). Кроме того, наличие ПХГ повышает надежность не только внутренних, но экспортных поставок газа, что коррелирует с приоритетными задачами Энергетической стратегии России до 2030 г. В перспективе максимальная суточная производительность российских ПХГ превысит 1 млрд м³ (для сравнения: аналогичный показатель для всех ПХГ в мире составляет около 7 млрд м³) [2]. Таким образом, ПХГ – один из важнейших элементов надежного функционирования

Ключевые слова:

скважины, ремонт, учет, материально-технические ресурсы, блокчейн.

Единой системы газоснабжения Российской Федерации [3].

Особенностями ПХГ являются длительный срок службы и необходимость функционирования в условиях многофакторных неопределенностей и знакопеременной нагрузки. Поэтому такие объекты, как правило, характеризуются низким уровнем достоверного диагностирования надежности их работы и ресурса безопасной эксплуатации. Гарантия бесперебойной службы, экологической безопасности и надежности в данном случае достигается за счет предупредительных и своевременных диагностики, технического обслуживания и ремонта (ДТОиР). Соответственно, программы и инженерно-технические мероприятия, связанные с ДТОиР, должны выполняться регулярно и в срок. Тем не менее существующие системы обеспечения таких мероприятий несовершенны и часто замедляют производственные процессы, что, в свою очередь, в дальнейшем ведет к снижению показателей функционирования ПХГ.

Сегодня, в эпоху Индустрии 4.0, существуют инновационные, но еще мало где опробованные информационно-технологические решения, которые во многом способны улучшить существующие системы. Кроме того, все большую ценность в современном мире приобретают кросс-функциональные технологии, находящие применение в смежных либо во все не связанных между собой отраслях [4–6]. Одной из таких технологий является блокчейн, первоначально связанная с криптовалютой. Теперь блокчейн постепенно находит применение и в нефтегазовой отрасли. Поставленная задача оптимизации процесса ДТОиР также может быть решена с использованием технологии блокчейн.

Анализ

ООО «Газпром ПХГ» является дочерним обществом ПАО «Газпром», объединяющим в своей структуре практически все ПХГ, локализованные на территории России. На текущий момент компания эксплуатирует 23 хранилища, созданных на базе 28 геологических структур. Двадцать четыре филиала ООО «Газпром ПХГ», в число которых входят 18 управлений по подземному хранению газа (УПХГ), четыре управления аварийно-восстановительных работ и капитального ремонта скважин (УАВРиКРС), Управление

материально-технического снабжения и комплектации (УМТСиК) и Инженерно-технический центр (ИТЦ), размещены в основных районах потребления природного газа.

С целью проведения ДТОиР скважин составляется план капитального ремонта, на основе которого производится заказ материально-технических ресурсов (МТР). После определения контрагента способом конкурентной закупки с ним заключается договор и происходит поставка МТР, которые через УМТСиК попадают либо на склад УПХГ, где хранятся до вовлечения в ремонт, либо в УАВРиКРС, которым непосредственно используются при ремонтах скважин.

Данная схема имеет ряд особенностей, препятствующих бесперебойному и своевременному проведению ДТОиР скважин. Например, весьма неэффективна текущая система учета МТР. Использование традиционных баз данных и систем учета, в которых хранится информация о сроках поставки, стоимости и наличии МТР, не может считаться гибкой в отношении существующих производственных процессов, не полностью обеспечивает синхронизацию и актуализацию информации и, кроме того, подвержена влиянию человеческого фактора. Вследствие этого:

- снижается скорость производственных процессов;
- возрастают расходы, связанные с хранением МТР;
- затраты на МТР могут некорректно отражаться в стоимости работ;
- вероятны сложности с получением актуальной информации об МТР, хранящихся на данный момент в удаленном филиале, что замедляет скорость принятия решений;
- стоимость МТР может некорректно учитываться и отображаться в отчетности;
- трудно отследить движение конкретной единицы МТР, ее вовлечение в работы.

В качестве иллюстрации означенной проблемы предлагается рассмотреть следующую гипотетическую ситуацию. Предположим, силами филиала УАВРиКРС необходимо произвести ремонт двух скважин. Для ремонта каждой скважины следует применить четыре позиции МТР. Первоначально на складе имелась в запасе как минимум одна единица каждой позиции МТР. Тем не менее основные МТР, отраженные в плане капитального ремонта для данных скважин, закупались адресно (табл. 1).

Таблица 1

Данные склада

| Поступление | Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена* |
|------------------------|-------------|-------------------|-------|
| Имелось на складе | 1 | Инв. 1 | 1 |
| Поступило вовремя | 1 | Инв. 2 | 1,5 |
| Имелось на складе | 2 | Инв. 3 | 0,5 |
| Имелось на складе | 3 | Инв. 4 | 2 |
| Поступило вовремя | 3 | Инв. 5 | 2,3 |
| Имелось на складе | 4 | Инв. 6 | 8 |
| Имелось на складе | 4 | Инв. 7 | 8,3 |
| Поступило вовремя | 4 | Инв. 8 | 8,2 |
| Имелось на складе | 5 | Инв. 9 | 4 |
| Поступило вовремя | 5 | Инв. 10 | 4,1 |
| Имелось на складе | 6 | Инв. 11 | 3 |
| Имелось на складе | 7 | Инв. 12 | 2,8 |
| Имелось на складе | 8 | Инв. 13 | 6 |
| Поступило вовремя | 8 | Инв. 14 | 6,2 |
| Поступило с опозданием | 2 | Инв. 15 | 0,7 |
| Поступило с опозданием | 6 | Инв. 16 | 3,1 |
| Поступило с опозданием | 7 | Инв. 17 | 2,9 |

* Здесь и далее в табл. 2–4 цены указаны в условных денежных единицах.

