

ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ

**АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**1
2021**

Научно-технический
сборник

«Вести газовой науки»

№ 1 (46) / 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. Видное, п. Развилка,
проезд Проектируемый № 5537, влд. 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 17.05.2021 г. Тираж 500 экз.

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

Отпечатано в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

142717, Московская область, г. Видное, п. Развилка,
проезд Проектируемый № 5537, влд. 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 настоящий сборник вошли статьи, подготовленные по материалам III Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы исследования пластовых систем» (SPRS-2020), состоявшейся в сентябре 2020 г. в Москве. В связи с карантинными COVID-19-ограничениями конференция прошла в гибридном очно-онлайнном режиме. В работе конференции приняли участие более 400 чел. из администрации и дочерних обществ ПАО «Газпром», российских и иностранных нефтегазодобывающих и сервисных компаний, вузов, академических институтов, научно-технических центров и организаций нефтегазовой отрасли, которые представляли 76 компаний из восьми стран мира.

С приветствиями к участникам конференции обратились генеральный директор ООО «Газпром ВНИИГАЗ» М.Ю. Недзвецкий, академик-секретарь Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН В.Е. Фортов, член Правления, начальник департамента ПАО «Газпром» С.Н. Меньшиков, ректор РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина В.Г. Мартынов, генеральный директор ООО «Газпром добыча Ямбург» О.Б. Арно и др. Академик Фортов особо отметил, что программа и цели конференции полностью соответствуют утвержденной президентом Российской Федерации стратегии научно-технологического развития страны, в которой особое внимание уделяется развитию экологически чистой ресурсосберегающей энергетики, повышению эффективности добычи и переработки углеводородного сырья.

Тематика конференции затрагивает фундаментальные и прикладные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем, включая внедрение современных методов и технологий отбора и исследования кернового материала и проб пластовых флюидов, методов и результатов физического и математического моделирования поведения пластовых углеводородных систем, разработку лабораторного и промыслового оборудования. В этом году большое внимание уделялось вопросам изучения месторождений с нетрадиционными и трудноизвлекаемыми запасами углеводородов, а также нормативно-методическому обеспечению работ.

На пленарном заседании и заседаниях четырех секций по направлениям (газоконденсатные и газодинамические исследования скважин; исследования керна пород-коллекторов и пород-покрышек залежей нефти и газа; пластовые флюиды и их компоненты; фильтрация многофазных систем) прозвучали свыше 130 научных докладов, из них 83 – в формате онлайн-трансляции. Гибридный формат конференции позволил обеспечить активное участие как отечественных научных и производственных нефтегазовых организаций территориальным охватом от Сахалина до Калининграда, так и зарубежных коллег из Австралии, Германии, Швеции и др.

В решении конференции отмечены актуальность и высокий уровень представленных докладов, подтвержден ее статус постоянно действующей площадки обсуждения актуальных вопросов исследования нефтегазовых пластовых систем. Намечено в 2021 г. организовать на базе ООО «Газпром ВНИИГАЗ» научно-практический семинар «Экспериментальные методы исследования пластовых систем: проблемы и решения», а в 2022 г. провести следующую, 4-ю, Международную научно-практическую конференцию SPRS-22.



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

Актуальные задачи исследований нефтегазовых пластовых систем в ПАО «Газпром»

Комплексному исследованию первичных геологических материалов – керна глубоких скважин и проб пластовых флюидов – на всех этапах развития ПАО «Газпром» (далее – Общество) уделялось большое внимание. В научных подразделениях Общества в разные годы работали видные ученые, труды которых заложили фундаментальные теоретические основы в области изучения коллекторов, флюидоупоров, газовых и газоконденсатных систем, развитые в прикладные направления и технологии.

Программными документами ПАО «Газпром» современный этап развития минерально-сырьевой базы (МСБ) определяется как этап расширенного воспроизводства МСБ. Вместе с тем особенностью настоящего периода является необходимость обеспечения запасами текущих, средне- и долгосрочных плановых объемов добычи газа в условиях значительной волатильности спроса, усложнения структуры ресурсной базы на объектах, замещающих выбывающие из добычи гиганты сеномана, а также оптимизации затрат и модернизации технологий в области геологоразведочных работ (ГРП).

Существующие обстоятельства обуславливают потребность в исчерпывающих данных о состоянии объектов поиска и освоения и точном прогнозе их характеристик, наличие которых позволит оперативно корректировать текущие мероприятия и перспективные планы. Для этого требуется проведение все более углубленных и разноплановых исследований состава и свойств объектов поисков и освоения для детального определения начальных параметров пластовых систем, прогноза их отклика на применение различных технологий разработки, мониторинга свойств в процессе ее реализации. Детальное знание особенностей состава и свойств вмещающих пород и насыщающих их флюидов необходимо на всех этапах: от выбора объектов для лицензирования новых участков до обоснования применения тех или иных технологий повышения компонентоотдачи и доизвлечения флюидов на завершающей стадии разработки месторождений. Углубленные исследования состава флюидов и их поведения при изменении термобарических условий требуются не только для решения задач геологии и разработки, но и для определения направлений переработки, развития газохимии, обоснования мероприятий по транспортировке, противокоррозионной защите, мониторингу подземных хранилищ газа и многих других аспектов во всей цепочке производственных процессов. Точное представление о параметрах флюидов и характеристиках вмещающих пород необходимо также при переходе на новую классификацию запасов с оценкой коэффициентов извлечения для технологически извлекаемых и рентабельных запасов.

Развивающаяся в последние 10–15 лет тенденция ухудшения качественных характеристик сырьевой базы проявляется в увеличении со временем доли объектов в коллекторах с ухудшенными по сравнению с сеноманом фильтрационно-емкостными свойствами, возрастании запасов залежей с флюидами многокомпонентного состава, а также залежей, находящихся на средних и больших глубинах в условиях высоких температур и давлений. Особую сложность представляет освоение нетрадиционных источников углеводородов, в том числе угольного газа. Так, на лицензионных участках Общества запасы газа в отложениях пористостью менее 15 % возросли за последние 10 лет с 12 до 26 %, запасы на средних и больших глубинах – с 43 до 55 %, доля запасов конденсатного газа увеличилась до 60 %.

В ближайшие 20 лет основные задачи в зоне Единой системы газоснабжения сводятся к поддержанию уровней добычи на действующих месторождениях и вводу в разработку нижележащих горизонтов. В Западной Сибири это разведка и освоение потенциала ачимовских и юрских отложений, опоскование, разведка и разработка технологий для вовлечения в разработку запасов надсеноманских отложений, в европейской части страны – развитие Астраханского добычного комплекса, в других старых районах газодобычи – выявление залежей в глубоких горизонтах.

В регионах Восточной Сибири и Дальнего Востока основными объектами для формирования новых центров газодобычи являются Чаяндинское и Ковыктинское месторождения с возможными спутниками, разведка которых продолжается. Арктический и дальневосточный шельфы содержат мощную сырьевую базу, для освоения которой в будущем требуется отработка технологий.

Полигоном для реализации инновационных технологий добычи метана из угольных пластов является Южно-Кузбасская группа угольных месторождений, где в ходе пробной эксплуатации пилотных скважин планируется отработать технологии эксплуатации горизонтальных (многозбойных) скважин с перспективой значительного увеличения дебитов и, соответственно, повышения инвестиционной привлекательности проекта.

Разнообразие геолого-промысловых и технологических характеристик освоенных и планируемых к освоению залежей и месторождений требуют преемственности методологий лабораторных и экспериментальных исследований пород и флюидов, использования единой методической основы, тесной увязки результатов определений с комплексной научной интерпретацией и оперативным использованием в процессе научного сопровождения разработки месторождений, при составлении проектно-технической документации на разработку и в мероприятиях по авторскому надзору.

В соответствии со сложностью задач, стоящих перед Обществом, руководством принято решение о консолидации ответственности за организацию подготовки технико-технологических решений по эффективной разработке месторождений и научно-техническое сопровождение их реализации. С этой целью головной научный центр ПАО «Газпром» – ООО «Газпром ВНИИГАЗ» – определен единым центром ответственности за научное сопровождение разработки газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений в Группе Газпром и назначен единственным исполнителем работ и услуг в области формирования исходных данных, создания геолого-технологических моделей, научно-методического сопровождения ГРП и подготовки проектно-технической документации на разработку. В число этих задач неотъемлемым и основополагающим элементом вошли исследования керна-вого материала и пластовых флюидов.

Данное решение является продолжением комплекса мероприятий по построению системной работы с кернавым материалом и пластовыми флюидами, начатой в Обществе в 2011 г. решением о создании единой корпоративной системы работ с кернам и флюидами, в результате выполнения которого сформирована сеть исследовательских центров, разработаны комплексы аналитических и экспериментальных исследований, определены корпоративные расценки на их выполнение, проделан большой объем работ по созданию эталонных и представительных коллекций первичных геологических материалов, формированию единого информационного ресурса по результатам исследований керна и флюидов, выполненных в различные годы. Руководством профильного департамента ПАО «Газпром» утверждена разработанная в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» «Комплексная программа развития корпоративной системы работ с кернам и флюидами». Принятым решением существенно упрощается структура взаимодействия дочерних обществ при заключении договоров на исследования пластовых систем за счет большей оперативности, более тесной координации, обеспечения единой научно-методической базы и преемственности результатов.

Задачи развития Общества на современном этапе требуют создания сети мобильных лабораторий для повышения оперативности получаемых результатов. Как головной, так и региональные центры активно занимаются опытно-конструкторской разработкой аппаратуры, экспериментальных установок и комплектующих, а консолидация этих центров поможет успешному решению поставленных ответственных задач. Важную роль играет также обмен опытом с ведущими учеными и исследовательскими центрами других компаний, площадкой для которого служит международная конференция «Актуальные вопросы исследования пластовых систем» (SPRS-2020), проводимая на базе ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Дальнейшее развитие корпоративной системы работ с кернавым материалом и пластовыми флюидами будет способствовать повышению эффективности ГРП, рациональному и сбалансированному освоению МСБ, обеспечит необходимую информационную поддержку принятия управленческих решений по развитию газодобычи.

В.В. Рыбальченко, начальник Управления ПАО «Газпром»

Содержание

- 5 **Недзвецкий М.Ю., Вольнец И.Г., Рыжов А.Е.**
Комплексные исследования пластовых систем месторождений углеводородов в ПАО «Газпром»: современное состояние и перспективы
- 13 **Григорьев Б.А., Александров И.С., Герасимов А.А., Плавич А.Ю.**
Методология и результаты применения фундаментальных уравнений состояния для моделирования фазовых равновесий и термодинамических свойств многокомпонентных углеводородных систем
- 22 **Кучеров В.Г.**
Глубинный цикл углеводородов: результаты экспериментального моделирования и геологические данные
- 29 **Рыжов А.Е., Склярова З.П., Никишин А.А.**
Ретроспективный анализ и прогноз структуры сырьевой базы в связи с задачами исследований нефтегазовых пластовых систем в ПАО «Газпром»
- 33 **Loi G., Nguyen C., Al-Sarihi A., Akhmetgareev V., Badalyan A., Zeinijahromi A., Khisamov R., Bedrikovetsky P.**
Increased oil recovery during low-ionic-strength waterflooding in a sandstone core as the result of wettability alteration and fines migration
- 46 **Grigoryev B.A., Ibrahimoglu Beycan, Comert Faruk, Ibrahimoglu Beycan jun.**
Determination of the real critical density of substances
- 53 **Громова Е.А., Заночуев С.А.**
Лабораторно-аналитическое сопровождение многофазной расходомерии на газоконденсатных объектах
- 61 **Константинов А.А., Гусев Н.И., Цыбульский С.П.**
Исследования фазовых превращений углеводородных систем, состоящих из метанового газа и жидкой углеводородной фазы
- 67 **Богатырёв А.Ф., Кучеренко М.А., Макеенкова О.А.**
Температурная зависимость коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах, содержащих углеводороды, при низких давлениях
- 75 **Беляков М.Ю., Куликов В.Д., Муратов А.Р., Шарипов А.Ф.**
Термодинамические свойства рекомбинированного пластового флюида в окрестности критической точки
- 87 **Рыжов А.Е., Склярова З.П., Крикунов А.И., Михалкина О.Г., Канунникова Н.Ю., Филиппова Л.А.**
Уточнение внутреннего строения терригенного комплекса нижнего венда Верхневилучанского нефтегазоконденсатного месторождения
- 106 **Данилевская Н.С., Склярова З.П.**
К вопросу о факторах, определяющих состав пластовых систем Баренцева моря
- 119 **Волков Д.П., Григорьев Б.А., Заричняк Ю.П., Рамазанова А.Э., Эмиров С.Н.**
Проницаемость низкопористых пород-коллекторов и возможности конвективного переноса тепла через флюиды
- 125 **Пономарева Е.А.**
Цифровизация лабораторных комплексов по исследованию керна
- 129 **Абдулагатов И.М., Григорьев Б.А., Абдулагатова З.З., Каллаев С.Н., Бакмаев А.Г., Омаров З.М.**
Температуропроводность, теплоемкость и теплопроводность резервуарных пород
- 139 **Нурмагомедов М.М., Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Рамазанова Э.Н.**
Разработка программного модуля определения накопленного количества тепла при тепловых методах воздействия на пласт с учетом теплопроводности горных пород
- 144 **Курьяков В.Н., Кособреева А.А., Григорьев Е.Б.**
Оптический метод определения температур фазовых переходов n-алканов
- 149 **Касперович А.Г., Крайн Д.Р., Омельченко О.А., Мурыхныч Н.А., Рычков Д.А., Фатеев Д.Г., Мамонтова Ю.В.**
Проблемы и возможности совершенствования исследования и моделирования газоконденсатных флюидов
- 157 **Ashurova U., Safarov J.**
Thermophysical properties of 1-propanol and diesel fuel blends. I. Viscosity over wide range of temperature
- 165 **Абдуллаев Ф.Г.**
Уравнения упругости насыщенных паров толуола в пределах температур от 273,15 до 593,95 К
- 170 **Гильманов Я.И.**
Оценка емкостного пространства березовской свиты современными лабораторными методами
- 176 **Поднек В.Э., Кияченко Ю.Ф., Сирота А.С., Юдин И.К., Григорьев Б.А.**
Оптический метод идентификации и изучения предпереходного окологривического состояния пластовых углеводородных флюидов, находящихся в переходной зоне между летучей нефтью и ретроградным газовым конденсатом
- 190 **Соколов В.Г., Разов И.О., Вольнец С.И.**
Свободные колебания неоднородных тонких цилиндрических оболочек, заглубленных в грунт
- 196 **Токарев Д.К., Фатеев Д.Г.**
Экспресс-анализ модели пластового углеводородного флюида, используемого в гидродинамической модели пласта
- К защите диссертаций**
- 209 **Пушкарева Д.А.**
Международный опыт, проблемы и перспективы подземной утилизации кислых неуглеводородных газов
- 222 **Сведения об авторах**
- 226 **Information about the authors**

УДК 622.031:553.98

Комплексные исследования пластовых систем месторождений углеводородов в ПАО «Газпром»: современное состояние и перспективы

М.Ю. Недзвецкий^{1,2}, И.Г. Вольнец¹, А.Е. Рыжов^{1*}

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

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

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

Тезисы. В статье рассмотрено текущее состояние работ с керном и пластовыми флюидами в ПАО «Газпром», показаны объемы исследований и хранения керна и проб флюидов. Отмечены особенности и актуальные проблемы исследований пластовых систем в ключевых регионах проведения геологоразведочных работ ПАО «Газпром». Подчеркнута необходимость совершенствования существующих методов и технологий для повышения качества исследований сложнопостроенных, засоленных, низкопроницаемых, слабосцементированных коллекторов. Освещены последние изменения, внесенные в Федеральный закон «О недрах» и Налоговый кодекс РФ для стимулирования освоения залежей трудноизвлекаемых запасов углеводородов.

Современное состояние минерально-сырьевой базы ПАО «Газпром» характеризуется широчайшим спектром геологических, климатических и инфраструктурных условий местонахождения сырья. В производственную деятельность, включая добычу газа и поисковые работы, вовлечены более 150 лицензионных участков недр во всех нефтегазоносных провинциях и нефтегазоносных областях на территории Российской Федерации. На сегодняшний день в разработке находятся более 140 месторождений. Неодинаковый генезис месторождений предопределяет различия методических подходов к исследованиям продуктивных отложений, комплексов лабораторного изучения пластовых систем, требований к экспериментальному оборудованию.

В структуре ПАО «Газпром» исследования керна и пластовых флюидов месторождений и площадей выполняются головным Корпоративным центром исследований пластовых систем (кern и флюиды) в составе ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Тюменским центром исследований керна и флюидов – с сентября 2020 г. обособленным структурным подразделением ООО «Газпром ВНИИГАЗ», отделом Корпоративного центра в филиале ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, Отделом исследования пластовых флюидов в г. Ленске – обособленным структурным подразделением ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Хранение керна и проб флюидов осуществляется в корпоративном кернахранилище и флюидохранилище в ООО «Газпром ВНИИГАЗ», в региональных кернахранилищах в Тюмени, Ухте, Ставрополе, Оренбурге (рис. 1).

Центрами обеспечивается широкий комплекс исследований керна и проб пластовых флюидов, отвечающий задачам и современным требованиям геологоразведки и проектирования разработки месторождений. В корпоративном кернахранилище и флюидохранилище, так же как и в региональных кернахранилищах, осуществляются учет, паспортизация и длительное кондиционное хранение керна и проб флюидов, формирование и хранение коллекций керна по всем лицензионным участкам ПАО «Газпром» и дочерних обществ. Также выполняются научные исследования, базирующиеся на данных о пластовых системах, опытно-конструкторская разработка пробоборного и лабораторного оборудования, подготовка нормативно-методических документов системы стандартизации ПАО «Газпром» в области отбора, транспортировки, исследований, хранения керна и пластовых флюидов, экспериментальных исследований флюидалльных систем на установках фазовых равновесий.

Ключевые слова: ПАО «Газпром», месторождения углеводородов, пластовые системы, kern и флюиды, особенности исследований, освоение трудноизвлекаемых запасов углеводородов, законодательное стимулирование.

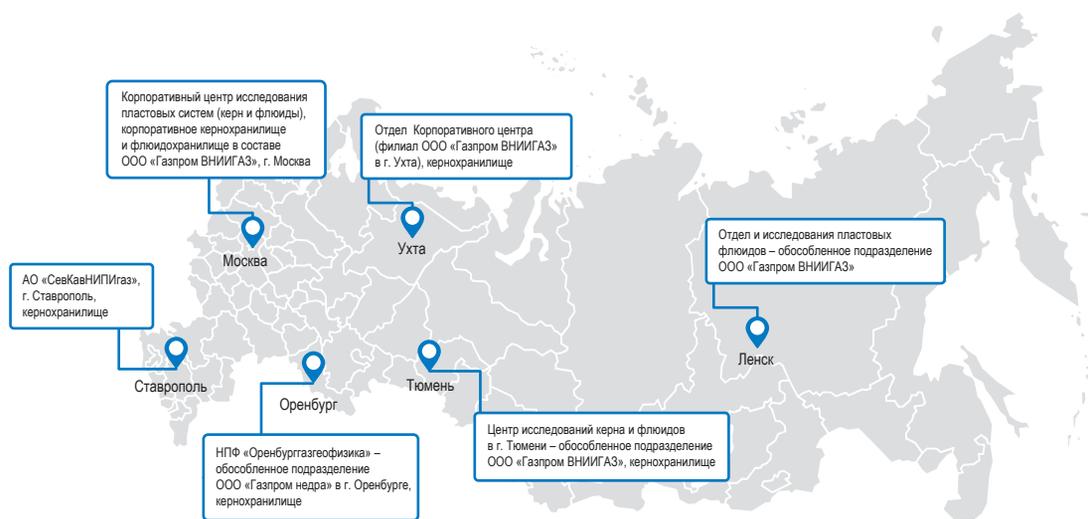


Рис. 1. Центры исследований и хранения керна и флюидов в ПАО «Газпром»

В настоящее время в корпоративном и региональных исследовательских центрах ПАО «Газпром» ежегодно изучаются около 7 тыс. погонных метров керна, а также пробы флюидов по 180 объектам испытаний. С целью обеспечения возможности проведения возвратных исследований в кернохранилищах на длительное хранение размещены более 130 тыс. погонных метров керна, включая эталонные и представительные коллекции, кроме того, корпоративное флюидохранилище вмещает на сегодняшний день 450 проб жидких пластовых флюидов.

В структуре разведанных запасов газа Группы Газпром в последние годы неуклонно растет доля запасов месторождений, расположенных на континентальном шельфе и в регионах, удаленных от зон с развитой газодобывающей, газотранспортной инфраструктурой. Постепенно увеличивается доля запасов газа, сосредоточенных в глубокозалегающих пластах сложного геологического строения. При этом закономерно уменьшается доля запасов месторождений, обеспечивающих стабильную добычу в ареале действующей Единой системы газоснабжения, и месторождений Надым-Пур-Газовского региона с падающей добычей. Основными объектами геологоразведки и исследований пластовых систем становятся глубокозалегающие, сложнопостроенные, засоленные коллекторы вендского и венд-кембрийского нефтегазоносных комплексов (НГК) Восточной Сибири, низкопроницаемые отложения ачимовского и юрского комплексов с многокомпонентными

флюидальными системами и аномальными пластовыми условиями, слабосцементированные отложения надсеномана Западной Сибири, месторождения континентального шельфа РФ. Запасы углеводородов (УВ) всех этих объектов, отличающиеся сравнительно неблагоприятными для извлечения геологическими условиями, можно отнести к трудноизвлекаемым запасам (ТРИЗ), для освоения которых принимаются меры государственного регулирования.

Для стимулирования освоения залежей ТРИЗ и создания новых технологических решений, позволяющих их разрабатывать экономически эффективно, в последние годы внесены существенные изменения в Налоговый кодекс РФ (далее – НК РФ) и Закон РФ от 21 февраля 1992 г. № 2395-1 «О недрах». В НК РФ предусмотрены льготные режимы налогообложения добычи УВ. При расчете налога на добычу полезных ископаемых (НДПИ) применяются понижающие коэффициенты, характеризующие особенности добычи углеводородов: географическое положение, глубину залегания залежей, выработанность запасов и др. В частности, льготный налог на газ исчисляется для залежей туронских отложений, для участков недр, расположенных на п-овах Ямал и Гыданский, на территории Астраханской, Иркутской областей, Красноярского края, Дальневосточного федерального округа, в Охотском море, при соблюдении ряда условий и сроков. В 2015 г. в НК РФ для стимулирования освоения месторождений шельфа введено понятие новых морских месторождений, для которых применяются льготные ставки НДПИ. С 01.01.2019

в НК РФ введено понятие налога на дополнительный доход от добычи углеводородного сырья (далее – НДД). Ставка НДД составит 50 %. НДД будут взимать с дохода от добычи нефти за вычетом расчетной экспортной пошлины и расходов на транспортировку, а также фактических капитальных и операционных расходов, связанных с разработкой участка недр. Принципиальное отличие НДД от НДПИ в том, что новый налог взимается с финансового результата, а не с выручки, и платить его нужно только в том случае, когда разработка месторождения оказалась прибыльной. Что касается НДПИ, то предполагается его сохранение, но в пониженном размере.

В 2020 г. в Федеральный закон «О недрах» введено понятие участков недр, предоставляемых в пользование для разработки технологий геологического изучения, разведки и добычи трудноизвлекаемых полезных ископаемых. Такие участки могут быть либо выделены из уже существующих участков недр, либо предоставляться впервые. Лицензия на них выдается на семь или 15 (для участков недр, содержащих только ТРИЗ) лет. Установлены требования к участникам конкурсов на участки с ТРИЗ: основным критерием оценки участников является научно-технический уровень, квалификация и опыт работы с ТРИЗ. Платежи за пользование недрами с участков, предоставляемых в пользование для разработки технологий геологического изучения, разведки и добычи ТРИЗ, не взимаются. Кроме того, в 2020 г. для стимулирования геологоразведочных работ (ГРП) на участках внутренних морских вод и территориального моря РФ в Федеральный закон «О недрах» введены изменения, позволяющие получить такие участки в пользование для геологического изучения без проведения аукционов.

Согласно стратегии развития минерально-сырьевой базы ПАО «Газпром» одним из стратегических направлений на долгосрочную перспективу является континентальный шельф России. В структуре разведанных запасов газа Группы Газпром здесь сосредоточено более 25 % запасов. В последние годы ПАО «Газпром» проводятся активные геологоразведочные работы на шельфе для обеспечения прироста и формирования стратегического резерва запасов газа. В 2018–2020 гг. геологоразведка на шельфе Карского моря внесла основной вклад в обеспечение расширенного воспроизводства запасов газа ПАО «Газпром».

Результатом этих работ стало открытие в Карском море трех новых месторождений с запасами газа – уникального по величине запасов месторождения им. В.А. Динкова и крупных Нярмейского и «75 лет Победы».

Как известно, ГРП на морских участках характеризуются меньшими объемами поисково-разведочного бурения, короткими сроками строительства скважин, ограниченным летним навигационным периодом, более высокой стоимостью строительства скважин. В этих условиях хорошо зарекомендовала себя технология отбора керн боковыми грунтоносами. Из всех скважин последних лет, пробуренных на лицензионных участках ПАО «Газпром» на шельфе РФ, боковыми грунтоносами отбирались образцы бокового керн максимально по 50 образцов на скважину. Исследования бокового керн выполнялись в Корпоративном центре исследования пластовых систем (керн и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Отбор керн боковыми грунтоносами имеет как преимущества (сокращение времени и снижение стоимости отбора, возможность уточнения интервалов отбора после проведения геофизических исследований скважин, устойчивая статистика высокого процента выноса керн), так и ряд ограничений – маленький размер образцов и их небольшое количество не могут охарактеризовать в полной мере продуктивный разрез и зачастую не позволяют выполнить весь комплекс лабораторных исследований, повторное насыщение и высушивание образцов приводит к их разрушению или искажению свойств горных пород. Вместе с тем на основе результатов исследований бокового керн совместно ПАО «Газпром», ООО «Газпром геологоразведка», «Шлюмберже» и ООО «Газпром ВНИИГАЗ» разработаны и утверждены Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых временные методические рекомендации по отбору керн боковыми грунтоносами [1].

В Охотском море ПАО «Газпром» завершены ГРП на Южно-Кирином нефтегазоконденсатном месторождении, месторождение подготовлено к разработке. Соседнее Кириновское газоконденсатное месторождение разрабатывается с 2014 г. Здесь специалистами ООО «Газпром ВНИИГАЗ» проведены оперативные анализы содержания ртути в газе сепарации и впервые в истории освоения российского шельфа определено содержание соединений мышьяка. Высокотоксичные примеси в составе газа

представляют опасность не только для жизни и здоровья людей, но также являются ядами для катализаторов, применяемых в газохимии, и ускоряют процессы коррозии. Определение в составе газа примесей ртути и соединений мышьяка особенно важно на месторождениях шельфа из-за труднодоступности коммуникаций и большой длины шлейфа труб. Подобные исследования осложнены малыми концентрациями определяемых элементов, слабой изученностью процессов улетучивания, адсорбции и осаждения этих веществ, необходимостью проведения оперативных исследований непосредственно на платформе.

В Восточной Сибири ПАО «Газпром» проводит ГРП для поддержания действующих и создания новых центров газодобычи [2]. Так, базовым для формирования Якутского центра газодобычи и ресурсной базой для загрузки магистрального газопровода «Сила Сибири» служит одно из крупнейших на Востоке России, уникальное по запасам газа Чайядинское нефтегазоконденсатное месторождение, которое введено в промышленную разработку в 2019 г. Газопровод «Сила Сибири» введен в эксплуатацию на участке от Чайядинского месторождения до границы с Китаем в Амурской области. На соседних Тас-Юряхском и Верхневилучанском месторождениях-спутниках продолжают ГРП. Основные запасы УВ Чайядинского и Тас-Юряхского месторождений сосредоточены в сложнопостроенных терригенных коллекторах ботубинского, хамакинско-го и талахского горизонтов вендского НГК. На Верхневилучанском месторождении основные запасы связаны с карбонатными коллекторами юряхского продуктивного горизонта венд-кембрийского НГК.

Месторождения Восточной Сибири уникальны по геологическим условиям залегания и составу пластового газа, характеризуются аномально низкими пластовыми давлениями и температурами, сложным блоковым строением, обусловленным значительной раздробленностью и тектоническими нарушениями, наличием криолитозоны, неравномерным постседиментационным засолением терригенных пород-коллекторов, высокой минерализацией пластовых вод. Отмечаются неопределенности литолого-минералогического состава карбонатных пород-коллекторов на разных масштабах исследований.

Газ месторождений имеет сложный компонентный состав, в том числе очень высокое содержание гелия. Гелий, с одной стороны, является ценнейшим химическим элементом, применяемым в самых разных высокотехнологичных областях, с другой стороны, процессы его извлечения, хранения и транспортировки сложны и затратны, объем потребления гелия меньше объема, который будет производиться при добыче газа, следовательно, помимо создания производства для извлечения гелия, для него необходимо строить подземные хранилища (далее – ПХГ гелия).

Исследования пластовых систем месторождений Восточной Сибири проводятся в Корпоративном центре ВНИИГАЗа. С учетом указанных особенностей месторождений требуются специальные подходы к исследованиям засоленного керна и карбонатных коллекторов. Актуальными задачами исследований являются уточнение литолого-минералогического состава карбонатных пород, закономерностей распределения фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) и петрофизических характеристик, засоленности коллекторов по площади и разрезу, исследование технологических жидкостей и гидратообразования в условиях аномально низких пластовых давлений и температур, выбор объектов для размещения ПХГ гелия.

Специалистами Корпоративного центра совместно с Центром технологий хранения газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ» проведены экспериментальные исследования по определению на кернах материала экранирующих свойств пород-покрышек. С учетом ключевой роли Чайядинского месторождения ему было уделено основное внимание при выполнении исследований.

С целью поддержания уровней добычи действующих месторождений Надым-Пур-Тазовского региона Западной Сибири ПАО «Газпром» проводится доразведка ачимовских и юрских отложений на Уренгойском, Ямбургском, Медвежьем и других месторождениях Ямало-Ненецкого автономного округа. На Уренгойском месторождении ачимовские залежи в 2008 г. введены в разработку.

Коллекторы ниже-среднеюрского комплекса и ачимовской толщи нижнего мела характеризуются очень низкими ФЕС, аномально высокими пластовыми давлениями, кроме того, ачимовская толща отличается сложным

клиноформным геологическим строением, вертикальной и латеральной литологической неоднородностью и значительной анизотропией ФЕС. Для ачимовской толщи существует проблема индексации пластов на соседних месторождениях при прогнозировании распространения коллекторов, ловушек углеводородов, выборе аналогов.

Исследования керна и флюидалных систем ачимовских и юрских отложений месторождений Западной Сибири в основном проводятся Тюменским центром. Указанные особенности ачимовских и юрских отложений вызывают сложности при петрофизических исследованиях, связанные с выбором методик определения ФЕС и большей длительностью фильтрационных экспериментов, требуют повышенной точности методов и результатов измерений из-за малых величин измеряемых параметров, а также четкости планирования исследований.

Для компенсации падения добычи сеноманского газа на месторождениях Надым-Пур-Тазовского региона ПАО «Газпром» ведется разведка надсеноманского газоносного комплекса [3]. Первоочередной интерес как объект возвратной разработки на обустроенных месторождениях с выработанными запасами сеноманского газа представляют глинисто-кремнистые отложения сенона, с которыми связаны многочисленные газопроявления и низкодебитные притоки газа на многих месторождениях севера Западной Сибири. Суммарные ресурсы газа сенона на месторождениях ПАО «Газпром» севера Западной Сибири оцениваются в среднем в 12,4 трлн м³, по минимальным оценкам – в 4,5 трлн м³.

Породы-коллекторы, представленные глинистыми опоками и опокovidными глинами, имеют низкую проницаемость (1,0...10,0 мД) при высокой открытой пористости (30...40 %). Высокие сорбционные свойства опок и монтмориллонитовых глин, а также значительная способность к набуханию последних в воде затрудняют изучение их коллекторских свойств, газонасыщенности, а также исключают возможность применения технологических жидкостей на водной основе. Глинисто-кремнистые породы сенона характеризуются развитой микротрещиноватостью, что обусловлено их более низкой сжимаемостью по сравнению с глинами подстилающих и перекрывающих отложений. По этому параметру

отложения сенона принципиально отличаются от обычных глин.

Микротрещиноватость и высокая хрупкость опок предъявляют особые требования к работе с керном этих отложений (кern рыхлый, слабоцементированный) (рис. 2). В процессе отбора, транспортировки и подготовки к исследованиям керна необходимо сохранить его исходные параметры, предотвратить разрушение, нарушение структуры порового пространства, изменение естественного насыщения и загрязнение пород технологическими составами.

Современные технологии отбора и консервации керна позволяют обеспечивать его высокий вынос и сохранность пород. Но в лаборатории остается проблема изготовления стандартных образцов, обеспечения многоэтапного процесса исследований, сохранения исходных структурно-текстурных особенностей пород. Лабораторные исследования керна сенонского комплекса выполняются Тюменским центром. Выработаны подходы к изучению слабо консолидированных и рыхлых разностей, позволяющие получать достоверные данные о ФЕС пород, определять условия их формирования. Но необходимы утвержденные методики исследований.

Основной углеводородный потенциал юга России сосредоточен на сероводородсодержащих месторождениях Астраханского свода, крупнейшим из которых является Астраханское газоконденсатное месторождение (ГКМ). Продуктивные горизонты в известняках башкирского яруса среднего карбона образуют залежь с высоким содержанием кислых компонентов (H₂S – до 30 %, CO₂ – до 16 %). Месторождение разрабатывается с 1986 г., за это время накопленная добыча составляет всего около 9 % от запасов газа. Добыча

-  Обязательны специальные технологии консервации, стабилизации керна при отборе, транспортировке, пробоподготовке и исследованиях рыхлого, слабоцементированного керна
-  Однократное насыщение образцов непосредственно перед измерениями, комплексное определение параметров
-  Сканирование керна на компьютерном томографе перед выпиливанием образцов
-  Необходимы утвержденные методики исследований

Рис. 2. Особые требования к работе с керном сенонских глинисто-кремнистых отложений

газа ограничена уровнем 12 млрд м³ в год. Основными сдерживающими факторами развития добычи являются экологические ограничения и проблема перепроизводства газовой серы. В ряде работ [4, 5] показано, что на Астраханском ГКМ можно увеличить добычу УВ в 2–4 раза при применении технологий, предусматривающих частичную или полную закачку кислых газов обратно в продуктивный пласт.

Для отработки технологий закачки в пласт кислых газов в ПАО «Газпром» решено создать опытный полигон на разбуренной части Астраханского ГКМ [6], в настоящее время ведутся комплексные инженерные изыскания и проектирование полигона. В связи с этим задачами исследований пластовых систем являются оценка приемистости, герметичности, минералогической устойчивости отложений с целью выделения резервуаров для закачки и долгосрочного хранения кислых газов в пределах Астраханского свода, изучение воздействия кислых газов на ФЕС и устойчивость структуры пород для прогноза минеральных реакций в пласте.

Технологический процесс добычи газа на Астраханском ГКМ отличают следующие особенности: высокие пластовое давление (61,2 МПа) и температура (до 115 °С), высокий конденсатный фактор (260...280 г/м³), неоднородный компонентный состав пластовой смеси по площади. Разработка Астраханского ГКМ [6] ведется на режиме истощения и сопровождается сложными фазовыми процессами, происходящими в пласте при снижении пластового давления. Эффективность

разработки месторождения зависит от изученности характеристик пластовых флюидальных систем и динамики их состава. Поэтому важные задачи разработки месторождения – уточнение текущей газоконденсатной характеристики месторождения, экспериментальные исследования динамики состава пластовой смеси в процессе снижения пластового давления, изучение и прогноз термодинамических характеристик пластового флюида. Эти данные используются для оперативного и долгосрочного прогноза компонентоотдачи и конденсатоизвлечения.

Отбор и исследования углеводородных систем с высоким содержанием агрессивных компонентов предъявляют жесткие требования к пробоборному, экспериментальному, хроматографическому оборудованию. Экспериментальные термодинамические исследования пластовых систем Астраханского ГКМ выполняются в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» на ртутной установке фазовых равновесий, которая имеет большой рабочий объем РВТ-ячейки, коррозионностойкое и сероводородостойкое исполнение.

Для проведения специальных исследований ядра, моделирования фильтрационных процессов и отработки методов воздействия на пласт в Корпоративном центре разработан универсальный автоматизированный комплекс лабораторного оборудования, включающий три блока: 1) фильтрационных исследований; 2) исследований петрофизических и деформационно-прочностных свойств пород в атмосферных и пластовых условиях; 3) моделирования гидроразрыва



1. Фильтрационный блок

- Многофазная многокомпонентная фильтрация в широком диапазоне параметров:
 - горное давление – до 100 МПа
 - поровое давление – до 70 МПа
 - температура – от –5 до +150 °С
- Исследования при парагазовом воздействии
- Slim tube

2. Петрофизический блок

- Исследования процессов гидратообразования
- Исследования влияния буровых, тампонажных растворов, различных технологических жидкостей и кислотных обработок на ФЕС
- Единая гидравлическая, пневматическая, электрическая, измерительная системы

3. Блок ГРП

- Исследования деформационно-прочностных свойств пород в атмосферных и пластовых условиях
- Исследования петрофизических свойств ядра
- Исследования проводимости пропантной упаковки (по жидкости и газу) при проведении ГРП, в том числе кислотного
- Исследования процессов выноса пропантанта (по жидкости и газу)

ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА



Широкий спектр решаемых для нужд ПАО «Газпром» задач



Соответствие современным стандартам, классам точности



Универсальность и многофункциональность



Снижение зависимости от поставок импортного оборудования и комплектующих



Сокращение затрат на приобретение дорогостоящего оборудования

Рис. 3. Универсальный автоматизированный лабораторный комплекс для специальных исследований ядра, моделирования фильтрационных процессов и методов воздействия на пласт: ГРП – гидроразрыв пласта

пласта (рис. 3). В настоящее время проводятся заводские испытания опытного образца комплекса.

Комплекс позволяет решать широкий спектр задач для нужд ПАО «Газпром», соответствует современным стандартам и классам точности, отличается более низкой стоимостью оборудования благодаря универсальности и многофункциональности, уменьшению доли импортных комплектующих в сравнении с типовыми установками, произведенными в России. Универсальность комплекса достигается за счет использования единой гидравлической, пневматической, электрической, измерительной системы, а также системы моделирования и управления пластовой температурой и программного обеспечения.

Закрепление накопленного ПАО «Газпром» опыта работы с пластовыми системами планомерно осуществляется путем разработки и актуализации нормативно-методических документов корпоративной системы стандартизации. Созданная в ПАО «Газпром» корпоративная система управления исследованиями

кernового материала и пластовых флюидов, а также их централизованного хранения соответствует вызовам, стоящим перед газовой отраслью с учетом перспектив ее развития. Комплексность системы позволяет организовать получение максимально полных исходных данных для обоснованной оценки запасов углеводородов, рациональной разработки месторождений и достоверного прогнозирования уровней добычи газа, конденсата и нефти. Внедрение широкой филиальной сети кернохранилищ позволит оптимальным образом распределять финансовые затраты при одновременном повышении качества работ с kernовым материалом и пластовыми флюидами.

В целом можно констатировать, что все перспективные планы развития минерально-сырьевой базы ПАО «Газпром» в полном объеме обеспечены специальными исследованиями керна и пластовых флюидов, что позволяет гарантировать надежное ресурсное обеспечение долгосрочных планов развития газодобычи в России.

Список литературы

1. Временные методические рекомендации по отбору керна боковыми грунтоносами на морских лицензионных участках для подготовки материалов к подсчету запасов: утв. Протоколом ЭТС ФБУ «ГКЗ» Роснедра от 03.12.2019 со сроком апробации с 01.01.2020 на 5 лет / под ред. Н.М. Свихнушина, В.Н. Хоштария. – М.: Роснедра, 2019.
2. Восточная газовая программа. – <https://www.gazprom.ru/projects/east-program>
3. Скоробогатов В.А. Распространение, генезис, ресурсы и перспективы освоения «надсеноманского» газа Надым-Пур-Газовского региона Западной Сибири / В.А. Скоробогатов // Вести газовой науки: науч.-технический. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 3 (35): Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих районов России. – С. 132–143.
4. Мирошниченко М.Г. Совершенствование геолого-технологических методов поиска и выбора объектов для закачки кислых газов разрабатываемых сероводородсодержащих месторождений (на примере Астраханского свода): автореф. дис. ... канд. тех. наук: 25.00.17, 25.00.12 / М.Г. Мирошниченко; ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М., 2011. – 26 с.
5. Пушкарева Д.А. Потенциал среднеюрских коллекторов Астраханского ГКМ в качестве хранилища промышленных стоков // Тезисы докладов участников XIII Всероссийской конференция молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности» (газ, нефть, энергетика) 22–25 октября 2019 г. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2019. – С. 28–29.
6. «Газпром» построит в Астрахани полигон для отработки закачки в пласт кислых газов // Ежедневный обзор ЗАО «Интерфакс – Агентство газовой информации». – 10.07.2020. – № 123 (4757). – С. 9–10.

Complex studies of embedded hydrocarbon systems at the Gazprom PJSC: state of the art and outlooks

M.Yu. Nedzvetskiy^{1,2}, I.G. Volynets¹, A.Ye. Ryzhov^{1*}

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

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

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

Abstract. The article describes modern status of core and fluids studies and amounts of their storage at the Gazprom PJSC. Authors highlight special features and topical tasks of the named explorations in regard for the key regions of geological prospecting executed by the Gazprom PJSC. They outline the necessity to perfect methods and techniques applied for examination of the difficult-structure, salinized, low permeable, poorly consolidated reservoirs and offshore fields. The latest updates of the domestic Subsoil legislation and the Russian Tax Code are listed.

Keywords: Gazprom PJSC, hydrocarbon fields, embedded systems, core and fluids, special features of testing, hard-to-extract hydrocarbon reserves, legislative promotion.

References

1. Temporary guidelines on coring by side-wall sample trackers at offshore licensed sites to prepare information for reserves inventory counting [Vremennyye metodicheskiye rekomendatsii po otbory keran bokovymi gruntonosami na morskikh litsenziyonnykh uchastkakh dlya podgotovki materialov k podschetu zapasov]. Adopted by the Rosnedra State Commission for Reserves of Commercial Minerals on 03 December 2019 with a five-year approbation period from 1 January 2020. N.M. SVIKHNUSHIN, V.N. KHOTISHARIYA. Moscow, 2019. (Russ.).
2. The Eastern Gas Program [Vostochnaya gazovaya programma] [online]. Available from: <https://www.gazprom.ru/projects/east-program/>. (Russ.).
3. SKOROBOGATOV, V.A. Expansion, genesis, resources and prospects for development of “Over-Cenomanian” gas in Nadym-Pur-Taz region of Western Siberia [Rasprostraneniye, genesis, resursy i perspektivy osvoyeniya “nadsenomanskogo” gaza Nadym-Pur-Tazovskogo regiona Zapadnoy Sibiri]. Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2018, no. 3(35): Issues for resource provision of gas-extractive regions of Russia, pp. 132–143. ISSN 2306-9849. (Russ.).
4. MIROSHNICHENKO, M.G. Perfection of geological-engineering methods used for searching and selecting facilities to pump acid gases from the hydrogen sulfide containing fields being developed (the case of Astrakhan Arch) [Sovershenstvovaniye geologo-tehnologicheskikh metodov poiska i vybora obyektov dlya zakachki kislykh gazov razrabatyvayemykh serovodorodsoderzhashchikh mestorozhdeniy (na primere Astrakhanskogo svoda)]. Synopsis of candidate’s thesis (engineering). Gazprom VNIIGAZ LLC. Moscow, 2011. (Russ.).
5. PUSHKAREVA, D.A. The potential of the Middle Jurassic reservoirs of the Astrakhan gas condensate field as a storage for industrial wastes [Potentsial sredneyurskikh kollektorov Astrakhanskogo GKM v kachestve khranilishcha promyshlennykh stokov]. In: XIII All-Russia conference of young scientists, professionals and students “New technologies in gas industry (oil, gas, power engineering)”, 22–25 October 2019: proceedings. Moscow: Gubkin University of Oil and Gas, 2019, pp. 28–29. (Russ.).
6. Gazprom is going to build in Astrakhan a testing ground for exercising injection of acid gases into a formation [“Gazprom” postroit v Astrakhani polygon dlya otrabotki zakachki v plast kislyukh gazov]. In: Daily review of the “Interfaks – Agentstvo Gazovoy Informatsii”, 10.07.2020, no. 123 (4757), pp. 9–10. (Russ.).

УДК 536.22

Методология и результаты применения фундаментальных уравнений состояния для моделирования фазовых равновесий и термодинамических свойств многокомпонентных углеводородных систем

Б.А. Григорьев¹, И.С. Александров^{2*}, А.А. Герасимов², А.Ю. Плавич²

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

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

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Тезисы. В статье обсуждается применимость наиболее широко используемых кубических уравнений состояния (КУС) для расчета термодинамических свойств (ТДС) и фазовых равновесий. Показано, что прогнозные возможности расчета фазовых равновесий по КУС достаточно высоки, однако ТДС передаются с большими ошибками и, таким образом, на основе КУС невозможно получить надежные термодинамически согласованные данные на всей поверхности состояния. В качестве альтернативы КУС предлагаются эмпирические многоконстантные уравнения состояния, на основе которых разработан метод расчета ТДС и фазовых равновесий природных углеводородных систем. Установлены диапазоны применимости предлагаемого метода и определены проблемные моменты, связанные с расчетом фазовых равновесий систем, содержащих тяжелые компоненты. Одним из перспективных путей решения выявленных проблем является развитие методов расчета, базирующихся на теоретически обоснованных уравнениях состояния. В частности, предлагается методика моделирования ТДС и фазовых равновесий природных углеводородных систем на основе уравнения состояния PC-SAFT, протестированная на обширном массиве экспериментальных данных о нефтяных и газоконденсатных фракциях. Обсуждаются вопросы идентификации состава сложных углеводородных смесей и повышения точности расчета фазовых равновесий.

Ключевые слова: уравнение состояния, плотность, давление, теплоемкость, фазовые равновесия, термодинамические свойства, пластовый флюид.

Эффективное моделирование технологических процессов добычи газа и конденсата, а также транспорта и переработки углеводородного сырья не может быть реализовано без надежного термодинамического обеспечения. Сложность и трудоемкость теплофизического эксперимента наряду с освоением новых месторождений и внедрением новых технологий создают дефицит информации о термодинамических свойствах углеводородных систем. Указанный дефицит традиционно восполняется прогнозными методами расчета, среди которых наилучшим является расчет по надежным экспериментально обоснованным фундаментальным уравнениям состояния.

Расчет фазового равновесия и термодинамических свойств по уравнению состояния наиболее удобен, так как уравнение в компактной аналитической форме содержит максимальную информацию об исследуемой системе. На протяжении более чем ста лет данный подход развивался применительно к кубическим уравнениям состояния (КУС). Работы в этом направлении продолжаются и по настоящее время, при этом достигнуты неплохие результаты, особенно в прогнозировании фазового поведения углеводородных систем. Интерес к кубическим уравнениям понятен и объективно обусловлен научной обоснованностью, простотой и устойчивостью уравнения в широком диапазоне параметров состояния, возможностью получения явных решений для расчета некоторых термодинамических свойств и сравнительной несложностью вычислительных процедур при численном решении задач. На базе КУС разработаны пакеты компьютерных прикладных программ, позволяющие производить комплексные вычисления различных свойств углеводородных систем. Тем не менее, основной проблемой таких уравнений остается низкая точность расчета всего спектра

термодинамических свойств, особенно в жидкой фазе.

Моделирование термодинамических свойств природных углеводородных систем с применением уравнений Пенга – Робинсона и Соава показало, что при высоких давлениях существенной становится неточность в описании плотности газовой фазы. Наряду с этим погрешность при описании плотности жидкой фазы является высокой и при низких давлениях. Как уже отмечалось, КУС широко используют в различных программных комплексах, ориентированных на прогнозный расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий сложных углеводородных смесей природного и технологического происхождения. Показатели точности таких комплексов либо неизвестны, либо получены по результатам расчетов термодинамических свойств углеводородов.

Результаты применения уравнений состояния

Для более объективной оценки произведены расчет плотности по трем модификациям КУС и сравнение с надежными экспериментальными данными о плотности жидкой фазы сложных углеводородных смесей, представляющих как прямогонные фракции нефти различных месторождений, так и их продукты структурной переработки, а также товарные нефтепродукты. Экспериментальные данные получены в 1970–1980-е гг. в отраслевой теплофизической лаборатории Грозненского нефтяного института (ОТФЛ ГНИ) [1–3], а также в проблемной лаборатории термодинамики Азербайджанского института нефти и газа [4, 5]. Перечень веществ, диапазоны исследования по температуре и давлению, а также результаты сравнения представлены в табл. 1. Расчет выполнен в рамках одножидкостной модели смеси. Вещество идентифицируется по значениям псевдокритических свойств – давления p_{pc} и температуры T_{pc} , а также фактора ацентричности Питцера ω , рассчитанным по корреляциям Кеслера и Ли [6]. (Следует отметить, что использование других многочисленных корреляций не изменяет существенным образом, представленные в табл. 1 результаты.) Расчет идентифицирующих показателей произведен на основе данных о физико-химических свойствах вещества, которые определяются с высокой точностью стандартными лабораторными

исследованиями, – показателе преломления n_D^{20} , относительной плотности ρ_4^{20} , молярной массе M и средней температуре кипения T_{bv} . При отсутствии сведений о каком-либо показателе его значение определялось по корреляциям [7].

Анализируя данные табл. 1, можно прийти к выводу, что точность прогнозного расчета плотности жидкой фазы по трем рассмотренным КУС примерно одинакова, ошибки находятся в диапазоне от 5 до 50 % и более. При этом, как правило, ошибки возрастают с увеличением молярной массы вещества. Уменьшение диапазона неопределенности до 2,5...4,5 % может быть достигнуто путем коррекции значений p_{pc} и ω по надежному значению относительной плотности в опорной точке (давление 101325 Па, температура 20 или 70 °С для веществ с температурой застывания выше 20 °С). Скорректированные значения p_{pc} и ω определяют решением системы двух уравнений – КУС и корреляционного для расчета ω . Более подробно методика описана ранее [1].

Коррекция достаточно эффективна в сравнительно узком диапазоне температуры – примерно до 450...470 К. Видно (см. табл. 1), что с увеличением температурного диапазона ошибки расчета возрастают даже при введении описанной корректирующей процедуры. Кроме того, коррекция не позволяет улучшить описание других термодинамических свойств (ТДС). В частности, расчеты изобарной теплоемкости C_p показали, что с введением коррекции ошибки, как правило, увеличиваются на 0,5...1,0 %.

Таким образом, несмотря на заметные достижения в области прогнозирования термодинамических свойств и фазового поведения углеводородов, а также нефтяных и газоконденсатных смесей, существует необходимость существенного повышения точности применяемых на данный момент физико-математических моделей в широком диапазоне изменения компонентного состава и параметров состояния. Данная задача может быть решена разработкой и применением более точных и совершенных уравнений состояния – многоконстантных фундаментальных, которые предлагаются в качестве альтернативы кубическим. Эти уравнения являются надежными в широком диапазоне параметров состояния – от тройной точки и до экспериментально исследованной области высоких температур при давлениях до 100...1000 МПа.

Таблица 1

Отклонения рассчитанных по КУС значений плотности жидкой фазы от экспериментальных данных:

СКО – среднее квадратичное отклонение, %; СОО – среднее относительное отклонение, %; МСОО – максимальное значение СОО для вещества в группе, %

Жидкая фаза	Количество		Исследованный диапазон		Расчетное уравнение								
	исследованных веществ	точек измерения	температур (Т), К	давлений (р), МПа	Соава – Редлиха – Квонга (СРК) [8]		Пенга – Робинсона (ПР) [9]		Брусиловского (БРС) [10]				
					СКО	СОО	СКО	СОО	СКО	СОО	СКО	СОО	
Фракция нефти месторождения Нефтяные Камни [4, 5]	6	306	298...473	0,1...60	5,9	5,2	9,4	7,2	6,5	9,4	6,2	5,9	6,7
Фракция анастасиевской нефти [2]	5	176	293...473	0,1...60	9,8	8,4	15,2	8,2	6,5	15,1	13,6	12,8	20,3
Фракция котуртепинской нефти [2]	12	148	293...515	0,1...45	29,0	26,0	42,1	22,5	17,5	55,6	19,4	14,0	59,0
Масло [3]	17	289	233...503	0,1	4,6	3,9	4,9	4,1	3,7	4,4	3,5	2,9	3,9
Фракция малгобекской нефти [2]	5	175	293...473	0,1...60	24,1	23,5	29,4	15,6	14,5	21,0	16,2	14,8	29,4
Фракция мангышлакской нефти [2]	21	639	293...473	0,1...60	5,0	3,8	5,7	4,8	3,7	5,3	3,9	3,0	4,9
Реактивное топливо [3]	6	228	233...473	0,1...60	12,6	11,4	20,7	12,5	9,9	21,5	11,0	9,0	18,5
Фракция самогортской нефти [2]	21	584	234...473	0,1...60	3,3	2,7	3,3	3,4	2,8	3,1	3,0	2,4	2,9
Фракция узеньской нефти [2]	5	206	293...473	0,1...60	20,7	17,3	43,8	14,9	11,5	37,2	6,7	4,8	28,6
Фракция и продукты висбрекинга [3]	11	308	293...473	0,1...60	3,2	2,4	3,8	2,8	2,1	3,3	2,6	1,8	2,7
Фракция гидроочищенного вакуумного дистиллята смеси западносибирских нефтей [3]	10	362	293...473	0,1...63	15,0	14,7	19,6	5,6	4,7	9,8	5,0	4,2	7,3
Фракция нефти, полученная в ходе каталитического процесса [3]	20	771	290...473	0,1...60	2,6	2,2	2,4	2,5	2,0	2,2	2,0	1,5	1,5
					15,2	13,4	29,0	8,6	6,6	21,6	10,7	8,2	22,6
					2,9	2,2	3,5	2,8	2,1	3,3	2,3	1,7	2,9
					16,0	15,1	21,1	8,0	6,9	11,9	8,2	6,8	13,9
					3,3	2,8	3,5	3,1	2,6	3,3	2,7	2,2	2,6
					23,5	21,0	38,6	16,8	13,2	31,5	18,4	8,1	80,2
					4,1	3,4	5,0	3,7	3,0	4,8	3,2	2,6	4,4
					22,8	22,0	28,1	14,6	13,3	19,7	14,9	13,8	25,2
					4,4	3,4	5,6	4,6	3,9	5,1	3,9	3,3	4,8
					19,8	18,1	31,7	12,5	10,2	23,7	8,0	5,6	21,9
					3,4	2,7	4,6	3,3	2,6	4,2	2,7	2,1	3,9

Примечание: в последних девяти столбцах (слева направо) для каждой жидкой фазы в верхней строке указаны отклонения без коррекции, в нижней – с коррекцией.

Авторами решена задача разработки обобщенных многоконстантных уравнений состояния для основных гомологических рядов, которыми представлен состав нефти и газовых конденсатов. Это дало возможность моделировать любые углеводородные фракции, а также конденсатную часть пластовых флюидов. Анализ показал, что применение данных уравнений к многокомпонентным углеводородным смесям технологического и природного происхождения позволяет повысить точность расчета ТДС по сравнению с КУС и расширить диапазон применимости уравнений по температуре и давлению.

Коэффициенты обобщенных фундаментальных уравнений состояния (ОФУС) приводятся¹ как для парафиновых углеводородов (от C_5 до C_{50}) в диапазоне изменения $\omega = 0,25 \dots 1,8$, так и для циклических углеводородов (нафтеновых, ареновых, гибридных) в диапазоне изменения $\omega = 0,2 \dots 1,1$. Уравнения применимы для описания всех ТДС углеводородов указанных гомологических рядов, которыми представлен состав сложных углеводородных смесей, содержащих углеводороды с числом атомов углерода от 5 и выше, в диапазоне температур от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа. Как уже отмечалось, математическая модель пластовой углеводородной смеси представляет собой комбинацию компонентного и фракционного составов. Фракционный состав, характеризующий жидкую (так называемую конденсатную или нефтяную) при стандартных условиях часть пластовой смеси, моделируется фракциями (псевдокомпонентами), ТДС которых рассчитывают по приведенным ранее ОФУС. Для расчета ТДС пластовой смеси предлагается использовать ФУС реальной многокомпонентной системы¹, описывающее безразмерную энергию Гельмгольца.

Методика расчета ТДС для стабильных углеводородных смесей протестирована с использованием массива экспериментальных данных о плотности и изобарной теплоемкости более 200 нефтей, газоконденсатов, их фракций, товарных нефтепродуктов

в диапазоне температур 200...630 К при давлениях¹ до 60 МПа. Плотность жидкой фазы описывается с погрешностью 0,2...1,5 %. СОО составило 0,7 %. При температурах свыше 450 К и $\omega > 0,7$ ошибки расчета несколько возрастают. Для бензиновых фракций плотность жидкой фазы описывается с погрешностью 0,5...1,2 %, плотность газовой фазы – с погрешностью 1,0 %. В надкритической области погрешности расчета возрастают от 3 до 8 %. C_p рассчитывается со средними ошибками 1...3 % при $\omega < 0,6$. При возрастании ω ошибки расчета увеличиваются и при $\omega > 1,0$ достигают от 8...10 %. Для КУС ошибки расчета C_p для тяжелых фракций варьируются в диапазоне 20...100 %. В газовой фазе C_p описывается с погрешностью 1...3 %, в надкритической области – с погрешностью в диапазоне 3...7 %.

Наряду с прогнозированием ТДС важно достоверное описание фазовых равновесий в природных углеводородных системах. В связи с этим авторами проведена оценка применимости различных уравнений состояния для расчета фазовых равновесий. В табл. 2 представлены результаты расчета для технологических фракций нефти и нефтепродуктов. При этом фракция разбивалась на десять подфракций (псевдокомпонентов).

Анализируя результаты расчета давления НК и начала конденсации технологических фракций с использованием многоконстантных ОФУС (МФУС), можно сделать вывод, что СОО расчета составляет ± 10 %. Отклонения примерно одинаковы по всем моделям. Несколько большие значения, полученные для некоторых точек измерения или фракций, объясняются неточностью собственно экспериментальных данных, которые не были получены в прямом эксперименте, но косвенно определялись в результате графической обработки экспериментальных данных о p, V, T - или C_p, p, T -зависимости² фракций.

Более сложная и масштабная задача – прогнозирование фазовых равновесий пластовых флюидов, так как их состав представляет собой комбинацию компонентного и фракционного составов. Тестирование МФУС-модели проводилось на пластовом флюиде, состав которого определялся по результатам опыта однократного разгазирования [15]. Методика и алгоритм расчета ТДС и фазовых равновесий подобных

¹ См. Р Газпром 2-3.3-1099-2017. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе фундаментальных многоконстантных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров и др. – 68 с.

² V – объем.

Таблица 2

Результаты сравнения рассчитанных по различным уравнениям состояния значений давления начала кипения и конденсации с экспериментальными данными

Код вещества*	Количество точек измерения	Исследованный диапазон		COO, %		
		T, К	p, МПа	ОФУС ¹	ПР-78 [11]	БРС [10]
Давление начала кипения (НК)						
M1 [12, 13]	10	380...491	0,5...3,0	3,5	4,2	5,6
M2 [12, 13]	9	443...560	0,5...2,5	10,2	6,9	7,3
M3 [14]	5	423...553	0,24...2,1	5,1	5,1	8,5
M5 [14]	5	447...565	0,5...2,5	11,4	10,8	10,6
M6 [3, 13]	11	471...619	0,17...2,3	11,8	9,9	11,5
АН [13, 14]	10	423...571	0,23...2,5	18,2	12,3	17,8
ЗС [13, 14]	10	423...568	0,26...2,5	15,6	17,2	18,2
МС [13]	6	427...580	0,5...4,0	16,5	18,6	19,1
ЗСК1 [3]	6	394...523	0,3...2,46	7,3	7,8	15,8
ЗСК2 [3]	5	445...540	0,26...1,36	16,2	15,0	16,3
ЗСК3 [3]	6	443...580	0,13...1,3	17,3	20,1	23,1
ЗСК4 [3]	6	472...593	0,14...1,05	15,2	13,3	18,2
Давление начала конденсации						
M1 [3, 13]	14	394...493	0,5...3,17	7,1	12,8	11,7
M2 [3, 13]	15	442...556	0,37...2,85	4,9	8,9	8,1
M5 [13]	5	486...573	0,5...2,5	11,2	5,8	5,3
M6 [3, 13]	15	522...622	0,46...2,47	8,1	10,0	13,1
АН [13]	5	484...572	0,5...2,5	4,8	12,2	6,5
ЗС [13]	6	476...567	0,5...2,5	11,3	7,6	5,9
МС [13]	6	528...598	0,5...4,0	18,6	13,2	9,4
Среднее значение				11,3	11,3	12,5

* М – фракции мангышлакской нефти, °С: 1 – НК...62, 2 – 62...140, 3 – 110...120; 5 – НК...180; 6 – 140...180); ЗС – фракция НК...180 °С западносибирской нефти; ЗСК – фракции нефти, полученные в ходе каталитического процесса, °С: 1 – НК...110, 2 – 110...140, 3 – 140...170, 4 – 170...200; МС – модельная смесь полупродукта процесса алкилирования бензола пропиленом; АН – фракция НК...180 °С анастасьевской нефти.

пластовых смесей по МФУС подробно изложены в Р Газпром 2-3.3-1099-2017. На основе разработанной модели пластового флюида произведен расчет ТДС на пограничной кривой. В табл. 3 представлены результаты сравнения экспериментальных значений давления и плотности (ρ) на пограничной кривой, полученных из p, V, T -эксперимента и рассчитанных по МФУС на основе рассматриваемой здесь модели. Видно, что расчетные значения завышены по давлению в среднем на 16,5 %, а по плотности на 13,0 %. Определяющее влияние на точность расчетов оказал учет взаимодействий между диоксидом углерода и псевдокомпонентами. В качестве второго компонента пары выбран псевдокомпонент C_6 , составляющий наибольшую долю смеси. В итоге для данной пары получены четыре коэффициента парного взаимодействия. Сравнительный анализ результатов показал (рис. 1), что учет взаимодействия между псевдокомпонентами позволяет в несколько раз повысить точность расчета. Таким образом, существует перспектива

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и расчетных значений параметров пограничной кривой пластового флюида [15]

T, К	p, V, T -эксперимент		Расчет по МФУС		COO, %	
	p, МПа	ρ , кг/м ³	p, МПа	ρ , кг/м ³	δp	$\delta \rho$
298,95	18,33	377,28	21,030	413,72	14,73	9,66
313,25	18,90	354,64	21,929	395,28	16,03	11,46
328,65	19,42	331,89	22,655	375,17	16,66	13,04
329,85	19,46	330,18	22,704	373,52	16,67	13,13
330,45	19,48	329,33	22,721	372,74	16,64	13,18
332,35	19,54	326,66	22,794	370,01	16,65	13,27
333,15	19,56	325,54	22,819	369,00	16,66	13,35
338,25	19,71	318,50	22,970	361,87	16,54	13,62
343,25	19,85	311,76	23,092	354,82	16,33	13,81
348,15	19,98	305,29	23,203	348,24	16,13	14,07
353,15	20,11	298,84	23,277	341,23	15,75	14,18
363,85	20,37	285,49	23,342	326,00	14,59	14,19

повышения точности модели на базе МФУС при наличии надежных экспериментальных данных и совершенствования методики прогнозного расчета коэффициентов парного взаимодействия для псевдокомпонентов.

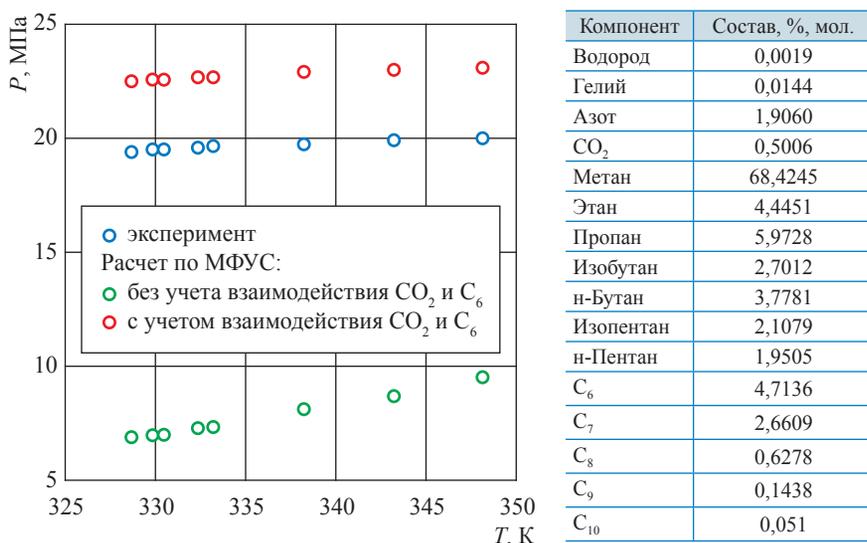


Рис. 1. Сравнение расчетных значений давления НК пластового флюида [15] с данными эксперимента

Преимущество использования МФУС заключается в том, что в результате получают надежные значения ТДС и согласованные с ними значения параметров фазовых равновесий – температуры и давления НК и конденсации многокомпонентной смеси. Однако для смесей, содержащих компоненты с сильно различающимися размерами и массой молекулами, точность расчета во многом будет зависеть от точности определения избыточной функции и параметров взаимодействия, входящих в математическую модель пластовой смеси. Как показывают результаты расчета, несмотря на высокую точность описания ТДС в широком диапазоне посредством МФУС, при расчете фазовых равновесий возникают как технические, так и методические проблемы, требующие дополнительных исследований и анализа. Основным источником информации для таких исследований и анализа являются надежные экспериментальные данные о ТДС и фазовом поведении как бинарных, так и многокомпонентных систем. Научные публикации, как правило, содержат только p, T -данные о фазовом равновесии бинарных или многокомпонентных систем, что не позволяет произвести объективную проверку надежности расчета как ТДС, так и фазовых равновесий, а также уточнить математическую модель пластовой смеси на основе МФУС. Поэтому весьма важным является проведение прецизионных экспериментальных исследований, в результате

которых определяются данные о фазовом равновесии и ТДС бинарных растворов и пластовых флюидов.

В отношении определения фазового равновесия решением описанных задач может стать использование теоретически обоснованных моделей. В качестве таких моделей авторами предлагаются уравнения состояния, полученные в рамках статистической теории ассоциированного флюида (SAFT). Наиболее перспективной моделью, по мнению авторов статьи, является уравнение состояния Гросса и Садовски (PC-SAFT) [16]. Предлагается [17] улучшенная версия данной модели, а также методика моделирования ТДС многокомпонентных углеводородных систем, в том числе и природного происхождения. Одним из главных преимуществ данной модели является физически верное описание фазовой диаграммы, в частности, в низкотемпературной области, где возможны различные типы многофазных равновесий и где КУС и МФУС могут приводить к «нефизическому» виду пограничной кривой. Расчет параметров пограничной кривой пластового флюида [15] по данной модели показал ее высокие прогнозные возможности. (рис. 2 и 3). СОО в расчете p и ρ на линии насыщения составили соответственно 9,64 и 2,97 %, что в несколько раз точнее результатов, полученных на основе многоконстантной модели (см. табл. 3).

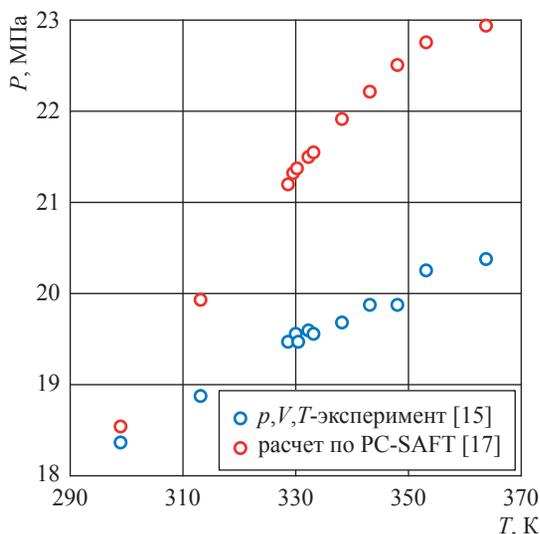


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных значений давления НК пластового флюида

Проанализирована применимость методов расчета фазовых равновесий и ТДС многокомпонентных углеводородных смесей на основе известных уравнений состояния. Показано, что широко применяемые модификации КУС не обеспечивают надежного расчета всех ТДС и фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных смесей в широком диапазоне параметров состояния.

Для проведения надежных расчетов ТДС природных углеводородных систем в широком диапазоне изменения термобарических условий рекомендована авторская методика,

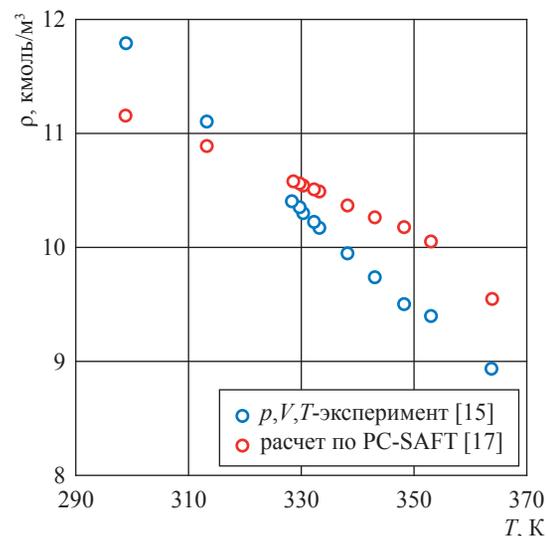


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных значений плотности на пограничной кривой пластового флюида

основанная на МФУС. Расчет фазовых равновесий рекомендуется проводить на основе авторской версии PC-SAFT уравнения состояния. Несмотря на то что для КУС и PC-SAFT точность расчета примерно одинакова, теоретическая обоснованность PC-SAFT-уравнения и дальнейший анализ позволяют надеяться на более надежный и устойчивый прогнозный расчет фазовых равновесий многокомпонентных систем, особенно газоконденсатных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-08-00167-а.

Список литературы

1. Курумов Д.С. Термические свойства н-алканов и фракций мангышлакской нефти в жидком и газообразном состояниях: дис. ... д-ра тех. наук: 05.14.05 – Теоретические основы теплотехники / Д.С. Курумов. – Грозный: ГНИ, 1991. – 440 с.
2. Григорьев Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов: дис. ... д-ра тех. наук / Б.А. Григорьев. – Грозный: ГНИ, 1979. – 524 с.
3. Овчинников Н.А. Плотность нефтяных фракций и нефтепродуктов, полученных физическими и каталитическими процессами переработки нефти: дис. ... канд. тех. наук / Н.А. Овчинников. – Грозный, 1992. – 169 с.
4. Рамазанова Э.Э. Плотность бензиновых фракций 105–140 °С, 140–180 °С, НК – 140 °С нефти месторождений «Нефтяные Камни», «Им. 28 апреля» в жидкой фазе / Э.Э. Рамазанова, Ш.Н. Насиров, А.А. Гусейнов и др. // Известия вузов. Нефть и газ. – 1991. – № 1. – С. 94.
5. Насиров Ш.Н. Плотность бензиновых фракций НК – 62 °С, 62–85 °С, 85–105 °С нефти месторождений «Нефтяные Камни», «Им. 28 апреля» в жидкой фазе / Ш.Н. Насиров, Э.Э. Рамазанова, А.А. Гусейнов и др. // Известия вузов. Нефть и газ. – 1991. – № 3. – С. 21–22.
6. Kesler M.G. Improve prediction of enthalpy of fractions / M.G. Kesler, B.I. Lee // Hydrocarbon Processing. – 1976. – Т. 55. – № 3. – С. 153–158.

7. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков; под общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: МЭИ, 2007. – 344 с.
8. Soave G.S. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G.S. Soave // Chem. Eng. Sci. – 1972. – Т. 27. – С. 1197–1203.
9. Peng D. A new two constant equation of state / D. Peng, D. Robinson // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. – 1976. – Т. 15. – С. 59–64.
10. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
11. Jaubert J.-N. VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method / J.-N. Jaubert, F. Mutelet // Fluid Phase Equilib. – 2004. – Т. 224. – С. 285–304.
12. Юзбашев В.Г. Плотность бензиновых фракций мангышлакской нефти в широкой области параметров состояния: дис. ... канд. тех. наук / В.Г. Юзбашев. – Баку, 1987.
13. Герасимов А.А. Калорические свойства нормальных алканов и многокомпонентных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах, включая критическую область: дис. ... д-ра тех. наук: 05.14.05 – Теоретические основы теплотехники / А.А. Герасимов. – Калининград, 2000. – 434 с.
14. Харченко П.М. Экспериментальное исследование плотности и давления насыщенных паров нефтепродуктов: дис. ... канд. тех. наук / П.М. Харченко. – Баку, 1988. – 117 с.
15. Математическое моделирование фазового поведения пластовых углеводородных смесей в критической области. Определение плотностей сосуществующих фаз: отчет о НИР. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2018. – 50 с.
16. Gross J. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a Perturbation theory for chain molecules / J. Gross, G. Sadowski // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – Т. 40. – С. 1244–1260.
17. Александров И.С. Моделирование термодинамических свойств и фазового поведения углеводородов и сложных углеводородных смесей на основе нового PC-SAFT уравнения состояния / И.С. Александров, Б.А. Григорьев // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 4 (36): Современные подходы и перспективные технологии в проектах освоения нефтегазовых месторождений российского шельфа. – С. 237–248.

Application of fundamental equations of state for modelling phase equilibria and thermodynamic properties of multicomponent hydrocarbon systems: concept and output

B.A. Grigoryev¹, I.S. Aleksandrov^{2*}, A.A. Gerasimov², A.Yu. Plavich²

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

² Kaliningrad State Technical University, Bld. 1, Sovetskiy prospect, Kaliningrad, 236022, Russian Federation

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Abstract. The article highlights applicability of the most popular cubic equations of state (CES) for calculation of thermodynamic properties (TDP) and phase equilibria. Authors state that predictive capability of phase equilibrium calculation using CESs are rather high, but TDP would be released with poor accuracy. Whence, CESs can't provide reliable and thermodynamically coherent data all over the state envelope. Instead of CESs authors suggest the empiric multiconstant equations of state supporting calculation of TDP and phase equilibria of natural hydrocarbon systems. The validity ranges for this method are defined, and few bottlenecks related to calculation of phase equilibria for systems containing the heavy components are described. Calculation procedures based on the theoretically justified equations of state seem promising to avoid the named problems. In particular, authors suggest a PC-SAFT equation to simulate the TDP and phase equilibria of natural hydrocarbon systems. This procedure has been tested using a huge array of experimental data on oil and gas-condensate fractions. Ratio identification for complex hydrocarbon mixtures, and phase equilibria calculation accuracy increase are also discussed.

Keywords: equation of state, density, pressure, thermal capacity, phase equilibria, thermodynamic properties, bedded fluid.

References

1. KURUMOV, D.S. *Thermal properties of liquid and gaseous n-alkanes and fractions of Mangyshlak oil* [Termicheskiye svoystva n-alkanov i fraktsiy mangyshlakskey nefti v zhidkom i gazoobrasnom sostoyaniyakh]. Dr.'s thesis (engineering). Grozny Oil Institute. Grozny, Russia, 1991. (Russ.).
2. GRIGORYEV, B.A. *Study of thermophysical properties of oils, oil products and hydrocarbons* [Issledovaniye teplofizicheskikh svoystv neftey, nefteproduktov i uglevodorodov]. Dr.'s thesis (engineering). Grozny Oil Institute. Grozny, Russia, 1979. (Russ.).
3. OVCHINNIKOV, N.A. *Density of petroleum fractions and products got through physical and catalytic processes of refining* [Plotnost neftnyykh fraktsiy i nefteproduktov, poluchennykh fizicheskimi i kataliticheskimi protsessami pererabotki nefti]. Candidate's thesis (engineering). Grozny Oil Institute. Grozny, Russia, 1992. (Russ.).
4. RAMAZANOVA, E.E., Sh.N. NASIROV, A.A. GUSEYNOV, et al. Density of the 105–140 °C, 140–180 °C, initial boiling point – 140 °C gasoline fractions of fluidal oil from “Neftnyye Kamni” and “named after April 28” fields [Plotnost benzinovykh fraktsiy 105–140 °C, 140–180 °C, NK – 140 °C nefti mestorozhdeniy «Neftnyye Kamni», «Im. 28 aprelya» v zhidkoy faze]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 1991, no. 1, pp. 94. ISSN 0445-0108. (Russ.).
5. NASIROV, Sh.N., E.E. RAMAZANOVA, A.A. GUSEYNOV, et al. Density of the initial boiling point – 62 °C, 62–85 °C, 85–105 °C gasoline fractions of fluidal oil from “Neftnyye Kamni” and “named after April 28” fields [Plotnost benzinovykh fraktsiy NK – 62 °C, 62–85 °C, 85–105 °C nefti mestorozhdeniy «Neftnyye Kamni», «Im. 28 aprelya» v zhidkoy faze]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 1991, no. 3, pp. 21–22. ISSN 0445-0108. (Russ.).
6. KESLER, M.G., B.I. LEE. Improve prediction of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon Processing*, 1976, vol. 55, no. 3, pp. 153–158. ISSN 0018-8190.
7. GRIGORYEV, B.A. (ed.), A.A. GERASIMOV, G.A. LANCHAKOV. *Thermophysical properties and phase equilibria of gas condensates and their fractions* [Teplofizicheskiye svoystva i fazovyye ravnovesiya gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2007. (Russ.).
8. SOAVE, G.S. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 1972, vol. 27, pp. 1197–1203. ISSN 0009-2509.
9. PENG, D., D. ROBINSON. A new two constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1976, vol. 15, pp. 59–64. ISSN 0196-4313.
10. BRUSILOVSKIY, A.I. *Phase transformations at development of oil and gas fields* [Fazovyye prevrashcheniya pri razrabotke mestorozhdeniy nefti i gaza]. Moscow: Graal, 2002. (Russ.).
11. JAUBERT, J.-N., F. MUTELET. VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, vol. 224, pp. 285–304. ISSN 0378-3812.
12. YUZBASHEV, V.G. *Density of gasoline fractions of Mangyshlak oil within a wide range of parameters of state* [Plotnost benzinovykh fraktsiy mangyshlakskey nefti v shirokoy oblasti parametrov sostoyaniya]. Candidate's thesis (engineering). Azerbaijan Institute for Petroleum and Chemistry, Baky, 1987.
13. GERASIMOV, A.A. *Calorific properties of normal alkanes and multicomponent hydrocarbon mixtures in fluid and gaseous phases including a critical area* [Kaloricheskiye svoystva normalnykh alkanov i mnogokomponentnykh uglevodorodnykh smesey v zhidkoy i gazovoy fazakh, vklyuchaya kriticheskuyu oblast]. Dr.'s thesis (engineering). Moscow Power Engineering Institute, 2000. (Russ.).
14. KHARCHENKO, P.M. *Experimental study of density and pressure for saturated vapors of oil products* [Eksperimentalnoye issledovaniye plotnosti i davleniya nasyshchennykh parvo nefteproduktov]. Candidate's thesis (engineering). Azerbaijan Institute for Petroleum and Chemistry, Baky, 1988. (Russ.).
15. *Mathematical modelling of phase behavior of bedded hydrocarbon mixture within a critical area. Determination of densities for coexisting phases* [Matematicheskoye modelirovaniye fazovogo povedeniya plastovykh uglevodorodnykh smesey v kriticheskoy oblasti. Opredeleniye plotnostey sosushchestvuyushchikh faz]: scientific report. Moscow: Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin, 2018. (Russ.).
16. GROSS, J., G. SADOWSKI. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a Perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol. 40, pp. 1244–1260. ISSN 0888-5885.
17. ALEKSANDROV, I.S., B.A. GRIGORYEV. Modeling of thermodynamic properties and phase behavior of hydrocarbons and complex hydrocarbon mixtures based on the new PC-SAFT equation of state [Modelirovaniye termodinamicheskikh svoystv i fazovogo povedeniya uglevodorodov i slozhnykh uglevodorodnykh smesey na osnove novogo PC-SAFT-uravneniya sostoyaniya]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2018, no. 4 (36): Modern approach and promising technologies within the projects for development of oil-and-gas fields at Russian continental shelf, pp. 237–248. ISSN 2306-9849. (Russ.).

УДК 553.98:550.8.013

Глубинный цикл углеводородов: результаты экспериментального моделирования и геологические данные

В.Г. Кучеров^{1,2}

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

² Королевский технологический университет, Швеция, Стокгольм, SE-100 44
E-mail: vladimir.kutcherov@energy.kth.se

Ключевые слова: углеводороды, глубинный цикл, экстремальные термобарические условия, слэб, субдукция.

Тезисы. На основании результатов экспериментального моделирования трансформаций углеводородных систем в экстремальных термобарических условиях предложена концепция глубинного цикла углеводородов. Углеводороды, аккумулированные в земной коре, могут в составе слэба погружаться на большие глубины и сохранять свою стабильность по крайней мере до глубины 50 км. При дальнейшем погружении в результате контакта с окружающими железосодержащими минералами образуется смесь гидрида железа и карбида железа. Карбид железа, транспортируемый в астеносфере конвективными потоками, может реагировать с водородом или водой, присутствующей в астеносфере, и образовывать водно-углеводородный флюид. Этот флюид способен мигрировать через глубокие разломы в земную кору и образовывать многопластовые залежи нефти и газа в породах любого литологического состава, генезиса и возраста. В астеносфере есть и другие доноры углерода, которые могут служить источником глубинных углеводородов. Эти углеводороды также участвуют в глубинном углеводородном цикле, являясь дополнительной ветвью общего восходящего потока водно-углеводородного флюида. Представленные экспериментальные результаты хорошо согласуются с геологическими наблюдениями.

За последние десятилетия достигнут значительный прогресс в понимании процессов субдукции. Так, например, установлено, что помимо неорганического углерода в виде карбонатов в результате субдукции в мантию попадает органический углерод [1, 2]. Возможность присутствия различных классов органических соединений в слэбе обоснована с помощью теоретической модели [3]. Вместе с тем роль органического вещества, погружаемого вместе со слэбом, практически не рассматривалась. При этом количество погружаемой органики может быть весьма значительным. Так, например, О.Г. Сорохтин [4] приводит следующие результаты ориентировочных подсчетов. С учетом того, что длина всех современных зон поддвига плит превышает 40 тыс. км, средняя толщина слоя океанских осадков, в которых содержится примерно 0,5 % органики, составляет около 500 м, а средняя скорость погружения плит – 7 см/год; ежегодно по зонам субдукции затягиваются приблизительно 20 млн т органики.

В зонах субдукции расположен целый ряд гигантских скоплений углеводородов. Подробное описание залежей углеводородов, расположенных в зонах субдукции в различных районах земного шара, и их характеристика приведены П. Манном и др. [5]. Залежи углеводородов, залегающие в осадочных и магматических породах в зонах субдукции, погружаются вместе со слэбом. По мере погружения углеводороды подвергаются воздействию экстремально высоких температур и давлений.

Экспериментальное исследование трансформации углеводородных систем на различных глубинах

Для ответа на вопросы, что происходит с углеводородными системами при погружении в составе слэба на различных глубинах и до каких глубин углеводородные системы, погружающиеся вместе со слэбом, могут сохранять свою стабильность, экспериментально исследована трансформация углеводородных систем в условиях, моделирующих термобарические условия в слэбе на различных глубинах. В ходе экспериментов моделировалось погружение углеводородных систем и изучалась

их трансформация по мере роста термобарических параметров.

Проведены две серии экспериментов (таблица). Модельная система представляла собой синтетическую углеводородную систему известного качественного и количественного состава, сходную с природным газовым конденсатом. Парафиновое масло состояло из смеси насыщенных углеводородов группы $C_{15}...C_{40}$. Эксперименты проводились в ячейках с алмазными наковальнями с резистивным нагревом (1-я серия экспериментов с временем выдержки 3...12 ч) и лазерным нагревом (2-я серия экспериментов с временем выдержки 5...7 мин) с использованием *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния; мёссбауэровская спектроскопия применялась для анализа твердых продуктов реакций (подробнее см. [6]).

По результатам экспериментов 1-й серии установлено, что интенсивность, форма и сдвиг комбинационного рассеяния всех пиков модельной системы до и после экспериментов не менялись [6, 7]. По завершении экспериментов новые пики не обнаружены, что говорит об отсутствии в смеси новых компонентов. Увеличение времени выдержки также не повлияло на состав системы.

Основными регуляторами фугитивности кислорода в глубинных слоях Земли считаются соединения железа [8]. Для моделирования окислительной обстановки в углеводородную систему был добавлен порошкообразный Fe_2O_3 , обогащенный ^{57}Fe . Анализ твердых продуктов проводился с помощью спектроскопии Мёссбауэра до и после 12-часового нагрева при $T = 450$ °С под давлением 1,4 ГПа. После

нагрева на спектре никаких новых соединений железа зафиксировано не было [9]. Это означает, что оксид железа не вступил в химическую реакцию с углеводородами в течение 12 ч нагрева под давлением. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сложная углеводородная система, сходная по составу с газовым конденсатом, при «погружении» сохраняла первоначальный состав при термобарических условиях, соответствующих глубине 50 км.

В экспериментах 2-й серии исследовалось поведение смеси предельных углеводородов ($C_{15}...C_{40}$) и различных железосодержащих минералов при «погружении» в составе слэба на глубину до 280 км. При моделировании погружения системы «парафиновое масло + пироксеновое стекло» до глубин 60...70 км (см. таблицу, 3-я строка снизу) на мёссбауэровских спектрах образцов, полученных после экспериментов, обнаружен гидрид железа FeH. При дальнейшем «погружении» до глубин 270...280 км (см. таблицу) зафиксирована смесь FeH и карбида железа Fe_7C_3 [6].

При замене пироксенового стекла на вюстит (оксид железа (II)) и «погружении» системы (см. таблицу, 2-я строка снизу) до глубин 210...230 км в продуктах реакции кроме углеводородов и графита, выявленных при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния, на мёссбауэровских спектрах образцов обнаружена смесь FeH и Fe_7C_3 [6].

По результатам экспериментов 2-й серии можно заключить, что нагрев углеводородов с оксидами или силикатами железа выше $T = 1000$ °С при $p > 7$ ГПа приводит

Исходные реагенты и параметры экспериментов

Реагент	Давление (p), ГПа	Температура (T), °С	Глубина, км	Время выдержки, ч
Первая серия экспериментов				
Модельная система	0,7	320	20...30	3
Модельная система	1,2	420	30...40	3
Модельная система	1,4	450	40...50	12
Модельная система + Fe_2O_3	1,4	450	40...50	12
Вторая серия экспериментов				
Парафиновое масло + пироксеновое стекло ($Mg_{0,91}Fe_{0,09})(Si_{0,91}Al_{0,09})O_3$	2,6	1200	60...70	0,1
Парафиновое масло + $Fe_{0,94}O$	7,5	1100	210...230	0,1
Парафиновое масло + пироксеновое стекло ($Mg_{0,91}Fe_{0,09})(Si_{0,91}Al_{0,09})O_3$	8,8	1300	270...280	0,1

к образованию смеси гидроксида железа и карбида железа. Такие термобарические условия существуют в слэбе на глубинах 210...280 км. Следует отметить, что образование смеси карбидов и гидридов железа наблюдалось независимо от того, какие материалы использовались в качестве исходных – железосодержащие силикаты или оксиды.

Карбиды железа, переносимые конвективными потоками из слэба в астеносферу, могут взаимодействовать с водой или водородом, имеющимися в астеносфере. Что получается при такого рода реакции? Как ни странно, но до недавнего времени реакция карбидов железа с водой при экстремальных термобарических параметрах не изучалась. Третья серия экспериментов, результаты которой представлены ниже, позволила заполнить этот пробел.

Система « $\text{Fe}_3\text{C} - \text{H}_2\text{O}$ » изучалась при термобарических условиях, сходных с условиями на глубинах около 120...170 км (850 °C и 4,5 ГПа, 950 °C и 6 ГПа). Эксперименты проводились на установке высокого давления в камерах типа «Тороид» (подробно о методике проведения экспериментов см. [10]). Опубликованные результаты экспериментов [11] показали, что при взаимодействии карбида железа с водой при термобарических условиях, сходных с условиями на глубинах около 120...170 км, наблюдалось образование смеси легких парафиновых и нефтяных углеводородов (рис. 1). Анализ твердых продуктов реакции выявил наличие Fe_3O_4 при полном отсутствии исходного Fe_3C .

Полученные экспериментальные данные позволяют описать реакцию взаимодействия карбида железа с водой при экстремальных термобарических условиях следующим образом:

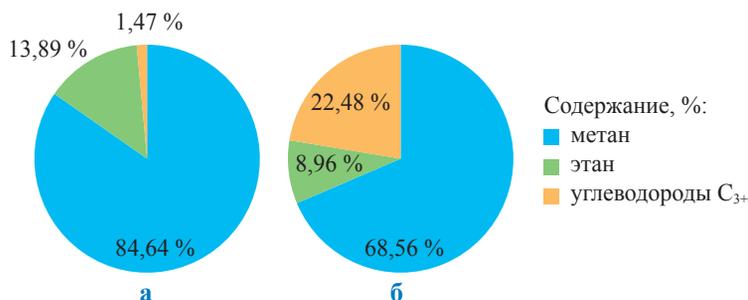
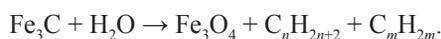


Рис. 1. Продукты реакции взаимодействия карбида железа с водой: p = 4,5 ГПа, T = 850 °C (а); p = 6,0 ГПа, T = 950 °C (б)

Геологические наблюдения

Экспериментальные данные о стабильности углеводородов до глубины 50 км (см. предыдущий параграф) сопоставлены с геологической информацией о включениях в породах, выжатых из слэба. Данные геологических наблюдений свидетельствуют о том, что сложные углеводородные системы могут существовать в слэбе на значительных глубинах. Так, на Урале существует палеозона субдукции, выраженная в виде Главного Уральского глубинного разлома. В серпентинизированных дунитах Урала, выжатых из слэба, обнаружены полициклические ароматические углеводороды, включая антрацен ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), бенз(а)пирен ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) и коронен ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) [12]. Сходные включения найдены в пироксенитах Полярного Урала. Помимо полициклических углеводородов пристана ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$) и фитана ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) обнаружены тяжелые алканы от $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ до $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ содержанием до 2,3 г/т [14].

По данным Н.В. Соболева и др. [14], включения в алмазе, гранате и оливине из кимберлитовой трубки Удачной, мантийное происхождение которых не вызывает сомнений, содержат насыщенные ($\text{C}_4\text{H}_{10}\dots\text{C}_{18}\text{H}_{38}$), ненасыщенные ($\text{C}_2\text{H}_4\dots\text{C}_{15}\text{H}_{28}$), циклические ($\text{C}_4\text{H}_8\dots\text{C}_9\text{H}_{18}$) и полициклические ($\text{C}_{10}\text{H}_8\dots\text{C}_{11}\text{H}_{10}$) углеводороды. Это подтверждает экспериментальные результаты, свидетельствующие о возможности генерации углеводородов на глубинах 100...150 км. Результаты изучения включений в бразильских алмазах [15] подтверждают наличие в мантии карбидов железа.

Экспериментальные данные, подкрепленные результатами геологических наблюдений, позволяют предложить следующую концепцию глубинного цикла углеводородов. Залежи углеводородов, аккумулированные в земной коре, могут погружаться в составе слэба на большие глубины, сохраняя свою стабильность.

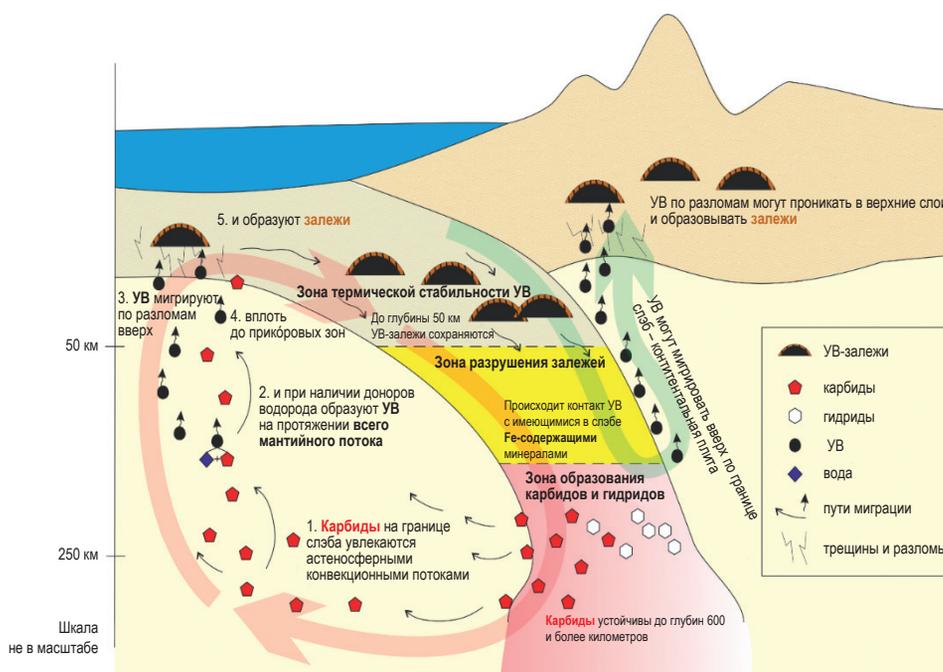


Рис. 2. Глубинный углеводородный цикл

На определенных глубинах происходит контакт углеводородов с окружающими железосодержащими минералами. В результате реакции образуется смесь гидроксида и карбида железа. Карбид железа может перемещаться в астеносфере вместе с конвективными потоками, реагируя с водородом или водой, присутствующей в астеносфере. В результате реакций образуется водно-углеводородный флюид, который способен мигрировать через глубокие разломы и трещины в земную кору и аккумулироваться в многопластовые залежи нефти и газа в породах любого литологического состава, генезиса и возраста. В астеносфере есть и другие доноры углерода (карбонаты, CO_2) – потенциальные источники глубинных углеводородов. Теоретические расчеты [16–19] и экспериментальные результаты [20–23] показывают, что абиогенный синтез сложных углеводородных систем возможен при температурах 900...1700 °C в диапазоне давлений 3...7 ГПа. Аналогичные условия существуют в слое астеносферы Земли на глубинах 100...250 км.

Количество таких углеводородов может быть значительным [20]. Они также участвуют в глубинном углеводородном цикле, являясь дополнительной ветвью общего восходящего потока водно-углеводородного флюида (рис. 2).

Предлагаемая концепция глубинного углеводородного цикла позволяет объяснить целый ряд геологических наблюдений и открытий:

- прежде всего, существование сверхгигантских месторождений нефти на глубине свыше 10 км (например, Тайбер Проспект (*англ.* Tiber Prospect), крупнейшее из найденных за последние десятилетия нефтяных месторождений, лежит в Мексиканском заливе на глубине 10,7 км);
- несоответствие между идентифицированными биогенными источниками и доказанными запасами углеводородов для большинства гигантских нефтегазовых месторождений;
- наличие крупных углеводородных залежей в кристаллическом фундаменте в отсутствие нефтематеринских свит [24, 25].

Список литературы

1. Ague J.J. Subduction goes organic / J.J. Ague // Nature Geoscience. – 2014. – Т. 7. – С. 860–861.
2. Plank T. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle / T. Plank, C.H. Langmuir // Chemical Geology. – 1998. – Т. 145. – № 3–4. – С. 325–394. – DOI: 10.1016/S0009-2541(97)00150-2.

3. Sverjensky D.A. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle / D.A. Sverjensky, V. Stagno, F. Huang // *Nature Geoscience*. – 2014. – Т. 7. – № 12. – С. 909–913.
4. Сорохтин О.Г. Развитие Земли / О.Г. Сорохтин, С.А. Ушаков – М.: МГУ, 2002. – 506 с.
5. Mann P. Tectonic setting of the world's giant oil and gas fields / P. Mann, L. Gahagan, M.B. Gordon // *Giant oil and gas fields of the decade 1990–1999*. – Tulsa, OK, USA: AAPG, 2003. – С. 15–105.
6. Serovaikii A. Fate of hydrocarbons in iron-bearing mineral environments during subduction / A. Serovaikii, E. Mukhina, L. Dubrovinsky, et al. // *Minerals*. – 2019. – Т. 9. – С. 651. – DOI: 10.3390/min911065.
7. Кучеров В.Г. Глубинный цикл углеводородов – от субдукции к мантийному апвеллингу / В.Г. Кучеров, А.Н. Дмитриевский, А.Ю. Серовайский и др. // *Доклады Академии наук*. – 2020. – Т. 492. – № 1. – С. 61–65. – DOI: 10.31857/S2686739720050096.
8. Frost D.J. The redox state of Earth's mantle / D.J. Frost, C.A. McCammon // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* – 2008. – Т. 36. – С. 389–420.
9. Serovaikii A. Stability of a petroleum-like hydrocarbon mixture at thermobaric conditions that correspond to depths of 50 km / A. Serovaikii, L. Dubrovinsky, V. Kutcherov // *Minerals*. – 2020. – Т. 10. – С. 355. – DOI: 10.3390/min10040355.
10. Serovaikii A. Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions / A. Serovaikii, V. Kutcherov // *Scientific Reports*. – 2020. – Т. 10. – С. 4559. – DOI: 10.1038/s41598-020-61644-5.
11. Серовайский А.Ю. Образование гидридов и карбидов железа из углеводородных систем в сверхвысоких термобарических условиях / А.Ю. Серовайский, А.Ю. Колесников, В.Г. Кучеров // *Геохимия*. – 2019. – Т. 64. – № 9. – С. 995–1002.
12. Штейнберг Д.С. Углерод в ультрабазитах и базитах / Д.С. Штейнберг, М.В. Лагутина. – М.: Наука, 1984. – 110 с.
13. Sugisaki R. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? / R. Sugisaki, K. Mimura // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1994. – Т. 58. – № 11. – С. 2527–2542.
14. Sobolev N.V. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia / N.V. Sobolev, A.A. Tomilenko, T.A. Bul'bak // *Engineering*. – 2019. – Т. 5. – С. 471–478. – DOI: 10.1016/j.eng.2019.03.002.
15. Kaminsky F.V. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil / F.V. Kaminsky, R. Wirth // *The Canadian Mineralogist*. – 2011. – Т. 49. – № 2. – С. 555–572. – DOI: 10.3749/canmin.49.2.555.
16. Huang F. Immiscible hydrocarbon fluids in the deep carbon cycle / F. Huang, I. Daniel, H. Cardon, et al. // *Nature Communications*. – 2017. – Т. 8. – С. 15798.
17. Карпов И.К. Римейк термодинамической модели системы С-Н Э.Б. Чекалюка / И.К. Карпов, В.С. Зубков, А.Н. Степанов // *Доклады Академии наук*. – 1998. – Т. 358. – № 2. – С. 222–225.
18. Kenney J.F. The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum / J.F. Kenney, V.G. Kutcherov, N.A. Bendeliani, et al. // *PNAS*. – 2002. – Т. 99. – С. 10976–10981. – DOI: 10.1073/pnas.172376899.
19. Spanu L. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures / L. Spanu, D. Donadio, D. Hohl, et al. // *PNAS*. – 2011. – Т. 108. – № 17. – С. 6843–6846.
20. Kutcherov V.G. Synthesis of complex hydrocarbon systems at temperatures and pressures corresponding to the Earth's upper mantle conditions / V.G. Kutcherov, A.Yu. Kolesnikov, T.I. Dyuzheva, et al. // *Dokl. Phys. Chem.* – 2010. – Т. 433. – С. 132–135.
21. Sokol A.G. Synthesis of hydrocarbons by CO₂ fluid conversion with hydrogen: Experimental modeling at 7.8 GPa and 1350 °C / A.G. Sokol, A.A. Tomilenko, T.A. Bul'bak // *Dokl. Earth Sci.* – 2017. – Т. 477. – С. 1483–1487.
22. Mukhina E. The lower *pT* limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO₃ aqueous reduction / E. Mukhina, A. Kolesnikov, V. Kutcherov // *Scientific Reports*. – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 5749.
23. Кучеров В.Г. Экспериментальные исследования теплофизических свойств и фазового поведения сложных углеводородных систем при высоком давлении: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В.Г. Кучеров. – М.: МИТХТ, 2005. – 211 с.

24. Краюшкин В.А. Неорганическое происхождение нефти: от геологической к физической теории / В.А. Краюшкин, В.Г. Кучеров, В.П. Ключко и др. // Геологический журнал. – 2005. – Т. 2. – С. 35–43.
25. Kutcherov V.G. Deep-seated abiogenic origin of petroleum: from geological assessment to physical theory / V.G. Kutcherov, V.A. Krayushkin // *Rev. Geophys.* – 2010. – Т. 48. – С. 1–30.

Deep hydrocarbon cycle: results of experimental modeling and geological observation

V.G. Kuchero^{1,2}

¹ Gubkin University, Block 1, Bld. 65, Leninskiy prospekt, Moscow, 119991, Russian Federation

² KTH Royal Institute of Technology, SE-100 44, Stockholm, Sweden

E-mail: vladimir.kuchero¹@energy.kth.se

Abstract. Based on the results of experimental modeling of hydrocarbon systems transformations under extreme thermobaric conditions, the concept of a deep hydrocarbon cycle is proposed. Hydrocarbons accumulated in the Earth's crust can submerge in the slab to great depths, and maintain their stability at least down to a depth of 50 km. Upon further immersion, a mixture of iron hydride and iron carbide is formed as a result of contact with the surrounding iron-bearing minerals. Iron carbide, transported in the asthenosphere by convective flows, can react with hydrogen, or with water present in the asthenosphere, and form a water-hydrocarbon fluid. This fluid can migrate through deep faults into the Earth's crust, and forms multilayer oil and gas deposits in rocks of any lithological composition, genesis, and age. There are other carbon donors in the asthenosphere that can serve as a source of deep hydrocarbons. These hydrocarbons also participate in the deep hydrocarbon cycle, being an additional branch of the general upward flow of the water-hydrocarbon fluid. The presented experimental results are in good agreement with geological observations.

Key words: hydrocarbons, deep cycle, extreme thermobaric conditions, slab, subduction.

References

1. AGUE, J.J. Subduction goes organic. *Nature Geoscience*, 2014, vol. 7, pp. 860–861, ISSN 1752-0894.
2. PLANK, T., C.H. LANGMUIR. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, 1998, vol. 145, no. 3–4, pp. 325–394, ISSN 0009-2541. DOI: 10.1016/S0009-2541(97)00150-2.
3. SVERJENSKY, D.A., V. STAGNO, F. HUANG. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. *Nature Geoscience*, 2014, vol. 7, no. 12, pp. 909–913, ISSN 1752-0894.
4. SOROKHTIN, O.G., S.A. USHAKOV. *Evolution of the Earth* [Razvitiye Zemli]. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2002. (Russ.).
5. MANN, P., L. GAHAGAN, M.B. GORDON. Tectonic setting of the world's giant oil and gas fields. In: *Giant oil and gas fields of the decade 1990–1999*. Tulsa, OK, USA: AAPG, 2003, pp. 15–105.
6. SEROVAISKII, A., E. MUKHINA, L. DUBROVINSKY, et al. Fate of hydrocarbons in iron-bearing mineral environments during subduction. *Minerals*, 2019, vol. 9, pp. 651, ISSN 2075-163X. DOI: 10.3390/min911065.
7. KUCHEROV, V.G., A.N. DMITRIYEVSKIY, A.Yu. SEROVAYSKIY, et al. Abyssolithic cycle of hydrocarbons: from subduction to mantle upwelling [Glubinnyy tsikl uglevodorodov – ot subduktzii k mantiynomy apvellingu]. *Doklady Akademii Nauk*, 2020, vol. 492, no. 1, pp. 61–65, ISSN 0869-5652. DOI: 10.31857/S2686739720050096.
8. FROST, D.J., C.A. MCCAMMON. The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2008, vol. 36, pp. 389–420, ISSN 1545-4495.
9. SEROVAISKII, A., L. DUBROVINSKY, V. KUTCHEROV. Stability of a petroleum-like hydrocarbon mixture at thermobaric conditions that correspond to depths of 50 km. *Minerals*, 2020, vol. 10, pp. 355, ISSN 2075-163X. DOI: 10.3390/min10040355.
10. SEROVAISKII, A., V. KUTCHEROV. Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, p. C. 4559, ISSN 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-020-61644-5.
11. SEROVAYSKIY, A.Yu., A.Yu. KOLESNIKOV, V.G. KUCHEROV. Formation of ferric hydrides and carbides from hydrocarbon systems situated in ultrahigh thermobaric conditions [Obrazovaniye gidridov i karbidov zheleza iz uglevodorodnykh system v sverkhvysokikh termobaricheskikh usloviyakh]. *Geokhimiya*, 2019, vol. 64, no. 9, pp. 995–1002, ISSN 0016-7525. (Russ.).
12. SHTEYNBERG, D.S., M.V. LAGUTINA. *Carbon in ultrabasites and basites* [Uglерod v ultrabazitakh i bazitakh]. Moscow: Nauka, 1984. (Russ.).
13. SUGISAKI, R., K. MIMURA. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1994, vol. 58, no. 11, pp. 2527–2542, ISSN 0016-7037.

14. SOBOLEV, N.V., A.A. TOMILENKO, T.A. BUL'BAK. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia. *Engineering*, 2019, vol. 5, pp. 471–478, ISSN 2095-8099. DOI: 10.1016/j.eng.2019.03.002.
15. KAMINSKY, F.V., R. WIRTH. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 2011, vol. 49, no. 2, pp. 555–572, ISSN 0008-4476. DOI: 10.3749/canmin.49.2.555.
16. HUANG, F., I. DANIEL, H. CARDON, et al. Immiscible hydrocarbon fluids in the deep carbon cycle. *Nature Communications*, 2017, vol. 8, p. 15798, ISSN 2041-1723.
17. KARPOV, I.K., V.S. ZUBKOV, A.N. STEPANOV. Remake of E.B. Chekalyuk's thermodynamic model for a C-H system [Rimeyk termodinamicheskoy modeli sistemy C-H E.B. Chekalyuka]. *Doklady Akademii Nauk*, 1998, vol. 358, no. 2, pp. 222–225, ISSN 0869-5652. (Russ.).
18. KENNEY, J.F., V.G. KUTCHEROV, N.A. BENDELIANI, et al. The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum. *PNAS*, 2002, vol. 99, pp. 10976–10981, ISSN 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.172376899.
19. SPANU, L., D. DONADIO, D. HOHL, et al. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures. *PNAS*, 2011, vol. 108, no. 17, pp. 6843–6846, ISSN 0027-8424.
20. KUTCHEROV, V.G., A.Yu. KOLESNIKOV, T.I. DYUZHEVA, et al. Synthesis of complex hydrocarbon systems at temperatures and pressures corresponding to the Earth's upper mantle conditions. *Dokl. Phys. Chem.*, 2010, vol. 433, pp. 132–135, ISSN 0012-5016.
21. SOKOL, A.G., A.A. TOMILENKO, T.A. BUL'BAK. Synthesis of hydrocarbons by CO₂ fluid conversion with hydrogen: Experimental modeling at 7.8 GPa and 1350 °C. *Dokl. Earth Sci.*, 2017, vol. 477, pp. 1483–1487, ISSN 1028-334X.
22. MUKHINA, E., A. KOLESNIKOV, V. KUTCHEROV. The lower *pT* limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO₃ aqueous reduction. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 5749, ISSN 2045-2322.
23. KUCHEROV, V.G. *Experimental studies of thermophysical properties and phase behavior of complex hydrocarbon systems subject to high pressure* [Eksperimentalnyye issledovaniya teolofizicheskikh svoystv i fazovogo poveeniya slozhnykh uglevodorodnykh system pri vysokom davlenii]. Dr.'s thesis (physics and mathematics). Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies. 2005. (Russ.).
24. KRAYUSHKIN, V.A., V.G. KUCHEROV, V.P. KLOCHKO, et al. Inorganic origin of petroleum: from geological toward physical theory [Neorganicheskoye proiskhozhdeniye nefiti: ot geologicheskoy k fizicheskoy]. *Geologicheskiy Zhurnal*, 2005, vol. 2, pp. 35–43, ISSN 1025-6814 (Укр.).
25. KUTCHEROV, V.G., V.A. KRAYUSHKIN. Deep-seated abiogenic origin of petroleum: from geological assessment to physical theory. *Rev. Geophys.*, 2010, vol. 48, pp. 1–30, ISSN 8755-1209.

УДК 553.98:553.04

Ретроспективный анализ и прогноз структуры сырьевой базы в связи с задачами исследований нефтегазовых пластовых систем в ПАО «Газпром»

А.Е. Рыжов¹, З.П. Складорова^{1*}, А.А. Никишин²

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

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

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

Тезисы. Единственным прямым источником знаний об объектах разведки и разработки являются результаты исследований первичных геологических материалов – керны глубоких скважин и проб пластовых флюидов. В статье применительно к существующим и планируемым регионам газодобычи рассмотрены основные типы пластовых систем, сформулированы актуальные направления аналитических и экспериментальных работ в области исследований пластовых систем (керна и флюиды), необходимые для эффективного решения задач развития минерально-сырьевой базы ПАО «Газпром» на всех этапах поисков и освоения месторождений углеводородов.

Ключевые слова:
газ,
конденсат,
минерально-сырьевая база,
керна,
флюиды,
исследования пластовых систем.

Результаты исследований первичных геологических материалов, керны глубоких скважин и проб пластовых флюидов, являющихся единственным прямым источником знаний об объектах разведки и разработки, востребованы при решении основополагающих задач развития минерально-сырьевой базы (МСБ) ПАО «Газпром» (далее – Общество). Залежи с запасами свободного газа на лицензионных участках Общества находятся в различных регионах, залегают в разнообразных геологических условиях на глубинах от 180 до 5200 м и более. Пластовое давление в залежах достигает 78 МПа, температура – 148 °С.

Состав флюидов весьма разнообразен: от сухого метанового газа до жирного высококонденсатного с содержанием конденсата более 1100 г/м³ и этана свыше 125 г/м³. Значительные запасы связаны с газом с высоким содержанием агрессивных компонентов: сероводорода – до 26 %, углекислого газа – до 12 %. Из других неуглеводородных компонентов следует отметить азот, концентрация которого в газах некоторых месторождений составляет более 28 %, и гелий концентрацией до 0,7 % и более.