Тремя различными методами учета товарно-материальных ценностей, а именно методами LIFO (*англ.* Last In – First Out), FIFO (*англ.* First In – First Out) и HIFO (*англ.* High In – First Out), составлены три разных проекта использования МТР в процессе ремонта скважин (табл. 2–4). За основу приняли проект LIFO, однако часть закупленных МТР не поступила вовремя, и данные позиции вовлекли из начальных запасов во избежание простоя бригады. Как правило, в связи с ростом цен стоимость единиц МТР в составе начальных запасов сравнительно ниже стоимости единиц МТР, приобретенных в последующие периоды, однако по одной из позиций закупленные позже МТР оказались дешевле.

Согласно табл. 2–4 фактический результат вовлечения как в инвентарном, так и в стоимостном выражениях не соответствует ни одному из первоначальных проектов. В результате наблюдаются следующие проблемы:

- 1) разрыв в части стоимости МТР между планом и фактом;
- 2) разрыв в части стоимости остатков МТР;
- 3) сложности в проведении инвентаризации вследствие фактического использования на скважинах МТР с другими инвентарными номерами.

Усугубить ситуацию способно также следующее теоретически возможное обстоятельство: МТР, запланированные к использованию

на одной скважине, фактически используются на другой вследствие несогласованности поставок и порядка очередности ремонтов.

Решения на основе технологии блокчейн

С целью оптимизации управленческого учета необходимо вести нормативный учет материальных затрат. Это поможет оперативно отслеживать убыточность или прибыльность тех или иных действий по вовлечению альтернативных МТР для выполнения работ. Если убыток от вовлечения альтернативных МТР не будет превышать убытки от простоя бригады, решение можно считать целесообразным.

В бухгалтерском учете целесообразным считается применение индивидуального учета. В рассматриваемой ситуации возможность корректного и гибкого индивидуального учета можно реализовать посредством инструментария так называемой Индустрии 4.0. В частности, повысить эффективность функционирования существующей системы, более корректно вовлекать МТР в работы и оперативно предоставлять участникам процесса доступ к актуальной информации поможет технология распределенного хранения данных блокчейн.

На текущем этапе уже известны прогнозы специалистов, подтверждающие эффективность технологии блокчейн применительно к нефтегазовому сектору. Так, на Всемирном экономическом форуме отметили, что

Таблица 2

Проект учета МТР методом LIFO

| Скважина 1 | | | Скважина 2 | | | Остатки на складе | | |
|-------------|-------------------|------|-------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|------|
| Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена | Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена | Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена |
| 1 | Инв. 2 | 1,5 | 5 | Инв. 10 | 4,1 | 1 | Инв. 1 | 1 |
| 2 | Инв. 15 | 0,7 | 6 | Инв. 16 | 3,1 | 2 | Инв. 3 | 0,5 |
| 3 | Инв. 5 | 2,3 | 7 | Инв. 17 | 2,9 | 3 | Инв. 4 | 2 |
| 4 | Инв. 8 | 8,2 | 8 | Инв. 14 | 6,2 | 4 | Инв. 6 | 8 |
| ИТОГО | | 12,7 | ИТОГО | | 16,3 | 4 | Инв. 7 | 8,3 |
| | | | | | | 5 | Инв. 9 | 4 |
| | | | | | | 6 | Инв. 11 | 3 |
| | | | | | | 7 | Инв. 12 | 2,8 |
| | | | | | | 8 | Инв. 13 | 6 |
| | | | | | | ИТОГО | | 35,6 |

Таблица 3

Проект по принципу FIFO

| Скважина 1 | | | Скважина 2 | | | Остатки на складе | | |
|-------------|-------------------|------|-------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|------|
| Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена | Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена | Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена |
| 1 | Инв. 1 | 1 | 5 | Инв. 9 | 4 | 1 | Инв. 2 | 1,5 |
| 2 | Инв. 3 | 0,5 | 6 | Инв. 11 | 3 | 3 | Инв. 5 | 2,3 |
| 3 | Инв. 4 | 2 | 7 | Инв. 12 | 2,8 | 4 | Инв. 7 | 8,3 |
| 4 | Инв. 6 | 8 | 8 | Инв. 13 | 6 | 4 | Инв. 8 | 8,2 |
| ИТОГО | | 11,5 | ИТОГО | | 15,8 | 5 | Инв. 10 | 4,1 |
| | | | | | | 8 | Инв. 14 | 6,2 |
| | | | | | | 2 | Инв. 15 | 0,7 |
| | | | | | | 6 | Инв. 16 | 3,1 |
| | | | | | | 7 | Инв. 17 | 2,9 |
| | | | | | | ИТОГО | | 37,3 |