Определяющую роль в сырьевой базе Общества играют сухие газы гигантских залежей в сеноманских отложениях Западной Сибири, но в процессе разработки некоторые залежи достигли завершающей стадии, в результате чего доля запасов сеномана в общих запасах Общества снизилась за последние 10 лет с 43 до 33 % при росте выработанности за этот же период от 46 до 57 %. Одновременно в главном газодобывающем Надым-Пур-Тазовском регионе (НПТР) увеличились запасы в нижнемеловых и ачимовско-юрских отложениях. Соответственно произошли изменения и в общей структуре МСБ: возрос удельный вес запасов газа с высоким содержанием конденсата и этан-пропан-бутанов, повысилась доля запасов в объектах на средних и больших глубинах, а также запасов в коллекторах с ухудшенными фильтрационно-емкостными свойствами.

В общей МСБ Общества за счет смещения разведки в восточные регионы значительное место заняли запасы наиболее древних протерозойских отложений (объекты в пределах Сибирской платформы) и самых молодых кайнозойских коллекторов (дальневосточный шельф): за последние 10 лет их доли выросли соответственно почти в 2 раза и более чем в 10 раз.

Сопоставление долгосрочных планов добычи и прироста запасов показывает существенные различия в структуре (стратиграфической приуроченности) запасов, которые планируется добыть до 2040 г., и запасов, которые предполагается прирастить

за тот же период. В результате реализации планируемых решений по добыче и приросту запасов приведет к тому, что к концу 2040 г. в структуре МСБ газа Общества существенно вырастет доля запасов газа в нижнемеловых и юрских отложениях Западной Сибири и рифей-вендских породах Восточной Сибири. Значительный прирост планируется получить за счет поисково-разведочных работ на арктическом шельфе.

Прогнозируемая на перспективу динамика структуры МСБ позволяет обозначить основные задачи и направления исследований пластовых систем (кern и флюиды), которые востребованы в настоящее время и потребуются для решения задач в будущем. В зоне Единой системы газоснабжения (ЕСГ) основная добыча в настоящее время обеспечивается за счет сухого сеноманского газа залежей НПТР. К 2040 г. по плану она существенно снизится. Основной целью экспериментальных исследований для объектов сеномана является разработка и апробация на натуральных образцах мероприятий по доизвлечению газа на завершающих стадиях разработки, для аналитических работ – мониторинг состава добываемой продукции.

Крайне актуальным является восполнение запасов за счет доразведки нижнемеловых отложений на известных объектах и получения прироста на новых площадях. Задачами исследования пластовых систем, помимо выполнения традиционного комплекса, являются обобщение результатов изучения керна с целью определения закономерностей развития коллекторов и выявления характера изменения емкостно-фильтрационных свойств в неоднородных, невыдержанных и резко фациально изменчивых отложениях. При изучении флюидов нижнемеловых отложений важны детальное определение не только общих параметров физико-химических свойств, но и индивидуального состава конденсата, моделирование динамики его поведения при разработке, диагностика наличия и доли нефти в пробах жидких флюидов для геометризации возможных оторочек, масштаб которых увеличивается с глубиной.

Компенсировать снижение добычи в зоне ЕСГ за счет НПТР призваны месторождения Ямальского п-ова и прилегающего шельфа – прежде всего Бованенковское, затем Харасавэйское, Крузенштернское, Тамбейское и Малыгинское. Для многопластовых

месторождений Тамбейской группы актуальны углубленные исследования состава и свойств проб флюидов для уточнения фазовой характеристики залежей, в которых роль жидкостной составляющей изменяется по разрезу и площади весьма значительно, а имеющиеся данные позволяют предполагать явное присутствие нефти в скважинах некоторых залежей, учтенных как газоконденсатные.

В «старых» регионах европейской части России четко сформировались задачи целенаправленных исследований пластовых систем. Для Астраханского месторождения, где разрабатываются мероприятия по увеличению добычи, это детальное изучение коллекторских и изолирующих свойств разреза с целью выделения объектов, пригодных для закачки кислых газов, а также мониторинг состава газоконденсатной системы в процессе разработки основной залежи.

На Вуктыльском месторождении многолетние исследования в области контроля эффективности извлечения выпавшего конденсата посредством закачки сухого тюменского газа дополнились работами по оценке возможности использования месторождения как подземного хранилища газа.

На Оренбургском месторождении продолжают работы по исследованию состава и оценке способов извлечения высокомолекулярного сырья, изучение которого требует использования специальных методик.

Общей задачей для регионов европейской части является оценка перспектив наращивания МСБ за счет глубоких горизонтов осадочного чехла, для чего требуется комплексный прогноз предельных глубин сохранения коллекторов промышленных кондиций в разрезе, а также фазовой характеристики скоплений в жестких термобарических условиях. Примером флюидов, ожидаемых в подобных условиях, может служить газоконденсатная система Прибрежного месторождения.

Превалирующую долю прироста запасов в ближайшие 20 лет планируется получить в результате геологоразведки на арктическом шельфе. Для успешного поиска новых залежей и прогноза состава флюидов необходимы углубленные исследования генерирующих свойств отложений. Краткосрочная сезонность буровых работ в Арктике требует сокращения времени отбора керна и проб флюидов, для чего вместо традиционных способов отбираются

боковые грунты и пробы MDT¹. В условиях ограниченного объема каменного материала особую актуальность для решения поисковых задач приобретают расширенные комплексные исследования шлама, позволяющие получать характеристику всего разреза. Для флюидов необходимо развитие и внедрение методик, использующих малые объемы проб.

На вводимых в разработку месторождениях в Обской губе Карского моря остаются недоизученными нижнемеловые отложения, где прогнозируются залежи газа с повышенным содержанием конденсата, аналогичные выявленным в барремских отложениях на Чугорьяхинском месторождении. Возможность выявления таких залежей иллюстрируется результатами исследования глубоководных газов шлама.

В Восточной Сибири и на Дальнем Востоке базовыми месторождениями являются Ковыктинское и Чаяндинское, уникальные не только по величине запасов, но и по особенностям строения коллекторов и составу флюидов. Залежи приурочены к древним коллекторам, характеризуются сложным строением, резкой фациальной изменчивостью, неоднородностью литологического состава, что проявляется в широком диапазоне изменения фильтрационно-емкостных параметров, развитии трещиноватости, интенсивном и неравномерном постседиментационном засолонении, связанном со снижением пластовых давлений и температур в процессе формирования и перестроения залежей. Химический состав газа при невысоком содержании конденсата характеризуется большой концентрацией этана (до 8 %) и гелия. Одной из задач исследования состава флюидов является определение зональности распределения гелия по площади и разрезу залежей для соблюдения требований к составу поставляемого газа.

Основу ресурсной базы Общества на шельфе Охотского моря составляет Южно-Кириновское нефтегазоконденсатное месторождение, в котором промышленная газоносность связана с отложениями дагинской свиты нижнего-среднего миоцена. Многопластовые залежи осложнены тектоническими нарушениями и литологическими экранами. Газ месторождений содержит значительное

количество этана, пропана, бутанов и высших углеводородов, относится к углекислым, низкоазотным, высококонденсатным. Залежи содержат нефтяные оторочки. В связи с особенностями освоения и использования для всех месторождений шельфа кроме традиционных параметров флюидов актуально определение наличия и количества ртути, мышьяка и других неуглеводородных компонентов.

Перспективными планами развития МСБ предусмотрено наращивание сырьевой базы также и за счет нетрадиционных источников углеводородов, в первую очередь к ним относятся угольный газ и газоносные объекты в низкопроницаемых сенон-туронских отложениях Западной Сибири. Для изучения таких пластовых систем актуально применение целевых комплексов работ. Для угольного газа это в первую очередь определение сорбционной способности и изменения в зависимости от ряда факторов. Для надсеноманских пород важна прикладная направленность – экспериментальные работы на натурном керне для оценки эффективности различных методов увеличения проницаемости коллекторов.

Более отдаленные перспективы замещения традиционного газа связаны с освоением гигантских ресурсов гидратного газа – стратегического энергетического источника будущего. В этом направлении актуально расширение аналитического и экспериментального комплекса исследования газогидратов как придонных слоев акваторий, так и криолитозоны.

Особое направление образуют исследования, связанные с развитием газохимического сектора в Обществе, требующего внедрения дополнительных углубленных исследований состава флюидов и выявления его динамики в процессе разработки.

¹ MDT (*англ.* modular formation dynamics tester) – модульный динамический испытатель пластов.

Retrospective analysis and prediction of resource structure in recognition of tasks to study petroleum bedded systems at the Gazprom PJSC

A.Ye. Ryzhov¹, Z.P. Sklyarova^{1*}, A.A. Nikishin²

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

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

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

Abstract. The results of testing primary geological material like deep-well core and samples of in-situ fluids are the main source of knowledge about the objects of geological prospecting and development. Regarding the current and future regions of gas production, this article describes the main types of hydrocarbon systems and define the major aspects of experimental and analytical studies of core and fluids. These studies are going to support efficient growth of the Gazprom's mineral resource base at every stage of hydrocarbon search and production.

Keywords: gas, condensate, mineral resources, core, fluids, exploration of hydrocarbon systems.

UDC 622.276.6

Increased oil recovery during low-ionic-strength waterflooding in a sandstone core as the result of wettability alteration and fines migration

G. Loi¹, C. Nguyen¹, A. Al-Sarhi¹, V. Akhmetgareev², A. Badalyan^{1*}, A. Zeinijahromi¹, R. Khisamov², P. Bedrikovetsky¹

¹ Australian School of Petroleum and Energy Resources, The University of Adelaide, Adelaide, South Australia, 5000, Australia

² Tatneft PJSC, Bld. 75, Lenina street, Almetyevsk, The Tatarstan Republic, 423450, Russian Federation

* E-mail: alexander.badalyan@adelaide.edu.au

Abstract. Authors present the results of the combined effects of fines migration and wettability alteration on enhanced oil recovery during low-ionic-strength waterflood. Production of appreciable amount of additional crude oil during low-ionic-strength waterflood shows its advantage over high-ionic strength waterflood. Adsorption of di-valent Ca^{2+} and Mg^{2+} ions presented in high-ionic strength reservoir water onto the surface of kaolinite promoted adsorption of polar oil compounds onto the surface of kaolinite making clay surface more oil-wet during primary drainage. Stripping these di-valent ions during injection of low-ionic-strength water makes kaolinite surface more water-wet and leads to additional oil recovery. Significant amounts of fines in effluents during low-ionic-strength waterflood indicate that fines mobilisation causes permeability decline. Estimated contribution to oil recovery from fines migration is estimated as 8,7 % and from wettability alteration is estimated as 6,7 %.

Low-ionic-strength waterflooding has been successfully employed in the last two decades as a promising low-cost Enhanced Oil Recovery (EOR) method [1]. Several mechanisms are believed to be responsible for this effect. Among them are fines migration, wettability alteration, decrease of a contact angle and interfacial tension, and multi-component ionic exchange between fluid and porous media [2–6].

Numerous coreflood tests showed that decreasing water ionic strength results in lifting and mobilisation of fines which plug pores throats in rocks and, consequently, significantly decrease water relative permeability during low-ionic-strength waterflooding [5, 7–12]. Due to local reduction in rock permeability, water is then re-directed to unswept zones leading to sweep enhancement with production of trapped residual oil. As the result, this oil is pushed-out from the rock, thus increasing oil production.

Surface hydroxyl groups of kaolinite are responsible for its hydrophilic nature [13]. However, kaolinite surface becomes more oil-wet when di-valent ions from high-ionic-strength reservoir water are adsorbed onto its surface. This promotes polar components from crude oil to adsorb onto the surface of kaolinite. Alteration of kaolinite wettability during low-ionic-strength waterflood releases oil films from kaolinite surface and produce additional oil [14]. As the result, kaolinite surface contacts low-ionic-strength water, kaolinite particles mobilize and cause formation damage. Such fines-induced-formation damage in clay-bearing cores often accompanies clay wettability alteration. Therefore, it is very difficult to separate these two mechanisms responsible for EOR.

Bastrikskoye oilfield (Tatarstan, Russia) is characterised by a long history of low-ionic-strength water injection for EOR resulting in relatively low incremental oil recovery of only 1,1 %. This was explained by the production of appreciable volumes of high-ionic-strength Bastrikskoye Reservoir Water (BRW) prior to injection of low-ionic-strength Bastrikskoye Lake Water (BLW), by poor sweep of the central part of the reservoir by injected water. Our previous modelling of this field using a two-layer 5-spot pattern with size 200×200 m during 1400 days showed increase in oil recovery by about 8,7 % if low-ionic-strength BLW is injected from the first days of oil production [15]. This model accounts for fines-migration-induced formation damage and consecutive decrease of relative permeability for

Keywords:

Bastrikskoye oilfield, laboratory coreflood, enhancement of oil recovery, low-ionic-strength water injection, mineralogical analysis and porosity measurement for a core sample, measurement of oil density, dynamic viscosity and dielectric constant.

water. The model does not account for the effects of wettability changes and decrease of residual oil saturation.

Only very limited information from the field is available. Therefore, significant amount of additional investigations (laboratory coreflooding, X-ray diffraction (XRD) analyses) must be performed for detailed analysis of the Batrikskoye oilfield case. Therefore, in the present study we investigate the effect of low-ionic-strength water injection on oil recovery from a sandstone core from Batrikskoye oilfield during two-phase laboratory corefloods.

Materials

Sandstone core. A cylindrical sandstone core from Batrikskoye oil field with diameter of $3,813 \times 10^{-2}$ m imbibed original crude oil. This sample was cut to the length of $8,100 \times 10^{-2}$ m. Prior to coreflood tests this sample was cleaned using flowthrough solvents as discussed below.

Fluids. Batrikskoye crude oil (later in the text referred to as crude oil) was used for coreflood tests. This oil was filtered through 20 μm stainless steel mesh to remove particulate matter which can block sandstone core pores during corefloods.

Ionic compositions of high-ionic-strength BRW and low-ionic-strength BLW supplied by Tatneft are presented in table. 1. Using molar material balance, we calculated molecular compositions for high-ionic-strength Artificial Batrikskoye Reservoir Water (ABRW) and low-ionic-strength Artificial Batrikskoye Lake Water (ABLW) as shown in table 2. In order not to change ionic composition of ABRW and ABLW, no NaOH or HCl were added to the prepared solutions. As follows from these tables the artificial fluids very close match the real ones.

Table 1

Average values of ionic compositions for BRW and BLW

Property	BRW	BLW	
Density, kg/m ³	1160	1030	
pH	6,3	7,5	
Ionic strength, g/l	244,5	0,85	
Substance content, mg/l	chloride	147500	210
	sulphate as SO ₄ ²⁻	600	110
	bicarbonate as HCO ₃ ⁻	55	280
	calcium	13000	100
	magnesium	3150	35
sodium	75088	113	

Experimental section

Experimental setup. Schematic and photo of an experimental setup for non-steady-state two-phase coreflood is shown in figure 1. Sandstone core 1 is placed inside a Viton sleeve 2, and is fixed in its position by two stainless steel flow-distributors 3. The entire arrangement is enclosed by a high-pressure stainless steel TEMCO coreholder 4 (model DHCH, 5000 psi maximum pressure, Core Laboratories Inc., USA). A manual pressure generator 5 (model HiP 87-6-5, 5000 psi maximum pressure, High Pressure Equipment Company, USA) compresses distilled water 6 and generates overburden pressure measured by a PA-33X absolute pressure transmitter 7 (KELLER AG fur Druckmesstechnik, Switzerland). High-performance liquid chromatography (HPLC) pump 8 (Scientific Systems, Inc., USA) delivers brine solutions 9 through a series of 3-port valves 10 and 11 (Swagelok, USA) to the unconsolidated core. A TEMCO high-pressure stainless-steel separating vessel 12 (model CFR-50-100, Corelab, USA) is used to deliver the mineral oil 13 to unconsolidated core. A Teflon piston 14 separates brine/water 9 from the mineral oil. Two PA-33X absolute pressure transmitters 15 and 16 measure respectively inlet and outlet pressure for the unconsolidated core. A back-pressure regulator 17 (model BP-50-SS, Core Laboratories Inc., USA) ensures a smooth operation of the HPLC pump 8 and maintains constant pressure of fluids in the pore network. Compressed air from the cylinder 18 develops the required pressure over the elastomeric diaphragm of the back-pressure generator. Differential pressure across the unconsolidated core is measured by four differential pressure transducers (DPTs) 19...22 (models DP15-30,

Table 2

Molecular composition of ABRW and ABLW

Property	ABRW	ABLW	
pH	7,26	7,32	
Ionic strength, g/l (mol/l)	239,4 (4,63)	0,848 (0,018)	
Electric conductivity, mS/cm	211	1,027	
	NaCl	190,82	0,020
Salt content, g/l	MgCl ₂	11,74	0,028
	MgSO ₄	0,752	0,138
	CaCl ₂	36,00	0,277
	NaHCO ₃	0,076	0,385

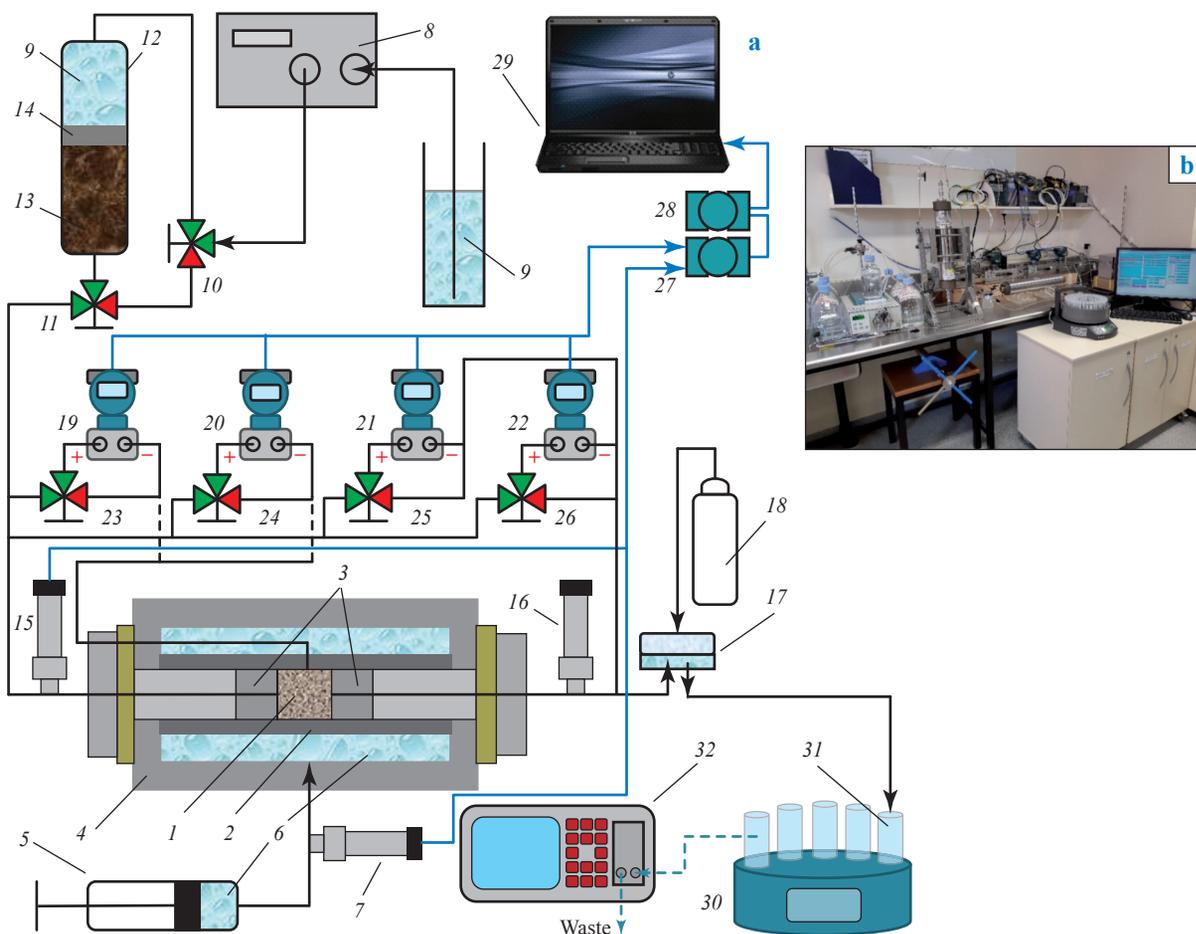


Fig. 1. Schematics (a, green colour denotes open valves; red colour denotes closed valves) and photo (b) of the experimental setup

DR15-40, DP15-50 and DP15-60, respectively, Validyne Engineering, USA) with the following measuring ranges, psi: 0...1,25; 0...12,5; 0...125 and 0...1250. All DPTs are re-zeroed using equilibration three-way manual valves 23...26 prior differential pressure measurements. All information from pressure transmitters and DPTs is transmitted to a real-time data acquisition system consisted of ADAM-4019+ data acquisition module 27 (ADVANTECH™, Taiwan), ADAM-5060 RS-232/RS-485/RS-422 signal converter 28 (ADVANTECH™, Taiwan), and a standalone personal computer 29. Custom built software based on ADVANTECH ADAMView Ver. 4.25 application builder (ADVANTECH™, Taiwan) performs necessary calculations, and via dynamic data exchange server delivers values of differential pressures and fluid viscosity in real-time to Microsoft Excel™ file which incorporates all corresponding calculations and graphs. A fraction collector 30 (GE Healthcare Life Sciences Pty. Ltd., Australia) is used

to collect effluent suspensions in centrifuge 15 ml and 50 ml plastic tubes 31. Suspended particle concentrations (in ppm v/v) in effluent fluid samples were measured by two instruments 32: PAMAS 4031 GO portable particle counter (PAMAS, Germany; later in the text referred to as PAMAS) and POLA-2000 particle size analyser and counter (Particle & Surface Sciences Pty. Limited, Australia; later in the text referred to as POLA).

Core preparation. Supplied core imbibed crude oil from Bastrikskoye oil field. This core needs to be cleaned from this dried crude oil and saturated with the same oil prior to coreflood tests.

There are three common methods currently used in laboratories for core cleaning from crude oils, namely, Soxhlet extraction, total immersion Soxhlet extraction and solvent flush cleaning [16]. Since the last method ensures better penetration of solvents into a core, although at time expense, the solvent flush cleaning method was utilised in this project.

Procedure for core cleaning is very similar to that used in the traditional non-steady state two-phase coreflood technique. The only difference is that an appropriate solvent is filled into the separating vessel located between an HPLC pump and a coreholder with the purity of the effluent from the core being monitored/recorded by an UV-Vis spectrophotometer. In this arrangement, the GENESYS 10S UV-Vis spectrophotometer is used instead of a sampling carousel and a portable particle counter/sizer (see fig. 1b).

Initially, the core was placed in the coreholder, and overburden pressure of 1000 psi was developed. Backup pressure was kept at about 230 psi. Then, the first non-polar solvent (toluene) was filled into a separating vessel. Two separate tests were run to determine at which optical wavelength pure toluene gives maximum absorption: scans were run in 190-to-1100 and 250-to-350 nm wavelength ranges (figure 2, see a). The first test determined approximately the location of the maximum light absorption, whereas the second one more accurately determined that the maximum light absorption corresponded to 297,2 nm wavelength. This wavelength is in ultraviolet region. This value was set on the spectrophotometer, and it was re-zeroed during flow of pure toluene through a flowthrough quartz cell of the spectrophotometer. Then, the HPLC pump started to pump water into the separating vessel with volumetric flowrate of 0,5 ml/min corresponding to $7,30 \times 10^{-6}$ m/s superficial velocity. This value of superficial velocity is approximately 4-times lower than

expected superficial velocity of $2,91 \times 10^{-5}$ m/s during future two-phase coreflood. Such low solvent velocity prevents fines from mobilisation. Teflon piston located in the separating vessel started to push toluene through the core. Red filled circles in figure 2b show the decrease of UV-light absorbance with pore volume injected (PVI). Toluene injection stopped after light absorbance dropped down to 0,013. This means that toluene removed almost all non-polar crude oil components from the core.

Similar procedure was repeated for isopropyl alcohol (maximum UV absorbance is at 205 nm) and methanol (maximum UV absorbance is at 220 nm). Isopropyl alcohol is miscible with toluene in all ratios; however, methanol is miscible with toluene in ratios up to 0,8. Therefore, to completely remove non-polar toluene from the core, isopropyl alcohol which is also less polar than methanol is needed. The need for polar methanol is because isopropyl alcohol is not miscible with salt solutions (NaCl, KCl, etc.). Therefore, one will not be able to completely remove isopropyl alcohol from the core by aqueous 0,6 M NaCl solution during core saturation after its cleaning from crude oil by solvent. For this reason, these solvents are used for core cleaning in the following order: toluene, isopropyl alcohol, and methanol. Isopropyl alcohol injection stopped after light absorbance dropped down to 0,018, and methanol injection finished at 0,017 absorbance. Initial increase of UV absorbance at the beginning of injection of isopropyl alcohol and methanol

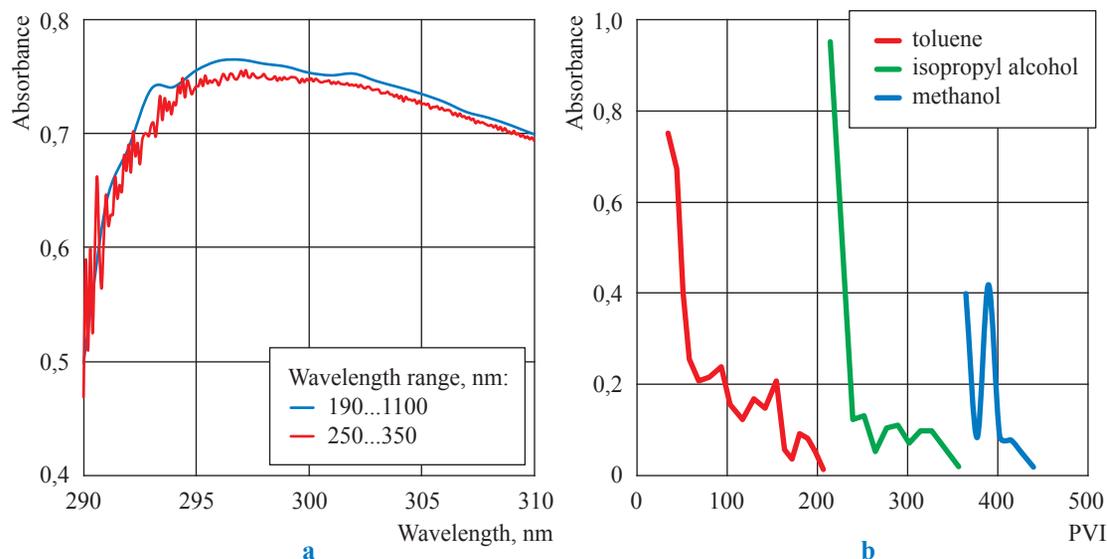


Fig. 2. Two UV-Vis scans for pure toluene (a) and a pattern for successive core cleaning by various solvents (b)

is a sure indication of the presence of polar components in the studied crude oil.

Core cleaning from crude oil with solvents should be followed by its saturation with ABRW. However, if after coreflood with methanol the core is saturated with ABRW then precipitation of salts may occur. Therefore, coreflood with methanol was followed by core saturation with 0,6 M NaCl solution with superficial velocity of $7,30 \times 10^{-6}$ m/s for the duration of about 80 PVI. After that, the core was saturated with ABRW with the same superficial velocity for the duration of about 20 PVI. Finally, two-phase tests started with the injection of ABRW with superficial velocity of $2,92 \times 10^{-5}$ m/s.

Core porosity measurement. After core-cleaning procedure, the sandstone core was saturated with ABRW. For this reason, it was not possible to measure its porosity by imbibition method, because it needs to be dried before these measurements. Additionally, this sample of sandstone looked like it can be easily disintegrated. To circumvent this problem, a small leftover piece of this sandstone of 5 mm thick and the same diameter as the original core was cleaned consecutively in toluene, isopropyl alcohol and methanol and being dried in atmospheric oven at 60 °C for 24 hours and in vacuum at residual pressure of 1,5 Pa for 12 hours. Due to irregular shape of this sandstone piece it was impossible to use Helium adsorption porosimetry technique to measure this sample's porosity. Instead, we used a weighing/imbibition method by measuring dry, wet and apparent masses, and pore and bulk volumes of this sandstone piece. Five independent measurements of sandstone sample porosity were performed.

Density, dynamic viscosity and dielectric constant of oil. Density of crude oil was measured by measuring masses of fixed volumes of crude oils. Volumes of crude oil were measured by an APPENDORF Research 5000 μ L pipette (random measurement error is $\pm 0,6$ %, and systematic measurement error is $\leq 0,15$ %). Masses of fixed volumes of crude oils were measured by an analytical balance (Model AB204-S, Mettler-Toledo Ltd., Switzerland) with both readability and repeatability equal to 0,1 mg. Measurements were carried at temperature of $22,0 \pm 0,2$ °C.

Dynamic viscosity of the crude oil in the temperature range from 20 to 25 °C was measured by a rheometer (model MCR301, Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, Germany). The

obtained data were interpolated by a linear relationship, and dynamic viscosity values calculated for 22,0 °C. These data were used to calculate end-point core permeabilities at the completion the two drainages.

Dielectric constant of the crude oil was measured using a capacitor made of two stainless steel co-axial cylinders with the following dimensions: diameter of the inner solid cylinder is equal to 25,89 mm, internal diameter of the outer cylinder is equal to 37,97 mm, the lengths of both cylinders are equal to 50,02 mm. LCR meter (model 9053, ISO-TECH) was used for capacitance measurements in the range from 0 to 2 nF.

XRD analysis. Mineralogical analysis of the cleaned and dried sandstone core was performed by quantitative XRD analysis using Bruker D8 Advance Powder X-ray Diffractometer with Cu-radiation source (Bruker Corporation, Germany). Bruker DIFFRAC.EVA software was used to process experimental data, and Crystallography Open Database reference patterns were employed to identify mineral phases. Quantification was carried out against an internal standard of zinc oxide at 10 % using RockJock software.

Experimental procedures. Saturation of a porous medium was achieved by pumping ABRW solution using the HPLC pump at low superficial velocity of $2,92 \times 10^{-5}$ m/s (corresponding to volumetric flowrate of 2 ml/min) to avoid mobilisation of clay particles. This superficial velocity is in the range of velocities experienced in the close vicinity to wellbores. Backup pressure was kept at 320 psi.

The experimental procedure for two-phase corefloods is presented in table 3. Fractional oil and water volumes in the collected effluent tubes were determined after centrifugation and were used to calculate PVI during corefloods and for calculation of effluent fractional oil and brine volumes.

Results and discussion

XRD mineralogical composition. Mineralogical composition, %, of the studied sandstone showed the following results: quartz – 89,5; pyrite – 0,4; zincite – 8,9; kaolinite – 1,2. This core is characterised by a relatively low kaolinite concentration.

Physical properties of crude oil. Calculated value of oil density is equal to 849,4 kg/m³. The

Table 3

Experimental procedure

Injection number	Injecting fluid	Duration of injection, PVI	Number of samples			Calculated parameter (see formulas (5), (6))
			0,042 PV (1 ml)	0,422 PV (10 ml)	2,109 PV (50 ml)	
1	ABRW	95	50	20	40	N/A
2	Crude oil	10	50	20	N/A	S_{wi_1}
Core ageing for 3 weeks at final experimental conditions (22 °C and 320 psi)						
3	ABRW	95	50	20	40	S_{or_1}
4	Crude oil	10	50	20	40	S_{wi_2}
If $S_{wi_2} = S_{wi_1}$ within experimental uncertainty, then inject low-ionic-strength fluid (ABLW). If $S_{wi_2} \neq S_{wi_1}$ within experimental uncertainty, then inject high-ionic-strength fluid (ABRW)						
5	ABLW	95	50	20	40	S_{or_2}
6	DI-water	95	50	20	40	S_{or_3}

obtained value of dynamic viscosity is equal to 0,0444 Pa·s. Dielectric constant is equal to 2,12.

Initial single-phase coreflood. Imbibition porosity of the core was equal to 25,6 %, and calculated pore volume was equal to 23,712 cm³. This value was used to calculate PVI during corefloods. Undamaged core permeability $1178,9 \pm 22,2$ mD was calculated after initial single-phase coreflood with ABRW for the duration of about 95,5 PVI as shown in figure 3. Fluctuation of core permeability was characterised by its standard deviation of 1,9 %, which is within experimental uncertainty 3,2 % for core permeability measurements.

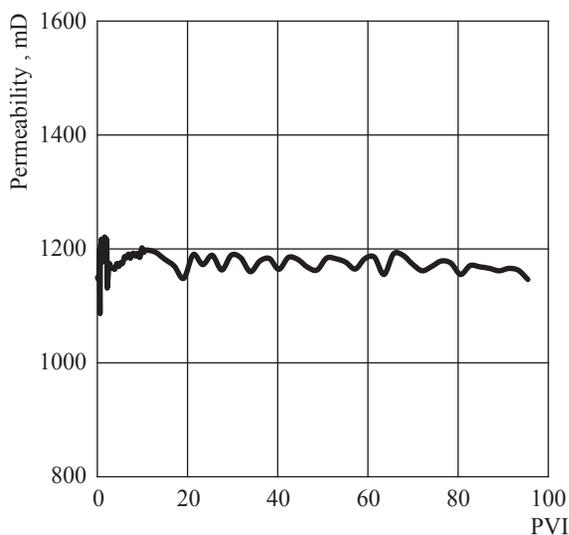


Fig. 3. Undamaged core permeability as function of PVI

DLVO kaolinite-sand interaction.

According to the DLVO¹ theory, the total particle-wall interaction potential energy, V_{tot} , is equal to the sum of interaction potential energies arising from the attractive long-range (10 nm < h < 100 nm) London – van der Waals (LW) [17], the short-range (0,2 nm < h < 10 nm) attractive/repulsive electrical double layer (EDL) [18, 19], and Born repulsion (BR) interactions [18–20] as follows:

$$V_{tot} = V_{LW} + V_{EDL} + V_{BR}; \quad (1)$$

$$V_{LW} = -\frac{A_{132}r_1r_2}{6h(r_1+r_2)} \left[1 - \frac{5,32h}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\lambda}{5,32h} \right) \right]; \quad (2)$$

$$V_{EDL} = \frac{128\pi r_1r_2n_\infty k_B T}{(r_1r_2)\kappa^2} \gamma_1\gamma_2 e^{-\kappa h}; \quad (3)$$

$$V_B = \frac{A_{123}\sigma_c^6}{7560} \left[\frac{8r_1+h}{(2r_1+h)^7} + \frac{6r_1-h}{h^7} \right], \quad (4)$$

where $k_B = 1,380649 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹ – Boltzmann constant; T – absolute temperature, K; V_{LW} , V_{EDL} , V_{BR} are LW, EDL and BR potential energies, $k_B T$, respectively; A_{132} stands for Hamaker constants, J, for kaolinite-electrolyte-sand system [17]; r_1 , and r_2 are mean-volume radii, m, of kaolinite particles and sand grains; h is particle-surface separation distance, m ($h \ll r_1$); $n_\infty = 6,022 \times 10^{25}$ number/m³ is bulk number

density of ions; ζ_1 and ζ_2 are zeta potentials, V,

for particles and walls; $\gamma_1 = \tanh \left(\frac{ze\zeta_1}{4k_B T} \right)$ and

¹ Named after Boris Deryaguin and Lev Landau, Evert Verwey and Theodoor Overbeek.

$$\gamma_2 = \tanh\left(\frac{ze\psi_{C_2}}{4k_B T}\right)$$

are reduced surface potentials for pairs particle-particle and particle-wall [19]; z is valence of a symmetrical electrolyte solution, $z = 1$ for NaCl; $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C is the elementary electric charge; κ is the Debye-Hückel parameter, m^{-1} ; $\lambda = 100$ nm is the characteristic wavelength of the interaction [18]; $\sigma_c = 0,5$ nm is the typical value for the collision diameter [19].

Particles are attracted to sand grain surface when attractive LW force is greater than the sum of repulsive EDL and BR forces resulting in the negative sign for V_{tot} and vice versa [21]. The inverse of the Debye-Hückel parameter κ^{-1} (the so-called Debye length) determines the EDL thickness. Kaolinite particles are attracted to sand grains during injection of ABRW due to significant negative DLVO potential of interaction about $-1766 k_B T$ with EDL thickness 0,08 nm (figure 4). Injection of ABLW with ionic strength 0,02 M results in the upward shift of V_{tot} , expansion of EDL to 2,26 nm, repulsion between kaolinite particles and sand grains, and mobilisation of kaolinite particles. Expansion of EDL leads to two processes which occur during gradual decrease of ionic strength of injecting water: firstly, repulsion between kaolinite surface and adsorbed polar components of crude oil which results in wettability alteration, desorption of these oil components and additional oil production, and, secondly, repulsion

of kaolinite particles from sand grains, their mobilisation and consecutive formation damage. Careful adjustment of water ionic strength allows the first mechanism to occur without activation of the second one.

Effluent particle concentration, size and pH of effluent suspensions

Significant higher effluent particle concentrations ($c_{eff,p}$) are associated with injection of ABLW water compared to those during ABRW injection (figure 5) and cause formation damage. Effluent pH was almost stable during ABRW injection (see fig. 5a) and increased from 7,32 to 8,81 during injection of ABLW, due to exchange of H^+ ions from injected ABLW with adsorbed di-valent Ca^{2+} and Mg^{2+} ions (see fig. 5b).

Volume-mean particle sizes (d_s) in effluent fractions don't depend on ionic strength of injected fluids and agree with "1/3...1/7"-rule of deep-bed-filtration: particles with jamming ration factor $< 1/7$ move through a porous medium without being captured. However, injection of each consecutive fluid decreased core permeability due to mobilisation of fines and capture of particles with sizes corresponding to jamming ratios greater than 1/7 (table 4).

Sequential two-phase corefloods

Initial brine (water) and residual oil saturations, S_{wi} and S_{or} , respectively, are calculated as follows:

$$S_{wi} = 1 - \frac{V_w^{cum}}{V_{pore}}, \tag{5}$$

$$\text{and } S_{or} = 1 - S_{wi} - \frac{V_o^{cum}}{V_{pore}}, \tag{6}$$

where V_o^{cum} is cumulative produced oil volume, m^3 ; V_w^{cum} is cumulative brine volume, m^3 ; and V_{pore} is core's pore volume, m^3 . Reliable comparison of oil production during ABRW (high-salinity) and ABLW (low-salinity) corefloods can be carried out if the core can be brought to the same initial condition after the second drainage: $S_{wi_2} = S_{wi_1}$, i.e. when initial water saturations after 1st and 2nd drainages are equal. Taking into an account that experimental uncertainty for initial water saturation is equal to $u_c^{vol}(S_{wi}) = 0,011$, agreement between S_{wi_2} and S_{wi_1} is good and $\approx 5,1$ % (table 5).

Volumes of oil and water during two-phase coreflood experiments are used to calculate oil and water saturations.

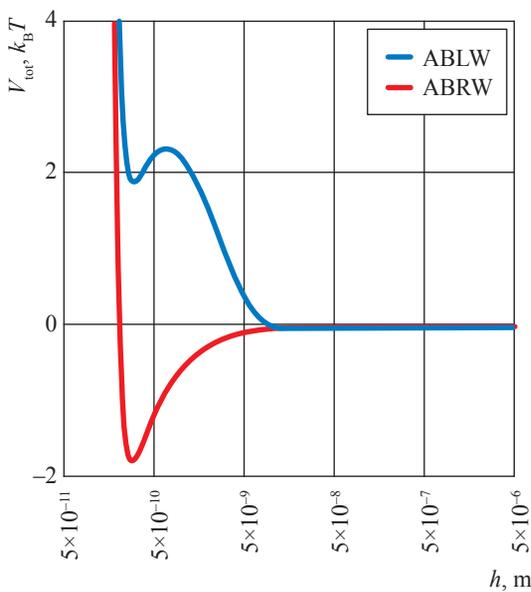


Fig. 4. DLVO total potential of interaction between kaolinite and sand for high- and low-ionic strength injected fluids

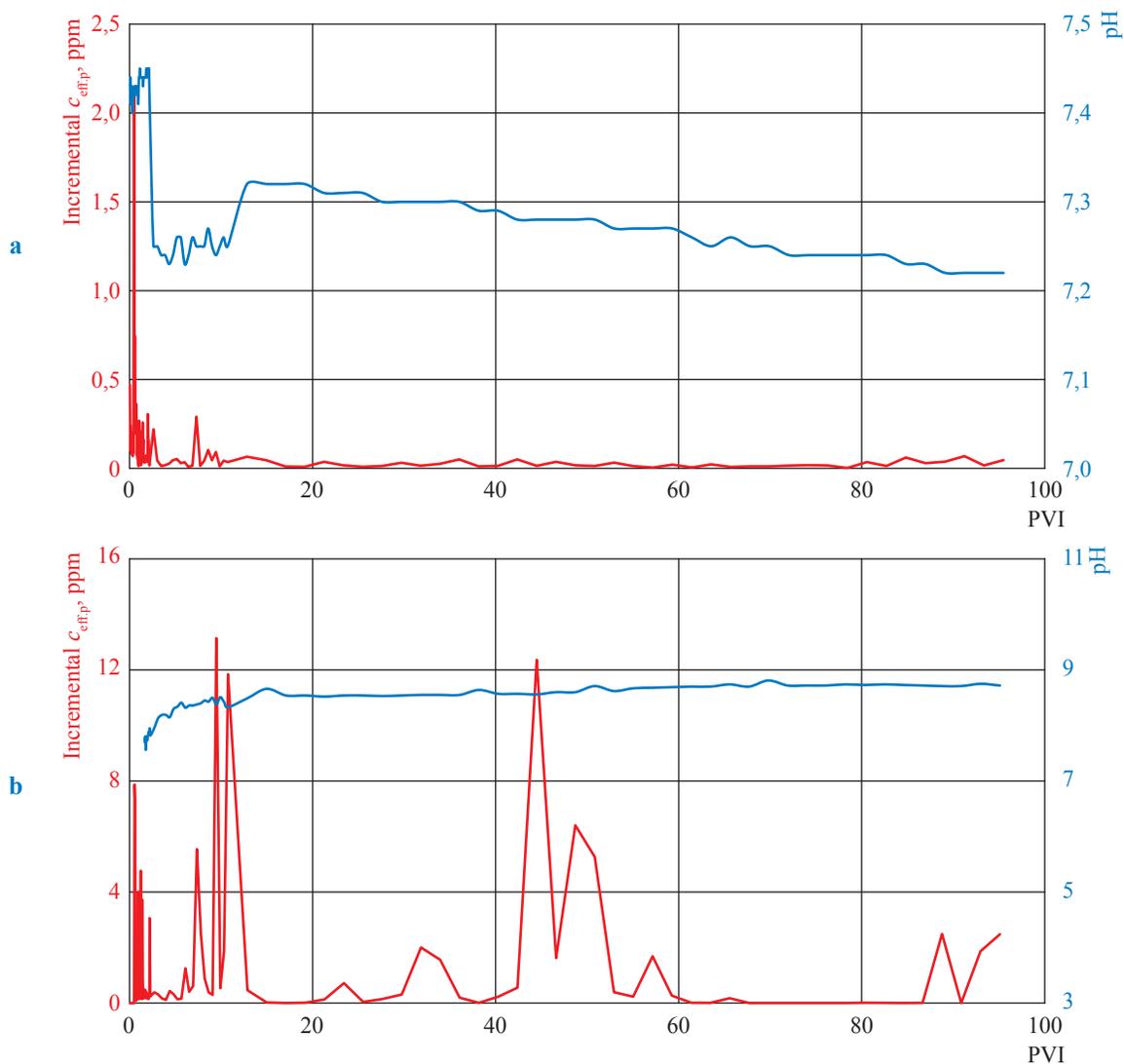


Fig. 5. Variation of effluent particle concentration and pH of effluent suspensions: injection of ABRW (a) and ABLW (b)

Table 4

Consecutive injection of fluids: effluent particle size, core permeability and pH of fluids

Injected fluid	d_s , mm	Jamming ration, J	Permeability, mD	pH variation: injected / effluent
1. ABRW	2,30	0,12	1178,9	7,26 / 7,22
2. Crude oil	N/A	N/A	978,8	N/A
3. ABRW	2,23	0,10	285,1	7,26 / 7,46
4. Crude oil	N/A	N/A	791,9	N/A
5. ABLW	2,28	0,11	136,7	7,32 / 8,81
6. Deionized (DI-) water	2,49	0,12	145,0	7,03 / 5,23

Variation of pressure drop (ΔP) across the core during primary and secondary drainages is shown in figure 6. Stabilisation of ΔP across the core starts after about 3 PVI during drainages, which is explained by the absence of ABRW and ABLW in the effluent samples after about 3 PVI.

Pressure drops across the core during flooding with ABRW and ABLW are shown in figure 7. In this case, it takes about 34 and 20 PVI for pressure drop across the core to stabilise during injections of ABRW and ABLW, respectively.

Table 5

Results of sequential two-phase corefloods

Injected fluid	S_{wi}	S_{or}	Relative permeability		Corey exponent	
			for water at oil residual* ($k_{w,or}^{rel}$)	for oil at initial water saturation** ($k_{o,wi}^{rel}$)	water (n_w)	oil (n_o)
Crude oil	0,118	N/A	N/A	0,849	2,0	1,5
ABRW	N/A	0,221	0,247	N/A		
Crude oil	0,124	N/A	N/A	0,687	2,5	1,2
ABLW	N/A	0,077	0,119	N/A		
DI-water	N/A	0,016	0,126	N/A	N/A	N/A

* Measured at the end of ABRW/ABLW injection when pressure drop across the core is stabilised.

** Measured at the end of oil injection when pressure drop across the core is stabilised.

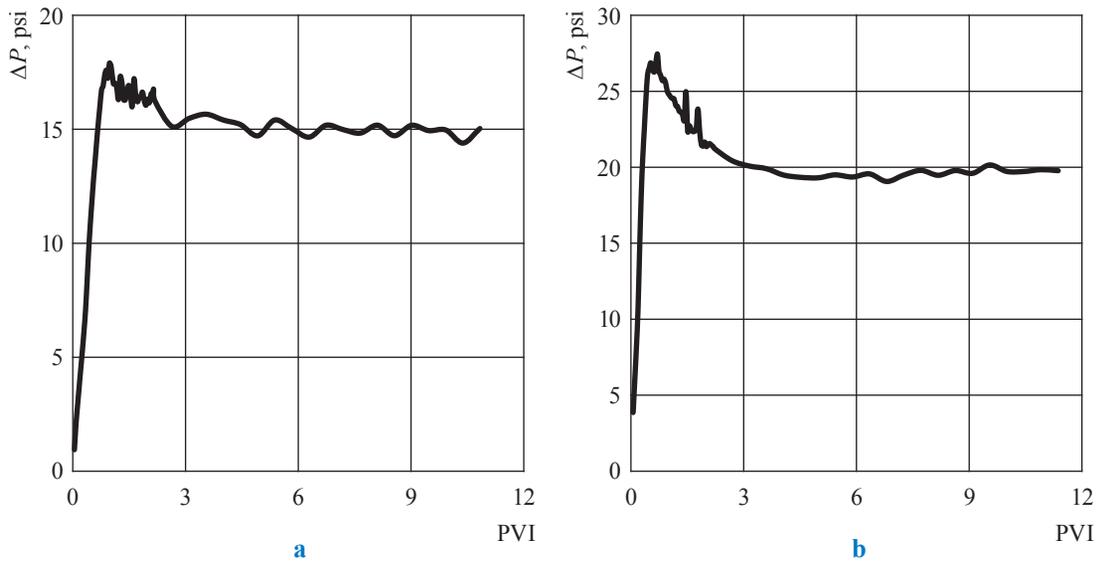


Fig. 6. Variation of pressure drop across the core during primary (a) and secondary (b) drainages

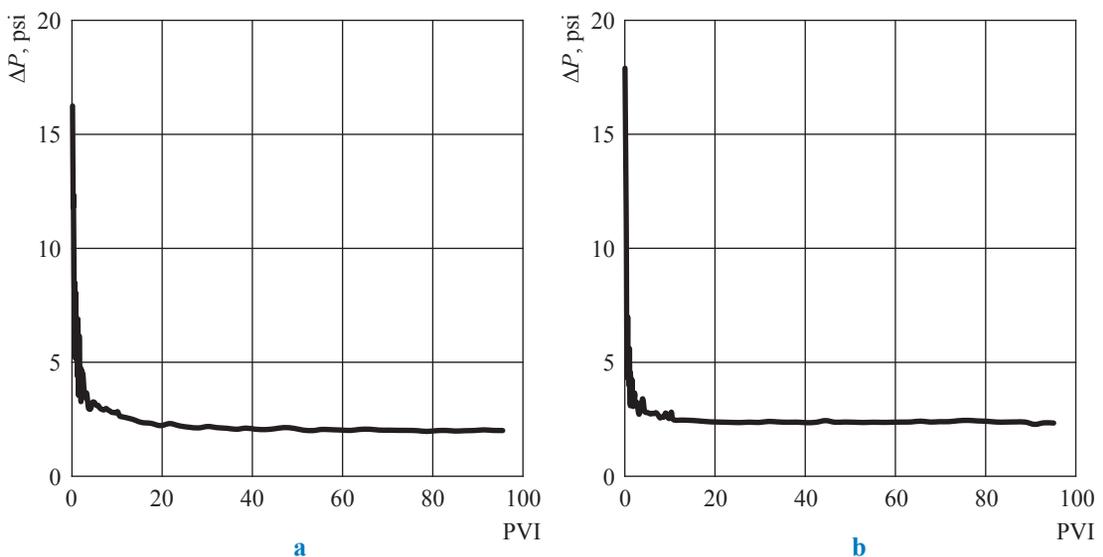


Fig. 7. Variation of pressure drop across the core during flooding with ABRW (a) and ABLW (b)

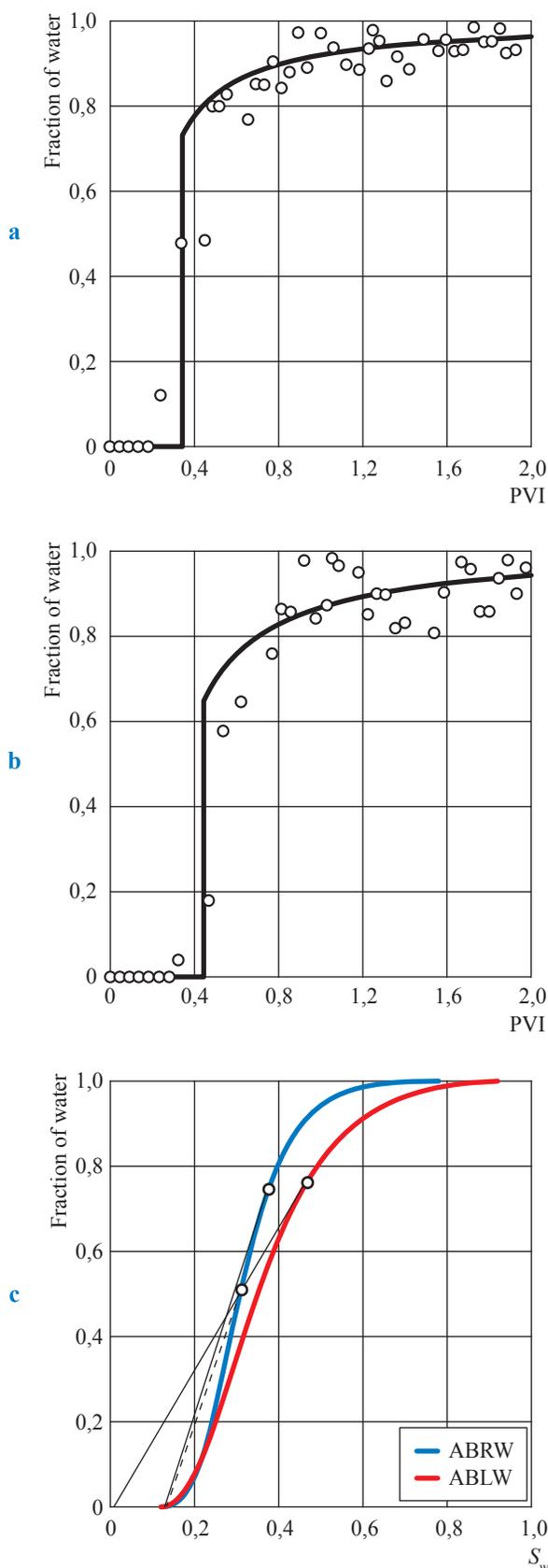


Fig. 8. Fitting water cut experimental data to mathematical model during ABRW (a) and ABLW (b) corefloods, fractional flow curves (c)

Oil (k_o^{rel}) and water (k_w^{rel}) relative permeabilities were calculated using Corey's correlation:

$$k_o^{rel} = k_{o,wi}^{rel} \left(\frac{1 - S_{or} - S_w}{1 - S_{or} - S_{wi}} \right)^{n_o}, \quad (7)$$

$$k_w^{rel} = k_{w,or}^{rel} \left(\frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{or} - S_{wi}} \right)^{n_w}, \quad (8)$$

where S_w is water saturation.

Experimental water cut data during ABRW and ABLW injection were fitted with the model by changing n_o and n_w as shown in figure 8. Water cut is observed at around 0,72 (see fig. 8a) and 0,65 (see fig. 8b) at breakthrough times during injection of ABRW and ABLW, respectively. Water breakthrough during ABLW is observed later than that during ABRW. Shift of fractional flow curves to the right is an indication of fines migration and wettability alteration effects on enhanced oil recovery (see fig. 8c).

The history matching approach is used to construct relative permeability curves during injection of ABRW and ABLW. The critical parameters which define the success of this matching are exponents n_w and n_o . The obtained results are presented in figure 9 (see a). Phase relative permeability curves to oil and water during injections of ABRW and ABLW were calculated after history matching. An increase in oil relative permeability after 0,3 water saturation is observed when low-ionic strength water is flooded compared to high-ionic strength water coreflood (see fig. 9a). There is a reduction in residual oil saturation from 0,221 to 0,077 during injection of ABLW (see table 5). This is equivalent to the increase of oil recovered (RF) from 64,2 % (injection of ABRW) to 79,6 % (injection of ABLW). The results also show a significant decrease of relative permeabilities from 0,247 to 0,119 during injections of ABRW and ABLW, respectively. This permeability damage is caused by mobilisation of the reservoir fines during injection of ABLW. Additional 3,4 % of oil were recovered during DI-water coreflood.