Таблица 4

Проект по принципу FIFO

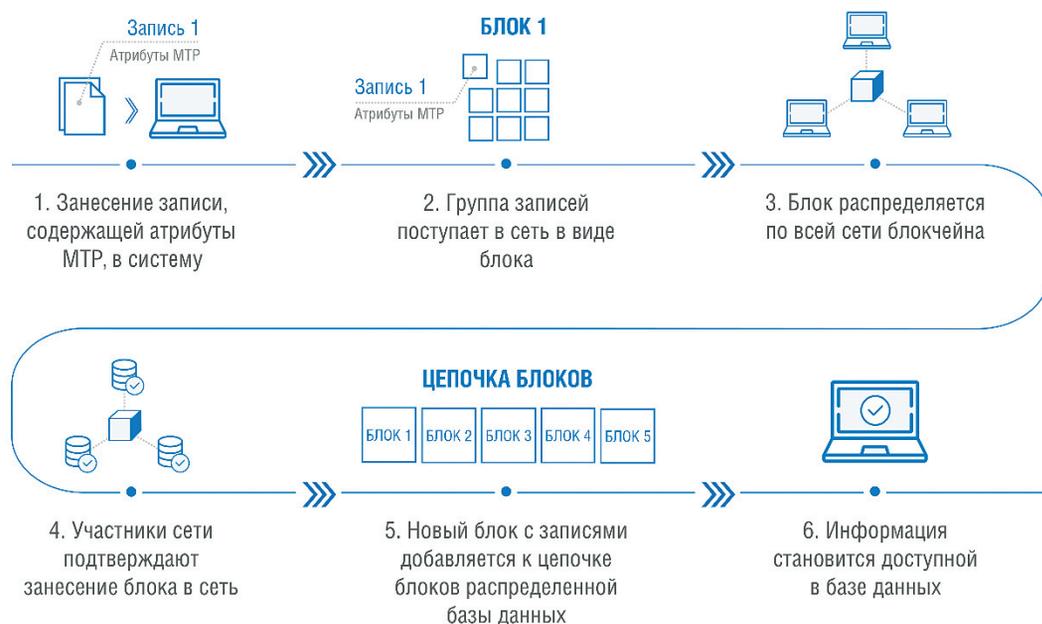
| Скважина 1 | | | Скважина 2 | | | Остатки на складе | | |
|-------------|-------------------|------|-------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|------|
| Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена | Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена | Позиция МТР | Инвентарный номер | Цена |
| 1 | Инв. 2 | 1,5 | 5 | Инв. 10 | 4,1 | 1 | Инв. 1 | 1 |
| 2 | Инв. 15 | 0,7 | 6 | Инв. 16 | 3,1 | 2 | Инв. 3 | 0,5 |
| 3 | Инв. 5 | 2,3 | 7 | Инв. 17 | 2,9 | 3 | Инв. 4 | 2 |
| 4 | Инв. 7 | 8,3 | 8 | Инв. 14 | 6,2 | 4 | Инв. 6 | 8 |
| ИТОГО | | 12,8 | ИТОГО | | 16,3 | 4 | Инв. 8 | 8,2 |
| | | | | | | 5 | Инв. 9 | 4 |
| | | | | | | 6 | Инв. 11 | 3 |
| | | | | | | 7 | Инв. 12 | 2,8 |
| | | | | | | 8 | Инв. 13 | 6 |
| | | | | | | ИТОГО | | 35,5 |

токенизация¹ отрасли способна увеличить ликвидность рынка на 1,6 трлн долл., а объем рынка – на 2,5 трлн долл.

¹ Токенизация представляет собой процесс замены конфиденциального элемента данных на неконфиденциальный эквивалент, называемый токеном.

С целью решения описанной выше проблемы предлагается создать платформу, представляющую собой единый, безопасный и надежный источник данных для всех заинтересованных сторон, а именно:

1) в программной среде Microsoft Azure создается единая облачная платформа,



Блокчейн-технология применительно к системе управления МТР

оперативный доступ к которой будет предоставлен всем участникам процесса;

2) на МТР наносятся радиочастотные метки (RFID), которые будут считываться при поступлении в контрольные точки – в систему УМТС, на склады УПХГ, в УАВРиКР и т.д.;

3) данные о местоположении и стоимости МТР заносятся в блокчейн, при этом информация о стоимости – с использованием смарт-контрактов².

Таким образом в базе данных всегда будут отображаться однозначные данные о нахождении каждой единицы МТР и датах ее поступления на склад и вовлечения в работы. Кроме того, алгоритм смарт-контракта обеспечит привязку к единице МТР достоверных данных о ее стоимости, благодаря чему можно будет учитывать однозначную стоимость в плане капитального ремонта либо ссылаться на авторитетный источник информации о стоимости при корректировке плана.

Для внесения в базу данных МТР, необходимых для ремонта скважин, предлагается использовать системы записей (каждая запись – одна позиция МТР), объединяющихся в блоки. Далее блоки добавляются к цепочке блоков распределенной базы данных. Таким образом

каждый блок с определенным набором записей становится верифицированным и, кроме того, является уникальным, поскольку для проведения ремонта скважины необходимо использовать все записи блока (т.е. все МТР) в комплексе (рисунок).

При этом сама запись состоит как из уникальных элементов, так и из элементов, определяющих принадлежность записи к определенной группе. В качестве уникального элемента записи будет выступать сочетание стоимости, конкретного местонахождения и инвентарного номера МТР, а также даты его поступления на склад. Кроме того, для каждой позиции будет указано, к какой группе МТР она относится. Таким образом можно будет осуществлять замену элемента в одном блоке на элементы других блоков, входящих в нужную группу МТР. Данный механизм позволит производить верифицированную замену элементов уникальных блоков с автоматической корректировкой общей стоимости ремонта.

Особенностью такой базы данных станет связь каждой позиции МТР, необходимой для проведения ремонта скважины, с планом капитального ремонта. Также каждая позиция окажется привязанной к взаимозаменяемым позициям МТР. Таким образом будет достигаться гибкость системы.

Возвращаясь к рассмотренному ранее упрощенному примеру, отметим, что с применением технологии блокчейн сведения

² Смарт-контракт – компьютерная программа, которая самостоятельно отслеживает и обеспечивает исполнение обязательств. Стороны прописывают в смарт-контракте условия сделки и санкции за их невыполнение, ставят цифровые подписи.

обо всех изменениях в использовании МТР относительно плана будут доступны всем участникам реестра и, кроме того, ими подтверждены. Это значит, что появится возможность автоматически формировать верифицированный отчет на каждом этапе ремонта скважины. Основное достоинство такого метода – прозрачность, благодаря которой сократятся сроки юридического согласования отчета о выполнении ремонта, его расхождения с плановыми показателями.