Our previous modelling studies on Bastrikskoye oilfield showed about 8,7 % of additional oil recovery due to injection of BLW due to fines-migration-induced formation damage and consecutive decrease of relative permeability for water. Taking onto an account that during present laboratory study the combined effect from fines migration and wettability alteration on oil

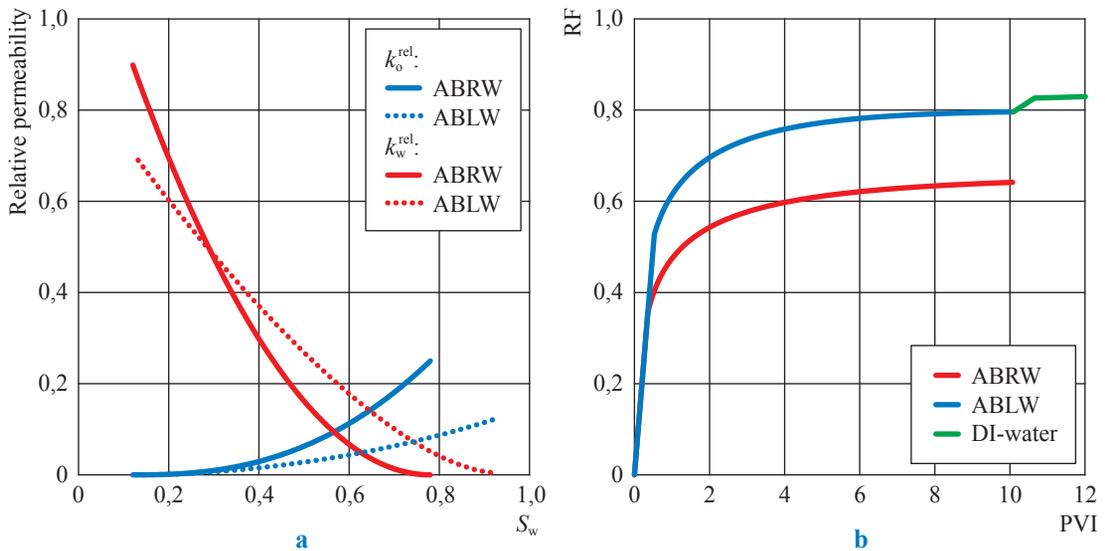


Fig. 9. Phase relative permeabilities (a) and oil recovery factor (b) for corefloods with ABRW and ABLW

recovery is 15,4 %, we estimate contribution of wettability alteration as 6,7 %.

Analysis of laboratory data on two-phase corefloods with high-ionic-strength artificial reservoir water and low-ionic-strength lake water together with mathematical modelling using Corey correlations allow drawing the following conclusions:

- advantage of low-ionic-strength waterflooding over high-ionic-strength one is supported by almost three-fold decrease in residual oil saturation during injection of low-ionic-strength water, which translates to about 15,4 % of additional oil production;
- since the above 15,4 % of additional oil production are the result of combined effects of fines migration and wettability alteration, the estimated contribution from fines migration is 8,7 % from our previous modelling studies, and 6,7 % from wettability alteration;

- injection of DI-water further increased oil production by about 3,4 %;
- increase of pH of effluent water samples during low-ionic-strength waterflooding indicates to replacement of di-valent ions Ca^{2+} and Mg^{2+} by protons H^+ ;
- stripping these di-valent ions during injection of low-ionic-strength water makes kaolinite surface more water-wet and leads to additional oil recovery;
- expansion of EDL also leads to additional oil recovery;
- decrease of water relative permeabilities during low-ionic-strength waterflooding is a sure indication of core wettability alteration towards the more water-wet state; and
- mobilised fines cause core damage.

Overall, it is still difficult to determine the degree of contribution of various mechanisms associated with low-ionic-strength waterflooding to EOR.

References

1. AUSTAD, T., A.R. DOUST, T. PUNTERVOLD. Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs. In: *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Tulsa, Oklahoma, USA, 2010, p. 17.
2. TANG, G., N. MORROW. Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, vol. 24, no. 2–4, pp. 99–111. ISSN 0920-4105.

3. LAGER, A., et al. Low salinity oil recovery – an experimenta; invetsigation. *Petrophysics*, 2008, vol. 49, no. 1, pp. 28–35. ISSN 1529-9074.
4. MORROW, N., J. BUCKLEY. Improved oil recovery by low-salinity waterflooding. *Journal of Petroleum Technology*, 2011, vol. 63, no. 05, pp. 106–112. ISSN 0022-3522.
5. ZEINIJAHRAMI, A., et al. Effect of fines migration on oil-water relative permeability during two-phase flow in porous media. *Fuel*, 2016, vol. 176, pp. 222–236. ISSN 0016-2361.
6. FARAJZADEH, R., et al. Cation exchange in the presence of oil in porous media. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2017, vol. 1, no. 2, pp. 101–112. ISSN 2472-3452.
7. SARKAR, A.K., M.M. SHARMA. Fines migration in two-phase flow. *Journal of Petroleum Technology*, 1990, vol. 42, no. 5, pp. 646–652. ISSN 0022-3522.
8. KHILAR, K.C., H.S. FOGLER. Migration of fines in porous media. *Series: Theory and Applications of Transport in Porous Media*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998, vol. 12. chapters 1, 3, 9.
9. FOGDEN, A., et al. Mobilization of fine particles during flooding of sandstones and possible relations to enhanced oil recovery. *Energy & Fuels*, 2011, vol. 25, pp. 1605–1616. ISSN 0887-0624.
10. BEDRIKOVETSKY, P., et al., Particle detachment under velocity alternation during suspension transport in porous media. *Transport in Porous Media*, 2012, vol. 91, no. 1, pp. 173–197. ISSN 0169-3913.
11. HUSSAIN, F., et al., An experimental study of improved oil recovery through fines-assisted waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, vol. 109, no. 187–197. ISSN 0920-4105.
12. ZEINIJAHRAMI, A., T.K.P. NGUYEN, P. BEDRIKOVETSKY. Mathematical model for fines-migration-assisted waterflooding with induced formation damage. *SPE Journal*, 2013, vol. 18, no. 03, pp. 518–533. ISSN 1086-055X.
13. ŠOLC, R., M.H. GERZABEK, H. LISCHKA, et al. Wettability of kaolinite (001) surfaces – molecular dynamic study. *Geoderma*, 2011, vol. 169, pp. 47–54. ISSN 0016-7061.
14. AL-SARIHI, A., et al. Effects of fines migration on residual oil during low-salinity waterflooding. *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, pp. 8296-8309. ISSN 0887-0624.
15. AHMETGAREEV, V., et al. Analysis of low salinity waterflooding in Bastrykskoye field. *Petroleum Science and Technology*, 2015, vol. 33, pp. 561–570. ISSN 1091-6466.
16. McPHEE, C., J. REED, I. ZUBIZARRETA. Core analysis: A best practice guide. 1st ed. *Series: Developments in Petroleum Science*. J. CUBITT (ed.). Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2015, vol. 64.
17. ISRAELACHVILI, J.N. *Intermolecular and surface forces*. 3rd ed. Sydney: Academic Press, 2011.
18. GREGORY, J. Approximate expressions for retarded van der Waals interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, vol. 83, no. 1, pp. 138–145. ISSN 0021-9797.
19. ELIMELECH, M., et al. *Particle deposition and aggregation: measurement, modelling, and simulation*. NY, USA: Butterworth-Heinemann, 1995.
20. RUCKENSTEIN, E., D.C. PRIEVE. Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 1976. vol. 22, no. 2, pp. 276–283. ISSN 0001-1541.
21. KUZNAR, Z.A., M. ELIMELECH. Direct microscopic observation of particle deposition in porous media: Role of the secondary energy minimum. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 294, no. 1–3, pp. 156–162. ISSN 0927-7757.

Повышение нефтеотдачи при низкоминерализованном заводнении в керне-песчанике как результат изменения смачиваемости и миграции мелкодисперсных частиц

Г. Лой¹, К. Нгуен¹, А. Аль-Сарихи¹, В.В. Ахметгареев², А.Г. Бадалян^{1*}, А. Зейнижахром¹, Р.С. Хисамов², П.Г. Бедриковецкий¹

¹ Австралийская кафедра нефти, газа и энергетических ресурсов, Университет Аделаиды, Австралия, 5000, г. Аделаида

² ПАО «Татнефть», Российская Федерация, 423450, Республика Татарстан, г. Альметьевск, ул. Ленина, д. 75

* E-mail: alexander.badalyan@adelaide.edu.au

Тезисы. Представлены результаты исследований комбинированных эффектов увеличения нефтеотдачи пластов, таких как миграция пластовых мелкодисперсных частиц и изменение смачиваемости поверхности пор за счет низкоминерализованного заводнения. Получение значительного объема дополнительной нефти (15,4%) в ходе низкоминерализованного заводнения указывает на его преимущество перед заводнением высокоминерализованной водой. Во время высокоминерализованного заводнения двухвалентные ионы Ca^{2+} and Mg^{2+} , присутствующие в высокоминерализованной пластовой воде в относительно высоких концентрациях, адсорбируются на поверхности каолинита, покрывающего поверхность пор. Это способствует адсорбции полярных компонентов нефти таким образом модифицированной поверхностью каолинита, превращая последнюю в преимущественно гидрофобную во время первого дренирования. Замещение этих двухвалентных ионов протонами из закачиваемой низкоминерализованной воды преобразует поверхность каолинита в преимущественно гидрофильную, что способствует дополнительной нефтеотдаче. Значительное количество мелкодисперсных частиц в выходных фракциях указывает на снижение проницаемости керна из-за мобилизации этих частиц. Вклад в дополнительную нефтеотдачу со стороны мобилизации мелкодисперсных частиц составляет 8,7%, а со стороны изменения смачиваемости керна – 6,7%.

Ключевые слова: Бастрькское нефтяное месторождение, увеличение нефтеотдачи пласта, заводнение керна, низкоминерализованное заводнение, измерение пористости керна, измерение плотности, динамической вязкости и диэлектрической проницаемости нефти.

UDC 536.4

Determination of the real critical density of substances

B.A. Grigoryev¹, Beycan Ibrahimoglu^{2*}, Faruk Comert³, Beycan Ibrahimoglu jun.⁴

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

² Ankara Science University, Çamlıca Mah. Anadolu Bulvarı No:16A/1 Yenimahalle, Ankara, Turkey

³ OSTİM Technical University, OSTİM, 06374 Ankara, Turkey

⁴ Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi, Gazi Üniversitesi Yerleşkesi Gölbaşı Kampüsü Teknoplaza Binası C Blok Zemin Kat No:27 Gölbaşı Ankara, Turkey

* E-mail: beycanibrahimoglu@yahoo.com

Keywords:

substance, phase transition, melting curve, critical parameters, axiomatic geometry system, benzene, benzonitrile, middle-, para- and meta-toluidines, solid-liquid balance curve.

Abstract. Critical parameters such as temperature, pressure, volume and density are included in equations developed to characterize liquid phase of substances. The temperature indicating the disappearance of the difference between the liquid and gas phases located at the end point of the liquid-gas balance curve is known as critical temperature. The critical temperature of a substance is the temperature in which vapor of the substance cannot be liquefied even with the application of very high pressure. The critical density and critical pressure in the pressure-temperature phase diagram of pure substance represent only the pressure and density values corresponding to the critical temperature. Therefore, the critical pressure and critical density used in the equations do not correspond to the actual critical values of pressure and density. In this study, axiomatic geometry system was applied to experimental data of benzene, benzonitrile, middle-, para- and meta-toluidines at high pressure and temperature to determine the real critical pressure and density values on the solid-liquid balance curve.

For many years, critical parameters of substances (pressure, temperature, volume) have attracted and continue to attract great attention from scientists who do theoretical and experimental studies.

Many works devoted to melting are aimed at clarifying the nature of the melting curve, which is still disputable now. The disagreement is whether the melting curve ends at the critical point. Simon and his co-workers carried out important work on the melting curves of certain constant gases at pressures (P) up to 6000 atm and proposed an analytical expression for the melting curve (namely $\log(a + P) = c \log T + b$, where p , T are pressure and temperature at the triple point and, a , b , c are constants without any physical meaning, obtained by experimental interpolation individually for each substance), which reproduced the melting curve over a wide range and became very significant. The form of the equation requires an infinite increase in pressure and temperature. Simon's point of view was that, nevertheless, the melting curve probably ends at a critical point [1, 2]. However, there is no experimental study (despite [3, 4]) showing that a critical point exists in the pressure and temperature values on the melting curve.

In our opinion, the main reason for this situation is that the results obtained in the experiments are erroneous especially in terms of melting curve and critical density [5–7]. To measure crystallization pressure up to 150 MPa, the confidence interval for the total error is $\pm 5\%$. In our opinion, it is impossible to determine critical parameters with this error.

In addition, many experimental facilities have been designed to study behavior of density near the critical point, and the Toppler optical method is considered to be the most effective of these. It was used to examine the critical density of heptane (C_7H_{16}), and the experimental results are presented in a thermogram.

Accordingly, we have designed a special experimental setup [8–11], and the melting curve was investigated by obtaining the metastable state of benzene at high pressures. Experimental results showed the presence of a critical point on benzene melting curve at $P = 2200$ atm and $T = 356$ K. In addition, the density and viscosity parameters of benzonitril and ortho-, meta- and para-toluidines, which developed the combined experimental setup, were determined precisely [12–15]. The application of axiomatic geometry system to density test results constitutes the main line of this study.

Experimental results

Density (ρ) test results of benzonitrile (C_7H_5N) for high pressures and temperatures are given in table 1 and on the $\rho - P$ & $T = \text{const}$ diagrams (fig. 1).

By applying the spatial geometry system to the liquid phase of benzonitrile with $P-\rho$, $T = \text{const}$ dependence, it was possible to determine the freezing temperature associated with pressure and the temperature of the triple point. In addition, the application of space geometry to $P-\rho$, $T = \text{const}$ diagrams of benzonitrile, other than the $\rho-P$, $T = \text{const}$ dependence, showed the presence of a new base point in the liquid phase of benzonitrile [10, 16].

Space geometry in conjunction with $\rho-T$, $P = \text{const}$ diagram was applied for solid, liquid and gas phases of some organic and inorganic materials: oxygen (O_2), nitrogen (N_2), argon (Ar), ammonia (NH_3), sodium (Na), potassium (K), benzene (C_6H_6), toluene (C_7H_8), medium-, meta-, para-toloudins (C_7H_5N), benzonitrile (C_7H_5N). Table 2 contains the pressure-related melting curve temperatures, K, and the critical pressures (P_c) determined on the melting curve.

When the graphical method was applied in the $P-\rho$, $T = \text{const}$ diagram, it was observed that at high pressure for hydrocarbons, alkanes, nitric acids, paraffins and other liquids the isotherms are accumulated at a point. For example, $P-\rho$,

$T = \text{const}$ (fig. 2) and $\rho-P$, $T = \text{const}$ (fig. 3) dependencies were applied to the liquid phase of benzonitrile at high pressure and temperature. In both diagrams, it was also observed that in the liquid phase of benzonitrile isotherms are collected at an unknown point (see figs 2, 3).

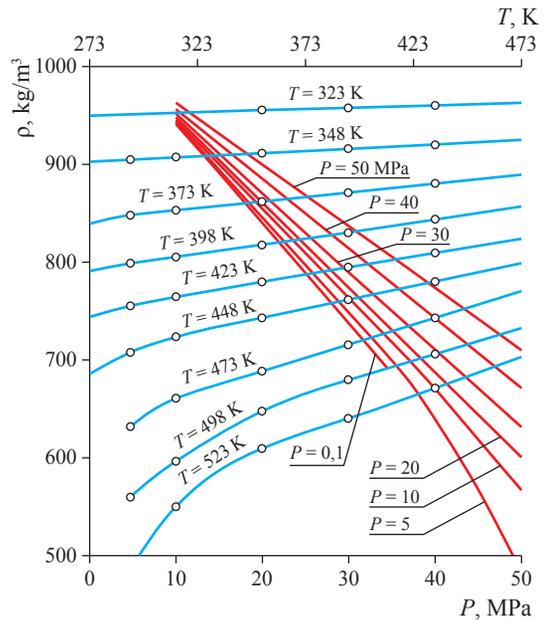


Fig. 1. Benzonitrile $\rho-P$, $T = \text{const}$ & $\rho-T$, $P = \text{const}$ diagrams at high pressures and temperatures

Table 1

Experimental density data of benzonitrile at high pressures and temperatures, kg/m^3

P , MPa	T , K									
	298	323	348	373	398	423	448	473	498	523
0,1	1001,2	980,1	957,5	935,8	911,8	885,1	859,8	832,6	–	–
5	1004,2	982,8	962,1	940,9	917,4	893,8	866,8	842,3	816,5	791,2
10	1006,2	985,9	965,4	944,1	922,1	899,7	874,8	852,3	826,3	804,8
20	1010,8	990,9	969,9	949,8	927,6	907,1	884,8	862,2	839,6	818,2
30	1016,2	996,6	977,4	957,0	936,2	915,5	893,6	874,0	853,0	832,5
40	1020,2	1001,4	981,3	963,6	943,6	923,7	903,2	883,1	863,1	844,8
50	1022,6	1005,1	987,5	969,9	950,1	930,1	913,0	893,2	874,2	861,8

Table 2

Freezing temperatures of the substances and the critical point where all the isobars are gathered at high pressure (determined by the application of space geometry)

Substance	T , K, at							P_c , MPa
	$P = 0,1$ MPa	$P = 50$ MPa	$P = 75$ MPa	$P = 100$ MPa	$P = 150$ MPa	$P = 175$ MPa	$P = 200$ MPa	
Oxygen	56,6	62,8	65,5	67,8	72,2	74,5	76,5	180
Nitrogen	65,4	75,4	80,0	94,9	93,8	98,2	102,5	150
Ammonia	195,4	199,6	201,5	203,4	207,0	208,5	210,2	138
Benzen	279,0	293,4	300,2	306,7	319,5	325,6	331,3	210
Toluen	178,6	188,9	193,8	198,7	207,7	211,9	216,1	200
Benzonitril	256,6	270,7	276,1	281,4	292,2	297,1	301,9	270

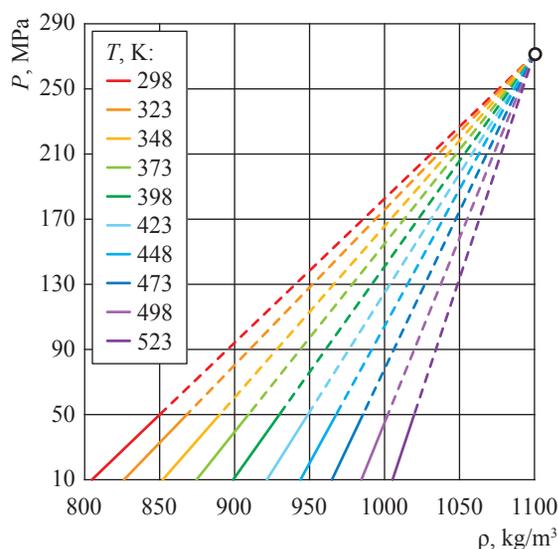


Fig. 2. Point where the isotherms of benzonitrile intersect at P - ρ , $T = \text{const}$ dependency on the P axis ($P = 270$ MPa and $\rho = 1100$ kg/m³)

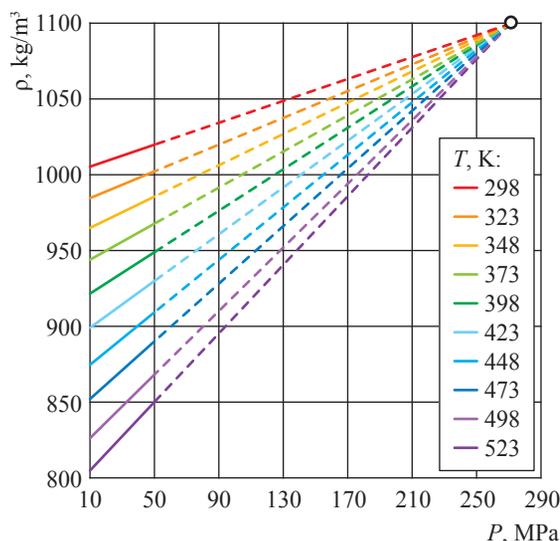


Fig. 3. Point where the isotherms of benzonitrile intersect at ρ - P , $T = \text{const}$ dependency ($P = 270$ MPa, $\rho = 1100$ kg/m³)

In both diagrams (P - ρ , $T = \text{const}$ and ρ - P , $T = \text{const}$) all isotherms in the liquid phase were gathered at a point where $P = 270$ MPa and $\rho = 1100$ kg/m³. We consider that this point represents an important critical point, exactly like absolute temperature, ionization temperature and critical temperature [10, 11, 17].

In our opinion, this point where isotherms are gathered in the liquid phase of benzonitrile is the *critical pressure* of benzonitrile, and the density

corresponding to this pressure is the *critical density* (fig. 4).

Furthermore, the critical pressure and critical density (ρ_c) values obtained by the application of the graphic method to the liquid phases of some hydrocarbons, alkanes, nitrogen-containing compounds, paraffins and other substances are tabulated in table 3.

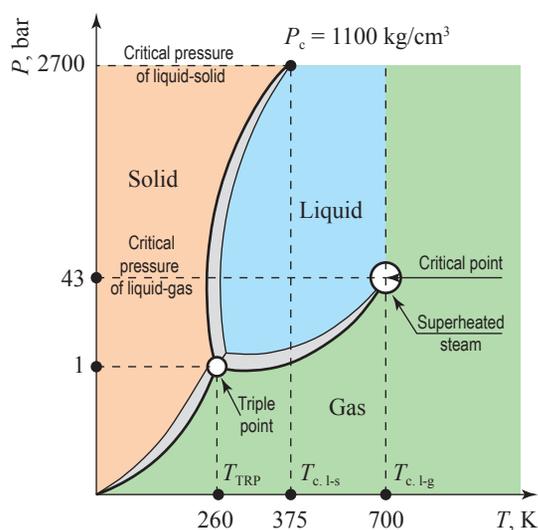


Fig. 4. P - T phase diagram of benzonitrile showing a real critical pressure:

T_{TRP} – triple point temperature;
 T_c – critical temperature

Table 3

Critical pressure and critical density values of some substances

Substance	Chemical formula	P_c , MPa	ρ_c , kg/m ³
n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	130	839
n-Nonane	C ₉ H ₂₀	150	826
m-Xylene	C ₈ H ₁₀	200	990
o-Xylene	C ₈ H ₁₀	205	1000
o-Toluidine	C ₇ H ₉ N	150	1400
m-Toluidine	C ₇ H ₉ N	140	1450
p-Toluidine	C ₇ H ₉ N	200	1100
Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	270	1100
Benzene	C ₆ H ₆	210	1200

Discussions

The habitual classical P - T phase diagram (fig. 5) shows the critical and triple points, three phases and boundary curves that separate these phases. Our studies have shown that at the critical point where the liquid-gas equilibrium curve ends, critical pressure and critical volume (G_c) are actually ordinary values corresponding to critical temperature and do not characterize a critical situation. The P_c does not characterize a critical situation, because the liquid phase is presented in the pressure values P_1, P_c, P_2 and P_3 , in other words, P_c is between P_1 and P_2 pressures. It clearly shows that it does not have a critical feature unlike temperature.

G_c depends on P_c and temperature, and it is impossible to determine precisely, because a very small change in P_c causes a very large change in volume. As a result G_c (ρ_c) must be determined using reliable methods that are relatively easily applicable and accepted by science such as space geometry and graphical methods.

Application of the graphical methods on the graphs is an effective tool to solve problems. These applications visualise problems and help to approach it in different aspect. Therefore, this method was used to solve scientific problems

in different fields. It was also applied to the physical diagrams of substances, with guidance of previous studies. Absolute zero was found when geometrical method was applied on a P - T , $G = \text{const}$ diagram.

To prove it, P - ρ , $T = \text{const}$ and ρ - P , $T = \text{const}$ dependencies were applied to the liquid phase of benzonitrile at high pressure and temperature. In both diagrams, it was found that in the liquid phase of benzonitrile isotherms are collected at an unknown point. We suggest that this point where isotherms are gathered in the liquid phase of benzonitrile is the actual *critical pressure* of benzonitrile and the density corresponding to this pressure is the *critical density* as shown in fig. 6.

Finally, we have shown that it is possible to apply geometry on the physical diagrams of substances to determine important parameters such as freezing and boiling temperatures, actual critical pressure, critical density of a substance at high pressures and temperature without setting up experiments. This method provides fast, cheap and accurate solutions for problems about phase transitions where experimental and theoretical studies are not possible.

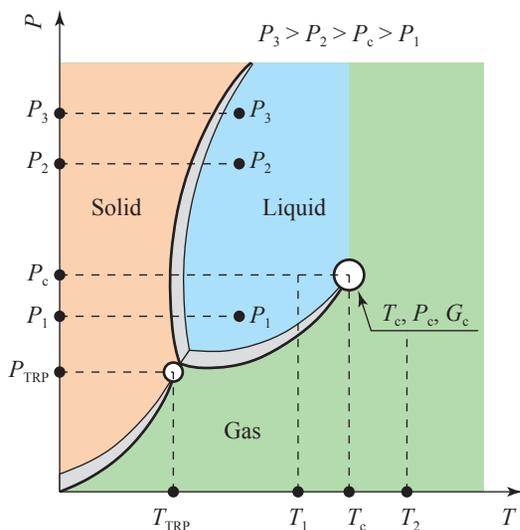


Fig. 5. The classical commonly used P - T phase diagram

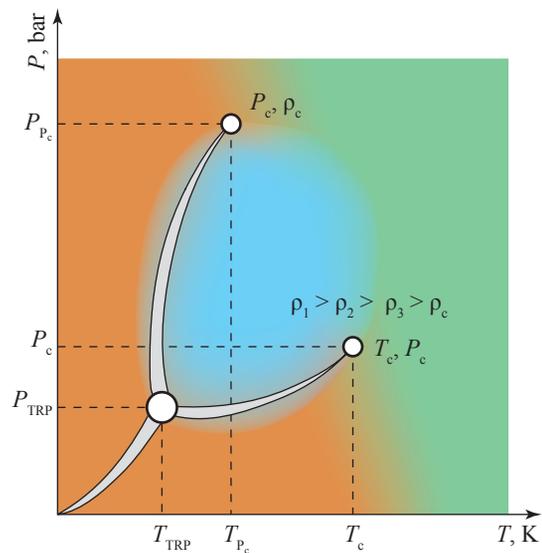


Fig. 6. P - T phase diagram which shows the actual critical pressure and critical density

References

- SIMON, F., Q. GLATZEL. Remarks on the melting pressure curve [Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1929, vol. 178, is. 1, p. 309. ISSN 0044-2313. (Germ.).
- BRIDGMAN, P.V. Recent work in the field of high pressures. *Reviews of Modern Physics*, 1946, vol. 18, no. 1. ISSN 0034-6861.
- MURDAEV, R.M., D.S. KURUMOV. Experimental study of the melting line of cyclohexane and benzene in the pressure range of 1–750 bar [Eksperimentalnoye issledovaniye liniy plavleniya tsiklogeksana i benzola v intervale davleniy 1–750 bar]. In: *Questions of search, exploitation and processing in the oil industry*. Grozny: Publishing house of the State Tax Inspection, 1974, pp. 66–67. (Russ.).
- GRIGORYEV, B.A., D.S. KURUMOV. Experimental study of a p, ρ, T -dependence for n-hexane in a vapor phase [Eksperimentalnoye issledovaniye p, ρ, T -zavisimosti n-geksana v parovoy faze]. *Inzhenerno-Fizicheskiy Zhurnal*, 1981, vol. 41, no. 2, pp. 343–344. ISSN 0021-0285. (Russ.).
- ANISIMOV, M.A. Studying critical phenomena in liquids [Issledovaniye kriticheskikh yavleniy v zhidkostyakh]. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 1974, vol. 114, is. 2, pp. 249–294. ISSN 0042-1294. (Russ.).
- BRIDGMAN, P. *The physics of high pressure* [Fizika vysokikh davleniy]. Translated from Engl. Moscow; Leningrad: ONTI, 1935. (Russ.).
- GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of oil hydrocarbons, gas condensates, natural and associated gases* [Teplofizicheskiye svoystva uglevodorodov nefiti, gazovykh kondensatov, prirodnogo i soputstvuyushchikh gazov]. Moscow; MphEI, 2019, vol. 1. (Russ.).
- FARZALIEV, B.I., A. RAGIMOV. Research of phase changes in fluids [Issledovaniye fazovykh perekhodov v zhidkostyakh]. *Izvestiya Akademii Nauk Azerbaydzhanskoj SSR*, 1984, vol. 12. (Russ.).
- FARZALIEV, B.I., N.F. ALIYEV. On benzene phase transitions at high pressures [O benzolnykh fazovykh perekhodakh pri vysokikh davleniyakh]. In: *Thermodynamic and transport properties of substances* [Termodinamicheskiye i perenosnyye svoystva veshchestv]: collected book. Baku: Azerbaijan Polytechnic Institute named after Ch. Ildrym, 1989, pp. 61–65. (Russ.).
- AZREG-AÏNOU, M., A. HÜSEYNOV, B. İBRAHIMOĞLU. Phase equilibrium and metastability of liquid benzene at high pressures. *J. of Chemical Physics*, 2006, vol. 124, no. 20, 204505. ISSN 0021-9606. DOI: 10.1063/1.2198808.
- İBRAHIMOĞLU, B., Ch. CANBESH, I.M. AKHMEDOV. Phase transformations of benzene in terms of low temperatures and high pressures [Fazovyye prevrashcheniya benzola v usloviyakh nizkikh temperature i vysokikh davleniy]. *Kimya Problemləri*, 2015, no. 4, p. 367–375. ISSN 2221-8668. (Russ.).
- FARZALIYEV, B.İ. *Thermodynamic properties and viscosity of benzonitrile, ortho-, meta-, para-toluidines under different temperatures and pressures* [Termodinamicheskiye svoystva i vyazkost benzonitrila, orta-, meta-, para-toluidinov pri razlichnykh temperaturakh i davleniyakh]. Candidate's thesis (engineering). Azerbaijan Polytechnic University, 1983. (Russ.).
- NAZIYEV, Ya.M., S.O. GUSEYNOV, B. İBRAHIMOĞLU. Study of density and dynamic viscosity for O-, M-, and P-toluidines at high pressures and different temperatures [Untersuchungen zur Dichte und dynamischen Viskosität der O-, M-, und P-Toluidine bei hohen Drücken und verschiedenen Temperaturen]. *Chemische Technik (Leipzig)*, 1983, vol. 35, no. 1. ISSN 0045-6519. (Germ.).
- İBRAHIMOĞLU, B., G. TEKELI. Application of graphic and graphic-analytic geometry systems on the liquid and gas phases of matter. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2019, no. 1 (38): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 163–171. ISSN 2306-9849.
- AZREG-AÏNOU, M., B. İBRAHIMOĞLU. High-pressure effects on the benzene pre-crystallization metastable states. *Eur. Phys. J. E*, 2019, vol. 42, article no. 96. DOI: 10.1140/epje/i2019-11863-2. ISSN 1292-8941.
- İBRAHIMOĞLU, B., B. İBRAHIMOĞLU jun. Determination of liquid phase range of matters by graphic-analytical method. *SSRG International Journal of Thermal Engineering*, 2018, vol. 4, no. 2. ISSN: 2395-0250. Available from: <http://www.internationaljournalsrsg.org/IJTE/2018/Volume4-Issue2/IJTE-V4I2P101.pdf>
- İBRAHIMOĞLU, B. Phase transitions. In: *22nd Thermal Science and Technique Congress (ULIBTK 2019), 11–14 September, Istanbul, Turkey: Book of fulltext proceedings* [online], vol. 1, p. 52. Available from: <http://ctst2019.kocaeli.edu.tr/documents.php>

Определение действительной критической плотности веществ

Б.А. Григорьев¹, Б. Ибрагимоглы [Б.И. Фарзалиев]^{2*}, Ф. Комерт³, Б. Ибрагимоглы м.л.⁴

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская область, Ленинский район, пос. Развилка, Проектируемый проезд № 5537, вл. 15, стр. 1

² Университет Анкары (Ankara Bilim Üniversitesi), Турция, Анкара, Çamlıca Mah. Anadolu Bulvarı No:16A/1 Yenimahalle

³ Университет Остим Текник (OSTİM Teknik Üniversitesi) OSTİM, 06374 Ankara, Türkiye

⁴ Энергетический центр «Анатолийские плазменные технологии» (Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi), Турция, Анкара, Университет Гази, Yerleşkesi Gölbaşı Kampüsü Teknoplaza Binası C Blok Zemin Kat No:27 Gölbaşı

* E-mail: beycanibrahimoglu@yahoo.com

Тезисы. В уравнения состояния, характеризующие жидкую фазу вещества, включены такие критические параметры, как температура, давление, объем и плотность. Температура, при которой жидкая и газовая фазы вещества находятся в равновесии и его невозможно перевести из газообразного состояния в жидкое даже под воздействием очень высокого давления, носит название критической температуры. Применительно к фазовым P - T -диаграммам чистых веществ критическая плотность и критическое давление представляют собой всего лишь некоторые значения одноименных величин, отвечающие критической температуре вещества, а не его реальные критические параметры. В статье изложены результаты аналитических исследований, в ходе которых действительные критические значения давления и плотности бензола, бензонитрила, а также орто-, мета- и пара-толуидинов моделировались на базе экспериментальных данных с использованием аксиоматической геометрической системы.

Ключевые слова: вещество, фазовый переход, кривая температуры плавления, критические параметры, аксиоматическая геометрическая система, бензол, бензонитрил, толуидины, фазовая диаграмма.

Список литературы

1. Simon F. Bemerkungen zur Schmelzdruckkurve = Замечания к зависимости температуры плавления от давления / F. Simon, Q. Glatzel // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1929. – Т. 178. – № 1. – С. 309.
2. Bridgman P.V. Recent work in the field of high pressures / P.V. Bridgman // Reviews of modern physics. – 1946. – Т. 18. – № 1.
3. Murdaev R.M. Experimental study of the melting line of cyclohexane and benzene in the pressure range of 1-750 bar / R.M. Murdaev, D.S. Kurumov // Questions of search, exploitation and processing in the oil industry. – Grozny: Publishing house of the State Tax Inspection, 1974. – С. 66–67.
4. Григорьев Б.А. Экспериментальное исследование p, ρ, T -зависимости n -гексана в паровой фазе / Б.А. Григорьев, Д.С. Курумов // ИФЖ. – 1981. – Т. 41. – № 2. – С. 343–344.
5. Анисимов М.А. Исследование критических явлений в жидкостях / М.А. Анисимов // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 114. – Вып. 2. – С. 249–294.
6. Бриджмен П.В. Физика высоких давлений = The physics of high pressure / П.В. Бриджмен. – М.-Л.: ОНТИ, 1935.
7. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. – М.: МЭИ, 2019. – Т. 1.
8. Фарзалиев Б.И. Исследование фазовых переходов в жидкостях / Б.И. Фарзалиев, А. Рагимов // Известия Академии наук Азербайджанской ССР. – 1984. – Т. 12.
9. Фарзалиев Б.И. О бензольных фазовых переходах при высоких давлениях / Б.И. Фарзалиев, Н.Ф. Алиев // Термодинамические и переносные свойства веществ: сб. – Баку: Азерб. политехн. ин-т им. Ч. Ильдрыма, 1989. – С. 61–65.
10. Azreg-Aïnou M. Phase equilibrium and metastability of liquid benzene at high pressures / M. Azreg-Aïnou, A. Hüseyinov, B. İbrahimoglu // J. of Chemical Physics. – 2006. – Т. 124. – № 20. – Ст. 204505. – DOI: 10.1063/1.2198808.
11. Ибрагимоглы Б. Фазовые превращения бензола в условиях низких температур и высоких давлений / Б. Ибрагимоглы, Ч. Канбеш, И.М. Ахмедов // Kimya problemləri. – 2015. – № 4. – С. 367–375.
12. Фарзалиев Б.И. Термодинамические свойства и вязкость бензонитрила, орто-, мета-, пара-толуидинов при различных температурах и давлениях: дис. ... к.т.н. / Б.И. Фарзалиев. – Баку: Азербайджанский политехнический институт, 1983.
13. Nazyev Ya.M. Untersuchungen zur Dichte und dynamischen Viskosität der O-, M-, und P-Toluidine bei hohen Drücken und verschiedenen Temperaturen = Исследование плотности и динамической вязкости о-, м- и п-толуидинов при высоких давлениях и различных температурах / Ya.M. Nazyev, S.O. Guseynov, B. İbrahimoglu // Chemische Technik (Leipzig). – 1983. – Т. 35. – № 1.

14. Ibrahimoglu, B. [Фарзалиев]. Application of graphic and graphic-analytic geometry systems on the liquid and gas phases of matter = Применение графических и графоаналитических геометрических систем для изучения жидкого и газообразного фазовых состояний вещества / Beusan Ibrahimoglu, Gözde Tekeli // Вести газовой науки: науч.-технический. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – № 1 (38): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 163–171.
15. Azreg-Ainou M. High-pressure effects on the benzene pre-crystallization metastable states / M. Azreg-Ainou, B. Ibrahimoglu // Eur. Phys. J. E. – 2019. – Т. 42. – Ст. № 96. – DOI: 10.1140/epje/i2019-11863-2.
16. İbrahimođlu B. Determination of liquid phase range of matters by graphic-analytical method / B. İbrahimođlu, B. İbrahimođlu jun. // SSRG International Journal of Thermal Engineering. – 2018. – Т. 4. – № 2. – <http://www.internationaljournalssrg.org/IJTE/2018/Volume4-Issue2/IJTE-V4I2P101.pdf>
17. İbrahimođlu, B. Phase transitions / B. İbrahimođlu // 22nd Thermal Science and Technique Congress (ULIBTK 2019), 11–14 September, Istanbul, Turkey: Book of fulltext proceedings. – 2019. – Т. 1. – С. 52. – <http://ctst2019.kocaeli.edu.tr/documents.php>

УДК 622.279.3/4:681.121

Лабораторно-аналитическое сопровождение многофазной расходомерии на газоконденсатных объектах

Е.А. Громова^{1*}, С.А. Заночев¹

¹ ООО «Тюменский нефтяной научный центр», Российская Федерация, 625048, Тюменская обл., г. Тюмень, ул. Максима Горького, д. 42

* E-mail: eagromova@tnnc.rosneft.ru

Тезисы. Современные технологии учета добычи углеводородов на газоконденсатных промыслах предполагают использование автоматизированных средств измерений дебитов газа и конденсата, поступающих из скважин. Компанией НК «Роснефть» реализуется крупный пилотный проект использования многофазных расходомеров (МФР) для замера дебитов на газоконденсатных ачимовских залежах. В ситуации газоконденсатного потока, когда объемная доля жидкости при измерениях не превышает единиц процентов, ошибка в определении объема жидкости многократно возрастает. В этом случае только детальное лабораторное определение составов и свойств газовых и жидких фаз в условиях замера, а также создание индивидуальной модели (FluidsID, FID), описывающей изменение свойств флюида в некотором «рабочем» диапазоне давлений и температур, могут обеспечить требуемую точность.

На базе лаборатории исследований свойств пластовых флюидов ООО «ТННЦ» разработана и успешно внедрена система лабораторно-аналитического сопровождения проекта, которая включает исследование проб, отобранных с МФР, и настройку FID, используемой в расходомере, на лабораторные данные.

В работе описываются основные процессы, которые осуществляет лаборатория от момента получения проб до выдачи флюидальной модели и выгрузки технического отчета о результатах исследований. Отмечена важность и актуальность лабораторного этапа работ. Описаны технологии исследования проб, основные этапы процессов исследований, а также результаты разработки и внедрения специального модуля, помогающего оптимизировать часть выполняемых работ.

Анализ данных о составах проб, отобранных с МФР, дополнительно позволяет решать прикладные задачи контроля разработки. С применением указанных аналитических подходов проведен ретроспективный анализ, в результате которого уточнен характер распределения конденсатосодержания пластового газа по площади ачимовских отложений. Описанная в работе консолидация промысловых, лабораторных и аналитических методов исследований позволяет обеспечить успешное использование технологий МФР при контроле разработки газоконденсатных залежей.

Автоматизация процессов добычи углеводородов предполагает использование в технологических схемах современных средств измерений массовых или объемных расходов добываемой продукции. С этой целью ПАО НК «Роснефть» (далее – компания) в настоящий момент реализуется крупный пилотный проект применения многофазных расходомеров (МФР) для измерения дебитов газовой и жидкой продукции на газоконденсатных ачимовских залежах в пределах лицензионных участков АО «Роспан Интернешнл». Основными задачами реализуемого на Уренгойском месторождении проекта являются осуществление раздельного замера дебитов продукции скважин в реальном времени, учет добычи конденсата и газа по отдельным скважинам, обеспечение оперативного управления добычей и поддержание стабильного режима загрузки установки комплексной подготовки газа, а также повышение качества адаптации гидродинамических моделей.

В условиях оснащения объектов месторождения МФР становится актуальной специализированная поддержка их работы (от отбора проб до подготовки индивидуальных моделей флюидов) собственными силами компании. С этой целью специалистам центра исследований ядра ООО «ТННЦ» была поставлена задача обеспечения лабораторно-аналитического сопровождения многофазной расходомерии

Ключевые слова: лабораторные исследования, многофазная расходомерия, газоконденсатные залежи.

на газоконденсатных объектах компании, в частности:

1) разработки и внедрения технологии исследований проб, отобранных с МФР;

2) разработки специализированного модуля, обеспечивающего автоматизацию таких процессов, как:

- контроль качества исследований проб;
- загрузка результатов исследований проб из соответствующих протоколов;
- проверка корректности индивидуальной модели флюида (FID) и ее выгрузка в формате для загрузки в МФР;
- формирование технического отчета в форматах *.xlsx и *.pdf;

3) формирования базы результатов выполненных исследований и ее использования для решения прикладных задач и контроля разработки.

В административном отношении Ново-Уренгойский лицензионный участок расположен в Пуровском районе Ямало-Ненецкого автономного округа Тюменской области. Ближайшим населенным пунктом является г. Новый Уренгой. Вся площадь лицензионного участка покрыта проектным фондом эксплуатационных скважин, на завершающей стадии находятся строительство и ввод в эксплуатацию нового комплекса подготовки и переработки углеводородного сырья.

Расчет добычи конденсата по отдельным скважинам затруднен из-за низкой пьезопроводности пласта: скважины, интенсифицированные с помощью гидроразрыва пласта с созданием трещин полудлиной более 300 м, практически никогда не работают в стационарном режиме потока [1]. Также прогнозирование осложнено влиянием неоднородности состава пластового флюида [2]. Так, при принятом начальном значении потенциального содержания углеводородных компонентов C_{5+} (ПС УВ C_{5+}) в составе пластового газа на уровне 275 г/м³ текущее ПС УВ C_{5+} находится в диапазоне от 80 до 320 г/м³.

Для повышения эффективности разработки и планирования оптимальных уровней добычи продукции в целом по объекту, а также с учетом обозначенных особенностей залежи необходимо постоянно контролировать изменение индивидуальных газоконденсатных характеристик отдельных скважин. Ранее для этого на месторождении проводились хорошо зарекомендовавшие себя стандартные газоконденсатные

исследования с применением полнопоточных сепарационных установок, предусматривающих после выполнения замера подачу продукции обратно в шлейф скважины. Данная технология обладает рядом преимуществ, среди которых основными являются: точность определения расходов фаз благодаря разделению замеряемой продукции и использованию однофазных измерительных устройств, простота отбора проб в однофазном потоке, а также возможность подключения при необходимости второй ступени сепарации. Однако сложность технологической схемы обвязки, трудозатратное обслуживание и высокая металлоемкость, а также отсутствие готовых модификаций в стационарном исполнении предопределили поиск альтернативных решений, способных обеспечить постоянный замер дебита продукции в режиме реального времени. В качестве такой альтернативы хорошо подходит технология МФР, успешно применяемая на нефтяных объектах. К основным преимуществам МФР можно отнести компактность и возможность стационарного исполнения с включением в общую систему сбора данных. Перечисленные достоинства обусловили выбор МФР в качестве основы реализуемого проекта.

Точность измерений объемных или массовых расходов сред с использованием МФР напрямую зависит от знания фазового поведения потока в условиях его прохождения через измерительную систему. При замерах дебитов нефтяных объектов требуемая точность достигается при использовании модели *англ.* Black oil, которая хорошо описывает объемные соотношения газовой и жидкой фаз в широком термобарическом диапазоне.

На газоконденсатных месторождениях, когда объемная доля жидкости в условиях проведения измерений не превышает единиц процентов, ошибка в определении дебита жидкости многократно возрастает. Таким образом, при использовании МФР на газоконденсатных месторождениях необходимо обеспечить контроль соблюдения ряда дополнительных требований, связанных со сложностью пробоотбора и высокой чувствительностью расходомера к качеству используемой модели. В этом случае только детальное лабораторное определение составов и свойств газовых и жидких фаз в условиях замера, а также создание FID, описывающей изменение свойств флюида в некотором «рабочем» диапазоне давлений и температур, может обеспечить необходимую точность.

На отдельных кустовых площадках Ново-Уренгойского лицензионного участка замерные узлы оборудованы многофазными расходомерами Vx Spectra, основными элементами которого являются трубка Вентури, источник излучений на основе Ва-133 и гамма-измеритель фаз. Согласно ГОСТ 8.586.1¹ по перепаду давлений в трубке Вентури определяется общий массовый расход потока ($Q_{см}$). Гамма-измеритель позволяет определить долю отдельных фракций в потоке по результатам измерения энергии затухания гамма-частиц на двух энергетических уровнях [3].

Таким образом, зная перепад давлений в трубке Вентури и долю отдельных фракций в потоке в совокупности с подготовленной заранее и загруженной в расходомер моделью свойств флюидов FID, можно определить общую плотность смеси ($\rho_{см}$), $Q_{см}$ и объемный расход отдельных фаз (а именно: газа – $Q_{г}^{лу}$, конденсата – $Q_{к}^{лу}$, воды – $Q_{в}^{лу}$) в условиях замера:

$$\rho_{см} = \rho_{г}\alpha_{г} + \rho_{к}\alpha_{к} + \rho_{в}\alpha_{в},$$

где $\rho_{г}$, $\rho_{к}$, $\rho_{в}$ – плотности газа, конденсата, воды соответственно; $\alpha_{г}$, $\alpha_{к}$, $\alpha_{в}$ – соответственно доли газа, конденсата, воды в потоке;

$$Q_{г}^{лу} = \frac{Q_{см}\alpha_{г}}{\rho_{см}};$$

$$Q_{к}^{лу} = \frac{Q_{см}\alpha_{к}}{\rho_{см}};$$

$$Q_{в}^{лу} = \frac{Q_{см}\alpha_{в}}{\rho_{см}}.$$

Итоговым результатом производимых замеров является определение дебитов измеряемых фаз в стандартных условиях ($Q_{г}^{ст.усл}$, $Q_{к}^{ст.усл}$, $Q_{в}^{ст.усл}$ – соответственно газа, конденсата, воды), для корректного вычисления которых также необходимо знать свойства флюидов в линейных условиях. Расчет производится по формулам:

$$Q_{г}^{ст.усл} = Q_{г}^{ст.усл} + Q_{гд}^{ст.усл} = Q_{г}^{лу}b_{г}^{лу} + Q_{г}^{лу} \cdot GC_{к}^{лу};$$

$$Q_{к}^{ст.усл} = Q_{к}^{ст.усл} + Q_{кд}^{ст.усл} = Q_{к}^{лу}b_{к}^{лу} + Q_{г}^{лу} \cdot PC_{C_{5+}}^{лу};$$

$$Q_{в}^{ст.усл} = Q_{в}^{лу}b_{в}^{лу},$$

где $b_{г}^{лу}$, $b_{к}^{лу}$, $b_{в}^{лу}$ – объемные коэффициенты газа, конденсата и воды соответственно в условиях замера; $GC_{к}^{лу}$ – газосодержание нестабильного конденсата в условиях замера; $PC_{C_{5+}}^{лу}$ – содержание углеводородов C_{5+} в линейном газе в условиях замера; $Q_{гд}^{ст.усл}$, $Q_{гд}^{ст.усл}$, $Q_{нк}^{ст.усл}$, $Q_{кд}^{ст.усл}$ – дебиты в стандартных условиях линейного газа, газа дегазации, нестабильного конденсата и конденсата линейного газа соответственно.

На первом этапе реализации проекта обслуживания МФР, отбор и исследование проб, а также подготовка флюидальных моделей обеспечивались силами сервисной компании Schlumberger – разработчика технологии МФР типа Vx [4, 5]. Однако в условиях тенденции на импортозамещение в целях сокращения затрат на лабораторно-аналитическое сопровождение многофазной расходомерии и расширения компетенций компании в указанном направлении было принято решение обеспечить выполнение данных видов работ собственными силами.

Поставленные специалистам компании задачи удалось успешно реализовать. Отбор проб осуществляется промышленными службами ДО АО «Роспан Интернешнл». Этапы лабораторного исследования проб и подготовки FID выполняются на базе лаборатории исследований свойств пластовых флюидов ООО «ТННЦ».

Для отбора проб нестабильного конденсата и линейного газа используется пробоотборное устройство PhaseSampler, позволяющее осуществлять пробоотбор непосредственно в линии без разделения продукции. Для выполнения отбора проб обязательным условием считается стабильный режим работы скважины. Основные требования: 1) постоянство давления и температуры в линии, значения которых не должны выходить за пределы соответственно $\pm 2\%$ и $\pm 4\%$ относительно среднего значения за последние 10 ч; 2) стабилизация дебита газа и конденсатогазового фактора. Пробы отбираются в поршневые контейнеры и доставляются для последующего исследования в лабораторию.

Конечным продуктом разработанной и успешно внедренной в лаборатории ООО «ТННЦ» технологии исследований проб, отобранных с МФР, является не только технический отчет о результатах исследований отобранных проб, но и настроенная на лабораторные данные FID.

¹ См. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. Ч. 1. Принцип метода измерений и общие требования (с Поправкой): ГОСТ 8.586.1-2005: межгосударственный стандарт: дата введения 2007-01-01.

Этап лабораторного анализа проб состоит из предварительной оценки качества проб и заключается прежде всего в проверке давлений сдвига поршня (для проб линейного газа) или насыщения (для проб нестабильного конденсата) в пробоотборниках, соответствие которых давлениям отбора говорит о пригодности проб к дальнейшим исследованиям. Для проб, прошедших контроль качества, определяются составы и основные свойства (плотность, объемный коэффициент, газосодержание и т.д.). Эти данные являются реперными характеристиками для настройки FID на результаты исследований.

Комплекс лабораторных исследований проб нестабильного конденсата направлен на определение газосодержания, объемного коэффициента и плотности в условиях отбора, а также компонентно-фракционного состава. Для этого пробы нестабильного конденсата приводятся к стандартным условиям с замером объемов газа дегазации и дегазированного конденсата. Плотность нестабильного конденсата измеряется в однофазной области при двух температурах и нескольких давлениях. Это также позволяет корректировать коэффициент изменения объема нестабильного конденсата при приведении его от условий отбора к стандартным условиям.

Комплекс исследований линейного газа направлен на достоверное определение его состава и объемного коэффициента. При

сепарации газа необходимо учитывать высокие давления и температуры отбора (более 10 МПа и 30 °С), при которых газовая фаза растворяет в себе большое количество углеводородов группы C_{5+} (до 50 г/м³), потеря которых при прямом вводе в хроматограф может привести к значительным неопределенностям в определении компонентного состава и свойств исследуемого газа. Это предопределило внедрение эксперимента по низкотемпературной сепарации линейного газа с дополнительным отбором проб отсепарированного газа и накопившегося в сепараторе конденсата (рис. 1). Полный состав линейного газа и содержание в нем углеводородов C_{5+} определяется с учетом соотношений прошедших сепарацию фаз.

В условиях предельной насыщенности линейного газа его плотность измеряется на плотнометре высокого давления DMA НРМ в диапазоне давлений, на 20 бар (2 МПа) превышающих давление отбора. Значение плотности линейного газа получают аппроксимацией данных к давлению отбора. В связи с повышенными требованиями, предъявляемыми к точности измерений этого параметра, дополнительный контроль измерений проводится расчетными методами на основе определенного компонентного состава с использованием известных уравнений состояния.

После выполнения полного комплекса лабораторных исследований осуществляется

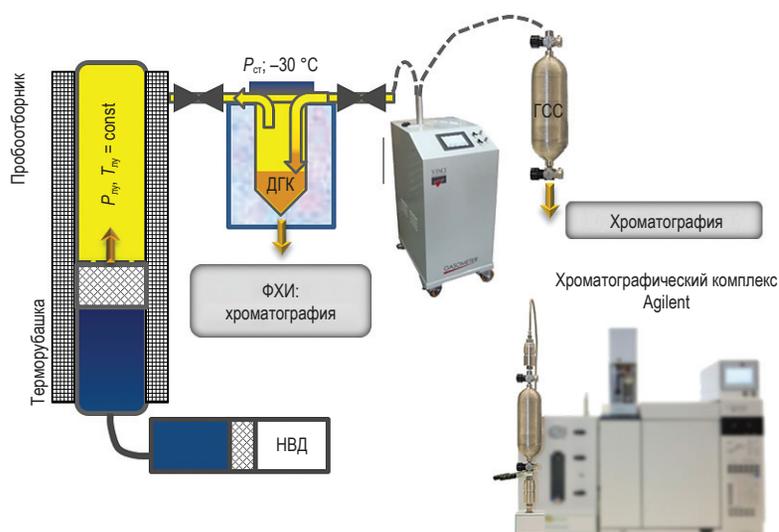


Рис. 1. Схема сепарации проб линейного газа:

НВД – насос высокого давления; ФХИ – физико-химические исследования;

ДГК – дегазированный конденсат; ГСС – газ стандартной сепарации;

$P_{лу}, T_{лу}$ – давление и температура в линии во время отбора проб; $P_{ст}$ – стандартное давление

подготовка индивидуальной флюидальной модели. Вначале методом материального баланса определяется состав продукции исследуемой скважины. На основе рассчитанного состава уравнение состояния адаптируют к результатам исследований проб так, чтобы замеренные при линейных условиях свойства флюидов воспроизводились с заданной степенью точности. Для плотности и объемного коэффициента линейного газа и нестабильного конденсата в условиях отбора точность расчета не должна превышать $\pm 2\%$. Газосодержание нестабильного конденсата и содержание углеводородов группы C_{5+} в составе линейного газа рекомендуется настраивать с точностью $\pm 10\%$. Настройка уравнения состояния выполняется в программе PVTrgo компании Schlumberger. В качестве альтернативных вариантов могут применяться другие специализированные пакеты программ, а именно PVTsim, PVTi, PVTx и др., однако в этом случае потребуется разработка вспомогательного программного обеспечения, обеспечивающего выгрузку отдельных свойств флюидов в заданном формате, необходимом для загрузки данных в расходомер.

Формат данных в файле, который передается для загрузки в программное обеспечение расходомера, представляет собой набор полиномиальных коэффициентов k_{ij} , описывающий изменение свойств флюидов в некоторых рабочих диапазонах давлений и температур. Такой набор можно представить в виде трехмерной поверхности в зависимости от давления (P)

и температуры (T). Расчет значения каждого параметра производится в расходомере для текущих рабочих значений P и T по формуле

$$x(P, T) = \sum_{i,j=1}^3 k_{ij} P^{(i-2)} T^{(j-2)}.$$

Своевременное обновление FID, используемой в расходомере, позволяет учесть закономерное изменение свойств продукции скважины и повысить точность замера дебитов. Принцип влияния обновления флюидальной модели на уточнение замера дебита флюида (на примере измерения дебита конденсата) представлен на рис. 2.

С целью оптимизации процессов подготовки и выпуска технических отчетов, а также повышения качества настроенной FID и выгрузки результатов ее настройки в требуемом для расходомера формате авторами разработан специальный модуль на базе MS Office Excel, позволяющий автоматически сформировать отчет, проверить корректность FID и обеспечить экспорт результатов (рис. 3).

Модуль действует по следующему принципу:

- в специализированный шаблон с помощью модуля загрузки из соответствующих протоколов вносятся результаты исследований проб;
- проводится автоматический контроль корректности внесения данных, единиц измерения, а также результатов исследований, и выносится заключение о качестве проб линейного газа и нестабильного конденсата;

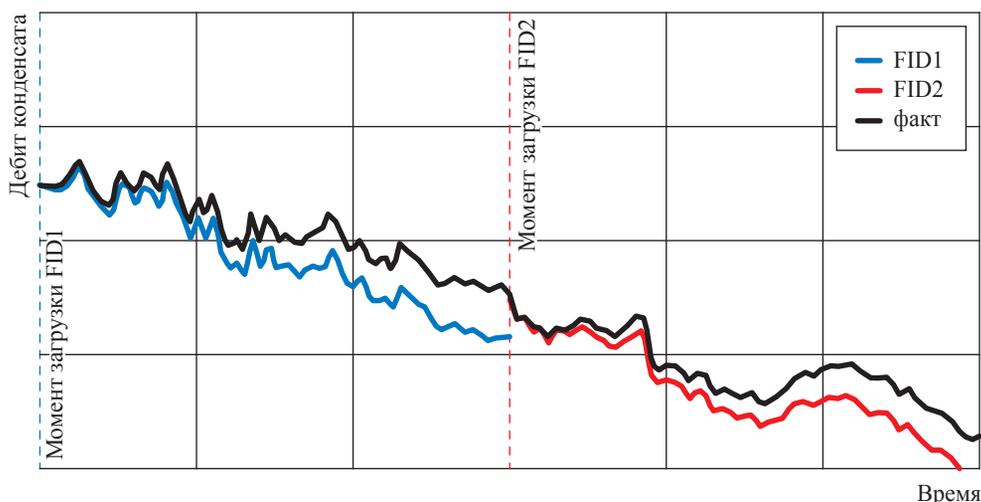


Рис. 2. Влияние обновления FID на точность замера дебитов

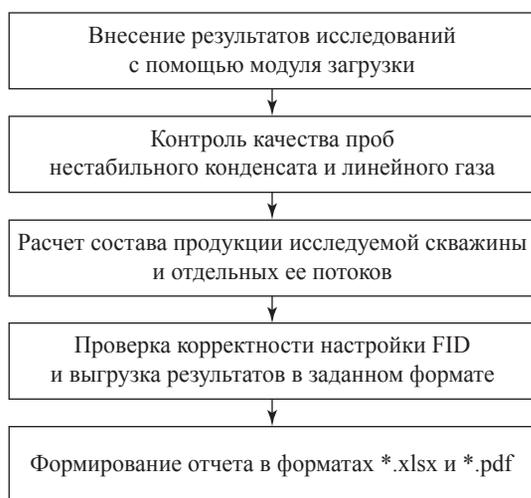


Рис. 3. Схема процессов, автоматизируемых посредством разработанного модуля

- на основе внесенных данных рассчитывается состав продукции исследуемой скважины и отдельных ее потоков;
- после настройки индивидуальной FID на результаты лабораторных исследований происходит автоматическая проверка корректности настройки модели посредством контроля точности воспроизведения ею лабораторных данных;
- формируется файл с FID для загрузки в программное обеспечение расходомера;
- автоматически формируется технический отчет в форматах .xlsx и .pdf.

Помимо непосредственного исследования отбираемых проб и подготовки флюидальных моделей, позволяющих своевременно актуализировать данные о текущих свойствах продукции скважин и повысить точность замера дебитов, формируется база результатов выполненных исследований. Использование накопленной информации позволяет решать прикладные задачи, связанные с контролем разработки месторождения.

Так, несмотря на значительный объем проведенных на объекте газоконденсатных исследований, не представлялось возможным уточнить характер распределения имеющейся неоднородности состава пластового флюида по площади. Причина – влияние на результаты газоконденсатных исследований таких факторов, как аномально высокое пластовое давление, низкая продуктивность коллектора и возникающие вследствие этого значительные депрессии во время работы скважины [6].

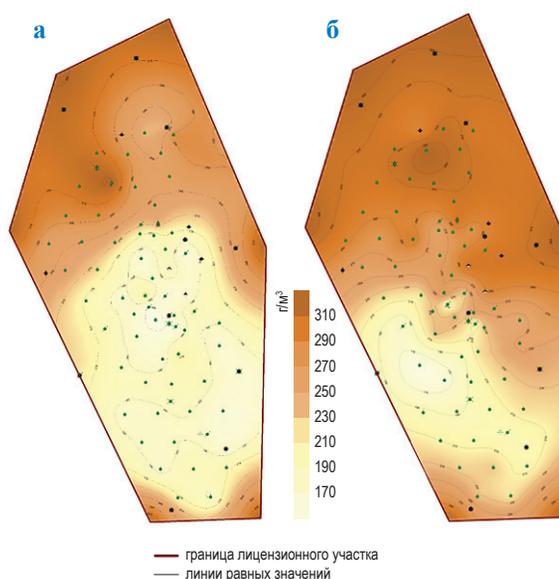


Рис. 4. Карта распределения ПС УВ C_{5+} в пластовом газе: а – текущее состояние; б – ретроспектива

Решить проблему позволил мониторинг компонентного состава проб газа и нестабильного конденсата, покрывающих весь фонд скважин на изучаемом объекте. С использованием указанных данных проведен ретроспективный анализ, результатом которого стало уточнение характера распределения конденсатосодержания пластового газа по площади ачимовских отложений. Благодаря наличию прямой корреляционной зависимости между ПС УВ C_{5+} в пластовом газе и флюидальными коэффициентами линейного газа (C_2/C_3 ; $C_2/(C_3+C_4)$; $\sum(C_2-C_4)$ и др.) оценено «истинное» начальное значение ПС УВ C_{5+} в районе каждой скважины (рис. 4).

Использование уточненных данных о начальном ПС УВ C_{5+} при проведении гидродинамических расчетов позволило улучшить качество адаптации гидродинамической модели к «историческим» показателям, повысить точность расчета прогнозных технологических показателей разработки залежи и эффективность планируемых геолого-технических мероприятий.

Подводя итоги проделанной работы, можно сделать следующие выводы:

- в НК «Роснефть» на крупном газоконденсатном месторождении успешно реализуется пилотный проект по применению мультифазной расходомерии, обеспечивающий автоматизацию процессов добычи углеводородов за счет включения в общую систему сбора данных;

- лабораторная поддержка проекта позволяет обеспечить своевременное обновление флюидальных моделей, учитывающих характерное изменение состава и свойств добываемой продукции в процессе эксплуатации скважин;
- анализ накопленной информации о составах и свойствах добываемой продукции

позволяет эффективно решать задачи контроля разработки месторождения;

- консолидация промысловых, лабораторных и аналитических методов исследований обеспечивает успешное использование технологий МФР на газоконденсатных объектах компании.

Список литературы

1. Петросов М.Ю. Интеллектуализация и цифровизация газоконденсатных месторождений с низкопроницаемыми коллекторами / М.Ю. Петросов, А.Ю. Ломухин, С.В. Ромашкин и др. // Нефтяное хозяйство. – 2019. – № 7. – С. 108–113.
2. Хамзин Т.Х. Исследование неоднородности состава пластового газа по разрезу и площади газоконденсатной залежи на гидродинамической модели / Т.Х. Хамзин, Е.А. Рейтблат, А.Ю. Ломухин // Российская нефтегазовая техническая конференция SPE, Москва, 16–18 октября 2017. – 2017. – SPE 187813-RU.
3. Давидовский А.О. Применение индивидуальной модели свойств флюида при исследовании газоконденсатных скважин с помощью многофазной расходомерии / А.О. Давидовский, С.А. Абрамочкин, Н.Г. Лопатина // Российская нефтегазовая техническая конференция SPE, Москва, 16–18 октября 2017. – 2017. – SPE 187753-RU.
4. Theuveny B. Multiphase metering in Siberian gas and condensate fields – Lessons learnt in multiphase well testing operations since 2006 / B. Theuveny, S. Romaskin, V. Shako, et al. // IPTC held in Doha, Qatar, December 7–9, 2009. – IPTC 14068.
5. Тювени Б. Новая технология замера многофазного потока при испытаниях скважин / Б. Тювени, Э. Тоски, Н. Хопман и др. // Технологии ТЭК. – 2006. – Вып. 3. – С. 34–39.
6. Заночуев С.А. Промысловые факторы, влияющие на достоверность определения характеристик пластового газа / С.А. Заночуев // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2013. – № 4 (33). – С. 46–53.

Laboratory-analytical provision for multiphase flow measurements at gas-condensate facilities

Ye.A. Gromova^{1*}, S.A. Zanochuyev¹

Tyumen Oil Scientific Center LLC, Bld. 42, Maksima Gorkogo street, Tyumen, Tyumen Region, 625048, Russian Federation

* E-mail: eagromova@tnnc.rosneft.ru

Abstract. Modern technologies for accounting hydrocarbon production at gas-condensate fields suppose application of automated flow measuring instruments. Nowadays, the Rosneft Oil Company realizes a big pilot project, which intends using multiphase flowmeters for measuring flow rates at Achim gas-condensate deposits. In situation of a gas-condensate flow when the volumetric percentage of fluids does not exceed units order, an error in determination of fluid volume multiplies. In this case, only the detailed laboratory testing of compositions and properties for in situ gas and liquid phases, as well as creation of an individual model (FluidsID, FID) which describes changes in properties of the fluid within some “work” ranges of temperatures and pressures will provide the needed accuracy. Now, a system for laboratory-analytical support of the named project has been designed and successfully implemented. It includes tests of samples taken from flowmeters, and adjustment of a flowmeter-embedded FID to the laboratory data.

This paper depicts the main laboratory activities from running from sample acquisition to output of a FID together with a technical report about the results of tests. Authors stress importance and topicality of the laboratory stage of these works. They describe techniques and the main stages of sample testing, and development and introduction of a special program module optimizing works.

Analysis of sample data supports applied tasks of field development control. For example, the analyzed retrospective data have clarified the distribution of the gas condensate content over the area of Achim deposits. The suggested combination of field, analytical and laboratory methods of researches provides successful application of the multiphase flow measurements while controlling development of the gas-condensate deposits.

Keywords: laboratory tests, multiphase flow measurements, gas condensate deposits.

References

1. PETROSOV, M.Yu., A.Yu. LOMUKHIN, S.V. ROMASHKIN, et al. Intellectualization and digitalization of gas-condensate fields with low-permeable reservoirs [Intellektualizatsiya i tsifrovizatsiya gazokondensatnykh mestorozhdeniy s nizkopronitsayemymi kollektorami]. *Neftyanoye Khozyaystvo*, 2019, no. 7, pp. 108–113. ISSN 0028-2448. (Russ.).
2. KHAMZIN, T.Kh., Ye.A. REYTBAT, A.Yu. LOMUKHIN. Hydrodynamic simulation of column and areal heterogeneity of bedded gas composition within a gas-condensate deposit [Issledovaniye neodnorodnosti sostava plastovogo gaza po razrezu i ploshchadi gazokondensatnoy zalezi na gidrodinamicheskoy modeli]. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, Moscow, 16–18 October 2017, SPE 187813-RU. (Russ.).
3. DAVIDOVSKIY, A.O., S.A. ABRAMOCHKIN, N.G. LOPATINA. Application of an individual model of fluid properties for researching gas-condensate wells using multiphase flow measurements [Primeneniye individualnoy modeli svoystv fluida pri issledovanii gazokondensatnykh skvazhin s pomoshchyu mnogofaznoy raskhodometrii]. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, Moscow, 16–18 October 2017, SPE 187753-RU. (Russ.).
4. THEUVENY, B., S. ROMASKIN, V. SHAKO, et al. Multiphase metering in Siberian gas and condensate fields – Lessons learnt in multiphase well testing operations since 2006. *IPTC held in Doha, Qatar, December 7–9, 2009*, IPTC 14068.
5. THEUVENY, B., E. TOSKY, N. HOPMAN, et al. New technology for measuring a multiphase flow at well testing [Navaya tekhnologiya zamera mnogofaznogo potoka pri ispytaniyakh skvazhin]. *Tekhnologii Toplivno-Energeticheskogo Kompleksa*, 2006, is. 3, pp. 34–39. (Russ.).
6. ZANOCHUYEV, S.A. Field factors affecting authenticity of characteristics determined for bedded gas [Promyslovyye factory, vliyayushchiye na dostovernost opredeleniya kharakteristik plastovogo gaza]. *Nauchno-Tekhnicheskii Vestnik OAO “NK“Rosneft”*, 2013, no. 4 (33), pp. 46–53. ISSN 2074-2339. (Russ.).

УДК 553.98:544.015.4

Исследования фазовых превращений углеводородных систем, состоящих из метанового газа и жидкой углеводородной фазы

А.А. Константинов^{1*}, Н.И. Гусев¹, С.П. Цыбульский¹

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

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

Тезисы. Создание флюидальной модели углеводородной системы требует точных сведений о концентрации и физико-химических свойствах каждого из составляющих ее компонентов. При этом характеристики чистых компонентов до C_5 задаются по умолчанию. Для представления свойств углеводородов группы $C_{5+в} \dots C_{7+в}$ используют процедуры описания либо всей группы в целом, либо отдельных фракций, на которые разбивается группа.

Значения плотности и молекулярной массы углеводородов группы $C_{5+в} \dots C_{7+в}$ оказывают непосредственное влияние на точность определения критических свойств фракций, которая отражается на расчете фазового поведения всей смеси в целом.

Применение экспериментальных методов оценки молекулярного веса тяжелых фракций допускает погрешность в 5...10 %, при расчетах часто приходится прибегать к ее корректировке.

На первом этапе формируется первоначальная выборка, представляющая собой совокупность промысловых и лабораторных определений состава пластового газа, пластовых потерь насыщенного конденсата, свойств дебутанизованного конденсата, в том числе в виде разгонки по истинным температурам кипения. Затем с использованием имеющейся исходной информации и уравнения состояния Пенга – Робинсона выполняется расчет текущего фазового состава смеси с оценкой давления начала конденсации.

Создание флюидальной модели углеводородной системы требует точных сведений о концентрациях и физико-химических свойствах каждого составляющего ее компонента. При этом характеристики чистых компонентов до C_5 задаются по умолчанию. Для представления свойств углеводородов группы $C_{5+в} \dots C_{7+в}$ используют процедуры описания либо всей группы в целом, либо отдельных фракций, на которые разбивается группа.

Значения плотности и молекулярной массы углеводородов группы $C_{5+в} \dots C_{7+в}$ оказывают непосредственное влияние на точность определения критических свойств фракций, которая отражается на расчете фазового поведения всей смеси в целом.

Применение экспериментальных методов оценки молекулярного веса тяжелых фракций допускает погрешность в 5...10 %, при расчетах часто приходится прибегать к ее корректировке. Суть корректировки заключается в изменении молекулярного веса всей группы углеводородов $C_{5+в} \dots C_{7+в}$ (или какого-то количества выделенных в ней фракций) на определенную величину. В качестве параметра настройки для газоконденсатных смесей используют давление начала конденсации ($P_{нк}$).

На первом этапе формируется первоначальная выборка, представляющая собой совокупность промысловых и лабораторных определений состава пластового газа, пластовых потерь насыщенного конденсата, свойств дебутанизованного конденсата, в том числе в виде разгонки по истинным температурам кипения. Затем с использованием имеющейся исходной информации и уравнения состояния Пенга – Робинсона рассчитывается текущий фазовый состав смеси с оценкой $P_{нк}$. Полученное значение $P_{нк}$ сопоставляют с фактическим значением давления начала конденсации ($P_{нк.факт}$), определенным в лаборатории. Если $P_{нк} \neq P_{нк.факт}$, возможны два варианта: $P_{нк} < P_{нк.факт}$ либо $P_{нк} > P_{нк.факт}$.

Главная цель проведения газоконденсатных исследований на скважинах – это получение полной и достоверной информации об исходной пластовой

Ключевые слова:
модель,
фракция,
экспериментальные
методы,
фазовое поведение.

системе, насыщающей разрабатываемые залежи, и ее свойствах. Существуют следующие показатели представительности проб пластовых флюидов:

1) проведение газоконденсатных исследований и отбор проб с депрессией, не превышающей 10...20 % от уровня пластового давления. Скорость потока исследуемого флюида на башмаке насосно-компрессорных труб должна составлять не менее 2,5...4 м/с;

2) по пробам газа сепарации проверяются давление открытия и наличие свободной жидкой фазы в пробоотборнике. В случае если температура в лаборатории ниже температуры отбора, пробоотборник предварительно подогревается. Нагревание осуществляется до температуры, превышающей температуру отбора не менее чем на 10 °С. Для проверки наличия жидкой фазы пробоотборник фиксируют в вертикальном положении и после отстаивания делают контрольный выпуск газа с нижнего вентилля;

3) для проб нестабильного конденсата определяются давление открытия и наличие свободной газовой фазы. При наличии газовой фазы ее растворение осуществляют путем поэтапного повышения давления в контейнере;

4) оценка качества проб по давлению насыщения нестабильного конденсата, которое определяется объемным методом в контейнере. Полученное значение сравнивается с давлением отбора пробы с учетом разности температур отбора и исследований;

5) оценка термодинамического равновесия отбора проб с помощью теста Хоффмана – Крампа – Хокотта. Отбраковку проб необходимо производить при отклонении фактических констант равновесия от теоретических больше чем на 5 %. Константа равновесия является функцией давления, температуры и состава. Определения значений констант фазового равновесия проводятся по известному уравнению состояния Редлиха – Квонга и его модификациям (Соаве – Редлиха – Квонга, Бенедикта – Вебба – Рубина и др.), а также по уравнению Пенга – Робинсона. Однако перечисленные методы имеют громоздкий математический аппарат, что делает их неприменимыми при расчете значительного количества фазовых переходов. В системах подготовки скважинной продукции нефтяных месторождений значения констант фазовых равновесий необходимы при расчетах процессов сепарации нефти от газа. При этом

давление сепарации не превышает 1,0 МПа, что позволяет рассматривать фазы в условиях их равновесия как идеальные системы;

6) точность определения конденсатого фактора (КГФ) как отношения дебита нестабильного конденсата к дебиту газа сепарации, замеренных при отборе проб на сепараторе;

7) коэффициент сверхсжимаемости и плотность газа на момент проведения промышленных исследований неизвестны и, как правило, принимаются по аналогии с данными соседних скважин или даже объектов. Соответственно, эти величины необходимо корректировать на реальные данные, определенные в ходе лабораторного физико-химического анализа пробы газа сепарации.

Важнейшей термодинамической характеристикой газовой фазы является растворяющая способность компонентов, которая возрастает в следующем порядке: N_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , H_2S , C_3H_8 , C_4H_{10} . У жидких углеводородных компонентов на фазовые переходы наибольшее влияние оказывают плотность, молярная масса, фракционный и групповой составы. В ходе экспериментальных работ изучались фазовые превращения систем, состоящих из метанового газа и жидких модельных углеводородных компонентов (фракций конденсата Φ_1 и Φ_2 , табл. 1) различной плотности.

Сопоставление фазовых характеристик исследуемых систем показало следующее:

1) растворимость индивидуальных углеводородов и фракций конденсатов в метановом газе ухудшается с увеличением числа углеводородных атомов в молекуле. На это указывает значительное повышение $P_{нк}$ с увеличением плотности (молярной массы) растворенных в метане углеводородов;

2) с увеличением $C_{с+н}$ в системе до 350...400 г/м³ происходит рост $P_{нк}$;

3) увеличение температуры в основном снижает $P_{нк}$;

4) критические области у исследованных систем наблюдаются при $C_{с+н} > 1000$ г/м³;

5) сравнение фактических и расчетных (по уравнению Пенга – Робинсона) фазовых

Таблица 1

Свойства фракций конденсата

Свойство	Φ_1	Φ_2
Плотность, г/см ³	0,702	0,768
Молярная масса, г/моль	98,2	125

характеристик показало, что разница в значениях $P_{нк}$ составляет 20...30 %; а расчетное количество жидкой фазы, выпавшей при давлении максимальной конденсации, в 2 раза и более превышает экспериментальные данные.

В дальнейшем исследовались фазовые характеристики газожидкостных систем, состоящих из метанового газа и реальных конденсатов, нефтей. В первой серии экспериментов исследовались смеси, включающие жидкую углеводородную фазу (конденсат метаново-ароматического типа плотностью 0,807 г/см³, молярной массой 155 г/моль). Конденсат C_{5+} растворялся в метановом газе следующего состава, % мол.: CH_4 – 98,4; C_2H_6 – 0,10; C_3H_8 – 0,010; N_2 – 1,40. Составы смесей, полученных в результате растворения конденсата в метановом газе, приведены в табл. 2.

Анализ фазовых диаграмм выявил следующие особенности фазового поведения метановых газожидкостных систем в диапазоне давлений от 3,0 до 120 МПа и температур от 253 до 423 К и выше:

- углеводородные метановые системы с $C_{C_{5+}} \leq 800...1000$ г/см³ при снижении температуры до 253 К будут вести себя как ретроградные газоконденсатные;
- при повышении температуры от 253 до 453 К давление $P_{нк}$ снижается;
- фазовые диаграммы разделяются на две области – ретроградной конденсации и нормального испарения, при этом максимальное выпадение жидкой фазы будет наблюдаться на линии, расположенной между двумя этими областями;
- общий вид фазовых диаграмм свидетельствует о пребывании смеси либо в однофазном газовом состоянии при давлении выше $P_{нк}$, либо в двухфазном газожидкостном

состоянии. Критические области на данных фазовых диаграммах отсутствуют.

К основным факторам, определяющим форму фазовых диаграмм метановых газожидкостных систем, т.е. положение линии нулевого содержания жидкой фазы (линия $P_{нк}$), а также линии максимального количества выпавшей жидкой фазы, следует отнести количество и физико-химические свойства растворенной в смеси жидкой фазы. Для выявления влияния количества растворенной жидкой фазы и ее плотности (молярной массы) на $P_{нк}$ и динамику выпадения жидкой фазы из углеводородных систем проведены эксперименты при различных термобарических условиях.

При различных температурах исследовались углеводородные системы, составленные из метанового газа и жидких углеводородных компонентов – конденсатов плотностями 0,766; 0,793; 0,807; 0,825 г/см³ и нефти плотностью 0,856 г/см³. Зависимости позволяют установить особенность влияния $C_{C_{5+}}$ на $P_{нк}$, которая заключается в следующем: начальное увеличение $C_{C_{5+}}$ до 300...400 г/м³ приводит к росту $P_{нк}$, а при последующем увеличении $C_{C_{5+}}$ значение $P_{нк}$ снижается (рис. 1). Наблюдаемая закономерность объяснена с позиции молекулярно-кинетической теории, согласно которой сила взаимодействия молекул смеси определяется их размерами и расстоянием между ними: чем меньше расстояние между молекулами и больше их размер, тем больше сила их взаимодействия [1, 2]. При относительно низких давлениях и небольшом количестве в газовой фазе крупных высококипящих углеводородных молекул расстояние между молекулами в газовом растворе относительно большое и силы взаимодействия между молекулами невелики. При повышении давления расстояние между молекулами уменьшается, а силы взаимодействия увеличиваются, причем между крупными молекулами силы взаимодействия растут быстрее. Под действием этих сил более крупные молекулы жидких углеводородов конденсата переходят в газовую фазу. Наконец, при некотором давлении конденсат полностью растворяется в газовой фазе. Добавление в этом случае новых порций конденсата в систему ведет к снижению давления полного испарения конденсата.

По результатам исследований фазового поведения систем метанового газа с жидкой углеводородной фазой построены графики для определения $P_{нк}$ при различной температуре

Таблица 2

Состав углеводородных систем «метановый газ + конденсат» с различным содержанием углеводородов группы $C_{5+в}$

Компонент	$C_{C_{5+в}}$, г/м ³			
	80	190	320	800
CH_4	97,34	96,65	93,79	87,65
C_2H_6	0,09	0,09	0,09	0,08
C_3H_8	0,01	0,01	0,01	0,01
N_2	1,36	1,35	1,33	1,25
$C_{5+в}$	1,22	2,90	4,78	11,01

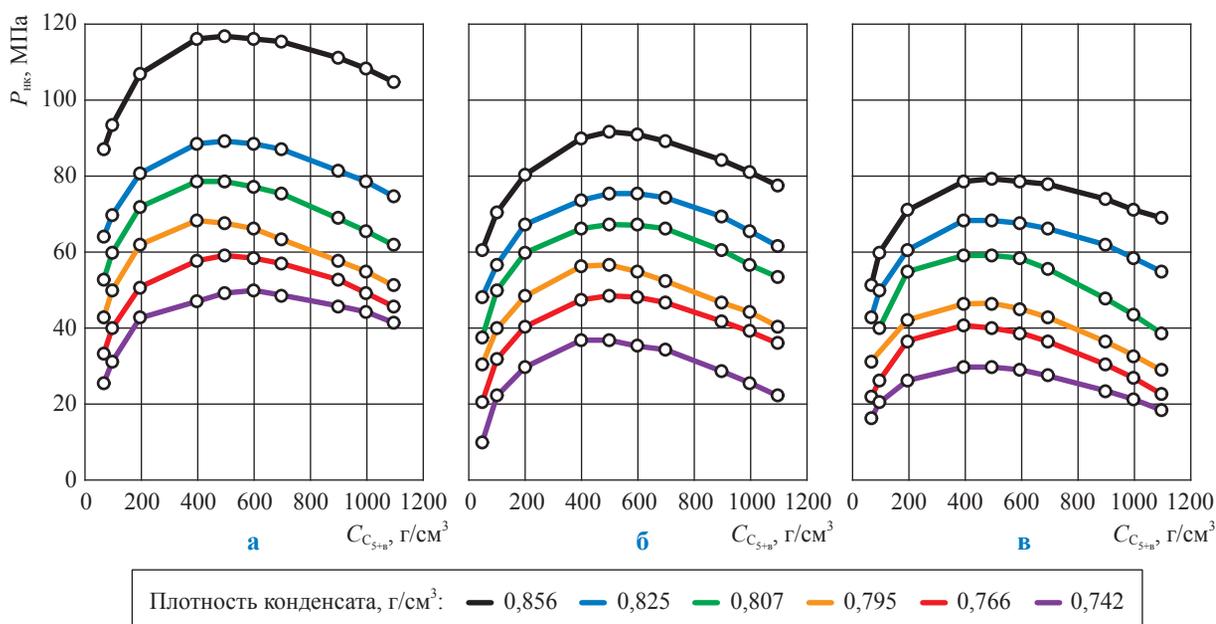


Рис. 1. Зависимость $P_{нк}$ для систем «метановый газ + $C_{5+в}$ ». Температура, К: 293 (а); 353 (б); 383 (в)

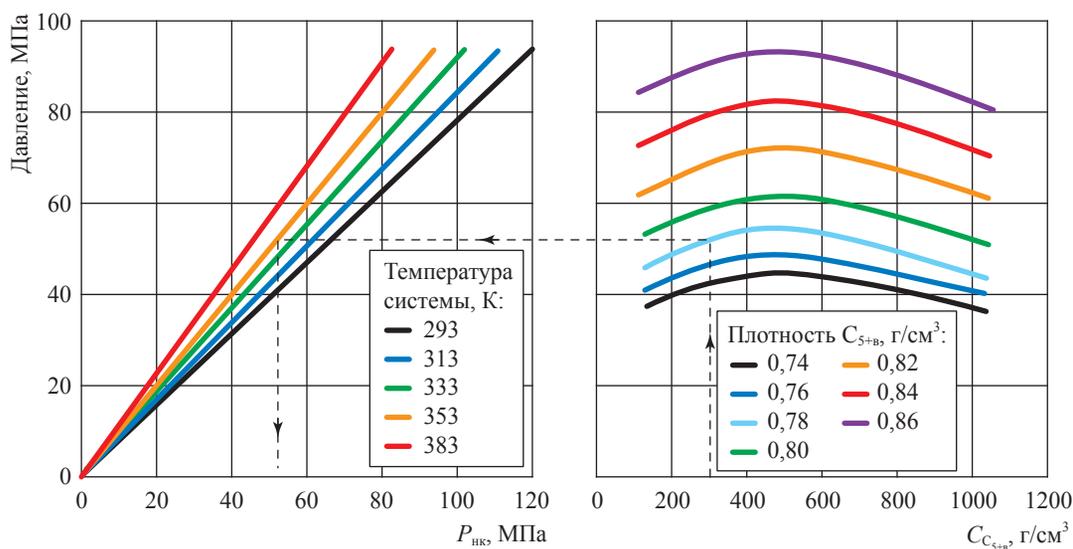


Рис. 2. Графики определения $P_{нк}$ метановых систем различного состава при различной температуре

(рис. 2). Если в состав углеводородной смеси входит углеводородная жидкая фаза ароматического типа, то $P_{нк}$ такой смеси может увеличиваться на 5...10 %.

Исследованные фазовые диаграммы условно разделены на две области: ретроградной конденсации и нормального испарения. На стыке этих областей находится условная линия максимального выпадения жидкой фазы, которая в зависимости от содержания жидкой фазы располагается в диапазоне давлений 18...40 МПа (рис. 3, см. а), причем плотность

(молярная масса) жидких компонентов, растворенных в смеси, заметного влияния на данную зависимость не оказывает.

Зависимости максимального относительного объема выпавшей жидкой фазы ($V_{к, \%}$) от $C_{C_{5+в}}$, г/м³, при различной температуре приведены на рис. 3б, который свидетельствует о достаточно близкой связи между количеством выпавшего конденсата (при давлении максимальной конденсации) и $C_{C_{5+в}}$; причем с уменьшением температуры объем выпавшей жидкой фазы резко возрастает.

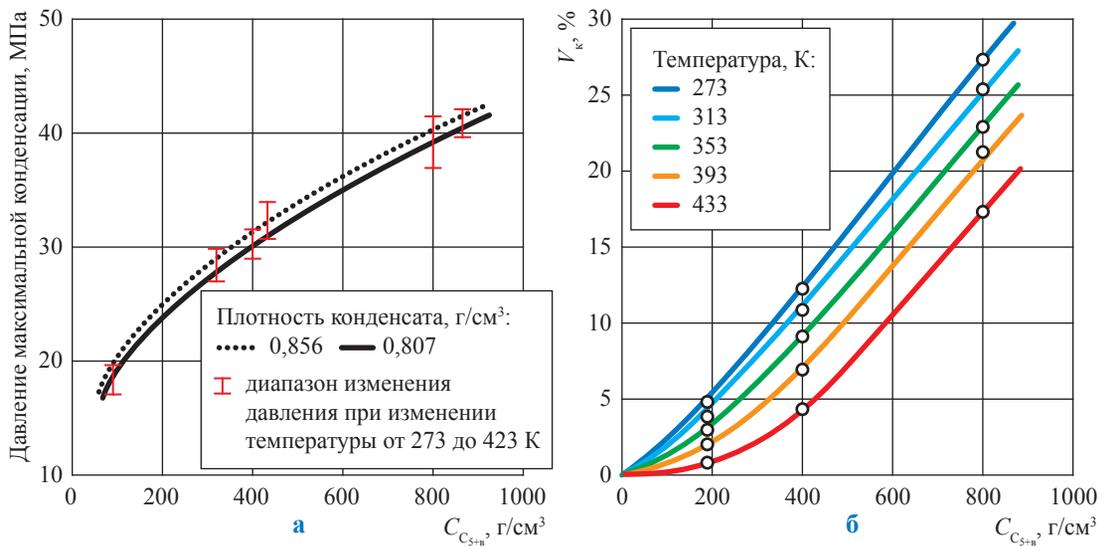


Рис. 3. Влияние конденсатосодержания и температуры на систему «метановый газ + конденсат»

На основании зависимостей, приведенных на рис. 2 и 3, предложен графоаналитический метод оценки фазовых характеристик метановых газожидкостных систем [2].

Для построения фазовых диаграмм необходимы следующие исходные данные: количество растворенных в смеси жидких углеводородов $C_{5+в}$, их плотность или молярная масса. Создание фазовой диаграммы осуществляется в координатах «давление – температура» по следующему алгоритму: сначала строится кривая $P_{нк}$ (см. рис. 2), далее – условная линия V_k (см. рис. 3б), куда наносятся точки, характеризующие долю выпавшей жидкой фазы в процентах (1 %; 2 %; 3 % и т.д.) при различной температуре. Оценив конфигурацию и местоположение изоплер, через найденные точки вычерчивают изоплеры равного процентного содержания жидкой фазы.

Результаты моделирования фазовых превращений псевдобинарных систем описываются следующими зависимостями, связывающими $P_{нк}$, МПа, с $C_{5+в}$, г/м³, в смеси:

$$\left. \begin{aligned} P_{нк} &= [b_1(C_{5+в}) + d_1]k_T \text{ от } 50 \text{ до } 300; \\ P_{нк} &= [a_2(C_{5+в})^2 + b_2(C_{5+в}) + d_2]k_T \text{ от } 300 \text{ до } 500; \\ P_{нк} &= [b_3(C_{5+в}) + d_3]k_T \text{ от } 500 \text{ до } 1000; \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$k(m) = -0,0047T + 2,6521,$$

где k_T – температурный коэффициент, долей единицы; T – температура смеси, К; $k(m)$ – поправочный коэффициент. Значения коэффициентов в уравнениях (1) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициент	Плотность конденсата (нефти), г/см³					
	0,760	0,780	0,800	0,820	0,840	0,860
b_1	0,0598	0,0897	0,0803	0,0752	0,0846	0,0904
d_1	18,05	22,67	34,92	46,23	53,33	62,15
a_2	-0,00006	-0,0001	-0,00009	-0,00005	-0,00007	-0,0001
b_2	0,0672	0,1192	0,0906	0,0554	0,0714	0,1082
d_2	22,264	23,539	39,491	56,705	63,394	66,935
b_3	-0,0095	-0,0203	-0,0176	-0,0219	-0,0198	-0,0241
d_3	43,89	65,75	70,78	84,02	92,63	106,95

Поправка на температуру смеси k_t определяется по уравнению

$$k_t = 2,6521 = -0,0047T. \quad (2)$$

Если в состав газожидкостной углеводородной смеси входит углеводородная жидкая фаза C_{5+n} ароматического типа, то $P_{нк}$ такой смеси может увеличиться на 5...10 %. Зависимость давления максимальной конденсации, МПа, от $C_{C_{5+n}}$ (для $C_{C_{5+n}} = 50...1000 \text{ г/м}^3$) описывается выражением

$$P_{нк} = -0,00002(C_{C_{5+n}})^2 + 0,0488 C_{C_{5+n}} + 14,293. \quad (3)$$

Для PVT-камеры получена достаточно близкая связь V_k , %, и начального значения $C_{C_{5+n}}$ при давлении максимальной конденсации:

$$\left. \begin{aligned} V_k &= 0,00001(C_{C_{5+n}})^2 + 0,0272C_{C_{5+n}} \text{ при } T = 293,4 \text{ К;} \\ V_k &= 0,00001(C_{C_{5+n}})^2 + 0,0004C_{C_{5+n}} \text{ при } T = 433,3 \text{ К.} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Список литературы

1. Инструкция по исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин / под ред. Г.А. Зотова, З.С. Алиева. – М.: Недра, 1980. – 301 с.
2. Гриценко А.И. Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем / А.И. Гриценко, И.А. Гриценко, В.В. Юшкин и др. – М.: Недра, 1995. – 432 с.

Studying phase transitions of hydrocarbon systems consisting of a methane gas and a liquid hydrocarbon phase

A.A. Konstantinov^{1*}, N.I. Gusev¹, S.P. Tsybulskiy¹

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

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

Abstract. Creation of a fluidal model for a hydrocarbon system needs the accurate information about the concentration and the physical-chemical properties of every system component. At that, the characteristics of the pure components up to C_5S are assigned in default. To present the properties of the $C_{5+...}C_{7+}$ hydrocarbons, either the whole group, or the separate fractions are used to be described. Densities and molecular masses of the $C_{5+...}C_{7+}$ hydrocarbons directly affect the accuracy of the determined values of the fraction critical properties, and this accuracy influences phase behavior calculations in respect of the entire system. Experimental estimation of weight for heavy fractions admit an error of 5–10 %, but at computations one often has to correct results.

First, an initial sampling is being formed from the field and laboratory data about the composition of an in-situ gas, in-situ losses of the saturated condensate, the properties of debutanized condensate including fractional distillation according to real boiling points. After that, the source data and the Peng–Robinson equation of state are applied for calculation of current phase composition for this mixture with assessment of the dew point pressure.

Keywords: model, fraction, experimental methods, phase behavior.

References

1. ZOTOV, G.A., Z.S. ALIYEV (eds). *Guidelines on examination of gas and gas-condensate layers and wells* [Instruktsiya po issledovaniyu gazovykh i gazokondensatnykh plastov i skvazhin]. Moscow: Nedra, 1980. (Russ.).
2. GRITSENKO, A.I., I.A. GRITSENKO, V.V. YUSHKIN, et al. Scientific principles of forecasting phase behavior of bedded gas-condensate systems [Nauchnyye osnovy prognoza pgazovogo povedeniya plastovykh gazokondensatnykh system]. Moscow: Nedra, 1995. (Russ.).

УДК 544.034

Температурная зависимость коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах, содержащих углеводороды, при низких давлениях

А.Ф. Богатырёв¹, М.А. Кучеренко¹, О.А. Макеенкова²

¹ Филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Смоленске, Российская Федерация, 214013, г. Смоленск, Энергетический пр-д, д. 1

² ФГБОУ ВО «Смоленский государственный университет», Российская Федерация, 214000, г. Смоленск, ул. Пржевальского, д. 4

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Тезисы. Ранее авторами в рамках молекулярно-кинетической теории Чепмена – Энскога предложен метод расчета параметров потенциала молекулярного взаимодействия, необходимых для вычисления коэффициентов взаимной диффузии при низких давлениях. На основе температурной зависимости коэффициентов вязкости чистых газов рассчитаны температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии для 15 систем газов, включая девять систем с углеводородными газами. Полученные коэффициенты диффузии газов обработаны по степенной зависимости от температуры двумя методами. Среднее отклонение этих данных от экспериментальных результатов для различных систем газов составляет 1...5 %, за исключением систем, содержащих несферически симметричные молекулы, отклонение для которых при вычислении коэффициентов диффузии может достигать 10 %. В этом случае необходимо использовать l -приближение Чепмена – Каулинга для коэффициента диффузии. Как показали вычисления, температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии газов при атмосферном давлении может быть найдена из температурной зависимости коэффициентов вязкости чистых газов и результатов измерений коэффициента диффузии при фиксированной температуре. В статье представлен метод вычисления коэффициентов взаимной диффузии и их температурной зависимости в разреженных газах.

Ключевые слова: диффузия, разреженные бинарные газовые системы, углеводороды, метод расчета.

Многие технологические процессы требуют определения коэффициентов транспортных свойств смесей газов. Особую роль эти свойства играют при относительно небольших давлениях. Транспортные свойства могут быть рассмотрены и вычислены в рамках молекулярно-кинетических теорий газов.

Сегодня наибольшее количество измеренных значений коэффициентов транспортных свойств получено для чистых газов, поэтому рождаются различные теории и методы вычисления свойств газовых смесей по тем или иным формулам, связанным с чистыми газами. К сожалению, упомянутые методы не являются универсальными и имеют много модификаций. Аналогичная ситуация наблюдается и при вычислении коэффициентов взаимной диффузии (КВД) [1–9].

Методика расчета

Ранее в рамках молекулярно-кинетической теории газов [1] предложен метод расчета транспортных свойств смесей газов [10–17], в частности КВД [10, 16]. В основе метода лежит вычисление произведения квадрата эффективного диаметра (σ_{12}^2) и интеграла ($\Omega_{12}^{(22)*}$) столкновений молекул разнородных газов 1 и 2 [10]:

$$\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(22)*} = \frac{2\sigma_1^2 \Omega_1^{(22)*} \sigma_2^2 \Omega_2^{(22)*}}{\sigma_1^2 \Omega_1^{(22)*} + \sigma_2^2 \Omega_2^{(22)*}}, \quad (1)$$

где σ_1, σ_2 – эффективные диаметры молекул газов 1 и 2 соответственно; $\Omega_1^{(22)*}$ и $\Omega_2^{(22)*}$ – приведенные интегралы столкновения однородных молекул газов 1 и 2 соответ-

ственно (при приведенной температуре $T_{12}^* = \frac{kT}{\epsilon_{12}}$, где k – постоянная Больцмана, Дж·К⁻¹;

T – температура, К, ϵ_{12} – энергия взаимодействия разнородных молекул, Дж). Значения

$\sigma_1^2 \Omega_1^{(22)*}$ и $\sigma_2^2 \Omega_2^{(22)*}$ находились из экспериментальных значений коэффициентов вязкости чистых газов в рамках строгой кинетической теории [1] по формуле

$$\sigma_i^2 \Omega_i^{(22)*} = 266,93 \frac{\sqrt{M_i T}}{\eta_i}, \quad (2)$$

где T – температура, К; M_i – молекулярный вес i -го компонента, г·моль⁻¹; η_i – коэффициент вязкости i -го компонента.

По экспериментальной температурной зависимости вязкости чистых газов определялась зависимость комплекса $\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(22)*}$ от температуры. Согласно методу Чепмена – Каулинга, значение КВД в 1-м приближении $[D_{12}]_1$, см²·с⁻¹, умножается на величину $f_D^{(n)}$ [1, 2]:

$$[D_{12}]_n = [D_{12}]_1 f_D^{(n)}. \quad (3)$$

Множитель $f_D^{(n)}$ отличается от единицы на несколько процентов, но сильно зависит от состава смеси и температуры. Например, для инертных газов $f_D^{(n)}$ меняется в пределах от 1,00 до 1,10; в смесях, содержащих лишь следы тяжелого компонента, – оказывается близок к единице и растет по мере увеличения концентрации тяжелого компонента [2].

В 1-м приближении $f_D^{(n)} = 1$, тогда формула для расчета КВД выглядит следующим образом [1]:

$$[D_{12}]_1 = 0,001858 T^{\frac{3}{2}} \frac{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{\frac{1}{2}} A_{12}^*}{p \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(22)*}}, \quad (4)$$

где M_1 и M_2 – молекулярные массы 1-го и 2-го компонентов соответственно, г·моль⁻¹; p – давление, атм; σ_{12} , нм; $A_{12}^* = \frac{\Omega_{12}^{(22)*}}{\Omega_{12}^{(11)*}}$ (здесь $\Omega_{12}^{(22)*}$,

$\Omega_{12}^{(11)*}$ – приведенные интегралы столкновения разнородных молекул [1] при приведенной температуре T_{12}^*).

Для описания температурной зависимости КВД наиболее часто используют степенной закон [4, 7, 18]:

$$\frac{[D_{12}]_1}{[D_{12}^0]_1} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \quad (5)$$

где D_{12} , D_{12}^0 – КВД при значениях температуры T и T_0 соответственно, см²·с⁻¹,

$$\lg [D_{12}]_1 = B + n \lg T. \quad (6)$$

Для отдельных систем газов показатель n зависит от интервала температур. С учетом этого предложена [19] следующая эмпирическая зависимость:

$$[D_{12}]_1 = a_0 T^{a_1 + a_2 \lg T},$$

$$\lg [D_{12}]_1 = \lg a_0 + a_1 \lg T + a_2 (\lg T)^2, \quad (7)$$

где a_0 , a_1 , a_2 – постоянные, значения которых находят исходя из экспериментальных значений КВД.

По формулам (6) и (7) обработаны 49 систем разреженных газов в широком температурном диапазоне КВД [4]. При этом не получено существенных многочисленных отклонений экспериментальных значений КВД от кривой, описывающей эту зависимость. Обработка по формуле (7) показала, что экспериментальные данные имеют на десятые доли процента меньший разброс. Учитывая тот факт, что КВД измеряются авторами с погрешностью 1...5 %, такой разброс можно считать несущественным. Кроме того, обработка экспериментальных данных по формуле (6) является менее трудоемкой и более наглядной.

Результаты расчетов

Как уже отмечалось, значения комплекса $\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(22)*}$, вычисленные по измеренным значениям вязкости чистых газов [20–24] (см. формулу (1)), подставили в формулу (4) для 1-го приближения КВД. По полученным температурным зависимостям КВД определены значения параметров n , B , a_0 , a_1 , a_2 (см. формулы (6) и (7)). Далее рассчитанные по формулам (6) и (7) значения КВД (табл. 1 и 2) сравнивались с экспериментальными результатами (рис. 1–10). По каждой системе газов значения, рассчитанные по формулам (6) и (7), практически совпадают друг с другом, отличие составляет не более 1 %.

Расчетные значения КВД для приведенных на рис. 1–6 систем газов $N_2 - H_2$, $Ar - H_2$, $CH_4 - H_2$, $C_2H_6 - CH_4$, $C_3H_8 - CH_4$, $C_2H_6 - N_2$ практически совпадают с экспериментальными значениями. Характерно, что температурная зависимость полностью отражает экспериментальные значения КВД. Такие же результаты наблюдались и для других обработанных авторами систем, хотя для систем $C_2H_6 - CH_4$, $C_3H_8 - CH_4$ требуется небольшая корректировка постоянной B (см. формулу (6)).

Таблица 1

Температурные зависимости КВД, рассчитанных исходя из вязкости чистых газов по формуле (6), для разных систем газов

Система газов	Уравнение	Среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных, %
1. N ₂ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,706 \cdot \lg T - 4,319$	2,8
2. Ar – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,722 \cdot \lg T - 4,354$	3,9
3. CO ₂ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,742 \cdot \lg T - 4,467$	6,1
4. CH ₄ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,723 \cdot \lg T - 4,378$	4,0
5. C ₂ H ₆ – CH ₄	$\lg D_{12}(T) = 1,805 \cdot \lg T - 5,269$	6,3
6. C ₃ H ₈ – CH ₄	$\lg D_{12}(T) = 1,808 \cdot \lg T - 5,349$	6,5
7. n-C ₄ H ₁₀ – CH ₄	$\lg D_{12}(T) = 1,822 \cdot \lg T - 5,427$	22,8
8. C ₃ H ₈ – CO ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,869 \cdot \lg T - 5,696$	6,4
9. C ₂ H ₆ – N ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,758 \cdot \lg T - 5,17$	3,5
10. CO ₂ – N ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,776 \cdot \lg T - 5,206$	9,3
11. C ₂ H ₆ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,729 \cdot \lg T - 4,459$	5,5
12. C ₃ H ₈ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,729 \cdot \lg T - 4,489$	39,5
13. n-C ₄ H ₁₀ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,734 \cdot \lg T - 4,519$	57,2
14. CO ₂ – O ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,792 \cdot \lg T - 5,242$	6,6
15. O ₂ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 1,72 \cdot \lg T - 4,344$	3,1

Таблица 2

Температурные зависимости КВД, рассчитанных исходя из вязкости чистых газов по формуле (7), для разных систем газов

Система газов	Уравнение	Среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных, %
1. N ₂ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,015 \cdot (\lg T)^2 + 1,786 \cdot \lg T - 4,425$	2,8
2. Ar – H ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,028 \cdot (\lg T)^2 + 1,87 \cdot \lg T - 4,55$	3,8
3. CO ₂ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,026 \cdot (\lg T)^2 + 1,883 \cdot \lg T - 4,654$	6,1
4. CH ₄ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,033 \cdot (\lg T)^2 + 1,901 \cdot \lg T - 4,614$	4,1
5. C ₂ H ₆ – CH ₄	$\lg D_{12}(T) = -0,212 \cdot (\lg T)^2 + 2,932 \cdot \lg T - 6,759$	7,7
6. C ₃ H ₈ – CH ₄	$\lg D_{12}(T) = -0,212 \cdot (\lg T)^2 + 2,94 \cdot \lg T - 6,853$	7,3
7. n-C ₄ H ₁₀ – CH ₄	$\lg D_{12}(T) = -0,168 \cdot (\lg T)^2 + 2,72 \cdot \lg T - 6,621$	23,9
8. C ₃ H ₈ – CO ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,228 \cdot (\lg T)^2 + 3,088 \cdot \lg T - 7,316$	7,3
9. C ₂ H ₆ – N ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,14 \cdot (\lg T)^2 + 2,506 \cdot \lg T - 6,163$	4,2
10. CO ₂ – N ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,157 \cdot (\lg T)^2 + 2,613 \cdot \lg T - 6,318$	8,9
11. C ₂ H ₆ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,011 \cdot (\lg T)^2 + 1,787 \cdot \lg T - 4,535$	15,6
12. C ₃ H ₈ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,001 \cdot (\lg T)^2 + 1,731 \cdot \lg T - 4,491$	39,5
13. n-C ₄ H ₁₀ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = 0,031 \cdot (\lg T)^2 + 1,567 \cdot \lg T - 4,298$	56,9
14. CO ₂ – O ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,159 \cdot (\lg T)^2 + 2,645 \cdot \lg T - 6,376$	6,7
15. O ₂ – H ₂	$\lg D_{12}(T) = -0,032 \cdot (\lg T)^2 + 1,892 \cdot \lg T - 4,573$	3,1

На рис. 7–10 представлены системы газов, для которых отклонение экспериментальных данных от расчетных составляет несколько десятков процентов, хотя наблюдаемая

температурная зависимость КВД совпадает с экспериментом. Значения параметра B в формуле (6) могут быть легко вычислены по данным, опубликованным ранее [4].

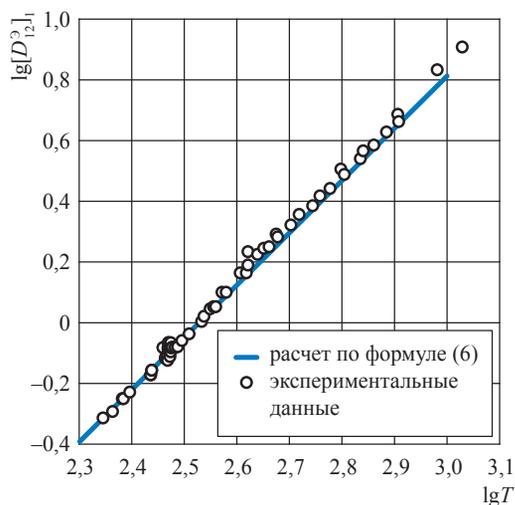


Рис. 1. Температурная зависимость КВД системы $N_2 - H_2$

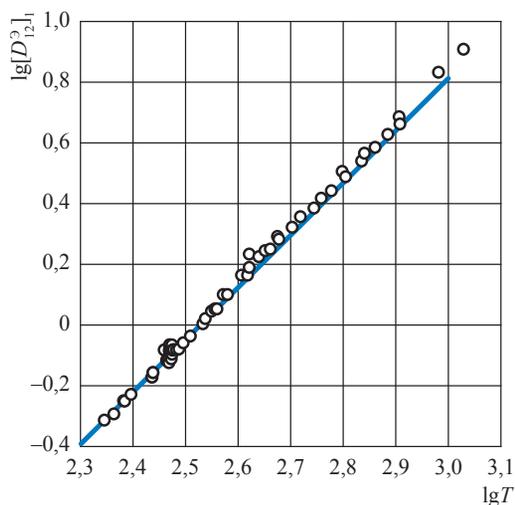


Рис. 2. Температурная зависимость КВД системы $Ar - H_2$: здесь и далее на рис. 3–10 см. экспликацию к рис. 1

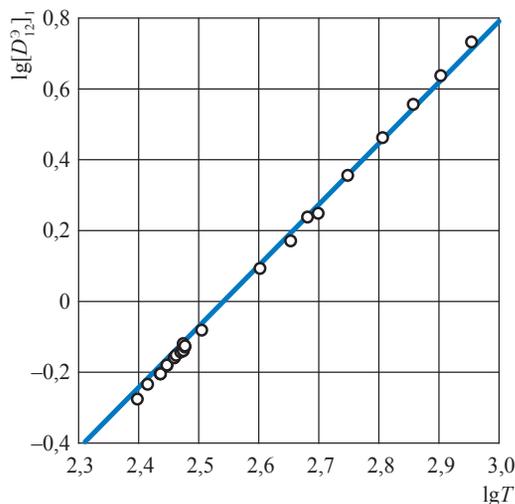


Рис. 3. Температурная зависимость КВД системы $CH_4 - H_2$

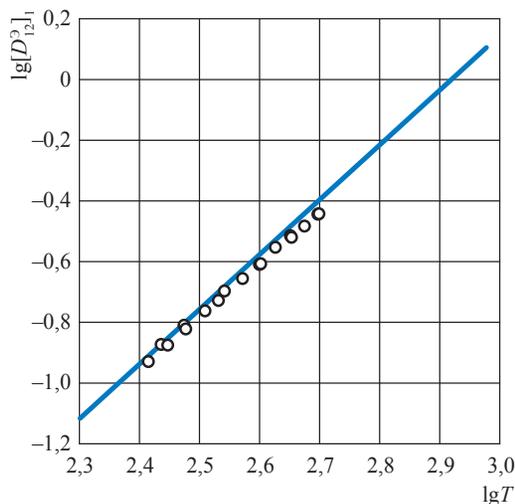


Рис. 4. Температурная зависимость КВД системы $C_2H_6 - CH_4$

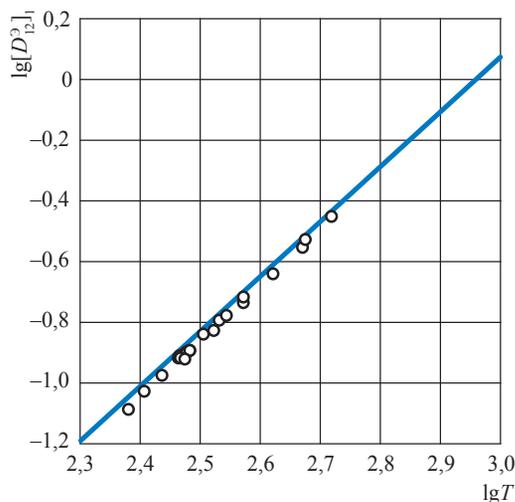


Рис. 5. Температурная зависимость КВД системы $C_3H_8 - CH_4$

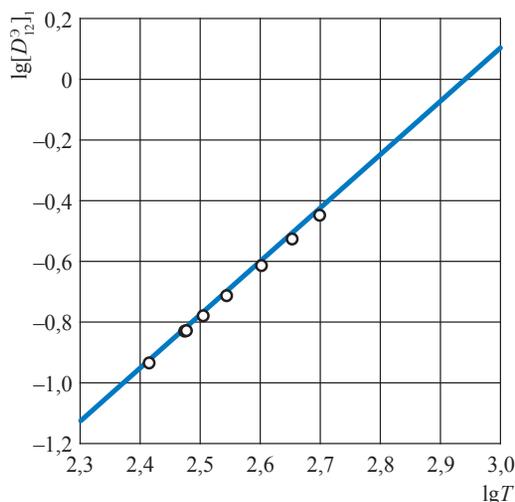


Рис. 6. Температурная зависимость КВД системы $C_2H_6 - N_2$

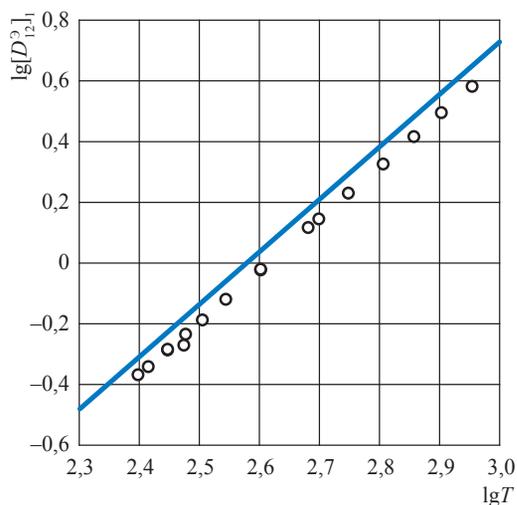


Рис. 7. Температурная зависимость КВД системы $C_2H_6 - H_2$

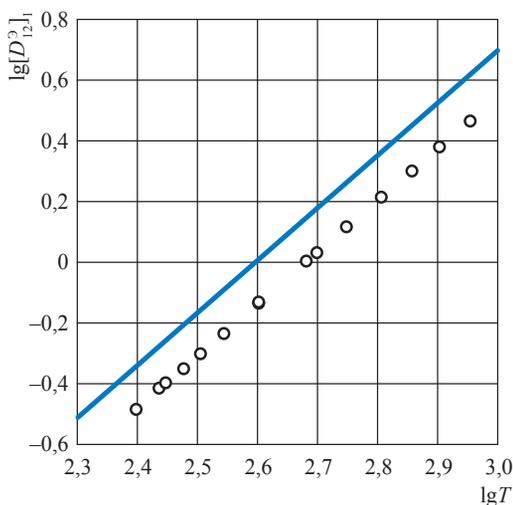


Рис. 8. Температурная зависимость КВД системы $C_3H_8 - H_2$

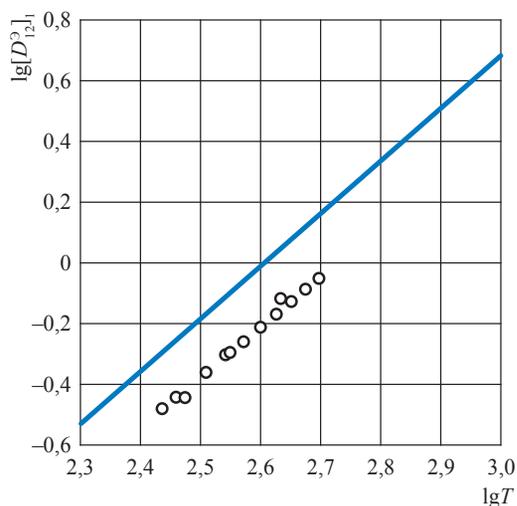


Рис. 9. Температурная зависимость КВД системы $n-C_4H_{10} - H_2$

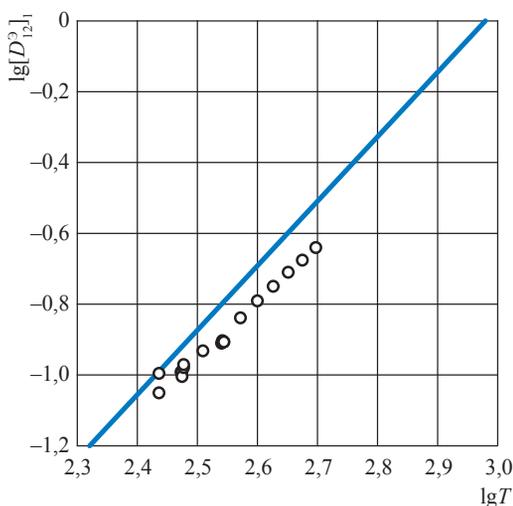


Рис. 10. Температурная зависимость КВД системы $n-C_4H_{10} - CH_4$

Список литературы

1. Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей = Molecular theory of gases and liquids / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 929 с.
2. Ферцигер Дж. Математическая теория процессов переноса в газах / Дж. Ферцигер, Г. Капер. – М.: Мир, 1976. – 554 с.
3. Marrero T.R. Gaseous diffusion coefficients / T.R. Marrero, E.A. Mason // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. – Т. 1. – № 1. – С. 3–118.
4. Богатырёв А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии углеводородных и природных газов / А.Ф. Богатырёв, Б.А. Григорьев, М.А. Незовитина. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. – 144 с.
5. Bzowski J. Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: eleven polyatomic gases and five noble gases / J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason, et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1990. – Т. 19. – № 5. – С. 1179–1232.
6. Moghadasi J. Transport coefficients of natural gases / J. Moghadasi, M.M. Papari, F. Yousefi, et al. // J. Chem. Eng. Jpn. – 2007. – Т. 40. – № 9. – С. 698–710.
7. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Интеллект, 2008. – 502 с.
8. Фокин Л.Р. Транспортные свойства разреженных газов. Система водород-метан / Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников, А.Ф. Золотухина // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84. – № 6. – С. 1306–1317.