Кроме того, каждую позицию МТР можно будет отследить – таким образом оптимизируются работа склада и процессы формирования планов ремонта скважин.

Технология блокчейн поможет решить следующие задачи учета МТР при ремонте скважин:

- сохранить и поддерживать доступность, целостность и конфиденциальность информации;
- снизить влияние человеческого фактора;
- повысить скорость принятия управленческих решений;
- обеспечить применение динамических сценариев без нанесения ущерба качеству учета;

Список литературы

1. О Газпроме / ПАО «Газпром». – <https://www.gazprom.ru/about/>.
2. Подземное хранение газа / ПАО «Газпром». – <https://www.gazprom.ru/about/production/underground-storage/>.
3. Цыбульский П.Г. Новая эра эксплуатации ПХГ / П.Г. Цыбульский // Газовая промышленность. – 2011. – № 11. – С. 8–10.
4. Whitfield S. Will blockchain become the new operational backbone in energy? / S. Whitfield // Journal of Petroleum Technology. – 2018. – Т. 70. – № 5. – С. 30–33. – DOI:10.2118/0518-0030-JPT.
5. Lakhanpal V. Implementing blockchain technology in oil and gas industry: A review / V. Lakhanpal, R. Samuel // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, September 24–26, 2018, Dallas, Texas, USA. – Ст. № SPE-191750-MS. – DOI:10.2118/191750-MS.
6. Шмелев П. Включиться в цепь. Перспективы использования технологии блокчейн в промышленной сфере / П. Шмелев // Сибирская нефть. – 2018. – № 3 (150). – С. 46–51. – <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2018-april/1533011/>

- верифицировать решения всеми участниками производственного процесса;
- однозначно и своевременно учитывать МТР.

Производственные процессы в России, в частности в газовой отрасли, исторически характеризуются большой инерционностью. В современном мире технологии получают развитие со скоростью, часто опережающей возможности их внедрения в отрасли промышленности. Технология блокчейн тоже постепенно развивается на протяжении длительного периода, но по-прежнему ищет свою нишу в различных отраслях.

Данная статья представляет собой изложение взгляда авторов на то, как блокчейн может применяться самостоятельно либо синхронизироваться с другими технологиями и влиять на реальные производственные процессы в газовой отрасли, требующие регулярного внимания. Открытая научно-производственная дискуссия должна продолжаться параллельно с процессами разработки и внедрения специализированных продуктов Индустрии 4.0, способных повысить эффективность отрасли.

Possibilities to use blockchain technologies in gas industry. A case of material and technical resources management during well repair

D.Yu. Zakharov¹, K.V. Remishevskaya^{2*}

¹ Gazprom PHG LLC, Block 1, Bld. 1, Estate 139, Moskovskiy proyezd, St. Petersburg, 196105, Russian Federation

² Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: K_Remishevskaya@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Modern challenges require the Unified gas supply system to operate sustainably and reliably. One of the main factors of stability is an increase in the volume and efficiency of underground gas storage facilities, which is not possible without organizational processes of construction and timely, high-quality repair of wells including those aimed at improving productivity.

The fourth industrial revolution, called Industry 4.0, is confidently entering all spheres of life. To meet modern challenges, the production processes of the gas industry must comply with advanced technological trends. One of the key technologies that can make revolutionary changes in the oil and gas industry is blockchain. The question of applicability and scope of blockchain implementation in the oil and gas sector is an open discussion. At the same time, a number of companies in the industry and technological startups already have experience in building and implementing blockchain systems.

In this article, the authors analyze the private production process, such as repair of gas wells including the subprocess of accounting necessary material and technical resources (MTR). They suggest application of the blockchain technology to minimize the shortcomings of existing management systems identified during the analysis. Thus, the transition from strictly regulated project approaches to dynamic scenarios verified by all participants of the process can be carried out.

The issues of relevance of incoming information, timeliness of decision-making, and adoption of decisions by all participants of the process, elimination of the human factor in the accounting of MTR, availability of reliable database about consumption and affordability of a particular resource at a particular well or warehouse come to the fore. This, in turn, should become an occasion for development and application of cross-functional technologies using big data, which require the joint efforts of technological production startups, research institutes, engineering centers and industry enterprises.

Keywords: wells, repair, accounting, material and technical resources, blockchain.

References

1. *About Gazprom* [O Gazprom] [online]. Available from: <https://www.gazprom.ru/about/>. (Russ.).
2. *Underground gas storage* [Podzemnoye khraneniye gaza] [online]. Available from: <https://www.gazprom.ru/about/production/underground-storage/>. (Russ.).
3. TSYBULSKIY, P.G. New era of UGS operation [Novaya era ekspluatatsii PKhG]. *Gazovaya Promyshlennost*, 2011, no. 11, pp. 8-10, ISSN 0016-5581. (Russ.).
4. WHITFIELD, S. Will blockchain become the new operational backbone in energy? *Journal of Petroleum Technology*, 2018, vol. 70, no. 5, pp. 30–33. ISSN 0022-3522. DOI: 10.2118/0518-0030-JPT.
5. LAKHANPAL, V., R. SAMUEL. Implementing blockchain technology in oil and gas industry: A review. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, September 24–26, 2018, Dallas, Texas, USA, paper no. SPE-191750-MS. DOI: 10.2118/191750-MS.
6. SHMELEV, P. Decided to join the chain. Prospects for the use of blockchain technology in the industrial sphere [Vklyuchitsya v tsep. Perspektivy ispolzovaniya tekhnologii blockchain v promyshlennoy sfere]. *Sibirskaya Neft* [online], 2018, no. 3(150), pp. 46–51. Available from: <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2018-april/1533011/>. (Russ.).

Сведения об авторах

| | |
|---|--|
| <i>Александров Игорь Станиславович</i> | к.т.н., заведующий кафедрой Калининградского государственного технического университета. E-mail: igor.aleksandrov@klgtu.ru |
| <i>Алеманов Александр Евгеньевич</i> | ведущий инженер Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Alemanov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Аливердиев Абутраб Александрович</i> | д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН. E-mail: aliverdi@mail.ru |
| <i>Алиев Расул Магомедович</i> | д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой Дагестанского государственного технического университета. E-mail: geopromo00@yandex.ru |
| <i>Амирова Анисе Александровна</i> | старший инженер Института физики им. Х. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН. E-mail: anise65@mail.ru |
| <i>Базаев Ахмед Рамазанович</i> | д.т.н., главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН в г. Махачкале. E-mail: emilbazaev@gmail.com |
| <i>Базаев Эмиль Ахмедович</i> | к.т.н., ведущий научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН в г. Махачкале. E-mail: emilbazaev@gmail.com |
| <i>Бейбалаев Ветлугин Джабраилевич</i> | к.ф.-м.н., доцент Дагестанского государственного университета. E-mail: kaspj_03@mail.ru |
| <i>Богданов Андрей Владимирович</i> | младший научный сотрудник Лаборатории физики пласта Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Bogdanov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Болдырев Дмитрий Владимирович</i> | к.т.н., доцент Северо-Кавказского федерального университета. E-mail: d.bp1td@yandex.ru |
| <i>Вагапов Руслан Кизитович</i> | к.х.н., начальник Лаборатории защиты от атмосферной и внутренней коррозии Корпоративного научно-технического центра коррозионного мониторинга и защиты от коррозии ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Ваньков Валерий Петрович</i> | главный специалист Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: V_Vankov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Волков Андрей Николаевич</i> | к.т.н., начальник Отдела комплексных исследований скважин и пластовых систем филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухте. E-mail: a.volkov@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Гайдаров Азамат Миталимович</i> | научный сотрудник Лаборатории разработки технологий строительства скважин Центра технологий строительства и ремонта скважин ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Гайдаров Миталим Магомед-Расулович</i> | д.т.н., главный научный сотрудник Лаборатории разработки технологических жидкостей для бурения и ремонта скважин Центра технологий строительства и ремонта скважин ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: M_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Герасимов Анатолий Алексеевич</i> | д.т.н., профессор Калининградского государственного технического университета. E-mail: anatoliy.gerasimov@klgtu.ru |