9. Фокин Л.Р. Транспортные свойства смеси разреженных газов $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ / Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89. – № 1. – С. 240–249.
10. Bogatyrev A.F. Calculation of viscosity and diffusion coefficients in binary mixtures of dilute gases / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, V.R. Belalov, et al. // *Advanced Studies in Theoretical Physics*. – 2017. – Т. 11. – № 6. – С. 283–296.
11. Макеенкова О.А. К расчету вязкости бинарных смесей разреженных газов / О.А. Макеенкова, А.Ф. Богатырёв // Сб. трудов VII Международной научно-технической конференции «Энергетика, информатика, инновации – 2017». – Смоленск: Универсум, 2017. – Т. 1. – С. 122–125.
12. Богатырёв А.Ф. Расчет коэффициентов вязкости разреженных смесей газов, содержащих метан, этан, пропан, n-бутан / А.Ф. Богатырёв, М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 5 (37): Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов. – С. 12–19.
13. Богатырёв А.Ф. Расчет коэффициентов вязкости и диффузии разреженных бинарных смесей двуокиси углерода с этаном и пропаном / А.Ф. Богатырёв, М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2018. – № 7 (73). – С. 7–12.
14. Bogatyrev A.F. Transport properties of natural gas mixtures related to viscosity / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Kucherenko // *JP Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – Т. 15. – № 3. – С. 777–790.
15. Богатырёв А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии разреженных газовых смесей, содержащих CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и n- C_4H_{10} / А.Ф. Богатырёв, М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – № 1 (38): Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов. – С. 61–66.
16. Богатырёв А.Ф. Расчет вязкости газовой смеси $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{N}_2$ / А.Ф. Богатырёв, М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова // Энергетика, информатика, инновации – 2018: сб. трудов VIII МНТК. – Смоленск: Универсум, 2018. – Т. 1. – С. 71–74.
17. Bogatyrev A.F. Transport properties of natural gas mixtures: viscosity, diffusion, thermal diffusion / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Kucherenko // *JP Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – Т. 17. – № 2. – С. 365–377.
18. Косов Н.Д. Степенная зависимость коэффициента взаимной диффузии газов от температуры / Н.Д. Косов, Б.П. Солоницын // Труды конф. «Вопросы общей и прикладной физики». – Алма-Ата: Академия наук КазССР, 1969. – С. 146–149.
19. Holleran E.M. Diffusion and thermal diffusion of isotopic gases / E.M. Holleran // *J. Chem. Phys.* – 1953. – Т. 21. – № 12. – С. 2184–2191.
20. Friend D.G. Thermophysical properties of ethane / D.G. Friend, H. Ingham, J.F. Ely // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1991. – Т. 20. – № 2. – С. 275–347.
21. Laesecke A. Correction to: Ab initio calculated results require new formulations for properties in the limit of zero density: The viscosity of methane (CH_4) / A. Laesecke, C.D. Muzny // *Int. J. Thermophys.* – 2018. – Т. 39. – Вып. 4. – Статья № 52.
22. Vogel E. Reference correlation of the viscosity of propane / E. Vogel, C. Kuechenmeister, E. Bich, et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1998. – Т. 27. – № 5. – С. 947–970.
23. Vogel E. High-precision viscosity measurements on methane / E. Vogel, J. Wilhelm, C. Kuechenmeister, et al. // *High Temperatures – High Pressures*. – 2000. – Т. 32. – № 1. – С. 73–81.
24. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов: в 2-х т. / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. – М.: МЭИ, 2019. – Том 2. – 484 с.

Temperature dependence of binary diffusion coefficients in binary gas systems containing hydrocarbons at low pressures

A.F. Bogatyrev^{1*}, M.A. Kucherenko¹, O.A. Makeenkova²

¹ Branch of National research university “MPEI” in Smolensk, Bld. 1, Energeticheskiy proyezd, Smolensk, 214013, Russian Federation

² Smolensk State University, Bld. 4, Przhevalskogo street, Smolensk, 214000, Russian Federation

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Abstract. Earlier, within the framework of the Chapman–Enskog molecular kinetic theory, authors proposed a method for calculating the parameters of the molecular interaction potential, which is used to calculate the binary diffusion coefficients at low pressures. Based on the temperature dependence of the pure gases viscosity they calculated the temperature dependence of the binary diffusion coefficients of fifteen gas systems, including nine systems with hydrocarbon gases. The obtained diffusion coefficients were processed according to the power-law dependence on temperature by two methods. These data were compared with the experimental values of the binary diffusion coefficients. The average deviation for various gas systems lies within 1–5%. Except for systems containing non-spherically symmetric molecules, the deviation for which in calculating of the diffusion coefficients can reach 10%. In this case, it is necessary to use the Chapman–Cowling for calculating of n-approximation for the diffusion coefficient. As calculations showed, the temperature dependence of the binary coefficients of gases at atmospheric pressure could be found from the temperature dependence of the pure gases viscosity and measurements of the diffusion coefficient at a fixed temperature. The work presents a method for calculating the binary diffusion coefficients and their temperature dependences in rarefied gases.

Keywords: diffusion, dilute binary gas systems, hydrocarbons, calculation method.

References

1. HIRSCHFELDER, J.O., Ch.F. CURTISS, R.B. BIRD. *Molecular theory of gases and liquids* [Molekulyarnaya teoriya gazov i zhidkostey]. Translated from Engl. Moscow: Izdatelstvo inostrannoy literatury, 1961. (Russ.).
2. FERZIGER, J.H., H.G. KAPER. *Mathematical theory of transport processes in gases* [Matematicheskaya teoriya protsessov perenosa v gazakh]. Translated from Engl. Moscow: Mir, 1976. (Russ.).
3. MARRERO, T.R., E.A. MASON. Gaseous diffusion coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, vol. 1, no. 1, pp. 3–118. ISSN 0047-2689.
4. BOGATYREV, A.F., B.A. GRIGORYEV, M.A. NEZOVITINA. *Ratios of mutual diffusion between hydrocarbon and natural gases* [Koeffitsiyenty vzaimnoy diffuzii uglevodородnykh i prirodnykh gazov]. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2016. (Russ.).
5. BZOWSKI, J., J. KESTIN, E.A. MASON, et al. Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: eleven polyatomic gases and five noble gases. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1990, vol. 19, no. 5, pp. 1179–1232. ISSN 0047-2689.
6. MOGHADASI, J., M.M. PAPARI, F. YOUSEFI, et al. Transport coefficients of natural gases. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2007, vol. 40, no. 9, pp. 698–710. ISSN 0021-9592.
7. FRANK-KAMENETSKIY, D.A. *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics* [Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike]. Moscow: Intellekt, 2008. (Russ.).
8. FOKIN, L.R., A.N. KALASHNIKOV, A.F. ZOLOTUKHINA. Transport properties of diluted gas. Case of a hydrogen-methane system [Transportnyye svoystva razrezhennykh gazov. Sistema vodorod-metan]. *Inzhenerno-fizicheskiy Zhurnal*, 2011, vol. 84, no. 6, pp. 1306–1317. ISSN 0021-0285. (Russ.).
9. FOKIN, L.R., A.N. KALASHNIKOV. Transport properties of mixed diluted gases CH₄ – N₂ [Transportnyye svoystva smesi razrezhennykh gazov CH₄ – N₂]. *Inzhenerno-fizicheskiy Zhurnal*, 2016, vol. 89, no. 1, pp. 240–249. ISSN 0021-0285. (Russ.).
10. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, V.R. BELALOV, et al. Calculation of viscosity and diffusion coefficients in binary mixtures of dilute gases. *Advanced Studies in Theoretical Physics*, 2017, vol. 11, no. 6, pp. 283–296. ISSN 1313-1311.
11. MAKEENKOVA, O.A., A.F. BOGATYREV. On calculation of viscosity values for binary mixtures of diluted gases [K raschetu vyazkosti binarnykh smesey razrezhennykh gazov]. *Collected papers of the “Power engineering, informatics, innovations – 2017” conference*. Smolensk, Russia: Univesum, 2017, vol. 1, pp. 122–125. (Russ.).
12. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEENKOVA. Calculating viscosity of dilute gas mixtures containing methane, ethane, propane and n-butane [Raschet koeffitsiyentov vyazkosti razrezhennykh smesey gazov, soderzhshchikh metan, etan, propan, n-butan]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2018, no. 5 (37): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 12–19. ISSN 2306-9849. (Russ.).

13. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEENKOVA. Calculation of viscosity and diffusion constants for diluted binary carbon dioxide mixtures with ethane and propane [Raschet koeffitsiyentov vyazkosti i diffuzii razrezhennykh binarnykh smesey dvoukisi ugleroda s etanom i propanom]. *Mezhdunarodnyy Nauchno-issledovatel'skiy Zhurnal*, 2018, no. 7 (73), pp. 7–12. ISSN 2303-9868. (Russ.).
14. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. KUCHERENKO. Transport properties of natural gas mixtures related to viscosity. *JP Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, vol. 15, no. 3, pp. 777–790. ISSN 0973-5763.
15. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEENKOVA, et al. A Binary diffusion coefficients of dilute gas mixtures containing CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀ [Koeffitsiyenty vzaimnoy diffuzii razrezhennykh gazovykh smesey, sodержshchikh CH₄, C₂H₆, C₃H₈ i n-C₄H₁₀]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2019, no. 1 (38): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 61–66. ISSN 2306-9849. (Russ.).
16. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEENKOVA. Calculation of viscosity for C₂H₆ – N₂ gaseous mixture [Raschet vyazkosti gazovoy smesi C₂H₆ – N₂]. *Collected papers of the "Power engineering, informatics, innovations – 2018" conference*. Smolensk, Russia: Univesum, 2018, vol. 1, pp. 71–74. (Russ.).
17. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. KUCHERENKO. Transport properties of natural gas mixtures: viscosity, diffusion, thermal diffusion. *JP Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 17, no. 2, pp. 365–377. ISSN 0973-5763.
18. KOSOV, N.D., B.P. SOLONITSYN. Exponential relation of gases interdiffusion ratio and temperature [Stepennaya zavisimost koeffitsiyenta vzaimnoy diffuzii gazov ot temperatury]. *Proc. of the conf. "Issues of general and applied physics"*. Alma-Ata: Academy of Science of the Kazakh Soviet Socialist Republic, 1969, pp. 146–149. (Russ.).
19. HOLLERAN, E.M. Diffusion and thermal diffusion of isotopic gases. *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, no. 12, pp. 2184–2191. ISSN 0021-9606.
20. FRIEND, D.G., H. INGHAM, J.F. ELY. Thermophysical properties of ethane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1991, vol. 20, no. 2, pp. 275–347. ISSN 0047-2689.
21. LAESECKE, A., C.D. MUZNY. Correction to: Ab initio calculated results require new formulations for properties in the limit of zero density: The viscosity of methane (CH₄). *Int. J. Thermophys.*, 2018, vol. 39, is. 4, paper no. 52. ISSN 0195-928X.
22. VOGEL, E., C. KUECHENMEISTER, E. BICH, et al. Reference correlation of the viscosity of propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, vol. 27, no. 5, pp. 947–970. ISSN 0047-2689.
23. VOGEL, E., J. WILHELM, C. KUECHENMEISTER, et al. High-precision viscosity measurements on methane. *High Temperatures – High Pressures*, 2000, vol. 32, no. 1, pp. 73–81. ISSN 0018-1544.
24. 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 vls. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2019, vol. 2. (Russ.).

УДК 535.361.2+536.63

Термодинамические свойства рекомбинированного пластового флюида в окрестности критической точки

М.Ю. Беляков^{1*}, В.Д. Куликов¹, А.Р. Муратов¹, А.Ф. Шарипов²

¹ Институт проблем нефти и газа РАН, Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Губкина, д. 3

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

* E-mail: belyakov@ipng.ru

Тезисы. В работе предложено ранее общее уравнение состояния околокритической смеси адаптировано для описания фазового поведения пластового флюида. Для определения неуниверсальных параметров использованы экспериментальные данные, полученные на серийной универсальной установке Ruska-2370, предназначенной для проведения комплексных PVT-исследований пластовых газоконденсатных и нефтяных систем. Данные о составе смеси при построении уравнения не использовались. Полученное уравнение описывает результаты измерений в широкой области параметров состояния, при этом погрешность описания не превышает ошибки измерений. Высокая точность описания достигнута благодаря использованию кроссоверной модификации модели, а также уточнению значений температур на изотермах. В рамках полученного уравнения состояния смеси рассчитаны доли сосуществующих фаз в двухфазной области и исследовано поведение коэффициента изотермической сжимаемости смеси в околокритической области.

Ключевые слова: критическая точка, уравнение состояния, пограничная кривая, изоплера, изотермическая сжимаемость.

Современный процесс проектирования и мониторинга разработки месторождений углеводородов неразрывно связан с применением в гидродинамическом и геологическом моделировании PVT¹-моделей углеводородных флюидов. Обычно для построения подобных моделей используются различные модификации кубических уравнений состояния [1, 2]. Это объясняется математической простотой таких уравнений и возможностью расчета различных термодинамических характеристик. Вместе с тем использование кубических уравнений имеет ряд ограничений. Если исследуемый флюид при пластовых условиях находится в околокритической области, то применение кубических уравнений затруднено, поскольку они неправильно описывают специфические особенности поведения жидкости. Более того, даже корректное определение положения критической точки с помощью кубических уравнений, как правило, очень затруднительно. Отметим также, что качество PVT-моделей на основе кубических уравнений зависит от знания компонентно-фракционного состава смеси. К сожалению, точности определения состава пластовых смесей методами стандартной сепарации и газовой хроматографии часто недостаточно даже с учетом привлечения данных о разгонке флюида по температурам кипения. В этой связи для создания адекватных PVT-моделей необходимо использовать результаты дополнительных исследований.

Далее будет построено уравнение состояния реальной пластовой смеси, которое использует модель, учитывающую переход от асимптотического поведения термодинамических характеристик в окрестности критической точки к поведению типа среднего поля, которое реализуется при удалении от критической точки и характерно для кубических уравнений [3, 4]. Модель позволяет получать более надежные уравнения состояния конкретных флюидов и расширяет описываемую область параметров. Предложенная модель не зависит от компонентного состава смеси и может быть использована для построения уравнения состояния произвольного околокритического флюида. Для определения параметров уравнения состояния использовались экспериментальные данные, полученные на PVT-установке. Измерения выполнялись

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

на 12 изотермах в широком диапазоне термобарических условий. Кроме PVT-данных на каждой изотерме определены точки появления второй фазы и ее тип.

Значения неуниверсальных параметров модели определялись с помощью процедуры минимизации отклонений результатов расчетов от данных PVT-измерений. Процесс оптимизации неуниверсальных параметров модели производился с привлечением всего набора имеющихся экспериментальных данных. Полученное уравнение состояния пластовой смеси с высокой точностью согласуется с результатами измерений. Такая точность достигнута, в частности, вследствие коррекции значений температур на экспериментальных изотермах. Уравнение состояния позволяет рассчитывать различные термодинамические характеристики в однофазной и двухфазной областях и правильно описывает все особенности поведения смеси вблизи ее критической точки. Кроме того, предложенное уравнение позволяет вычислять доли сосуществующих фаз в двухфазной области, что необходимо для практических применений. Авторами определены границы двухфазной области, найдены значения критических параметров смеси, рассчитан коэффициент изотермической сжимаемости пластовой смеси, а также проведено сравнение экспериментальных данных с результатами численного дифференцирования.

Результаты экспериментальных исследований

Рекомбинированная смесь пластового флюида для экспериментального исследования была приготовлена путем смешивания сепараторных проб газа и конденсата, отобранных при промышленных газоконденсатных исследованиях. Содержание углеводородных компонентов группы C_{5+} и газожидкостное соотношение при рекомбинировании смеси подбирались таким образом, чтобы ее критическая точка входила в диапазон измерений PVT-установки. Состав полученной смеси, определенный методами стандартной сепарации и газовой хроматографии², представлен в табл. 1.

Особенностью смеси является достаточно высокое содержание гептана и высших углеводородов, что обеспечивает широкую область ретроградной конденсации при температурах выше комнатной. Поскольку критическая температура смеси ниже температуры криконденсатара, ее фазовая диаграмма принадлежит к газоконденсатным фазовым диаграммам 1-го типа (по Куенену [5]). Фактическая молярная масса рекомбинированного флюида равнялась 31,96 г/моль, а содержание компонентов C_{5+} в смеси составило 592,32 г на 1 м³ «сухого» газа. Соотношение мольных долей компонентов C_1+N_2 , $C_2...C_6+CO_2$ и C_{7+} (по Витсону [6]) указывает на то, что рекомбинированная смесь находится вблизи границы летучей нефти и газового конденсата. Таким образом, данную смесь можно считать околкритической системой.

Эксперимент проводился на универсальной PVT-установке Ruska-2370 [7], усовершенствованной специалистами ООО «Газпром ВНИИГАЗ» [8]. Установка позволяет проводить измерения свойств углеводородных смесей в диапазонах давлений $P = 0...70$ МПа и температур $T = 293...470$ К. Приготовленную в рекомбинаторе смесь загружали в PVT-ячейку. Всего было загружено 87,51 г смеси. После чего проба восстанавливалась и приводилась к заданной температуре.

Задача исследования состояла в определении пограничной кривой пластового флюида путем замера серии $P - \rho$ изотерм при разных температурах методами контактной конденсации или разгазирования (расширение при постоянной массе) [6]. В процессе измерений на каждой ступени снижения давления фиксировались объем смеси, а также значения P и T в ячейке. Объем жидкой фазы, выпавшей при снижении давления, не измерялся. Давление фазового перехода определялось визуальным и объемным методами. Последний основывается на определении излома $P - \rho$ изотерм [9]. Качество измерений контролировалось с помощью визуального мониторинга утечек, периодического повторного измерения изотерм, а также контроля состава смеси методом газовой хроматографии.

Измерения проводились на 12 изотермах в диапазонах $P = 16...25$ МПа и $T = 298...364$ К. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1 и в табл. 2. Установлено, что критическая изотерма находится в интервале

² См. Смесь газоконденсатная. Ч. 2: Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы: ГОСТ Р 57851.2-2017: национальный стандарт: введен в действие 1 января 2019 г.

Таблица 1

Компонентно-фракционный состав рекомбинированного пластового флюида

Индекс компонента	Молярная масса, г/моль	Плотность (ρ), г/см ³	Содержание компонента, мол. %	Расширенная абсолютная неопределенность, %, при коэффициенте охвата $k = 2$
He	4,00	–	0,0144	±0,0011
N ₂	28,14	0,809	1,9060	±0,0775
CO ₂	44,01	0,817	0,5006	±0,0312
C ₁	16,04	0,300	68,4264	±0,1199
C ₂	30,07	0,355	4,4451	±0,1790
C ₃	44,10	0,506	5,9728	±0,3634
i-C ₄	58,12	0,564	2,7012	±0,1679
n-C ₄	58,12	0,585	3,7781	±0,2387
i-C ₅	72,15	0,62	2,1079	±0,1428
n-C ₅	72,15	0,626	1,9505	±0,1380
C ₆	87,59	0,695	2,7652	±0,2302
C ₇	104,21	0,714	1,9484	±0,2412
C ₈	120,76	0,731	1,3776	±0,2414
C ₉	137,23	0,747	0,7808	±0,1509
C ₁₀	153,44	0,76	0,5025	±0,1003
C ₁₁	169,46	0,772	0,3168	±0,0634
C ₁₂	185,20	0,783	0,1874	±0,0375
C ₁₃	200,60	0,793	0,1236	±0,0247
C ₁₄	215,78	0,802	0,0719	±0,0144
C ₁₅	230,66	0,811	0,0467	±0,0093
C ₁₆	245,23	0,818	0,0252	±0,0050
C ₁₇	259,32	0,826	0,0146	±0,0029
C ₁₈	272,96	0,832	0,0116	±0,0023
C ₁₉	286,26	0,839	0,0057	±0,0011
C ₂₀₊	343,07	0,864	0,0190	±0,0038

Таблица 2

Результаты экспериментальных исследований* пограничной кривой пластового флюида

Давление фазового перехода, МПа	ρ , г/см ³	T , К, в PVT-ячейке	Тип фазового перехода, определенный визуально**
18,34	0,3771	298,95	Начало кипения
18,87	0,3548	313,25	
19,46	0,3322	328,65	
19,51	0,3305	329,85	
19,47	0,3292	330,45	
19,52	0,3263	331,40	Критическая точка***
19,56	0,3268	332,35	Начало конденсации
19,55	0,3253	333,15	
19,69	0,3184	338,25	
19,83	0,3116	343,25	
19,87	0,3041	348,15	
20,22	0,3001	353,15	
20,36	0,2853	363,85	

* Стандартные неопределенности измерения давления, плотности и температуры: соответственно $u(P) = 0,0018$ МПа, $u(\rho) = 0,0004$ г/см³, $u(T) = 0,05$ К.

** Расширенная неопределенность измерения давления фазового перехода $u(P) = 0,02$ МПа.

*** Расчетное значение.

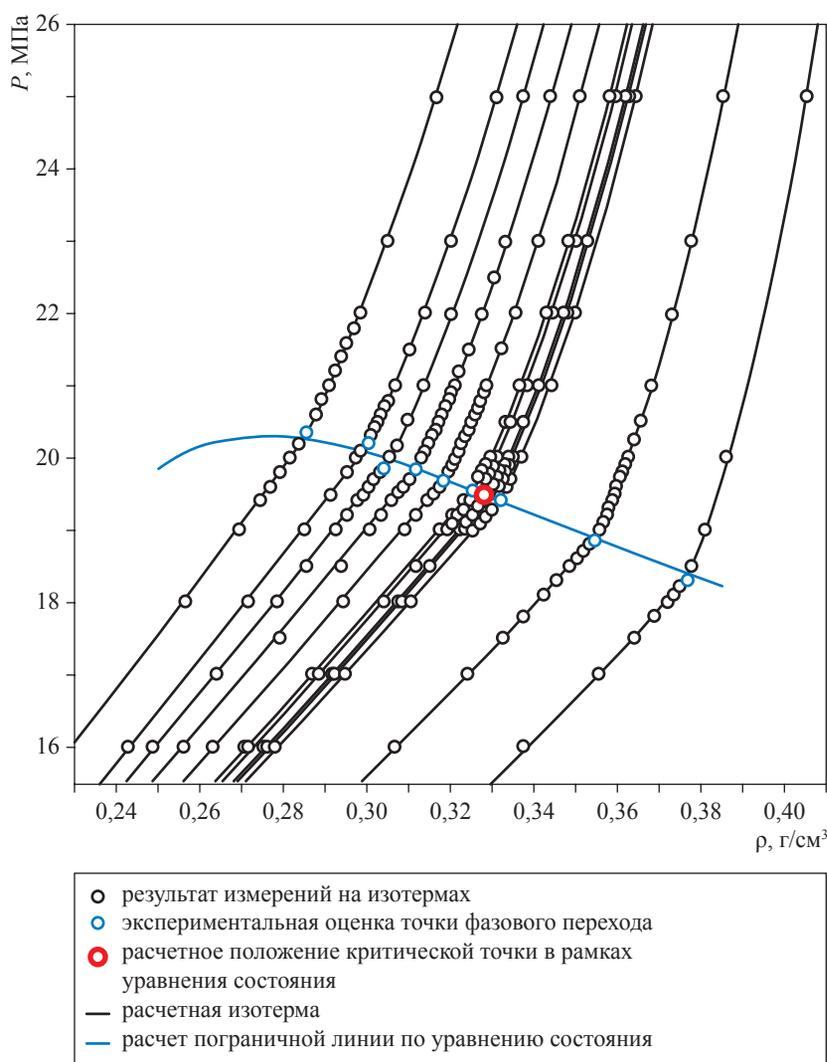


Рис. 1. Изотермы исследованной смеси

330,45...332,35 К. Определить тип фазового перехода внутри этого интервала оказалось затруднительно. Оценочные значения критических параметров исследованной смеси составили: для температуры – $T_{кр} = 331,40 \pm 0,95$ К, для давления – $P_{кр} = 19,52 \pm 0,05$ МПа, для плотности – $\rho_{кр} = 0,3263$ г/см³.

Теоретическая модель

Ранее авторами предложен общий метод построения теоретического уравнения состояния окологрнической жидкой смеси произвольного состава [3, 4, 10]. Метод основан на флуктуационной теории фазовых переходов, следствием которой является возможность универсального описания поведения вещества в окрестности критической точки. Уравнение состояния записывается в виде системы уравнений для отклонений температуры, плотности

и давления от их значений в критической точке, которые выражаются через параметры базовой модели. Базовая модель характеризуется тремя интенсивными термодинамическими переменными (полями) h_k ($k = 1, 2, 3$). Для определенности поля h_1 и h_2 будем считать независимыми переменными, а поле h_3 является потенциалом модели. В этом случае дифференциальное соотношение имеет вид

$$dh_3 = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2, \quad (1)$$

где φ_i ($i = 1, 2$) – модельные плотности, сопряженные с переменными h_1 и h_2 . Предполагается, что вблизи критической точки поля h_k связаны с отклонениями интенсивных термодинамических переменных от своих значений в критической точке. Для жидкостей такими переменными являются P , T и химические потенциалы

компонентов μ_j ($j = 1 \dots N$). В качестве термодинамического потенциала жидкости удобно выбрать давление. Тогда

$$d\Delta\bar{P} = \bar{s}d\tau + \bar{\rho}x_1d\Delta\bar{\mu}_1 + \bar{\rho}x_2d\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + \bar{\rho}x_Nd\Delta\bar{\mu}_N. \quad (2)$$

Здесь $\Delta\bar{P} = \frac{P - P_{кр}}{\rho_{кр}RT_{кр}}$ – безразмерное отклонение давления от критического значения,

где R – универсальная газовая постоянная;

$\bar{s} = \frac{s}{\rho_{кр}R}$ – безразмерная энтропия единицы

объема; $\bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_{кр}}$ – приведенная молярная плотность; $\tau = \frac{T}{T_{кр}} - 1$ – приведенная температура;

$\Delta\bar{\mu}_j = \frac{\mu_j - \mu_{j,кр}}{RT_{кр}}$ – приведенный химический

потенциал j -го компонента.

Согласно гипотезе перемешивания полей [11], в окрестности критической точки величины h_k ($\Delta\bar{P}$, τ , $\Delta\bar{\mu}_i$) могут быть разложены по отклонениям $\Delta\bar{\mu}_i$, τ и $\Delta\bar{P}$. Выбранный способ записи соответствует так называемому варианту полного скейлинга [12, 13]. Используя соотношения (1) и (2), нетрудно получить выражения для плотностей компонентов $\bar{\rho}x_j$ и энтропии \bar{s} . Разложения полей h_k вместе с выражениями для термодинамических плотностей представляют собой систему $N + 4$ уравнений относительно $\Delta\bar{\mu}_i$, τ , $\Delta\bar{P}$, \bar{s} , $\bar{\rho}$. Решение этой системы может быть найдено в виде разложений термодинамических величин по степеням характеристик масштабной модели. Коэффициенты соответствующих разложений являются неуниверсальными параметрами теории. Чтобы получить уравнение состояния конкретной жидкости, необходимо выбрать явный вид разложений для отклонений (Δ) значений ρ , T и P , после чего определить значения неуниверсальных коэффициентов этих разложений. Авторы использовали следующие выражения:

$$\Delta\bar{\rho} = \bar{\rho} - 1 = c_{\rho 1}\Phi_1 + c_{\rho 2}\Phi_2 + c_{\rho 3}h_2 + c_{\rho 4}\Phi_1^2, \quad (3)$$

$$\tau = \tilde{c}_{\tau 1}\Delta\bar{\rho} + \tilde{c}_{\tau 2}\Phi_2 + \tilde{c}_{\tau 3}h_2, \quad (4)$$

$$\Delta\bar{P} = \tilde{c}_{P 1}\Delta\bar{\rho} + \tilde{c}_{P 2}\Phi_2 + \tilde{c}_{P 3}h_2, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{z 1} &= c_{z 1}(1 + d_{z 1}^{(1)}\Delta\bar{\rho} + d_{z 1}^{(2)}\Delta\bar{\rho}^2 + d_{z 1}^{(3)}\Delta\bar{\rho}^3), \\ \tilde{c}_{z 2} &= c_{z 2}(1 + d_{z 2}^{(1)}\Delta\bar{\rho}), \\ \tilde{c}_{z 3} &= c_{z 3}(1 + d_{z 3}^{(1)}\Delta\bar{\rho}). \end{aligned} \quad (6)$$

Коэффициенты c_{zm} и $d_{zm}^{(n)}$ – неуниверсальные параметры модели, зависящие от состава смеси и различные для разных жидкостей. Что касается самих выражений (3)–(6), то они формулируют общую теоретическую модель околокритического флюида. Такая модель должна обеспечивать хорошее количественное описание экспериментальных данных и содержать минимальное количество неуниверсальных параметров. Предполагается, что форма теоретической модели не меняется для различных многокомпонентных смесей. Однако этот вопрос остается открытым и потребует дополнительных исследований.

Значения неуниверсальных параметров для конкретной системы определяются исходя из наилучшего описания имеющихся экспериментальных данных. Заметим, что выражения (3)–(6) применимы для расчета теплофизических свойств как в однофазной, так и в двухфазной областях. Это позволяет, например, рассчитывать линии с постоянным отношением объемов сосуществующих фаз (изоплеры). Чтобы получить уравнение изоплеры, определим параметр ω как

$$\omega = \bar{V}_{ж} - \bar{V}_{г}, \quad (7)$$

где $\bar{V}_{ж(г)} = \frac{V_{ж(г)}}{V}$ – доля общего объема V , кото-

рую занимает жидкая (или газовая) фаза, если $V_{ж(г)}$ – объем жидкой (или газовой) фазы соответственно. Используя условие материального баланса в двухфазной области, а также выражение (3) для плотностей сосуществующих фаз, вблизи критической точки можно получить

$$\rho = \rho_{кр}(1 + \omega c_{\rho 1}|\Phi_1| + c_{\rho 2}\Phi_2 + c_{\rho 3}h_2 + c_{\rho 4}\Phi_1^2 + \dots). \quad (8)$$

Данное соотношение вместе с разложениями (4) и (5) позволяет рассчитывать изоплеры околокритического флюида для различных значений параметра ω . Возможные значения ω находятся в интервале $-1 \leq \omega \leq 1$, при этом $\omega = -1$ соответствует газовой ветви пограничной линии, а $\omega = 1$ – жидкостной ветви.

Чтобы завершить построение уравнения состояния околоскритической смеси, необходимо задать связь между полями h_k и плотностями φ_i . Для этого используем кроссоверную линейную модель [4, 10]:

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{2\alpha b^2}{\kappa_3} r^{\gamma+\beta} Y^{\frac{\gamma-2\beta}{2\Delta}} \theta(1-\theta^2 - \kappa_3 F), \quad \varphi_1 = r^\beta Y^{\frac{\gamma-2\beta}{2\Delta}} \theta, \\ h_2 &= r Y^{\frac{\gamma-1}{\Delta}} (1-b^2\theta^2), \quad \varphi_2 = \gamma \kappa_4 r^{1-\alpha} Y^{\frac{1-2\beta}{\Delta}} \left(\vartheta_s^2 - \theta^2 + \frac{\alpha}{\gamma \kappa_4} F \right), \\ h_3 &= r^{2-\alpha} Y^{\frac{\gamma-2\beta}{\Delta}} (1-\kappa_4(\kappa_1 + \kappa_2)\theta^2 + \kappa_4 \kappa_2 \theta^4 - 2\alpha b^2 \theta^2 F). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $\alpha = 0,11$, $\beta = 0,325$ и $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta = 1,24$ – универсальные критические показатели [14, 15]; $\Delta \approx 0,5$ – неасимптотический индекс Вегнера [12, 16]; для универсальных коэффициентов модели (9) использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{2\beta}{\gamma}, \quad \kappa_1 = \frac{\gamma-1}{1-\alpha}, \quad \kappa_2 = 1 - \frac{2\alpha}{1-\gamma\kappa}, \\ \kappa_3 &= \frac{\kappa_1}{1+\kappa}, \quad \kappa_4 = \frac{1-\kappa^2}{\kappa_1}, \quad \vartheta_s^2 = \frac{\kappa_1}{1-\kappa}, \\ b^2 &= \frac{1-\kappa}{1-\gamma\kappa}. \end{aligned} \quad (10)$$

Кроссоверные функции Y и F определяются как

$$\begin{aligned} Y(r) &= 1 + r^\Delta, \\ F(\theta, r) &= \frac{\gamma r^\Delta (1 - (1 - \kappa^2)\theta^2)}{\gamma r^\Delta + 1 - (1 - \kappa)\theta^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Соотношения (9)–(11) представляют собой универсальные зависимости от переменных r и θ . Положительная переменная r имеет смысл расстояния до критической точки и обеспечивает переход от асимптотического поведения вблизи критической точки $r \ll 1$ к среднеполевому поведению при $r \gg 1$. Переменная θ характеризует удаление от границы области двухфазного состояния при $r = \text{const}$. В двухфазной области $h_1 = 0$, $\theta \neq 0$. Из выражений (9)–(11) следует, что такие условия достигаются, если

$$\theta^2 = \theta_1^2 = 1 - \frac{\kappa}{2(1-\kappa)} (\gamma \bar{\kappa}_3 r^\Delta + 1) \left(\sqrt{1 + 4 \frac{(1-\kappa)\gamma \kappa_3 r^\Delta}{(\gamma \bar{\kappa}_3 r^\Delta + 1)^2}} - 1 \right), \quad (12)$$

где $\bar{\kappa}_3 = \frac{2\gamma-1}{1-\alpha}$. Формула (12) определяет границу двухфазной области, причем на жидкостной

ветви $\theta = \theta_1$, а на газовой ветви $\theta = -\theta_1$. Выражения (3)–(12) полностью определяют уравнение состояния околоскритического флюида произвольного состава. С помощью этого уравнения могут быть рассчитаны различные термодинамические характеристики смеси, включая пограничные линии, изоплеры и т.п.

Заметим, что имеющийся набор экспериментальных данных удобен для анализа поведения коэффициента изотермической сжимаемости смеси $\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{1}{\rho R T_{\text{кр}}} \left(\frac{\partial \Delta \bar{p}}{\partial \Delta P} \right)_{T,x}$. Выражение

для этой величины можно получить из формул (3)–(5) [4]. Отметим, что в окрестности критической

точки β_T ведет себя аналогично изохорной теплоемкости и производной $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho,x}$ [3, 10].

Сравнение с экспериментом

Чтобы получить уравнение состояния конкретной жидкой системы, необходимо определить значения неуниверсальных параметров в выражениях (3)–(6) путем минимизации отклонений между расчетными значениями термодинамических величин и имеющимися экспериментальными данными. Найденные значения неуниверсальных параметров исследованной смеси приведены в табл. 3. На рис. 1 расчетные изотермы смеси сравниваются с результатами измерений, а также изображена расчетная пограничная кривая смеси в координатах $P - \rho$. Видно, что построенное уравнение состояния хорошо согласуется с экспериментом. Относительные отклонения расчетных значений от данных измерений не превышают 0,5 %. Заметим, что при определении параметров модели значения температур на экспериментальных изотермах были немного скорректированы. Такая коррекция существенно улучшает

точность описания данных. Предположительно, она позволяет уменьшить погрешность, связанную с определением температуры в измерительной ячейке. Поправленные значения температур измеренных изотерм приведены в табл. 4.

Изоплеры смеси для различных значений параметра ω (рис. 2) рассчитаны с помощью полученного уравнения состояния с использованием выражений (3)–(6) и (8). К сожалению, объемы сосуществующих фаз в данном эксперименте не измерялись, поэтому точность расчета изоплер в данной работе не оценивалась. Вместе с тем сама возможность определения положения линий с фиксированным отношением объемов сосуществующих фаз представляет практический интерес и существенно дополняет модель.

Рис. 3 демонстрирует поведение коэффициента β_T вблизи критической точки исследованной смеси. На рисунке расчетные данные, полученные с помощью уравнения состояния,

Таблица 3

Значения неуниверсальных подгоночных параметров уравнения состояния смеси

Неуниверсальные параметры в выражении (3) для $\Delta\bar{p}$							
c_{p1}	c_{p2}			c_{p3}	c_{p4}		
0,1547	0			0,0036	0,0205		
Неуниверсальные параметры в выражениях (4) и (6) для τ							
$c_{\tau1}$	$d_{\tau1}^{(1)}$	$d_{\tau1}^{(2)}$	$d_{\tau1}^{(3)}$	$c_{\tau2}$	$d_{\tau2}^{(1)}$	$c_{\tau3}$	$d_{\tau3}^{(1)}$
-0,7058	0,9389	-0,9833	0	0,0205	0	-0,0370	-0,0112
Неуниверсальные параметры в выражениях (5) и (6) для $\Delta\bar{P}$							
c_{p1}	$d_{p1}^{(1)}$	$d_{p1}^{(2)}$	$d_{p1}^{(3)}$	c_{p2}	$d_{p2}^{(1)}$	c_{p3}	$d_{p3}^{(1)}$
-0,8332*	1,6794*	3,2951*	0	0,0870*	0,0968*	-0,1308*	-0,1760*
Критические параметры							
$T_{кр} = 331,012 \text{ К}$		$P_{кр} = 19,481 \text{ МПа}$			$\rho_{кр} = 0,3280 \text{ г/см}^3$		

* Значения следует умножить на 10^{-2} .

Таблица 4

Результаты коррекции измеренных изотерм

Исходная температура, К	Скорректированная температура, К	Отклонение
298,95	299,22	-0,27
313,25	313,31	-0,06
328,65	328,49	0,16
329,85	329,79	0,06
330,45	330,13	0,32
332,35	332,10	0,25
333,15	332,92	0,23
338,25	337,97	0,28
343,25	343,11	0,14
348,15	347,94	0,21
353,05	352,85	0,20
363,85	364,05	-0,20

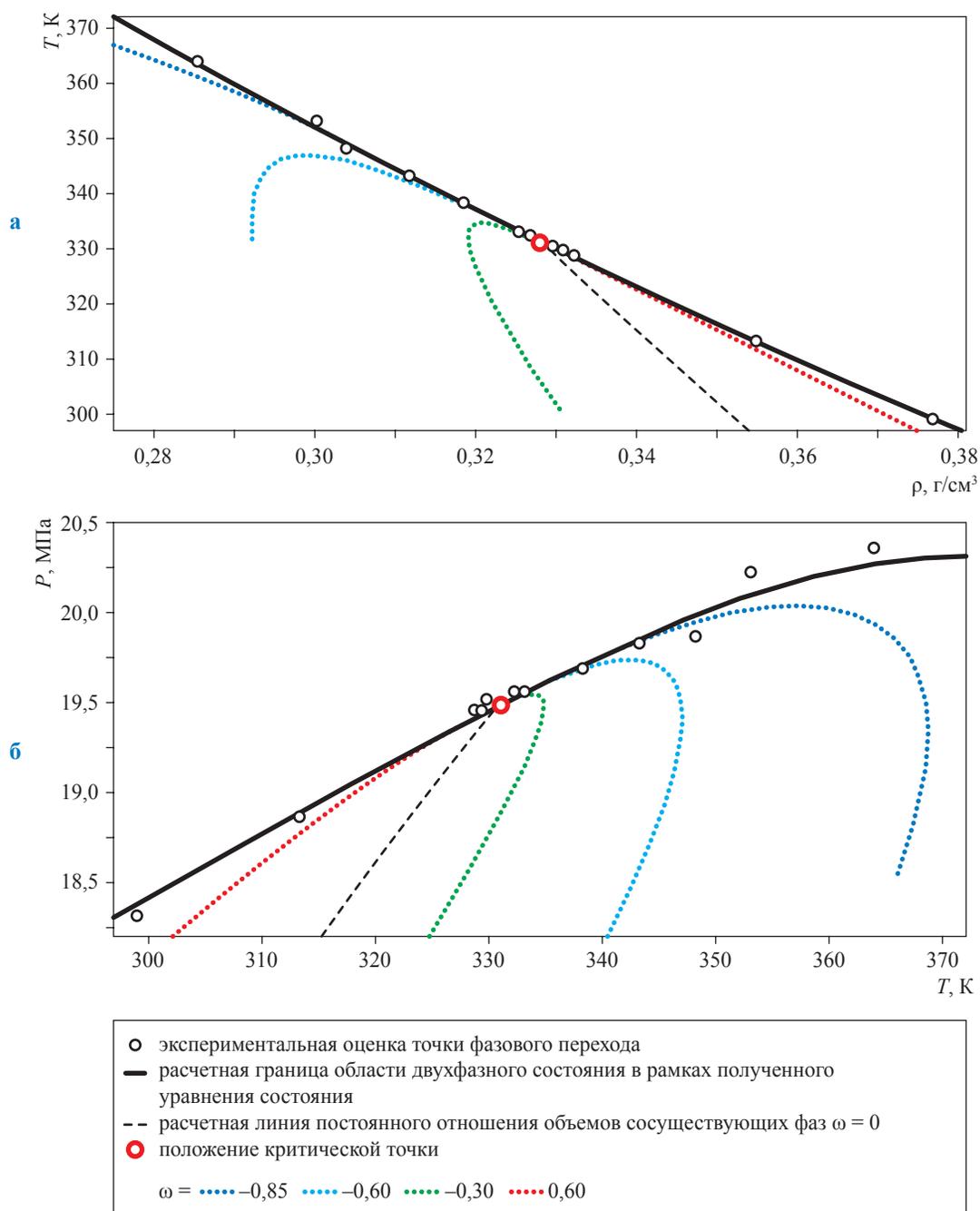


Рис. 2. Пограничные линии смеси в сравнении с данными эксперимента в координатах $T - \rho$ (а) и $P - T$ (б)

сопоставлены с результатами численного дифференцирования экспериментальных данных. Заметим, что эксперимент проводился на промышленной PVT-установке, имеющей ограниченную точность. Несмотря на это, расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными как в однофазной, так и в двухфазной областях. Для наглядности на рис. 3 представлены шесть из 12 изотерм, включая две околкритические линии.

На расчетных зависимостях β_T на околкритических изотермах хорошо заметны флуктуационные аномалии. Кроме того, на рис. 3 показаны скачки сжимаемости на рассчитанных изотермах при переходе из однофазного состояния в двухфазное. Видно, что величина скачка на околкритических изотермах уменьшается. Это соответствует флуктуационной теории фазовых переходов, согласно которой на критической изотерме скачок сжимаемости

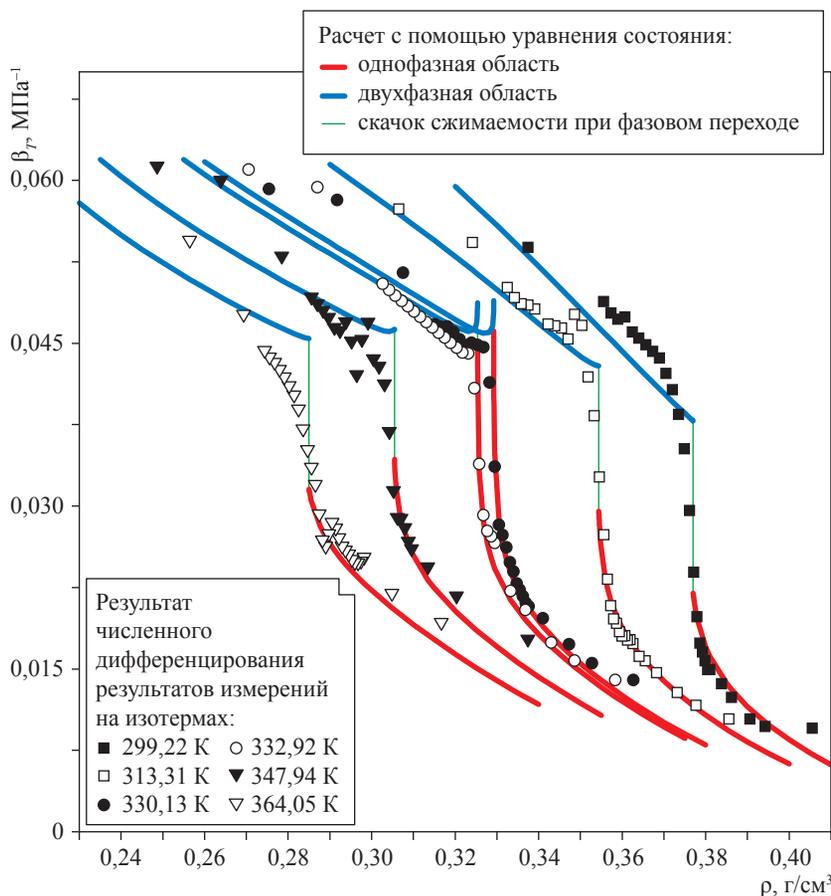


Рис. 3. Поведение коэффициента изотермической сжимаемости в окрестности критической точки смеси

обращается в ноль и возникает характерная аномалия типа «cusp»³.

Таким образом, предложенное ранее общее уравнение состояния окологрещической смеси [3, 4, 10] адаптировано для пластового флюида. Возможность построения такого уравнения обусловлена тем, что теоретическая модель не зависит от состава смеси. Параметры уравнения состояния смеси определены путем минимизации отклонений результатов расчета от результатов экспериментальных измерений PV-изотерм. Измерения производились на серийной универсальной PVT-установке. Точность описания экспериментальных данных посредством полученного уравнения состояния не превышает погрешности измерений. С помощью уравнения состояния определены критические параметры смеси $P_{кр}$, $T_{кр}$ и $\rho_{кр}$, а также рассчитаны пограничные линии области двухфазного состояния.

При определении параметров уравнения состояния значения температуры на изотермах поправлены по сравнению с заявленными экспериментальными значениями. Такая коррекция температур позволяет оценить и компенсировать погрешность, обусловленную неточностью определения температуры в измерительной ячейке. Принимая во внимание несовершенство систем термостатирования известных конструкций PVT-ячеек, отметим, что оценка этой погрешности альтернативным способом является нетривиальной задачей. Установленная погрешность определения температуры на изотермах в среднем составляет 0,2 К, что в 4 раза превышает погрешность температурного датчика установки.

При построении уравнения состояния смеси в качестве базовой использована кроссоверная линейная модель, учитывающая переход от асимптотического поведения термодинамических характеристик в непосредственной окрестности критической точки к поведению, характерному для кубических уравнений состояния, что позволяет расширить область описания

³ англ. cusp – пик, заострение.

экспериментальных данных и повышает надежность расчетов в областях, где экспериментальные данные отсутствуют. Полученное уравнение состояния позволяет рассчитывать поведение различных термодинамических характеристик смеси. В частности, рассчитана линия постоянного отношения объемов сосуществующих фаз. Однако, как отмечено выше, сделанные расчеты являются предсказанием, и авторы не могут оценить их точность. Вместе с тем на практике необходимо знать положения изоплер, поэтому работа в данном направлении будет продолжена.

Также авторами исследовано поведение коэффициента изотермической сжимаемости β_T смеси в окрестности ее критической точки. Имеющийся набор экспериментальных данных удобен для анализа этой термодинамической характеристики. Сравнение расчетов с результатами численного дифференцирования измеренных изотерм демонстрирует хорошее количественное соответствие как в однофазной, так и в двухфазной областях. Показано, что на околокритических изотермах при переходе из однофазной области в двухфазную проявляется

характерная аномалия сжимаемости. Скачок β_T при фазовом переходе на изотермах, близких к критической, заметно уменьшается. Таким образом, поведение β_T вблизи критической точки смеси аналогично поведению изохорной

теплоемкости и производной $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{p,x}$.

Авторы признательны коллегам из филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта Е.А. Альбицкому и Л.В. Огданец за подбор и приготовление рекомбинированной смеси пластового флюида и проведение экспериментальных исследований на PVT-установке.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «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. Economou I.G. Cubic and generalized van der Waals equations of state / I.G. Economou; A. Goodwin, C. Peters, and J.V. Sengers (eds.) // Applied Thermodynamics of Fluids. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. – С. 53–83.
2. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
3. Belyakov M.Yu. Crossover equation of state of a multi-component fluid mixture in the vicinity of liquid-vapor critical points / M.Yu. Belyakov, V.D. Kulikov, A.R. Muratov, et al. // Chem. Phys. – 2018. – Т. 518. – С. 149–155.
4. Belyakov M.Yu. Thermodynamic properties of a model hydrocarbon ternary mixture in the vicinity of critical point: Measurements and modeling with crossover equation of state / M.Yu. Belyakov, V.D. Kulikov, A.R. Muratov, et al. // Fluid Phase Equil. – 2020. – Т. 518. – Ст. № 112630.
5. Kuenen J.P. On retrograde condensation and the critical phenomena of mixtures of two substances / J.P. Kuenen // Commun. Lab. Phys. Univ. of Leiden. – Netherlands, 1892. – № 4B. – С. 7–14.
6. Whitson C.H. Phase behavior / C.H. Whitson, M. Brule. – Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2000. – 240 с. – (SPE Monograph Series, вып. 20).
7. Rahman S. A new technique for simultaneous measurement of PVT and phase equilibria properties of fluids at high temperatures and pressures / S. Rahman, M.A. Barrufet // J. Petrol. Sci. Eng. – 1995. – Т. 14. – С. 25–34.
8. Патент на полезную модель № 66546 Российская Федерация, МПК G01N 29/00. Устройство для измерения давления, объема и температуры пластовых флюидов: № 2007115876/22; заяв. 27.04.2007; опубл. 10.09.2007 / А.И. Гомозов, В.В. Смирнов, А.Н. Волков; заявитель и патентообладатель ООО «Газпром ВНИИГАЗ».
9. Котяхов Ф.И. Основы физики нефтяного пласта / Ф.И. Котяхов – М.: Госоптехиздат, 1956. – 363 с.
10. Belyakov M.Yu. Scaled equation of state for multi-component fluids / M.Yu. Belyakov, V.D. Kulikov, E.E. Gorodetskii, et al. // Chem. Phys. – 2014. – Т. 445. – С. 53–58.

11. Patashinskii A.Z. Fluctuation theory of phase transitions / A.Z. Patashinskii, V.L. Pokrovskii. – Pergamon: Oxford, 1979. – 381 c.
12. Kim Y.C. Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing / Y.C. Kim, M.E. Fisher, G. Orkoulas // *Phys. Rev. E.* – 2003. – T. 67. – C. 061506(21).
13. Wang J. Principle of isomorphism and complete scaling for binary fluid criticality / J. Wang, C.A. Cerdeiriña, M.A. Anisimov, et al. // *Phys. Rev. E.* – 2008. – T. 77. – C. 031127(12).
14. Liu A.J. The three-dimensional Ising model revised numerically / A.J. Liu, M.E. Fisher // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.* – 1989. – T. 156. – C. 35–76.
15. Sengers J.V. Experimental critical-exponent values for fluids / J.V. Sengers, J.G. Shanks // *J. Stat. Phys.* – 2009. – T. 137. – C. 857–877.
16. Wegner F.G. Corrections to scaling laws / F.G. Wegner // *Phys. Rev. B.* – 1972. – T. 5. – C. 4529–4536.

Thermodynamic behavior of a recombined in-situ fluid in vicinity of critical point

M.Yu. Belyakov^{1*}, V.D. Kulikov¹, A.R. Muratov¹, A.F. Sharipov²

¹ Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences, Bld. 3, Gubkina street, Moscow, 119991, Russian Federation

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

* E-mail: belyakov@ipng.ru

Abstract. Non-universal parameters of a developed equation of state for a natural fluid in vicinity of critical point were determined in this work. For this purpose, authors applied the experimental data obtained using an industrial setup intended for comprehensive PVT study of natural gas-condensate systems. Data referred to the composition of this mixture were not involved in the named research. The elaborated equation of state describes the measured results in a wide range of thermodynamic parameters with accuracy not worse than the experimental one. The precise description of test data was achieved thanks to a crossover modification of the proposed model as well as to temperature corrections of the measured isotherms. The volume fractions of coexisting phases were calculated in the two-phase region in the framework of the obtained equation of state, and the near-critical behavior of the isothermal compressibility was also studied.

Key words: critical point, equation of state, dew-bubble curve, isopleth, isothermal compressibility.

References

1. ECONOMOU, I.G. Cubic and generalized van der Waals equations of state. Editors: A. GOODWIN, C. PETERS, AND J.V. SENGERS. In: *Applied Thermodynamics of Fluids*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010, pp. 53–83.
2. BRUSILOVSKII, A.I. *Phase transitions at development of oil and gas fields* [Fazovie prevrastchenia pri razrabotke mestorozhdenii nefi i gaza]. Moscow: Graal, 2002. (Russ.).
3. BELYAKOV, M.Yu., V.D. KULIKOV, et al. Crossover equation of state of a multi-component fluid mixture in the vicinity of liquid-vapor critical points. *Chem. Phys.*, 2018, vol. 518, pp. 149–155. ISSN 0301–0104.
4. BELYAKOV, M.Yu., V.D. KULIKOV, et al. Thermodynamic properties of a model hydrocarbon ternary mixture in the vicinity of critical point: Measurements and modeling with crossover equation of state. *Fluid Phase Equil.*, 2020, vol. 518, article no. 112630. ISSN 0378-3812.
5. KUENEN, J.P. On retrograde condensation and the critical phenomena of mixtures of two substances. In: *Communications from the Laboratory of Physics at the University of Leiden*, Netherlands, 1892, no. 4B, pp. 7–14.
6. WHITSON, C.H., M. BRULE. Phase Behavior. *SPE Monograph Series*, 2000, vol. 20.
7. RAHMAN, S., M.A. BARRUFET A new technique for simultaneous measurement of PVT and phase equilibria properties of fluids at high temperatures and pressures. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 1995, vol. 14, pp. 25–34. ISSN 0920-4105.
8. GAZPROM VNIIGAZ LLC. *Equipment for measurement pressure, volume and temperature of reservoir fluids* [Ustroystvo dlya izmereniya davleniya, obyema i temperatury plastovykh flyuidov]. Inventors: GOMOZOV, A.I., V.V. SMIRNOV, A.N. VOLKOV. 10 September 2007. Appl: 27 April 2007. Utility model patent RU 66546, MPK G01N 29/00. (Russ.).
9. KOTYAHOV, F.I. *Fundamentals of oil reservoir physics* [Osnovy fiziki neftyanogo plasta]. M.: Gosoptehizdat, 1956. (Russ.).

10. BELYAKOV, M. Yu., V.D. KULIKOV, et al. Scaled equation of state for multi-component fluids. *Chem. Phys.*, 2014, vol. 445, pp. 53–58. ISSN 0301–0104.
11. PATASHINSKII, A.Z., V.L. POKROVSKII. *Fluctuation theory of phase transitions*. Pergamon: Oxford, 1979.
12. KIM, Y.C., M.E. FISHER et al. Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing. *Phys. Rev. E.*, 2003, vol. 67, pp. 061506(21). ISSN 2470-0045.
13. WANG, J., C.A. CERREIRINA. Principle of isomorphism and complete scaling for binary fluid criticality. *Phys. Rev. E.*, 2008, vol.77, pp. 031127(12). ISSN 2470-0045.
14. LIU, A.J., M.E. FISHER. The three-dimensional Ising model revised numerically. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1989, vol.156, pp. 35–76. ISSN 0378-4371.
15. SENEGERS, J.V., J.G. SHANKS. Experimental critical-exponent values for fluids. *J. Stat. Phys.*, 2009, vol.137, pp. 857–877. ISSN 0022-4715.
16. WEGNER, F.G. Corrections to scaling laws. *Phys. Rev. B.*, 1972, vol. 5, pp. 4529–4536. ISSN 1098-0121.

УДК 551.7:551.24

Уточнение внутреннего строения терригенного комплекса нижнего венда Верхневилючанского нефтегазоконденсатного месторождения

А.Е. Рыжов¹, З.П. Склярова^{1*}, А.И. Крикунов¹, О.Г. Михалкина¹,
Н.Ю. Канунникова¹, Л.А. Филиппова¹

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

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

Тезисы. В статье приводятся новые данные о положении стратиграфических границ в пределах Верхневилючанского нефтегазоконденсатного месторождения Непско-Ботуобинской нефтегазодносной области. Несмотря на то что разведочные работы на месторождении ведутся довольно продолжительное время, положение границы между непским и тирским стратиграфическими горизонтами (харыстанской и бюкской свитами соответственно) до сих пор остается дискуссионным вопросом. Также однозначно не установлено наличие или отсутствие стратиграфического размыва под ботуобинскими отложениями, приходящимися на границу нижнего и верхнего венда.

В целях доказательства наличия на Верхневилючанском месторождении размыва в предтирское время и представления краткой характеристики геологической истории построены несколько схем корреляции, детально расчленены разрезы скважин с выделением и прослеживанием границ крупных стратиграфических подразделений, проанализирован керновый материал. В результате проведенных исследований показано полное отсутствие на территории Верхневилючанского месторождения отложений продуктивного ботуобинского горизонта, а также установлены наличие и местоположение поверхности размыва, которая служит границей между непским и тирским стратиграфическими горизонтами нижнего и верхнего венда соответственно. Дополнительно дана краткая характеристика истории геологического развития рассматриваемого региона и уточнено пространственное положение харыстанского продуктивного горизонта с линзовидно залегающими в нем породами-коллекторами.

Ключевые слова: Верхневилючанское нефтегазоконденсатное месторождение, стратиграфические границы, размыв, горизонт, терригенные отложения венда.

На юго-западе Республики Саха (Якутия) в пределах Непско-Ботуобинской нефтегазодносной области к северо-востоку от Чаяндинского месторождения на территориях частично Сунтарского и частично Ленского районов расположено крупное Верхневилючанское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ), которое было открыто в 1975 г. (рис. 1). На месторождении залежи нефти и газа приурочены к двум нефтегазодносным комплексам: вендскому и верхневендско-нижнекембрийскому.

Мощность вендского терригенного комплекса увеличивается с северо-запада на юго-восток в сторону Предпатомского прогиба (рис. 2). На сегодняшний день в его составе выделяются (снизу вверх по разрезу) следующие свиты: бетинчинская, хоронохская, талахская, бесюряхская, ынахская, харыстанская и бюкская. Продуктивные горизонты приурочены к бетинчинской и хоронохской (вилючанский горизонт), талахской (талахский горизонт), харыстанской (харыстанский горизонт) свитам (рис. 3). Терригенные отложения венда вскрыты 31 скважиной (рис. 4).

Несмотря на то что разведочные работы на месторождении ведутся довольно продолжительное время, пространственное положение некоторых стратиграфических границ остается до сих пор дискуссионным. В частности, это касается важной границы между харыстанской и бюкской свитами, т.е. между непским и тирским стратиграфическими горизонтами, а следовательно, между нижним и верхним вендом. Точнее, все сводится к определению местоположения и толщины ботуобинского продуктивного горизонта, который (как принято на сегодняшний день) полностью соответствует нижней подсвите бюкской свиты. Разные авторы помещают данный геологический объект в разрезах скважин на совершенно различных уровнях (рис. 5). Не решен еще и не менее важный вопрос о наличии или отсутствии размыва

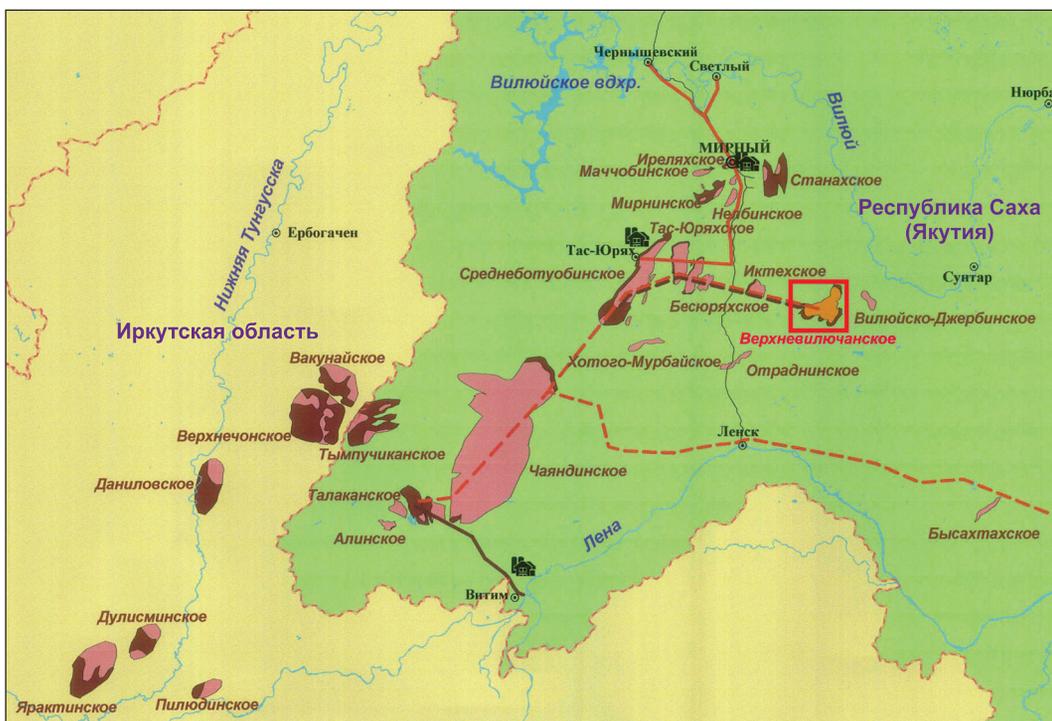
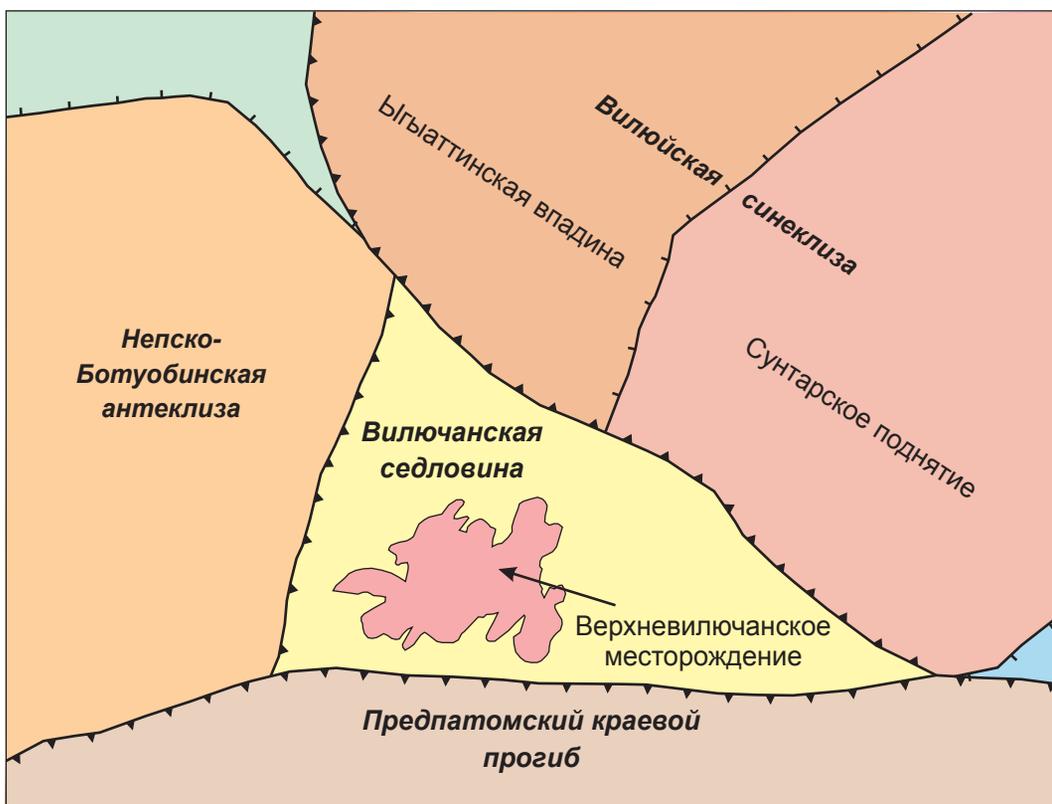


Рис. 1. Обзорная карта расположения Верхневилючанского НГКМ



▲▲ границы надпорядковых структур
 ── границы структур 1-го и 2-го порядков
 Верхневилючанское НГКМ

Рис. 2. Схематическая структурно-тектоническая карта района работ



Рис. 3. Сводный литолого-стратиграфический разрез отложений нижнего венда Верхневилючанского НГКМ (ООО «Газпром геологоразведка», 2017 г.)

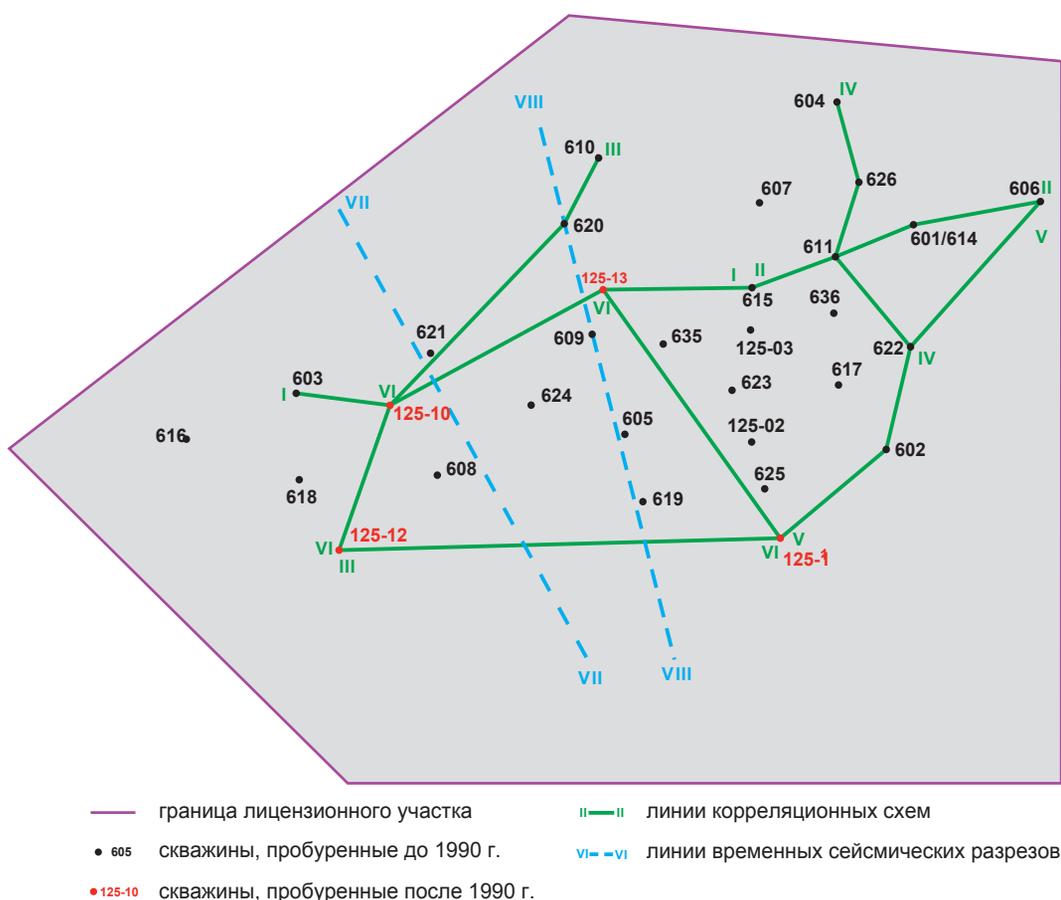


Рис. 4. Верхневилючанское НГКМ. Схематическая карта расположения скважин, вскрывших харыстанский продуктивный горизонт (ООО «Газпром геологоразведка», 2017 г.)

под ботуобинскими отложениями в пределах Верхневилючанского НГКМ.

Начиная с 2010 г. сотрудниками ООО «Газпром ВНИИГАЗ» на основании литологических, промыслово-геофизических и сейсмических данных неоднократно отмечалось, что на соседних с Верхневилючанским месторождениях – Чаяндинском, Среднеботуобинском, Тас-Юряхском – в подошве ботуобинских песчаников поверхность размыва (принимаемая сегодня) отсутствует. Перерыв в осадконакоплении наблюдается исключительно в подошве карбонатного комплекса пород верхнего венда на границе непского и тирского стратиграфических подразделений [1–8]. Ботуобинский продуктивный горизонт на этих месторождениях представляет собой верхнюю завершающую часть крупного седиментационного цикла, берущего свое начало, по-видимому, в основании талахской свиты и зачастую подвергающегося денудационным процессам вплоть до полного размыва.

Для определения местоположения ботуобинского продуктивного горизонта в разрезах скважин Верхневилючанского лицензионного участка рассмотрим в качестве примера скв. 125-12, которая была пробурена в 2017 г. на юго-западной периферии Верхневилючанского НГКМ и вскрыла терригенные отложения на границе нижнего и верхнего венда. В этой скважине был отобран керн в интервале 2293,5...2338,5 м, который характеризует отложения харыстанской и бюкской свит (рис. 6).

Предварительно отметим, что на площадях Тас-Юряхской, Маччобинской, Иреляхской, Среднеботуобинской, Чаяндинской, Северо-Нелбинской и Нелбинской ботуобинский продуктивный горизонт на 90...95 % представлен хорошо отсортированными мономиктовыми кварцевыми песчаниками с подчиненными прослоями алевролитов и аргиллитов. Большая часть песчаников относится к типу средне-мелкозернистых и мелко-среднезернистых

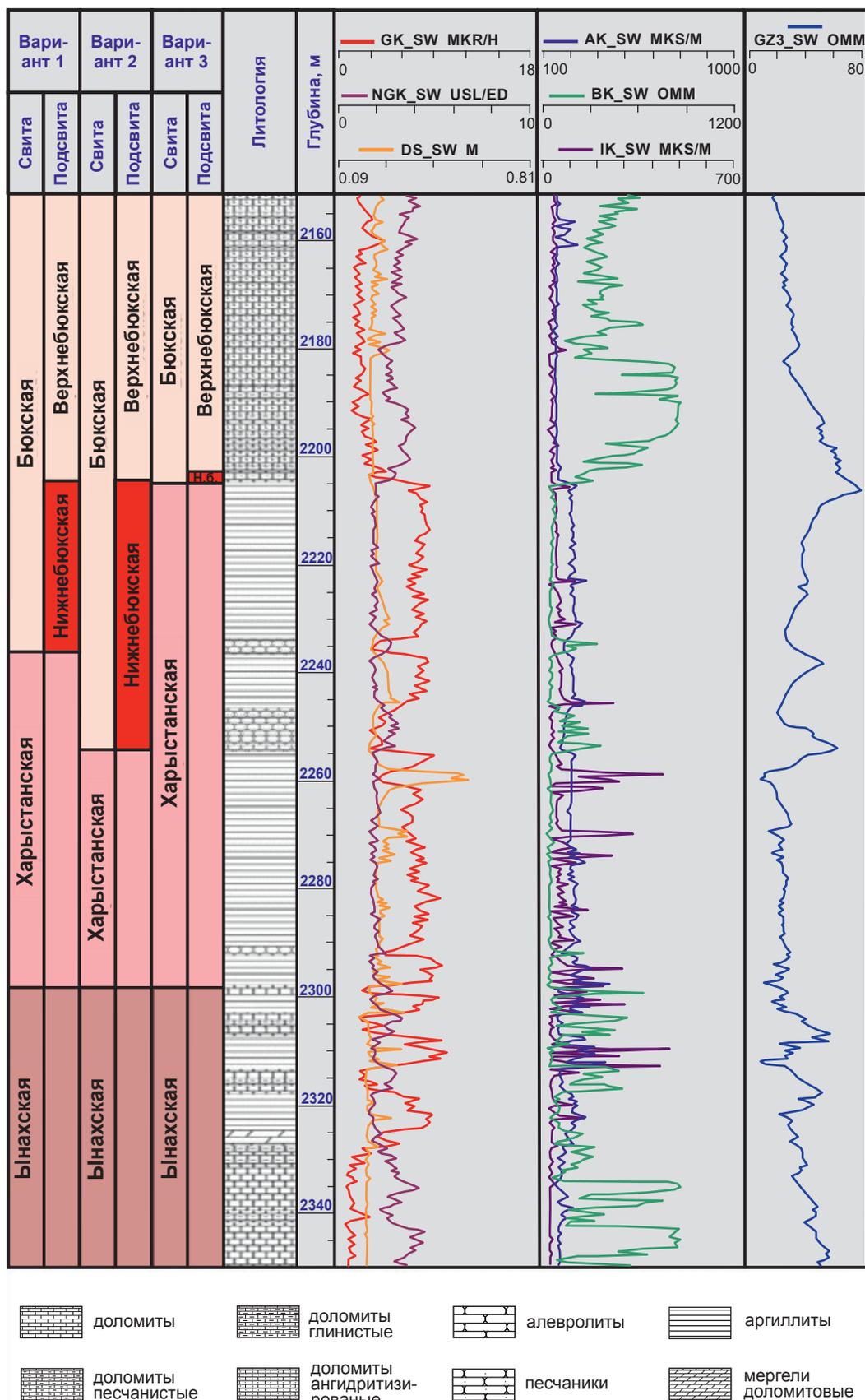
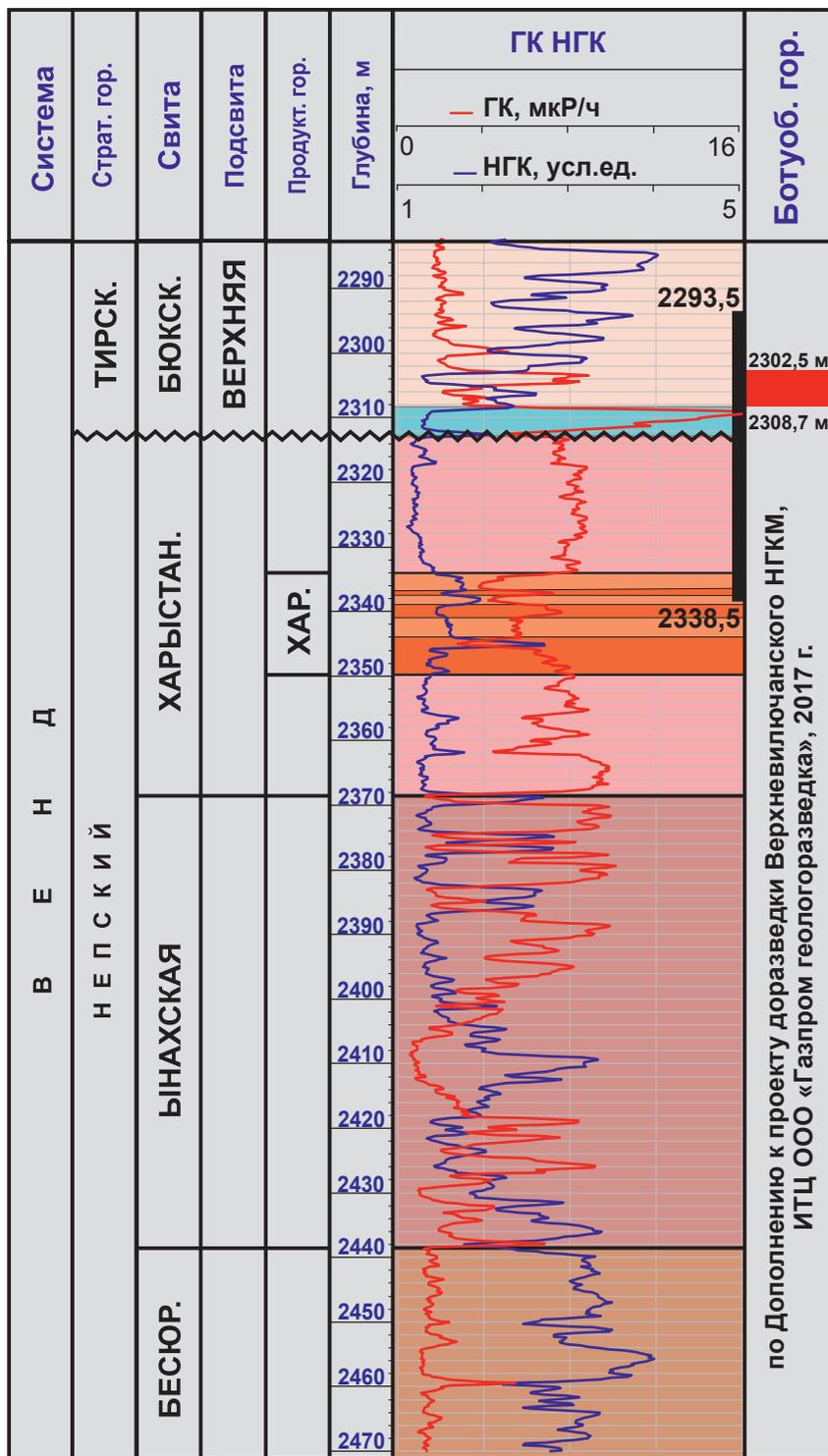


Рис. 5. Верхневилучанское НГКМ. Варианты выделения ботубинского продуктивного горизонта (скв. 602) (ООО «Газпром геологоразведка», 2017 г.)

СКВ. 125-12



- поверхность размыва
- литолого-геофизический репер (темно-серый аргиллит)
- порода-коллектор

- харыстанский продуктивный горизонт
- интервал отбора керна, м

Рис. 6. Верхневилучанское НГКМ. Промыслово-геофизический разрез верхней части непского стратиграфического горизонта нижнего венда:
ГК – гамма-каротаж; НГК – нейтронный гамма-каротаж

с небольшой примесью (менее 10 %) алевритового и аргиллитового материала. Песчаные разности от крупно-среднезернистых до средне-крупнозернистых развиты спорадически. Породы горизонта обладают высокими емкостными и фильтрационными свойствами. Пористость в среднем составляет 2...14 % и в отдельных случаях достигает 20 %; проницаемость составляет $(200...300) \cdot 10^{-3}$ мкм, наиболее высокие значения достигают $2000 \cdot 10^{-3}$ мкм [9–13].

В скв. 125-12 на сегодняшний день ботубинский продуктивный горизонт выделяется в интервале пород 2302,5...2308,7 м (см. рис. 6). По результатам исследования кернового материала, которое проводилось в ООО «Газпром ВНИИГАЗ», породы данного интервала представлены светло-серым мелко- и скрытокристаллическим массивным хомогенным доломитом неясно слоистым с частично нарушенной текстурой. Слоистость подчеркнута тонкими глинистыми слойками. Пелитовая фракция представлена в основном иллитом. Встречаются кристаллы серого ангидрита диаметром

0,5...1 мм. Внутри слоя отмечены фрагменты нескольких последовательных внутриформационных размывов с наличием карбонатного гравия диаметром до 0,5 см. Наблюдаются немногочисленные открытые и частично ангидритизированные и доломитизированные трещины и каверны. Эффективная пористость и проницаемость в породе отсутствуют.

Данные карбонатные отложения по литологическому описанию никак не напоминают выделяемый на соседних месторождениях продуктивный ботубинский горизонт, представленный в своем классическом виде мономиктовыми кварцевыми песчаниками. Исходя из этого представляется вполне обоснованным утверждение, что на Верхневелиючанском НГКМ данный продуктивный горизонт полностью отсутствует, поскольку и в остальных скважинах, пробуренных в пределах лицензионного участка, наблюдается аналогичная скв. 125-12 картина.

Остается уточнить местоположение стратиграфической границы между породами верхнего и нижнего венда. На сегодняшний день

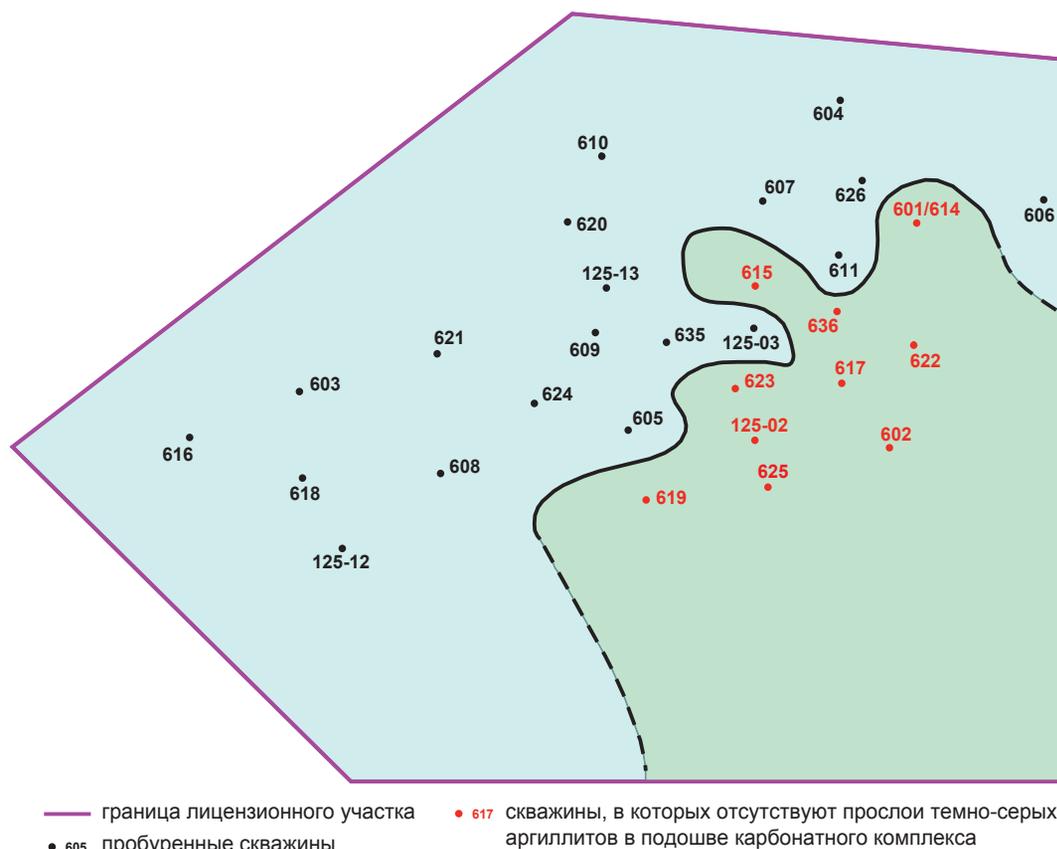


Рис. 7. Верхневелиючанское НГКМ. Схематическая карта размещения скважин, в которых отсутствуют прослои темно-серых аргиллитов в подошве карбонатного комплекса верхнего венда

она проводится в подошве так называемого ботубобинского горизонта по кровле примерно 3-метрового пласта аргиллитов, который выделяется в большинстве пробуренных скважин и который относят к харыстанской свите нижнего венда (см. рис. 6). Отсутствует данный пласт лишь в юго-восточной, самой погруженной, части Верхневилучанского НГКМ (рис. 7).

Согласно данным изучения керна в скв. 125-12 под рассмотренной выше доломитовой толщей без каких-либо признаков

перерыва в осадконакоплении залегает темно-серый пелитовый тонкослоистый аргиллит толщиной чуть более 3 м с прослоями серого скрытокристаллического массивного глинистого доломита и с тонкими слойками мелкозернистых доломитизированных песчаников. В основании аргиллитовой толщи встречаются алевролитистые аргиллиты зеленовато-серого цвета, горизонтально-волнисто-слоистые за счет слойков светло-серых алевролитов и ангидритов толщиной 2...5 мм. В основании этой пачки залегает пласт светло-серых

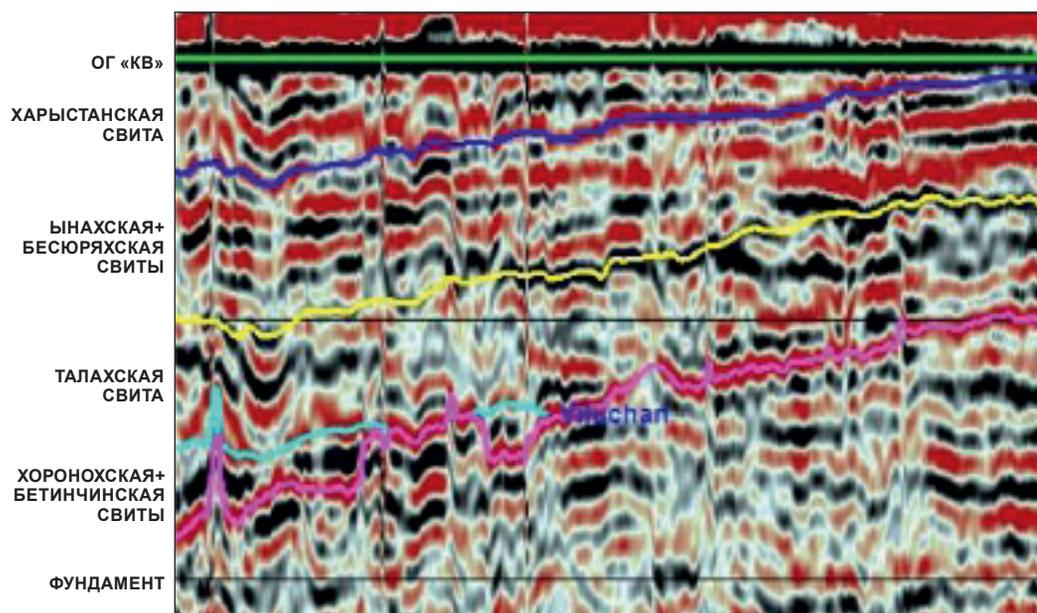


Рис. 8. Верхневилучанское НГКМ. Временной сейсмический разрез в районе скв. 608, 621 в общем направлении с юга на север (А.В. Плюснин, 2019 г.): ОГ – отражающий горизонт

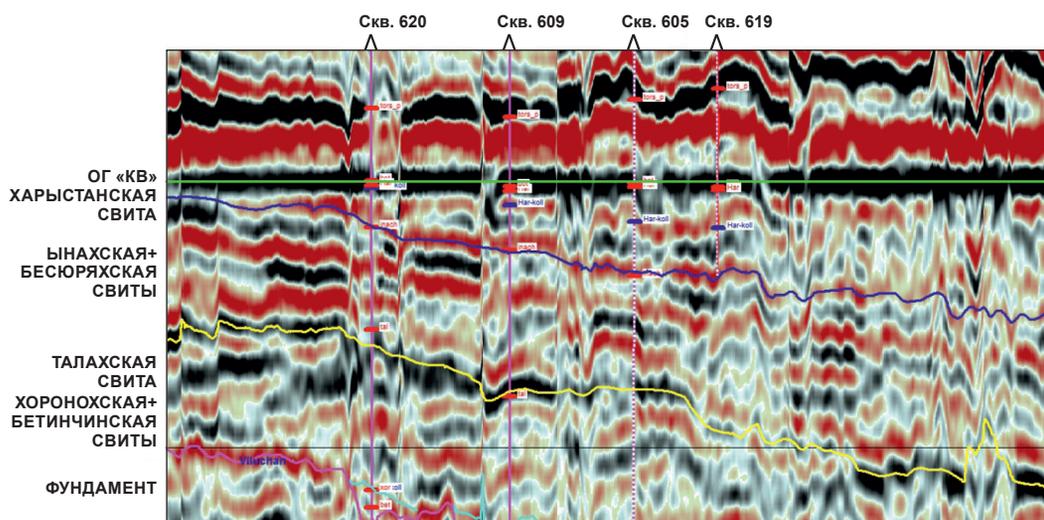


Рис. 9. Верхневилучанское НГКМ. Временной сейсмический разрез по линии скв. 620, 609, 605, 619 (А.В. Плюснин, 2019 г.)

кварц-полевошпатовых песчаников средне- и крупнозернистых неясно волнисто-слоистых с градационной слоистостью. Зерна кварца с плохой сортировкой достигают в диаметре 1 мм и хорошо окатаны. Размер обломков песчаника постепенно увеличивается к подошве пласта вплоть до перехода в гравелиты. Толщина пласта песчаника составляет 0,63 м. Контакт с ниже залегающими зеленоватыми тонкослоистыми аргиллитами харыстанской свиты эрозийный, что свидетельствует о наличии в этом месте поверхности размыва.

Не только в скв. 125-12 встречены песчаники в основании литолого-геофизического репера, представленного темно-серыми аргиллитами. Согласно имеющемуся описанию керна, поднятому из скв. 605, 608 и 616, которые были пробурены до 1990 г., под аналогичными аргиллитами тоже обнаружены маломощные пропластки мелко- и разномзернистых песчаников, переходящих в гравелиты. Принимая во внимание расположение перечисленных скважин (см. рис. 7), можно утверждать, что в западной части месторождения (а, может быть, и по всей его территории) граница между нижним и верхним вендом проходит по поверхности размыва, которая залегаєт в основании грубозернистого песчаного пласта, охарактеризованного керном. Отсутствие на месторождении продуктивного ботубинского горизонта можно объяснить его полным размывом перед тем, как стали отлагаться карбонаты буюкской свиты. На это указывает наличие репера (3...4-метрового пласта темно-серых аргиллитов) в наиболее возвышенной части месторождения. Если бы эти аргиллиты залегали в кровле харыстанской свиты, а не в начале следующего литологического цикла, то вряд ли они сохранились бы в результате последовавших денудационных процессов.

Наличие размыва на границе пород харыстанской свиты нижнего венда и отложений буюкской свиты венда верхнего наглядно демонстрируют временные сейсмические разрывы [11], проведенные в общем направлении с юга на север в районе скв. 605, 608, 609, 619, 620, 621 (рис. 8, 9, см. также рис. 4).

В целях доказательства наличия на Верхневилучанском НГКМ размыва в предтирское время и представления краткой характеристики геологической истории в завершающую фазу образования терригенного

комплекса нижневендских пород построены несколько схем корреляции: I–I, II–II, III–III, IV–IV, V–V, VI–VI (рис. 10–15). Проведено детальное расчленение разрезов скважин с выделением и прослеживанием границ крупных стратиграфических подразделений, ряда синхронных реперных горизонтов ($R_1, R_2, R_3, \dots, R_7$), продуктивного харыстанского пласта и пород-коллекторов в нем. Анализ корреляционных схем показал, что отложения бесюряхской и ынахской свит формировались в условиях спокойной тектонической обстановки. Толщины пород между синхронными реперными горизонтами R_1 и R_3 в представленных скважинах практически не меняются, а сами литологические и промыслово-геофизические реперы протягиваются почти параллельно друг другу на значительные расстояния.

К концу формирования харыстанской свиты обстановка седиментации начала существенно меняться. Процессы воздымания затронули западную и северо-западную части лицензионного участка. Шел интенсивный размыв ранее отложившихся осадков, который затронул даже харыстанский продуктивный горизонт, выделяемый в средней части харыстанской свиты (скв. 603, 610, 620). Параллельно с этим на восточной и юго-восточной периферии месторождения в результате прогибания накапливались толщи заглинизированных пород. Не исключено, что именно в это время в районе скв. 125-11 и 622 усилилась тектоническая активность, которая привела к образованию внутрiformационных разломов, о чем свидетельствует резкое изменение мощности отложений, залегающих над харыстанским продуктивным горизонтом (см. рис. 14, 15). Вероятнее всего, именно перестройка структурного плана в результате вертикальных подвижек повлекла за собой в конце непского времени существенную фациальную неоднородность отложений харыстанского продуктивного горизонта как по вертикали, так и по латерали. На незначительных расстояниях песчаники сменяются алевролитами, а затем прослоями доломитов и аргиллитов. Породы-коллекторы имеют преимущественно линзовидный характер, их фильтрационно-емкостные свойства меняются в достаточно широких пределах. Средняя эффективная пористость составляет 9,9...13 %, проницаемость – $(12,4...350) \cdot 10^{-3}$ мкм².

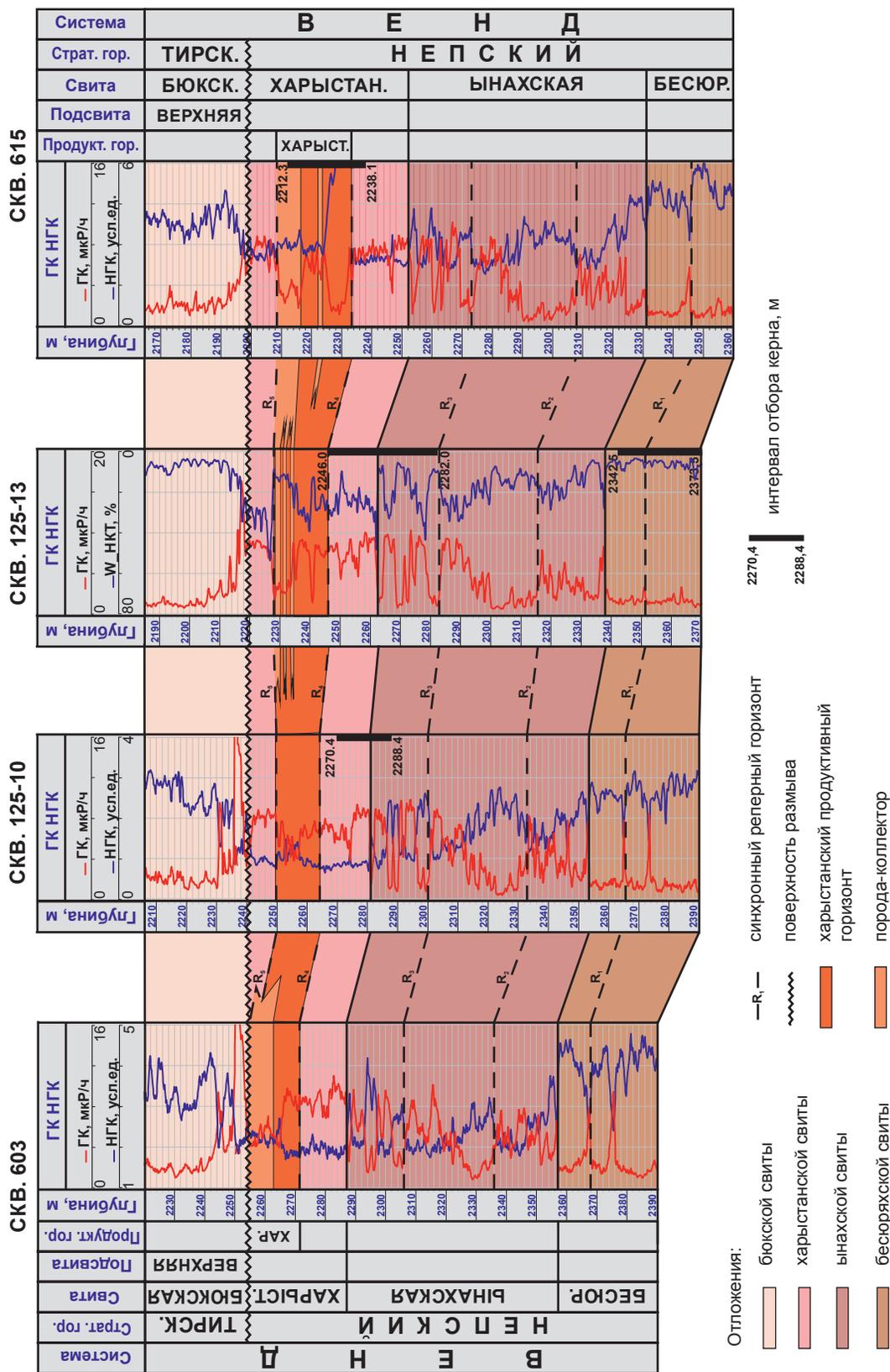


Рис. 10. Верхневилочанское НГКМ. Схема корреляции (I–I) по линии скв. 603, 125-10, 125-13, 615

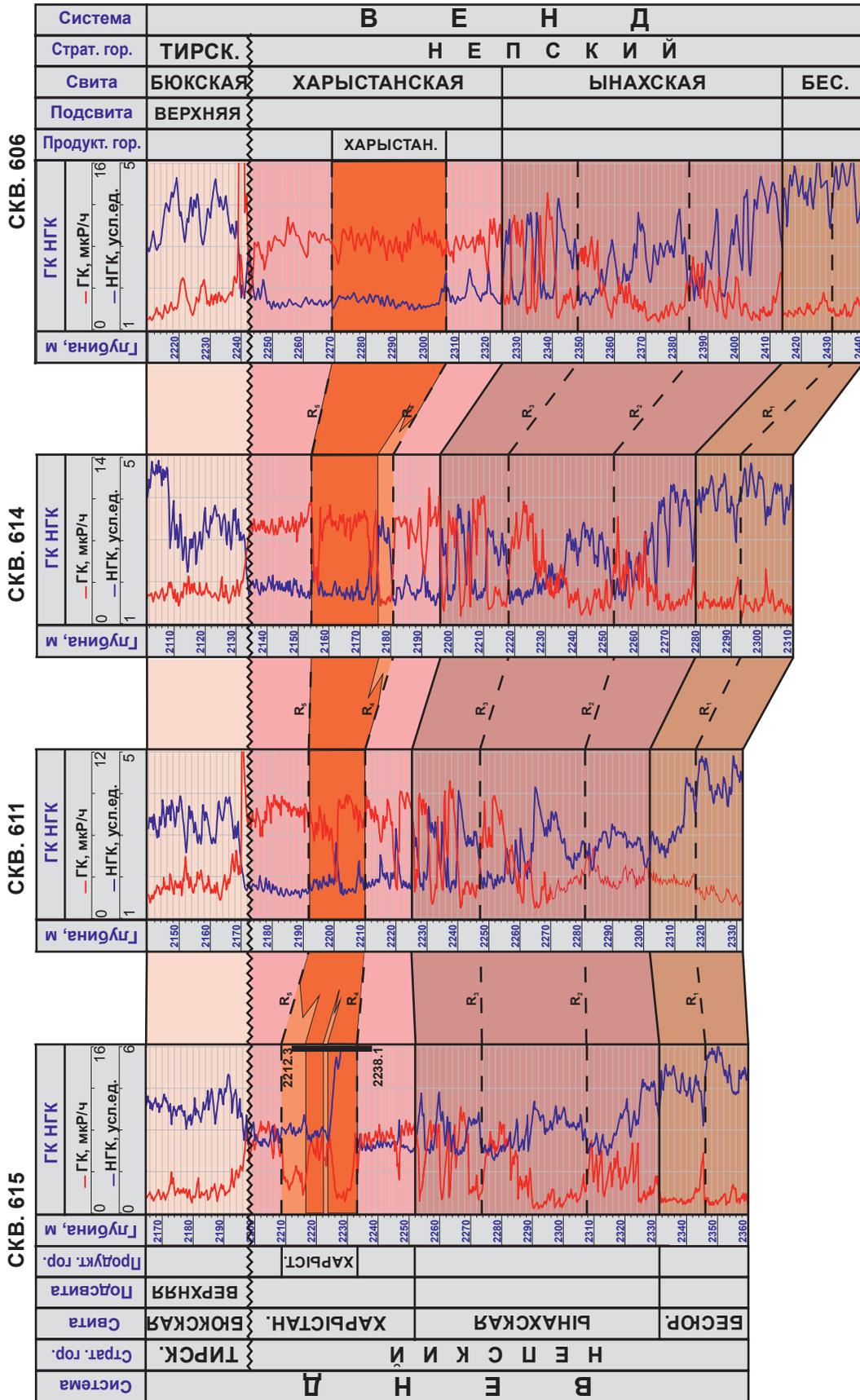


Рис. 11. Верхневилочанское НГКМ. Схема корреляции (II–II) по линии скв. 615, 611, 614, 606: здесь и далее на рис. 12–15 см. экспликацию к рис. 10

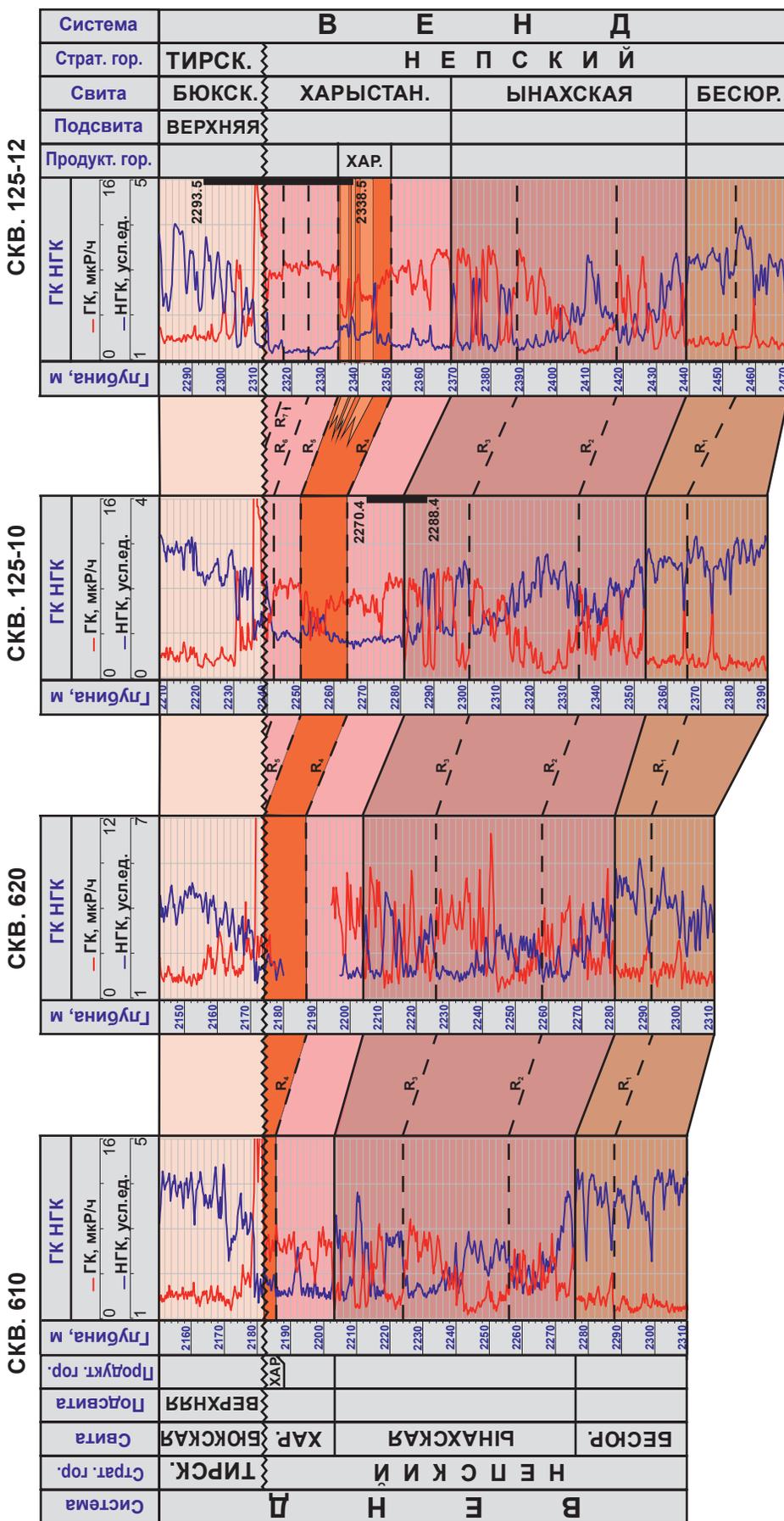


Рис. 12. Верхневеличанское НГКМ. Схема корреляции (Ш—Ш) по линии скв. 610, 620, 125-10, 125-12

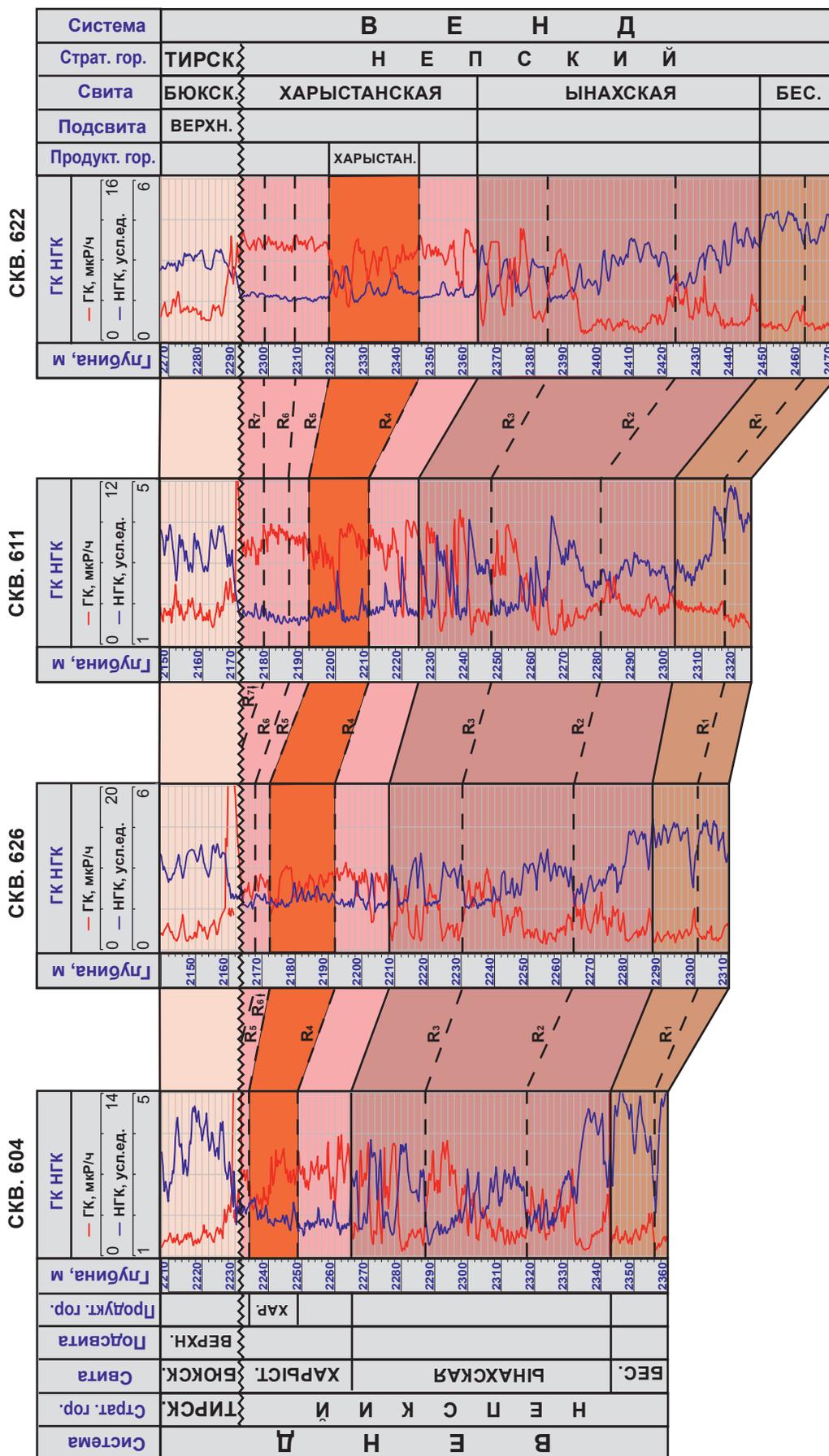


Рис. 13. Верхневеличанское НГКМ. Схема корреляции (IV–IV) по линии скв. 604, 626, 611, 622