| | |
|---|--|
| <i>Герасимов Юрий Алексеевич</i> | старший научный сотрудник Лаборатории промышленных газогидратных, адсорбционных и мембранных технологий Центра технологий добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: Y_Gerasimov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Григорьев Борис Афанасьевич</i> | д.т.н., чл.-корр. РАН, начальник Отдела ученого совета ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Григорьев Евгений Борисович</i> | д.т.н., заместитель начальника Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Данилевская Наталья Сергеевна</i> | главный технолог отдела ПАО «Газпром». E-mail: N.S.Danilevskaya@adm.gazprom.ru |
| <i>Джаппаров Тамерлан Абсалам-Гаджиевич</i> | старший научный сотрудник Лаборатории теплофизики и возобновляемой энергетики Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН в г. Махачкале. E-mail: timur507@mail.ru |
| <i>Долгаев Сергей Иванович</i> | ведущий научный сотрудник Лаборатории промышленных газогидратных, адсорбционных и мембранных технологий Центра технологий добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: S_Dolgaev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Еникеева Светлана Рашидовна</i> | к.ф.-м.н., доцент кафедры высшей математики Казанского национального исследовательского технологического университета. E-mail: enikeeva.svetlana@mail.ru |
| <i>Запевалов Дмитрий Николаевич</i> | к.т.н., начальник Корпоративного научно-технического центра коррозионного мониторинга и защиты от коррозии ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Zapevalov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Заричняк Юрий Петрович</i> | к.т.н., д.ф.-м.н., профессор, доцент Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики. E-mail: zarich4@gmail.com |
| <i>Захаров Денис Юрьевич</i> | к.т.н., главный специалист Отдела организации и контроля строительства скважин ООО «Газпром ПХГ». E-mail: D.Zakharov@phg.gazprom.ru |
| <i>Иванова Дарья Дмитриевна</i> | аспирантка Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. E-mail: ivanovad.97@mail.ru |
| <i>Изюмченко Дмитрий Викторович</i> | к.т.н., начальник Центра технологий добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Iziumchenko@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Истомин Владимир Александрович</i> | д.х.н., главный научный сотрудник Лаборатории промышленных газогидратных, адсорбционных и мембранных технологий Центра технологий добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: V_Istomin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Кадыров Нияметдин Терланович</i> | инженер 2 категории Лаборатории разработки технологий строительства скважин Центра технологий строительства и ремонта скважин ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: N_Kadyrov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Квон Валерий Герасимович</i> | начальник Лаборатории промышленных газогидратных, адсорбционных и мембранных технологий Центра технологий добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: V_Kwon@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Киян Мария Михайловна</i> | инженер Лаборатории комплексных промышленных исследований Отдела комплексных исследований скважин и пластовых систем филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухте. E-mail: m.kiyan@sng.vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|--|---|
| <i>Киян Павел Игоревич</i> | инженер Лаборатории экспериментальных исследований пластовых флюидов Отдела комплексных исследований скважин и пластовых систем филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухте. E-mail: p.kiyan@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Колдаев Александр Игоревич</i> | к.т.н., доцент кафедры информационных систем, электропривода и автоматики Невинномысского технологического института – филиала Северо-Кавказского федерального университета. E-mail: ventilator83@yandex.ru |
| <i>Кособреева Александра Александровна</i> | студентка Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. E-mail: akosobreeva@yandex.ru |
| <i>Косякова Лидия Степановна</i> | старший научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: L_Kosyakova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Крапивин Владимир Борисович</i> | младший научный сотрудник Лаборатории промышленных газогидратных, адсорбционных и мембранных технологий Центра технологий добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: V_Krapivin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Кубанова Марина Михайловна</i> | научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: M_Kubanova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Курьяков Владимир Николаевич</i> | к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru |
| <i>Лебедев Руслан Владимирович</i> | к.т.н., начальник Отдела научно-технической экспертизы ООО «Газпром ВНИИГАЗ», доцент Национального исследовательского университета «МЭИ». E-mail: R_Lebedev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Лившиц Семен Александрович</i> | к.т.н., доцент кафедры экономики и организации производства Казанского государственного энергетического университета. E-mail: semen19772004@mail.ru |
| <i>Логинов Вячеслав Александрович</i> | ведущий научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: V_Loginov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Люгай Андрей Дмитриевич</i> | младший научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: AndreyLyugai @vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Мальшиев Сергей Владимирович</i> | ведущий научный сотрудник Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: S_Malyshev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Мизин Андрей Витальевич</i> | заместитель начальника Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Mizin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Митичкин Сергей Константинович</i> | ведущий научный сотрудник РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. E-mail: msk@yasenevo.ru |
| <i>Михалкина Ольга Геннадьевна</i> | к.х.н., заместитель начальника Лаборатории комплексных исследований кернового материала Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: O_Mikhalkina@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|---|---|
| <i>Мнацаканов Вадим Александрович</i> | д.т.н., начальник Центра технологий строительства и ремонта скважин ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: V_Mnatsakanov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Монахова Ольга Михайловна</i> | ведущий инженер Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: O_Monakhova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Муратов Андрей Родесович</i> | к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. E-mail: muratov@ogri.ru |
| <i>Наренков Роман Юрьевич</i> | старший научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: R_Narenkov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Недзвецкий Максим Юрьевич</i> | к.э.н., генеральный директор ООО «Газпром ВНИИГАЗ», заместитель начальника Департамента ПАО «Газпром». E-mail: M_Nedzvetskiy@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Османова Баджиханум Камильевна</i> | научный сотрудник Лаборатории теплофизики и возобновляемой энергетики Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН в г. Махачкале. E-mail: badji@mail.ru |
| <i>Парфёнова Наталья Михайловна</i> | старший научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: N_Parfenova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Плохотников Сергей Павлович</i> | д.т.н., профессор Казанского национального исследовательского технологического университета |
| <i>Поляков Антон Владимирович</i> | сотрудник ООО «Тюменский нефтяной научный центр». E-mail: tnnc@rosneft.ru |
| <i>Пономарева Екатерина Алексеевна</i> | к.г.-м.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований kernового материала Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: E_Ponomareva@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Прокопов Андрей Васильевич</i> | старший научный сотрудник Лаборатории промышленных низкотемпературных процессов Центра технологий добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Prokopov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Рамазанова Эльвира Нажмеддиновна</i> | к.т.н., старший преподаватель Дагестанского государственного технического университета. E-mail: oopr@mail.ru |
| <i>Рассохин Андрей Сергеевич</i> | к.т.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Рассохин Сергей Геннадьевич</i> | д.т.н., главный научный сотрудник Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: S_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Ремисhevская Карина Викторовна</i> | начальник Отдела аналитической графики Центра технологического прогнозирования и научно-технической информации ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: K_Remishevskaya@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Самсонова Валентина Владимировна</i> | специалист по учебно-методической работе РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. E-mail: samsonova.v@gubkin.ru |

| | |
|--|--|
| <i>Сергеева Дарья Викторовна</i> | младший научный сотрудник Лаборатории промышленных газогидратных, адсорбционных и мембранных технологий Центра технологий добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Sergeeva@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Соколов Александр Федорович</i> | к.т.н., начальник Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: AF_Sokolov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Сокотущенко Вадим Николаевич</i> | к.т.н., доцент, старший научный сотрудник РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, старший научный сотрудник ОИВТ РАН. E-mail: sokotushenko@mail.ru |
| <i>Сувейд Мунир Абдо Мохаммед</i> | младший научный сотрудник Казанского (Приволжского) федерального университета. E-mail: suwaidmuneer@gmail.com |
| <i>Сулейманов Владимир Алекперович</i> | к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры освоения морских нефтегазовых месторождений РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. E-mail: sul1943@mail.ru |
| <i>Трифонов Олег Владимирович</i> | д.т.н., начальник Лаборатории научно-методического и нормативного обеспечения проектирования газопроводов Корпоративного научно-технического центра управления техническим состоянием и целостностью производственных объектов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: O_Trifonov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Троцкий Владимир Михайлович</i> | к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Хуббатов Андрей Атласович</i> | к.т.н., начальник Лаборатории разработки технологических жидкостей для бурения и ремонта скважин Центра технологий строительства и ремонта скважин ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Khubbatov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Шафиев Ильдар Маратович</i> | начальник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: I_Shafiev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Эмиров Субханверди Нурмагомедович</i> | д.т.н., главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН в г. Махачкале |

Information about the authors

| | |
|---|--|
| <i>Aleksandrov Igor Stanislavovich</i> | candidate of engineering, head of a chair at Kaliningrad State Technical University. E-mail: igor.aleksandrov@klgtu.ru |
| <i>Alemanov Aleksandr Yevgenyevich</i> | leading engineer of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Alemanov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Aliverdiyev Abutrab Aleksandrovich</i> | doctor of physics and mathematics, chief research associate at the Institute for Problems of Geothermics and Renewable Energy Research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. E-mail: aliverdi@mail.ru |
| <i>Aliyev Rasul Magomedovich</i> | doctor of physics and mathematics, head of a chair at the Dagestan State Technical University. E-mail: geopromooo@yandex.ru |
| <i>Amirova Anise Aleksandrovna</i> | senior engineer at the Institute of Physics named after Amirkhanov H.I., DSC RAS. E-mail: anise65@mail.ru |
| <i>Bazayev Akhmed Ramazanovich</i> | doctor of engineering, chief research associate at the Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS. E-mail: emilbazaev@gmail.com |
| <i>Bazayev Emil Akhmedovich</i> | candidate of engineering, leading research associate at the Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS. E-mail: emilbazaev@gmail.com |
| <i>Beybalayev Velugin Dzhabrailovich</i> | candidate of physics and mathematics, assistant professor at the Dagestan State University. E-mail: kaspj_03@mail.ru |
| <i>Bogdanov Andrey Vladimirovich</i> | junior research associate Stratum physics laboratory in the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Bogdanov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Boldyrev Dmitriy Vladimirovich</i> | candidate of engineering, assistant professor at the North-Caucasus Federal University. E-mail: d.bpltd@yandex.ru |
| <i>Danilevskaya Natalya Sergeevna</i> | chief technologist of a division at the Gazprom PJSC. E-mail: N.S.Danilevskaya@adm.gazprom.ru |
| <i>Dolgayev Sergey Ivanovich</i> | leading research associate in the Laboratory for field gas-hydrate, adsorption and membrane technologies of the Center for gas production technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: S_Dolgaev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Dzhapparov Tamerlan Absalam Gadzhiyevich</i> | chief research associate in the Laboratory for thermal physics and renewable power engineering at the Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS. E-mail: timur507@mail.ru |
| <i>Emirov Subkhanverdi Nurmagomedovich</i> | doctor of engineering, chief research associate at the Institute for Problems of Geothermics and Renewable Energy Research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. |
| <i>Gaydarov Azamat Matalimovich</i> | research associate in the Laboratory for development of well construction technologies of the Center for well construction and repair technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|---|---|
| <i>Gaydarov Mitalim Magomed-Rasulovich</i> | doctor of engineering, chief research associate in the Laboratory for designing technical fluids for drilling and treatment of wells in the Center for well construction and repair technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: M_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Gerasimov Anatoliy Alekseyevich</i> | doctor of engineering, professor of Kaliningrad State Technical University. E-mail: anatoliy.gerasimov@klgtu.ru |
| <i>Gerasimov Yuriy Alekseyevich</i> | senior research associate in the Laboratory for field gas-hydrate, adsorption and membrane technologies of the Center for gas production technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: Y_Gerasimov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Grigoryev Boris Afanasyevich</i> | doctor of engineering, correspondent member of RAS, head of the Scientific council division at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Grigoryev Yevgeniy Borisovich</i> | doctor of engineering, deputy head of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ. E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Istomin Vladimir Aleksandrovich</i> | doctor of chemistry, chief research associate in the Laboratory for field gas-hydrate, adsorption and membrane technologies of the Center for gas production technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: V_Istomin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Ivanova Darya Dmitriyevna</i> | postgraduate student of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. E-mail: ivanovad.97@mail.ru |
| <i>Izyumchenko Dmitriy Viktorovich</i> | candidate of engineering, head of the Center for gas production technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Izyumchenko@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Kadyrov Niyametdin Terlanovich</i> | engineer of 2 nd category of the Laboratory for development of well construction technologies in the Center for well construction and repair technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: N_Kadyrov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Khubbatov Andrey Atlasovich</i> | candidate of engineering, head of Laboratory for designing technical fluids for drilling and treatment of wells in the Center for well construction and repair technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Khubbatov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Kiyan Mariya Mikhaylovna</i> | engineer of the Laboratory for complex field studies in the Division for complex research of wells and in-situ bedded systems at the Ukhta subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: m.kiyan@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Kiyan Pavel Igorevich</i> | engineer of the Laboratory for experimental testing of in-situ fluids in the Division for complex research of wells and in-situ bedded systems at the Ukhta subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: p.kiyan@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Koldayev Aleksandr Igorevich</i> | candidate of engineering, assistant professor at the Nevinnomyssk Institute of Technology (Branch of the North-Caucasus Federal University). E-mail: ventilator83@yandex.ru |
| <i>Kosobreyeva Aleksandra Aleksandrovna</i> | student of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. E-mail: akosobreeva@yandex.ru |
| <i>Kosyakova Lidiya Stepanovna</i> | senior research associate in the Laboratory for complex research of hydrocarbon systems of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: L_Kosyakova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Krapivin Vladimir Borisovich</i> | junior research associate in the Laboratory for field gas-hydrate, adsorption and membrane technologies of the Center for gas production technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: V_Krapivin@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|--|---|
| <i>Kubanova Marina Mikhaylovna</i> | research associate in the Laboratory for complex research of hydrocarbon systems of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: M_Kubanova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Kuryakov Vladimir Nikolayevich</i> | candidate of physics and mathematics, senior research associate at the Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru |
| <i>Kvon Valeriy Gerasimovich</i> | head of the Laboratory for field gas-hydrate, adsorption and membrane technologies of the Center for gas production technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: V_Kvon@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Lebedev Ruslan Vladimirovich</i> | candidate of engineering, head of the Division for scientific-technical expertise at the Gazprom VNIIGAZ LLC, assistant professor in National Research University "Moscow Power Engineering Institute". E-mail: R_Lebedev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Livshits Semen Aleksandrovich</i> | candidate of engineering, assistant professor of the Chair for economics and production management at Kazan State Power Engineering University. E-mail: semen19772004@mail.ru |
| <i>Loginov Vyacheslav Aleksandrovich</i> | leading research associate in the Laboratory for complex research of hydrocarbon systems of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: V_Loginov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Lyugay Andrey Dmitriyevich</i> | junior research associate in the Laboratory for complex research of hydrocarbon systems of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: AndreyLyugai@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Malyshev Sergey Vladimirovich</i> | leading research associate of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: S_Malyshev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Mikhalkina Olga Gennadyevna</i> | candidate of chemistry, deputy head of the Laboratory for complex research of core in the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: O_Mikhalkina@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Mitichkin Sergey Konstantinovich</i> | leading research associate in National University of Oil and Gas "Gubkin University". E-mail: msk@yasenevo.ru |
| <i>Mizin Andrey Vitalyevich</i> | deputy head of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Mizin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Mnatsakanov Vadim Aleksandrovich</i> | doctor of engineering, head of the Center for well construction and repair technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: V_Mnatsakanov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Monakhova Olga Mikhaylovna</i> | leading engineer of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: O_Monakhova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Muratov Andrey Rodesovich</i> | candidate of physics and mathematics, leading research associate in the Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: muratov@ogri.ru |
| <i>Narenkov Roman Yuryevich</i> | senior research associate in the Laboratory for complex research of hydrocarbon systems of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: R_Narenkov@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|--|--|
| <i>Nedzvetskiy Maksim Yuryevich</i> | candidate of economics, general director of the Gazprom VNIIGAZ LLC, deputy head of a department at the Gazprom PJSC. E-mail: M_Nedzvetskiy@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Osmanova Badzhikhanum Kamilyevna</i> | research associate in the Laboratory for thermal physics and renewable power engineering at the Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS. E-mail: badji@mail.ru |
| <i>Parfenova Natalya Mikhaylovna</i> | senior research associate in the Laboratory for complex research of hydrocarbon systems of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: N_Parfenova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Plokhotnikov Sergey Pavlovich</i> | doctor of engineering, professor of Kazan National Research Technological Institute. |
| <i>Polyakov Anton Vladimirovich</i> | Tyumen Oil Scientific Center LLC. E-mail: tnnc@rosneft.ru |
| <i>Ponomareva Yekaterina Alekseyevna</i> | candidate of geology and mineralogy, leading research associate in the Laboratory for complex research of core at the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: E_Ponomareva@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Prokopov Andrey Vasilyevich</i> | senior research associate in the Laboratory for field low-temperature processes of the the Center for gas production technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Prokopov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Ramazanova Elvira Nazhmeddinovna</i> | candidate of engineering, senior tutor of Dagestan State Technical University. E-mail: oopr@mail.ru |
| <i>Rassokhin Andrey Sergeevich</i> | candidate of engineering, leading research associate in the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Rassokhin Sergey Gennadyevich</i> | doctor of engineering, chief research associate in the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: S_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Remishevskaya Karina Viktorovna</i> | head of the Division for analytical graphics in the Center for engineering prediction and scientific-technical information at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: K_Remishevskaya@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Samsonova Valentina Vladimirovna</i> | specialist on teaching and guiding in National University of Oil and Gas “Gubkin University”. E-mail: samsonova.v@gubkin.ru |
| <i>Sergeyeva Darya Viktorovna</i> | junior research associate in the Laboratory for field gas-hydrate, adsorption and membrane technologies of the Center for gas production technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Sergeeva@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Shafiyev Ildar Maratovich</i> | head of the Laboratory for complex research of hydrocarbon systems of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: I_Shafiev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Sokolov Aleksandr Fedorovich</i> | candidate of engineering, head of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: AF_Sokolov@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|--|---|
| <i>Sokotushchenko Vadim Nikolayevich</i> | candidate of engineering, assistant professor, senior research associate in National University of Oil and Gas "Gubkin University", senior research associate in the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. E-mail: sokotushenko@mail.ru |
| <i>Suleymanov Vladimir Alekperovich</i> | candidate of physics and mathematics, senior research associate at the Chair for development of marine oil-gas fields at the National University of Oil and Gas «Gubkin University». E-mail: sul1943@mail.ru |
| <i>Suwaid Muneer</i> | junior research associate at Kazan Federal University. E-mail: suwaidmuneer@gmail.com |
| <i>Trifonov Oleg Vladimirovich</i> | doctor of engineering, head of the Laboratory for scientific-procedural guidance and standards support in the Corporate scientific research center for control of technical state and integrity of production facilities at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: O_Trifonov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Troitskiy Vladimir Mikhaylovich</i> | candidate of physics and mathematics, leading research associate in the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Vagapov Ruslan Kizitovich</i> | candidate of chemistry, head of the Laboratory for prevention of outdoor and internal corrosion in the Corporate scientific research center for corrosion monitoring and rust prevention at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Vankov Valeriy Petrovich</i> | chief specialist of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: V_Vankov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Volkov Andrey Nikolayevich</i> | candidate of engineering, head of the Division for complex research of wells and in-situ bedded systems at the Ukhta subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: a.volkov@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Yenikeeva Svetlana Rashidovna</i> | candidate of physics and mathematics, assistant professor of the Chair for higher mathematics at Kazan National Research Technological Institute. E-mail: enikeeva.svetlana@mail.ru |
| <i>Zakharov Denis Yuryevich</i> | candidate of engineering, chief specialist of the Division for well construction management and control at the Gazprom PKhG LLC. E-mail: D.Zakharov@phg.gazprom.ru |
| <i>Zapevalov Dmitriy Nikolayevich</i> | candidate of engineering, head of the Corporate scientific research center for corrosion monitoring and rust prevention at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Zapevalov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Zarichnyak Yuriy Petrovich</i> | candidate of engineering, doctor of physics and mathematics, professor, assistant professor of ITMO University. E-mail: zarich4@gmail.com |