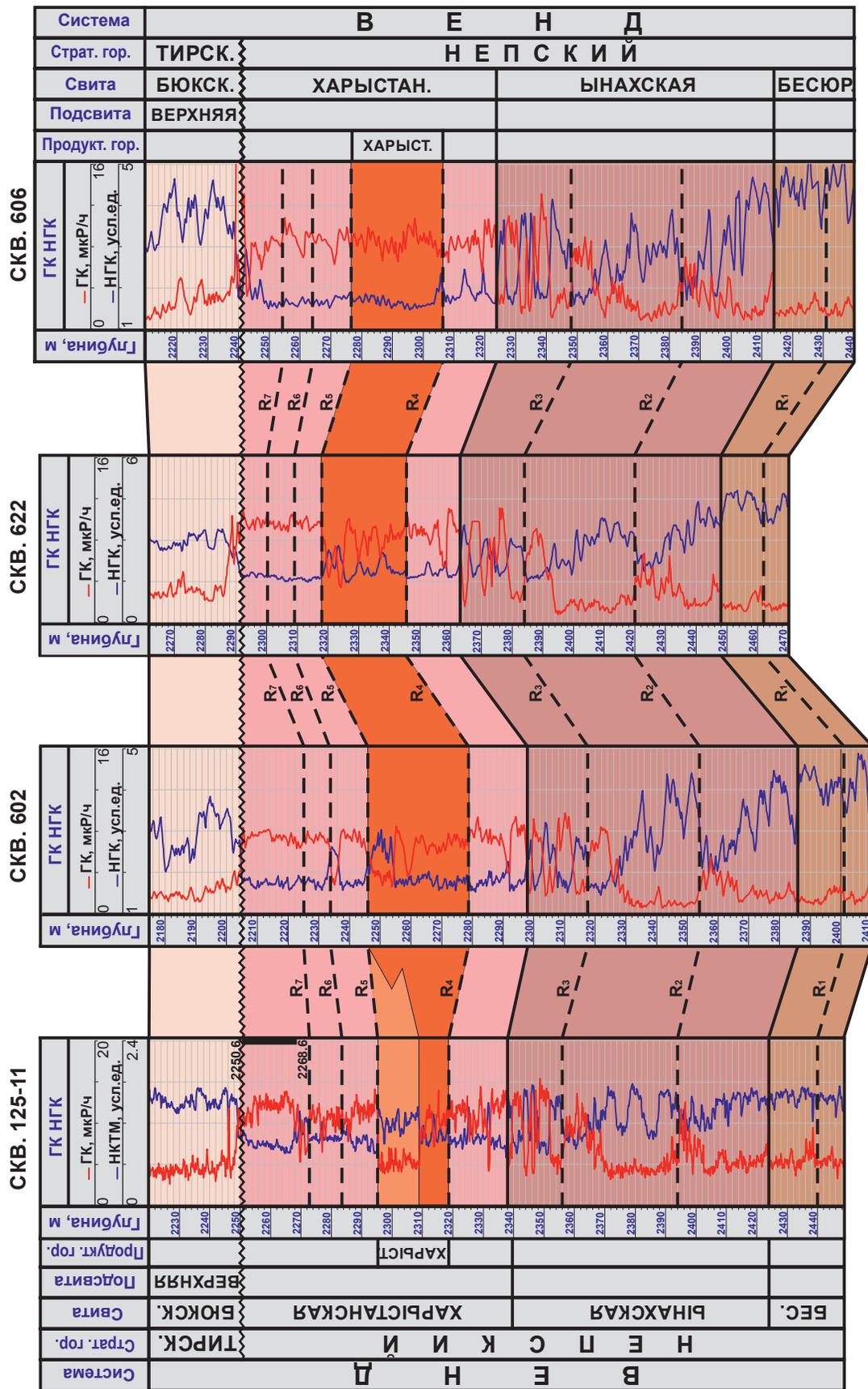


Рис. 14. Верхневилочанское НГКМ. Схема корреляции (V-V) по линии скв. 125-11, 602, 622, 606

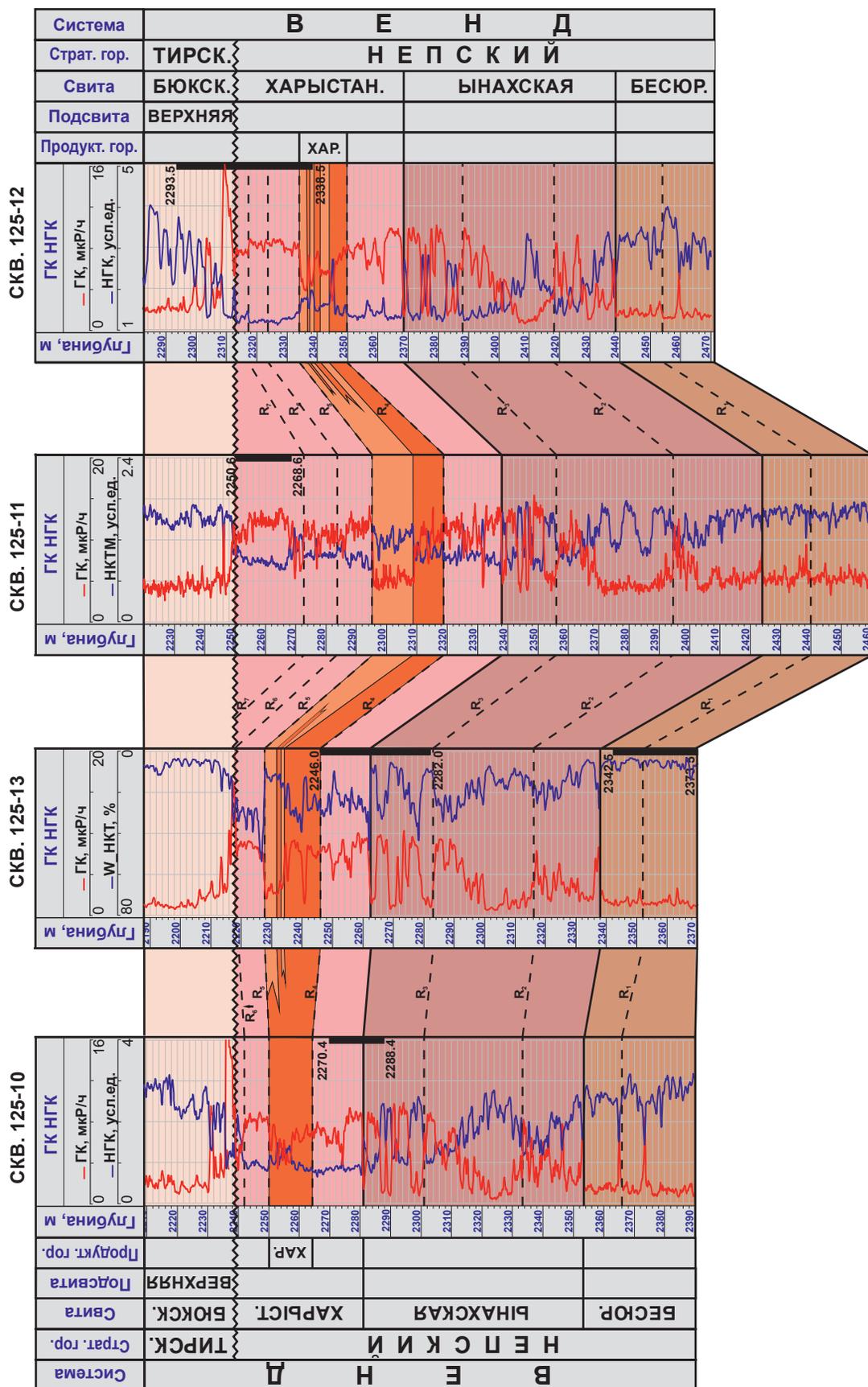


Рис. 15. Верхневилочанское НГКМ. Схема корреляции (VI-VI) по линии скв. 125-10, 125-13, 125-11, 125-12

СИСТЕМА	ОТДЕЛ	СТРАТИГРАФИЧ. ГОРИЗОНТ	СВИТА	ПОДСВИТА	ПРОДУКТИВНЫЙ ГОРИЗОНТ	ЛИТОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ						
ВЕРХНЕВИЛЮЧАНСКИЙ	ВЕРХНИЙ	ТИРСКИЙ	БЮКСКАЯ	ВЕРХНЯЯ		Серые слабглинистые зеленовато-коричневые доломиты, аргиллиты и мергели. Прослой ангидритов и алевролитов. В основании свиты светло-серый крупнозернистый песчаник и гравелит						
						ХАРЫСТАНСКАЯ	ХАРЫСТАНСКИЙ	Серые и бурые кварцевые песчаники с гнездами и линзами ангидрита. Зеленовато-серые и темно-серые аргиллиты с прослоями и линзами светло-серого, белого и розового ангидрита. Алевролиты с прослоями доломитов и песчаников				
								ЫНАХСКАЯ	Светло-серые, темно-серые, иногда коричневатые и зеленовато-серые доломиты, мергели и аргиллиты. Доломиты с линзами голубовато-белого ангидрита. Аргиллиты алевролитистые			
						БЕСЮРЯХСКАЯ		Серые, темно-серые, зеленовато- или коричневатые доломиты. Реже встречаются известняки с прослоями темно-серых мергелей. Серые, зеленовато-серые и темно-серые пропластки аргиллитов				
								ТАЛАХСКАЯ	Светло-серые, серые, темно-серые и коричневатые кварцевые, реже аркозовые и граувакковые песчаники и гравелиты с прослоями пестро окрашенных алевролитов и аргиллитов			
						ВИЛЮЧАНСКИЙ	ХОРОНОХСКАЯ	ВИЛЮЧАНСКИЙ	Светло-серые кварцевые средне-крупнозернистые песчаники и гравелиты с тонкими прослоями бурых и зеленовато-серых аргиллитов и алевролитов			
									БЕТИНЧИНСКАЯ	Песчаники бурые, красно-коричневые, серые с зеленоватым и розовым отливом полевошпатового состава. Пестро окрашенные аргиллиты и алевролиты. Тонкие прослой коричнево-бурых и зеленовато-серых доломитов. В подошве присутствуют гравелиты		
						AR-PR ФУНДАМЕНТ						Гранит, гнейсы, кристаллические сланцы

Рис. 16. Схематический сводный литолого-стратиграфический разрез отложений нижнего венда Верхневилючанского НГКМ

Таким образом, результаты исследований показали полное отсутствие на территории Верхневеличанского НГКМ отложений продуктивного ботуобинского горизонта, установлены наличие и местоположение поверхности размыва, которая служит границей между непским и тирским стратиграфическими

горизонтами, т.е. между нижним и верхним вендом (рис. 16). Дана краткая характеристика истории геологического развития рассматриваемого региона и уточнено пространственное положение харыстанского продуктивного горизонта с линзовидно залегающими в нем породами-коллекторами.

Список литературы

1. Семёнов Е.О. Определение местоположения нижней границы ботуобинского горизонта на Чайядинском месторождении / Е.О. Семёнов, А.И. Крикунов, Н.Ю. Канунникова; под ред. Б.А. Григорьева // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2010. – С. 59–70. – (Вести газовой науки).
2. Рыжов А.Е. Уточнение геологической модели Чайядинского нефтегазоконденсатного месторождения / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Рыжова и др.; под ред. Б.А. Григорьева // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – Ч. 1. – С. 132–145. – (Вести газовой науки).
3. Рыжов А.Е. Уточнение пространственного положения нижней границы ботуобинского продуктивного горизонта на Чайядинском нефтегазоконденсатном месторождении / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Рыжова и др.; под ред. Ю.И. Кузнецова // Каротажник. – Тверь, 2012. – № 2 (212). – С. 27–41.
4. Рыжов А.Е. Уточнение положения границы между нижнебюкской и верхнебюкской подсвитами Чайядинского НГКМ с привлечением литологических, промыслово-геофизических и сейсмических критериев / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Рыжова и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1(12): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 161–173.
5. Крикунов А.И. Определение местоположения ботуобинского продуктивного горизонта и пластов ХМ1 и ХМ2 хамакинского продуктивного горизонта в южной части Чайядинского нефтегазоконденсатного месторождения / А.И. Крикунов, А.Е. Рыжов, Л.А. Филиппова (Рыжова) и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 4 (24): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 116–125.
6. Рыжов А.Е. Уточнение местоположения ряда стратиграфических границ на Чайядинском, Среднеботуобинском и Тас-Юряхском нефтегазоконденсатных месторождениях / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2 (30): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 162–174.
7. Крикунов А.И. Изучение зоны контакта стратиграфической границы между терригенными и карбонатными отложениями венда Среднеботуобинского месторождения / А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова, Н.Ю. Канунникова и др. // Газовая промышленность. – 2017. – № 3 (749). – С. 44–49.
8. Рыжов А.Е. Уточнение местоположения стратиграфических границ Тас-Юряхского нефтегазоконденсатного месторождения / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, О.Г. Михалкина и др. // Геология нефти и газа. – 2018. – № 2. – С. 51–59.
9. Каширцев В.А. Органическая геохимия нефтидов востока Сибирской платформы / В.А. Каширцев. – Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. – 157 с.
10. Фомин А.М. Ботуобинский продуктивный горизонт (условия формирования, строение и перспективы нефтегазоносности) / А.М. Фомин, С.А. Моисеев. – Новосибирск: Интерэкспо Гео-Сибирь, 2012. – С. 19–23.
11. Плюснин А.В. Концептуальная седиментологическая модель ботуобинского продуктивного горизонта Среднеботуобинского нефтегазоконденсатного месторождения / А.В. Плюснин // Вестник ВГУ. Сер.: Геология. – 2019. – № 2. – С. 61–69.

12. Нигаматов Ш.А. Прогноз зон засоления песчаников ботуобинского горизонта на примере Чаюдинского месторождения (Восточная Сибирь) / Ш.А. Нигаматов, Л.Р. Исмагилова, А.Н. Бощенко // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2019. – № 3 (13). – С. 35–40.
13. Фомин А.М. Распределение пород-коллекторов в нефтегазоносных горизонтах северо-восточной части Непско-Ботуобинской антеклизы / А.М. Фомин, Т.А. Данькина // Известия Томского политехнического университета. – 2020. – Т. 316. – № 1. – С. 57–61.

Clarification of inner structure for Lower-Vendian terrigenous complex of Verkhnevilyuchanskoye oil-gas-condensate field

A.Ye. Ryzhov¹, Z.P. Sklyarova^{1*}, A.I. Krikunov¹, O.G. Mikhalkina¹, N.Yu. Kanunnikova¹, L.A. Filippova¹

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

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

Abstract. This article presents new data related with positioning of the stratigraphic boundaries within the framework of Verkhnevilyuchanskoye oil-gas-condensate field at Nepe-Botuoba oil-gas-bearing region. In spite of rather durable geological prospecting of this field, location of a boundary between Nepean and Tyrian stratigraphic horizons (Kharystan and Byuk series correspondingly) is being discussed still. Additionally, there is no exact opinion about either existence or absence of a stratigraphic erosion under the Botuoba deposits embedded between Lower Vendian and Upper Vendian epochs.

To prove existence of a Pre-Tyrian erosion at Verkhnevilyuchanskoye field and to give a synopsis of geological history, authors have designed few correlation schemes with detailed segmentation of well columns and tracing of the boundaries for big stratigraphic units; many core measurements have been done. Hence, authors state the absolute absence of the Botuoba productive horizon deposits at the territory of Verkhnevilyuchanskoye field; they also diagnose presence and location of the water erosion surface, which demarcates Nepean and Tyrian stratigraphic horizons of Lower Vendian and Upper Vendian deposits. Additionally, there are the synopsis of geological evolution for the discussed region and more accurate spatial positioning of Kharystan productive horizon with lenticular rock reservoirs.

Keywords: Verkhnevilyuchanskoye oil-gas-condensate field, stratigraphic boundaries, water erosion, horizon, Vendian terrigenous deposits.

References

1. SEMENOV, Ye.O., A.I. KRIKUNOV, N.Yu. KANUNNIKOVA. Identification of the lower boundary of the Botuobinsky horizon of the Chayadin field [Opredeleniye mestopolozheniya nizhney granitsy botuobinskogo gorizonta na Chayandinskom mestorozhdenii]. In: *Vesti Gazovoy Nauki. Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems*: collected book. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2010, pp. 59–70. (Russ.).
2. RYZHOV, A.Ye., A.I. KRIKUNOV, L.A. RYZHOVA, et al. Refining geologic model of the Chayandinskoye OGCF [Utochneniye geologicheskoy modeli Chayandinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. In: *Vesti Gazovoy Nauki. Relevant issues of studies of field hydrocarbon formations*: collected book in 2 pts. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2011, pt. 1, pp. 132–145. (Russ.).
3. RYZHOV, A.Ye., A.I. KRIKUNOV, L.A. RYZHOVA, et al. Clarifying spatial position of bottom end for Botuoba productive horizon at Chayanda oil-gas-condensate field [Utochneniye prostranstvennogo polozheniya nizhney granitsy botuobinskogo produktivnogo gorizonta na Chayandinskom neftegazokondensatnom mestorozhdenii]. *Karotazhnik*, 2012, no. 2 (212), pp. 27–41. ISSN 1810-5599. (Russ.).
4. RYZHOV, A.Ye., A.I. KRIKUNOV, L.A. RYZHOVA, et al. Boundary position's update between lower byukskaya and upper byukskaya subsuit of Chayandinskoe oil gas condensate field with the involvement of the lithological, geological and geophysical criteria [Utochneniye polozheniya granitsy mezhdru nizhnebyukskoy i verkhnebyukskoy podsvitami Chayandinskogo NGKM s privlecheniyem litologicheskikh, promyslovo-geofizicheskikh i seymicheskikh kriteriyev]. *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. 161–173. ISSN 2306-8949. (Russ.).

5. KRIKUNOV, A.I., A.Ye. RYZHOV, L.A. FILIPPOVA, et al. Determination of location for Botuobinskiy productive horizon and KhM1, KhM2 strata of Hamakinskiy productive horizon in the southern part of the Chayanda oil-gas-condensate field [Opredeleniye mestopolozheniya botuobinskogo produktivnogo gorizonta i plastov KhM1 i KhM2 khamakinskogo produktivnogo gorizonta v yuzhnoy chasti 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. 116–125. ISSN 2306-8949. (Russ.).
6. RYZHOV, A.Ye., A.I. KRIKUNOV, L.A. FILIPPOVA, et al. More precise positioning of some stratigraphic margins at Chayanda, Srednebotuobinskoye and Tas-Yuryakh oil-gas-condensate fields [Utochneniye mestopolozheniya ryada stratigraficheskikh granits na Chayandinskom, Srednebotuobinskom i Tas-Yuryakhskom neftegazokondensatnykh mestorozhdeniyakh]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 162–174. ISSN 2306-8949. (Russ.).
7. KRIKUNOV, A.I., L.A. FILIPPOVA, N.Yu. KANUNNIKOVA, et al. Studying a contact stratigraphic boundary between Vendian terrigenous and carbonate deposits at Srednebotuobinskoye field [Izucheniye zony kontakta stratigraficheskoy granitsy mezhdru terrigennymi i karbonatnymi otlozheniyami v enda Srednebotuobinskogo mestorozhdeniya]. *Gazovaya Promyshlennost*, 2017, no. 3 (749), pp. 44–49. ISSN 0016-5581. (Russ.).
8. RYZHOV, A.Ye., A.I. KRIKUNOV, O.G. MIKHALKINA, et al. Clarification of stratigraphic boundaries for Tas-Yuryakh oil-gas-condensate field [Utochneniye mestopolozheniya stratigraficheskikh granits Tas-Yuryakhskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. *Geologoya Nefti i Gaza*, 2018, no. 2, pp. 51–59. ISSN 0016-7894. (Russ.).
9. KASHIRTSEV, V.A. *Organic geochemistry of naphthides from the east of Siberian Platform* [Organicheskaya geokhimiya naftidov vostoka Sibirskoy platformy]. Yakutsk, Russia: Yakutsk subsidiary of the Siberian branch of the Russian academy of sciences, 2003. (Russ.).
10. FOMIN, A.M., S.A. MOISEYEV. *Botuoba productive horizon (generation environment, structure, and outlooks for oil and gas presence)* [Botuobinskiy produktivnyy gorizont (usloviya formirovaniya, stroyeniye i perspektivy neftegazonosnosti)]. Novosibirsk, Russia: Interekspo Geo-Sibir, 2012, pp. 19–23. (Russ.).
11. PLUSIN, A.V. Conceptual sedimentological model of Botuoba productive horizon at Srednebotuobinskoye oil-gas-condensate field [Kontseptualnaya sedimentologicheskaya model botuobinskogo produktivnogo gorizonta Srednebotuobinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Series: Geologicheskaya*, 2019, no. 2, pp. 61–69. ISSN 1609-0691. (Russ.).
12. NIGMATOV, Sh.A., L.R. ISMAGILOVA, A.N. BOSHCHENKO. Prediction of salinization areas for sandstones of Botuoba horizon as exemplified by Chayanda field (Eastern Siberia) [Prognoz zon zasoloniya peschanikov botuobinskogo gorizonta na primere Chayandinskogo mestorozhdeniya (Vostochnaya Sibir)]. *PRONEFT. Professionalno o nefii*, 2019, no. 3 (13), pp. 35–40. ISSN 2587-7399. (Russ.).
13. FOMIN, A.M., T.A. DANKINA. Distribution of reservoir rocks within oil-gas-bearing horizons at the north-east of Nepa-Botuoba anticline [Raspredeleniye porod-kollektorov v neftegazonosnykh gorizontakh severo-vostochnoy chasti Nepsko-Botuobinskoy anteklizy]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2020, vol. 316, no. 1, pp. 57–61. ISSN 1684-8519. (Russ.).

УДК 553.98:553.04(98)

К вопросу о факторах, определяющих состав пластовых систем Баренцева моря

Н.С. Данилевская¹, З.П. Склярова^{2*}

¹ ПАО «Газпром», Российская Федерация, 190900, г. Санкт-Петербург, BOX 1255

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

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

Ключевые слова: баренцевоморский шельф, нефтегазоматеринские породы, катагенез, витринит, нефть, газ.

Тезисы. С акваторией Баренцева моря связаны значительные перспективы наращивания сырьевой базы углеводородов (УВ). Потенциал нефтегазоносности обеспечивается обширной площадью шельфа и гигантской толщиной осадочных пород. По официальной количественной прогнозной оценке, за последние 45 лет величина начальных суммарных ресурсов (НСР) в российском секторе Баренцева моря (включая Печорское море) возросла более чем в 6 раз, главным образом за счет НСР свободного газа. Несмотря на преобладание газа в НСР, в последние годы повысился интерес к проведению геологоразведочных работ со стороны нефтяных компаний, рассматривающих в качестве перспективных объекты не только в Печорском море, но и в более северных частях Баренцева моря.

По состоянию на 01.10.2020 в российской части баренцевоморского шельфа (включая Печорское море и о. Колгуев) в отложениях от нижнего девона до верхней юры открыты 15 месторождений (3 газовых, 3 газоконденсатных, 2 газоконденсатнонефтяных и 7 нефтяных). Диапазон состава и свойств флюидов варьирует от сухих метановых газов до тяжелых нефтей. Распределение флюидов по разрезу не соответствует вертикальной генетической зональности. Соотношение газовых и жидких УВ в НСР составляет 87 к 13. В норвежском секторе Баренцева моря выявлены около 50 небольших по запасам залежей в отложениях от карбона до палеоцена при соотношении газовых и жидких УВ в НСР 60 к 40.

В качестве факторов, контролирующих фазовый состав залежей, рассмотрены распространение и характеристики потенциально нефтегазоматеринских толщ в разрезе палеозоя и мезозоя, а также степень их катагенетической преобразованности. Линейную зависимость роста отражательной способности витринита с глубиной осложняют восходящие тектонические движения и магматизм. Совместный анализ закономерностей распространения материнских толщ и степени их термической зрелости необходим при моделировании эволюции очагов генерации УВ и является основой раздельного прогноза нефтегазоносности.

В соответствии с наиболее распространенной схемой нефтегазогеологического районирования в российском секторе Баренцева моря выделяются три нефтегазоносные провинции (НГП): Западно-Баренцевская (восточная окраина), Восточно-Баренцевская и Тимано-Печорская (северное морское окончание НГП в пределах Печорского моря).

С российской частью Баренцевоморского региона (БМР) связаны большие перспективы наращивания сырьевой базы углеводородов (УВ): суммарный ресурсный потенциал на 01.01.2019 оценивается в объеме 38,1 млрд т условного топлива (далее – у.т.), при этом начальные суммарные ресурсы (НСР) свободного газа составляют в нем более 87 % [1]. Структуры НСР газа и нефти различны. В НСР газа на разведанные запасы (кат.¹ C₁) приходится 13 %, для нефти (с учетом запасов кат. V₁, C₁ и накопленной добычи (НД)) – 3 %. Ближайший резерв прироста запасов (предварительно оцененные запасы кат. C₂) для газа составляет 1,8 % от суммарных НСР, тогда как для нефти его доля выше – запасы кат. V₂+C₂ составляют 7,5 % НСР. Такая же тенденция прослеживается для ресурсов категории D₀: ресурсы газа по девяти объектам (семи структурам, подготовленным к глубокому бурению, и невоскрытым пластам на двух месторождениях) составляют 3,6 % от НСР, ресурсы нефти по 16 объектам (14 структурам и невоскрытым пластам на двух месторождениях) достигают 20 % от НСР нефти (табл. 1).

¹ Здесь и далее категории (кат.) см. по Классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов.

Таблица 1

Структура НСР свободного газа, конденсата и нефти Баренцева моря на 01.01.2019

		НД	Категории запасов и ресурсов УВ						НСР
			B ₁	C ₁	B ₂	C ₂	D ₀	D ₁ +D ₂	
Газ	млрд м ³	–	–	4191,8	–	590,9	1177,3	27147,2	33107,2
	%	–	–	12,66	–	1,78	3,56	82,00	100
Конденсат	млн т	–	–	57,4	–	5	0,4	697,9	760,7
	%	–	–	7,55	–	0,66	0,05	91,74	100
Нефть	млн т	9,13	52,1	67,3	34,7	284,2	842,4	2973,3	4263,13
	%	0,21	1,22	1,58	0,81	6,67	19,76	69,74	100

Преобладание газового потенциала и различия в структуре ресурсной базы газа и нефти объясняются, с одной стороны, особенностями геологического развития и условий формирования залежей в нефтегазоносных провинциях БМР, с другой стороны, – более высокой разведанностью преимущественно нефтеносного Печорского моря по сравнению с остальной частью российского сектора БМР, в которой выявлены и прогнозируются гигантские запасы свободного газа (табл. 2).

Оценка потенциала газоносности БМР возрастала по мере открытия месторождений. В 1983 г. в пределах Южно-Баренцевской НГО Восточно-Баренцевской НПП открыто крупное Мурманское месторождение с газовыми залежами в четырех продуктивных горизонтах среднего триаса. В 1985 г. в Финмаркенской НГО Западно-Баренцевской НПП выявлено среднее по запасам Северо-Кильдинское месторождение с залежью газа в пласте 1 нижнего триаса. Газы Северо-Кильдинского и Мурманского месторождений близки по составу, относятся к метановым, низкоазотным, низкоуглекислым. Наибольшее влияние на оценку НСР газа оказали открытия крупнейших месторождений в юрских отложениях Штокмановско-Луниной НГО: в 1988 г. – уникального Штокмановского с газоконденсатными залежами в пластах Ю₀, Ю₁, Ю₂, Ю₃; в 1990 г. – Лудловского газового с залежью в пласте Ю₀; в 1992 г. – Ледового с двумя газоконденсатными (пласты Ю₁ и Ю₂) и двумя газовыми (пласты Ю₀, Ю₁₋₁) залежами. Газы этих месторождений также относятся к метановым (содержание CH₄ – 93...97 %), низкоазотным (содержание азота – 1...2,7 %), низкоуглекислым (содержание CO₂ – 0,01...0,53 %), низкогелиеносным (содержание гелия – 0,01...0,02 %). Газы Ледового и Штокмановского месторождений содержат небольшое количество (≤ 20 г/м³) тяжелого конденсата.

Открытия на Печорском шельфе нефтяных месторождений – Долгинского, Приразломного, Медынского-море, газоконденсатного Поморского и нефтегазоконденсатного Северо-Гуляевского, морских продолжений нефтяных месторождений Варандейского, Тобойско-Мядсейского, Восточно-Перевозного, а также нефтегазоконденсатного Песчаноозерского и нефтяного Тарского месторождений на о. Колгуев подтвердили генетическое единство континентальной и морской частей Тимано-Печорской НПП с установленным в пределах суши полиочаговым характером генерации, контролирующим распределение по разрезу и площади Тимано-Печорской НПП залежей различных фазового и вещественного составов [2].

В соответствии с масштабом открываемых месторождений не только возрастала общая количественная оценка, но изменялось и соотношение газа и нефти в общих НСР: за последние 45 лет НСР свободного газа, по официальной прогнозной оценке, увеличились более чем в 4 раза, ресурсы нефти – в 1,2 раза, при этом доля НСР свободного газа в общем потенциале выросла с 60 до почти 90 % (рис. 1).

Несмотря на преобладание газового потенциала в запасах и ресурсах УВ российской части БМР, сохраняется актуальность фазового прогноза. Основными факторами, определяющими фазовый состав пластовых систем, являются тип исходного органического вещества (ОВ), степень катагенеза, испытанного нефтегазоматеринскими толщами (НГМТ), последующие изменения термобарических условий в сформированных залежах, способные трансформировать первоначальную фазовую характеристику. Прямыми вещественными показателями величины и степени реализации нефтегазоматеринского потенциала отложений служат результаты геохимических исследований ОВ пород и углеводородных флюидов, позволяющие выявить закономерности

Таблица 2

Распределение залежей УВ в разрезе нефтегазоносных провинций БМР (российский сектор):

Г, ГК, ГКН, Н – залежи газовые, газоконденсатные, газоконденсатнонефтяные, нефтяные соответственно;
НГО – нефтегазоносная область

Нефтегазогеологическое районирование		Западно-Баренцевская НПП	Восточно-Баренцевская НПП			Тимано-Печорская НПП										
		Финмаркская НГО	Южно-Баренцевская НГО	Штокмановско-Луунинская НГО	Малоземельско-Колгуевская НГО	Печоро-Колвинская НГО	Гуляевско-Долгинская НГО	Варандей-Адзвинская НГО								
Система	Отдел	Месторождение														
		Северо-Кильдинское	Мурманское	Штокмановское	Ледовое	Лудловское	Песчаноозерское	Тарское	Поморское	Северо-Гуляевское	Приразломное	Долгинское	Варандейское	Тобойско-Мядсейское	Восточно-Перевозное	Медьинское-море
Меловая – К	Верхний – К ₂															
	Нижний – К ₁															
Юрская – J	Средний – J ₃															
	Средний – J ₂			ГК	ГК	Г										
Юрская – J	Нижний – J ₁															
	Средний – T ₃															
Триасовая – T	Средний – T ₂		Г													
	Нижний – T ₁	Г					ГКН	Н					Н			
Пермская – P	Верхний – P ₂									Н						
	Нижний – P ₁												Н			
Каменноугольная – C	Верхний – C ₃						Н		ГК		Н	Н				Н
	Средний – C ₂									ГК						
Каменноугольная – C	Нижний – C ₁														Н	
	Верхний – D ₃													Н		
Девонская – D	Средний – D ₂															
	Нижний – D ₁															Н
Силурийская – S	Верхний – S ₂															
	Нижний – S ₁															
Ордовикская – O	Верхний – O ₃															
	Средний – O ₂															
Ордовикская – O	Нижний – O ₁															

распределения ОВ различного фациально-генетического типа по разрезу и площади разновозрастных материнских толщ, определить уровень его катагенетического преобразования.

Если для морской части Тимано-Печорской провинции прогноз фазового и вещественного состава флюидов подкрепляется исследованиями, проведенными для сухопутных объектов названной НПП, то для остальной части БМР небольшое число пробуренных скважин и ограниченный вскрытый стратиграфический диапазон отложений (табл. 3) позволяют

использовать скважинные данные только в качестве реперных.

Вследствие этого прогноз распространения и характеристик НГМТ в значительной степени базируется на литолого-фациальных построениях [3, 4, 5 и др.] и на геологических аналогиях с более исследованными печороморским и норвежским секторами БМР. Данные о Тимано-Печорской провинции используются для оценки потенциала палеозойских отложений, а результаты по норвежской части БМР – в основном мезозойских отложений. Однако

Таблица 3
Диапазон отложений, вскрытых скважинами в российском секторе БМР (кроме Печорского моря) и на прилегающей островной суше:
 в ячейках штриховкой показано отсутствие отложений, цифрами – глубина забоя, м; СПНГО – самостоятельная перспективная нефтегазоносная область

ПТН	Западно-Баренцевская		Восточно-Баренцевская										Архипелаги																							
	Финмаркен-ская	Свальбард-ская	Южно-Баренцевская					Штокмановско-Лунинская					Принювемелёвская СПНГО		Шпицберген	Земля Франца-Иосифа																				
Площадь	Северо-Кильдинская	Фермановская	Мурманская					Штокмановская					Ледовая	Лудловская		Лунинская	Адмиралтейская-Принювемелёвская	Крестовая	Груманская	Наурская	Хейса	Северная														
			22	23	24	26	28	1	1	1	1	1		1	1								1	1	1	1	1	1	1	1	1					
№ скв.	80	81	82	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1						
N-Q																																				
P ₃																																				
P ₂																																				
P ₁																																				
K ₂																																				
K ₁																																				
J ₁																																				
J ₂																																				
J ₃																																				
T ₁																																				
T ₂	1883																																			
T ₃	3326	4124	3123	2914	3545																															
P ₂																																				
P ₁																																				
C ₁																																				
C ₂																																				
C ₃																																				
D ₁																																				
D ₂																																				
D ₃																																				
S ₁																																				
S ₂																																				
O ₃																																				
O ₂																																				
O ₁																																				
ε																																				
PR																																				3204

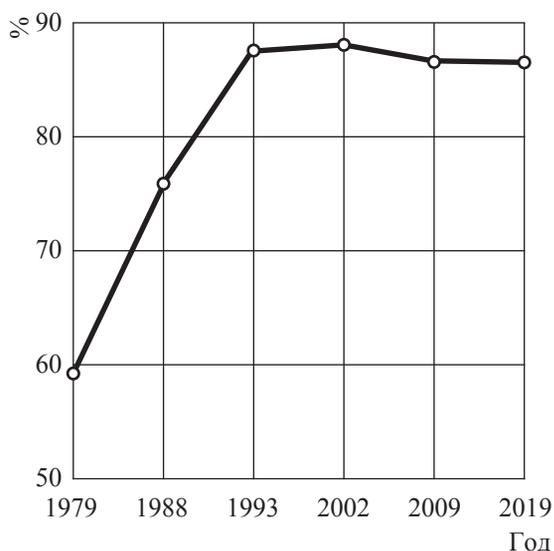


Рис. 1. Динамика доли НСР свободного газа в общих НСР российской части Баренцева моря

несравнимо меньший потенциал продуктивности норвежской части БМР, а также прогнозируемое соотношение запасов газа и нефти 60 к 40 % соответственно [6, 7], подтвержденное открытием многочисленных, но небольших по запасам скоплений, демонстрируют существенные различия онтогенеза нефти и газа в норвежском и российском секторах БМР (табл. 4, 5).

В палеозойском разрезе российской части БМР по аналогии с сушей Тимано-Печорской провинции выделяются материнские толщи, содержащие сапропелевое ОВ в нижнепалеозойских отложениях и гумусово-сапропелевое ОВ в средне-верхнедевонских и каменноугольно-нижнепермских породах. Значительная глубина залегания палеозойских НГМТ на большей части БМР предполагает степень преобразования, соответствующую позднему мезокатагенезу и апокатагенезу, т.е. условиям генерации преимущественно газовых УВ, а в наиболее погруженных участках – условиям истощения генерационного потенциала [8]. Нахождение палеозойских НГМТ в зоне «нефтяного окна» прогнозируется в ограниченном масштабе в районе Кольско-Канинской моноклинали и вдоль западного борта Баренцевоморского мегапрогиба в качестве обрамления обширного очага газообразования (рис. 2).

Указанная локализация зон генерации базируется на модели линейного роста

отражательной способности витринита (R°) с глубиной [8], что оправданно с учетом имеющегося уровня изученности. Однако очевидно, что при увеличении количества прямых определений R° и данных пиролиза Rock Eval, а также при сопоставлении параметров R° и максимальных значений температуры (T_{\max}) выявляется более сложный характер катагенетической зональности [9, 10], а следовательно, положение главных зон нефте- и газообразования и объем палеозойских отложений в условиях, благоприятных для генерации жидких и газовых УВ, по мере роста изученности БМР будут уточняться.

Для мезозойских отложений по результатам геохимических исследований керн скважин, пробуренных в акватории и на архипелагах Шпицберген и Земля Франца-Иосифа, выявлены характеристики ОВ, а на основе литолого-фациальных реконструкций дан прогноз зональности распределения по площади и разрезу мезозойских пород НГМТ с различным типом ОВ. В целом динамика условий формирования мезозойских отложений определила доминирование в разрезе ОВ континентального происхождения (рис. 3).

В разрезе триасовых отложений выявлена цикличность, проявившаяся в чередовании глинистых пород морского происхождения, содержащих ОВ смешанного гумусово-сапропелевого типа, и отложений фаций дельтовой равнины, в которых содержится ОВ континентального генезиса.

Степень обогащенности сапропелевой составляющей возрастает в западной и северо-западной частях БМР, где в условиях морского бассейна накапливались отложения с высоким генерационным потенциалом. Степень преобразования НГМТ нижнего-среднего триаса оценивается стадиями апокатагенеза на юго-востоке БМР и стадиями МК₄...МК₅ в центральной его части, снижаясь до уровня МК₃ на периферии и до МК₁...МК₂ на поднятиях.

Таблица 4

Запасы и добыча в норвежском секторе Баренцева моря по состоянию на конец 2018 г., млн т н.э.* [7]

Прогнозные ресурсы	2706
Остаточные запасы	254
НД	76

* т н.э. – тонна нефтяного эквивалента

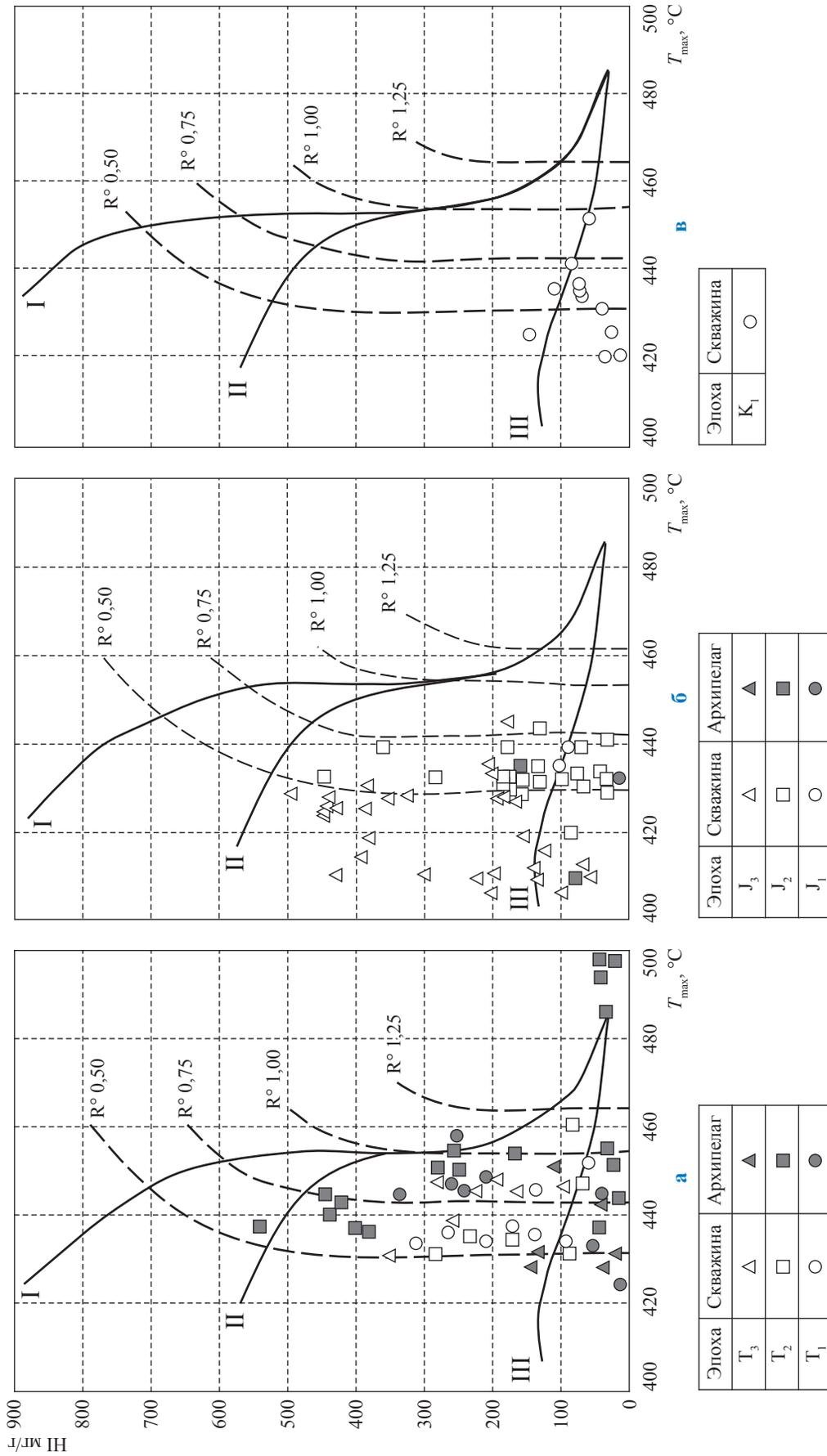


Рис. 3. Тип и степень катагенеза **ОВ** мезозойских отложений российского сектора Баренцева моря (по данным А.И. Данюшевской, Н.М. Кирюхиной, А.В. Мордасовой, Д.А. Норинной):
а – триас; **б** – юра; **в** – мел

В целом отложения нижнего-среднего триаса рассматриваются в качестве главной генерирующей толщи БМР. Основные очаги генерации триасовых отложений предполагаются в центральных частях впадин Южно- и Северо-Баренцевской, прогиба Святой Анны и депрессий на западе БМР. Исходя из этого участки возможного нефтенакопления за счет триасового ОВ прогнозируются в Северо-Баренцевской зоне поднятий, где породы нижнего и среднего триаса с преобладанием сапропелевой составляющей залегают в условиях главной зоны нефтеобразования. Очаги газогенерации в триасе связаны с депоцентрами, а на бортах глубоких впадин предполагается распространение газовых и нефтяных скоплений [4].

В юрских отложениях НГМТ обнаружены в разрезе всех трех отделов, при этом обогащенность сапропелевым материалом увеличивается вверх по разрезу: в нижнеюрских толщах содержится ОВ гумусового типа, в среднеюрских аален-батских – сапропелево-гумусового, келловейских – гумусово-сапропелевого, в верхнеюрских – преимущественно сапропелевого [3]. Наибольшим генерационным потенциалом обладают верхнеюрские черные сланцы. Степень их катагенетического преобразования оценивается стадиями МК₁...МК₂.

В нижнемеловых породах ОВ принадлежит к гумусовому и сапропелево-гумусовому типам, находится на начальных стадиях термического созревания.

Катагенетическая зональность в разрезе БМР определялась по R° и сопоставлялась со значениями T_{\max} [8]. Выявлены существенные различия в смене стадий катагенеза по вертикали для впадин и поднятий на их западном и восточном бортах: в погруженных зонах с большой толщиной осадочного чехла границы катагенетических зон и стратиграфических подразделений подобны, а в приподнятых бортовых частях при сокращении мощности терригенных пермско-мезозойских отложений такое подобие нарушается за счет сокращения толщины зон катагенеза. Это обстоятельство рассматривается в качестве аргумента в пользу конседиментационного характера развития поднятий на западном борту, что в совокупности с процессами генерации УВ в прилегающих впадинах (Северо- и Южно-Баренцевоморской, Нордкапском прогибе) позволяет оценить перспективы формирования залежей в зонах поднятий как весьма

благоприятные [8]. Подтверждением этому служат уникальные по масштабу залежи в пределах Штокмано-Лунинской седловины, которые позволяют прогнозировать существенный масштаб продуктивности в зонах поднятий восточного борта.

Выявленная латеральная катагенетическая зональность осложняется локальными нарушениями: по результатам изучения изменения значений R° с глубиной (H) в разрезе пробуренных скважин (рис. 4) установлено, что имеющиеся интрузии основного состава окружены аномалиями – локальными окнами высокого прогрева, названными катагенетическими ореолами [8]. Наличие зон интенсивного прогрева вблизи интрузий может способствовать появлению в разрезе, содержащем в целом термически незрелое ОВ, локальных участков с благоприятными для генерации УВ условиями. Также на фоне условий, присущих образованию УВ нефтяного ряда, возможно появление в разрезе интервалов с условиями, соответствующими нижней термокаталитической зоне газообразования.

Несоответствие между современной глубиной залегания и высокой степенью преобразования ОВ может быть также следствием аплифта и эрозии накопившихся отложений, проявившихся в БМР в кайнозойское время. Для оценки толщины эродированных пород использовался комплекс методов, а именно: толщины эродированных пород оценивались по характеру изменения плотности и акустических свойств пород, значениям R° , трековому датированию детритового апатита. Совместная интерпретация различных результатов измерений показала существенный диапазон толщин эродированных отложений: от 200 до 3400 м в норвежской части Баренцева моря и от 400 до 2200 м в российском секторе БМР [11]. Аплифт и эрозия в зависимости от масштаба проявления могут иметь различные последствия: прекращение генерации УВ из-за вывода нефтематеринских толщ в зоны низких температур; генерацию жидких УВ отложениями, находившимися до аплифта в условиях нижней термокаталитической зоны газообразования; изменение соотношения углеводородных фаз в сформированных залежах из-за снижения термобарических условий; нарушение условия консервации и т.д. Для норвежской части БМР, испытавшей максимальный диапазон эрозии, аплифт обусловил широкое развитие биodeградации

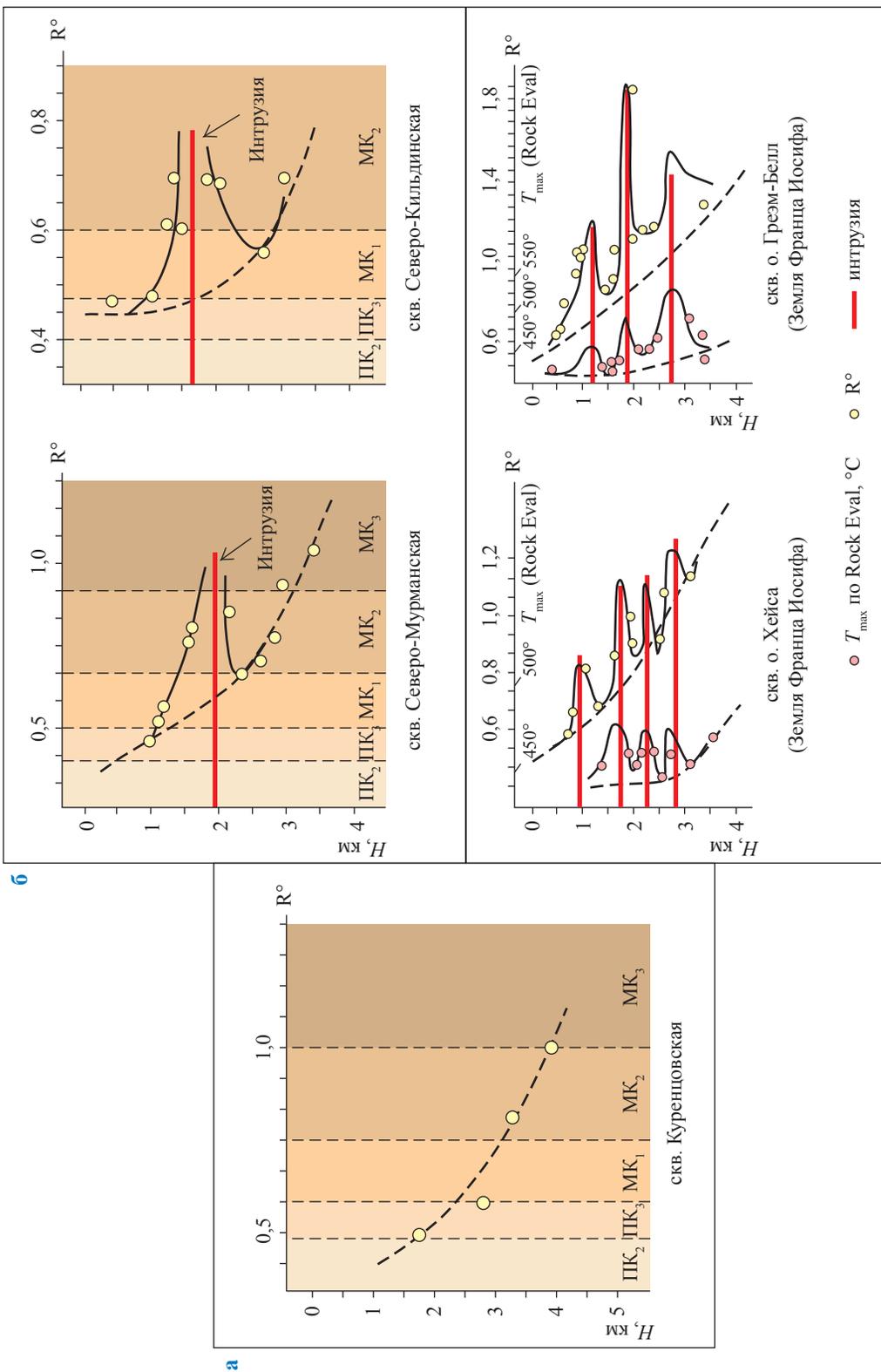


Рис. 4. Изменение отрагательной способности витринита с глубиной [8]:

а – разрез Куренцовской скважины, в которой нет интрузивных тел; **б** – разрезы скважин, вскрывших пластовые интрузии

нефтяных залежей, которой подверглись около 50 % нефти [11].

Таким образом, обзор основных факторов, определяющих фазовый состав залежей в БМР, позволяет сделать следующие выводы.

1. Палеозойские отложения БМР содержат ОВ преимущественно сапропелевого и гумусово-сапропелевого типов, обладающее генерационным потенциалом в отношении главным образом жидких УВ. Газовые УВ могут генерироваться в подчиненном количестве в условиях позднего катагенеза (нижняя термокаталитическая зона газообразования). Реализация нефтегазоматеринского потенциала контролируется степенью катагенетического преобразования, обусловившего в наиболее погруженных частях впадин исчерпание генерационного потенциала, а в наиболее гипсометрически приподнятых зонах – залегание в условиях «нефтяного окна».

2. В мезозойских отложениях наибольшим генерационным потенциалом обладают нижне-среднетриасовые и верхнеюрские отложения. Преобладающим типом ОВ является гумусовое, но в отдельных участках БМР и интервалах разреза выявлены участки, обогащенные гумусово-сапропелевым и сапропелевым материалом. ОВ в отложениях нижне-среднего триаса испытало преобразование, отвечающее основным зонам генерации УВ. ОВ

верхнеюрских и меловых пород в основном является термически незрелым.

3. Катагенетическая зональность в разрезе БМР, установленная по отражательной способности витринита и параметрам пиролиза Rock Eval (T_{max}), осложняется локальными участками повышенного термического преобразования, связанного с внедрением пластовых интрузивных тел и формированием катагенетических ореолов. За счет этого могут возникать участки более интенсивного катагенетического преобразования ОВ, нарушающие основную последовательность смежных стадий катагенеза.

4. Фазовое состояние сформировавшихся залежей может изменяться за счет аплифта и эрозии верхней части разреза, произошедших в кайнозойское время. В максимальной степени влияние аплифта проявилось в норвежской части Баренцева моря, но и в российском секторе влияние восходящих движений может быть причиной вторичных процессов преобразования в залежах как за счет снижения термобарических условий, так и вследствие снижения изоляционных свойств флюидоупоров.

5. Учет рассмотренных выше факторов необходим при бассейновом моделировании, позволяющем реконструировать условия формирования залежей в БМР и обосновать положение зон, перспективных для обнаружения залежей различных фазового и вещественного составов.

Список литературы

1. Мельников П.Н. ГРП в Арктике: ресурсный потенциал и перспективные направления / П.Н. Мельников, М.Б. Скворцов, М.Н. Кравченко и др. // Деловой журнал Neftegaz.ru. – 2020. – № 1 (97). – <https://magazine.neftegaz.ru/articles/geologorazvedka/524097-grp-v-arktike-resursnyy-potentsial-i-perspektivnye-napravleniya/>
2. Данилевский С.А. Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции / С.А. Данилевский, З.П. Склярова, Ю.М. Трифачев. – Ухта, 2003. – 298 с.
3. Кирюхина Н.М. Нефтегазогенерационный потенциал юрских отложений Баренцевоморского нефтегазоносного бассейна / Н.М. Кирюхина, Т.А. Кирюхина // Вестник Московского ун-та, сер. 4: Геология. – 2013. – № 1. – С. 28–35.
4. Норина Д.А. Строение и нефтегазоматеринский потенциал пермско-триасовых терригенных отложений Баренцевоморского шельфа: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук / Д.А. Норина. – М., 2014. – 23 с.
5. Супруненко О. Есть ли нефть в Баренцевом море? / О. Супруненко, К. Вискунова, В. Сулова // Нефть России. – 2005. – № 7. – С. 32–35.
6. Забанбарк А. Нефтегазоносность норвежского сектора Баренцева моря / А. Забанбарк // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2013. – № 10. – С. 46–49.
7. Криворотов А. Нефтегазовая отрасль Норвегии – траектория взлета / А. Криворотов // Нефть и капитал. – <https://oilcapital.ru/article/general/22-08-2019/neftegazovaya-otrasl-norvegii-traektoriya-vzleta>

8. Грамберг И.С. Катагенетическая зональность осадочного чехла Баренцевоморского шельфа в связи с нефтегазонасыщенностью / И.С. Грамберг, Н.К. Евдокимова, О.И. Супруненко // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 11–12. – С. 1808–1820.
9. Беляева Г.Л. Различия в подходах к определению и интерпретации катагенеза органического вещества пород / Г.Л. Беляева, Т.В. Карасева // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 10: сб. науч. трудов. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2007. – С. 191–196.
10. Данилевский С.А. Катагенетическая зональность и размещение залежей в Тимано-Печорской провинции. Закономерности размещения зон нефтегазонакопления в Тимано-Печорской провинции / С.А. Данилевский, З.П. Складорова // Труды ВНИГРИ. – Л., 1986. – С. 23–32.
11. Henriksen E. Uplift and erosion of the greater Barents Sea: impact on prospectivity and petroleum systems / E. Henriksen, H.M. Bjørnseth, T.K. Hals, et al. // Memoirs of the Geological Society of London. – London: Geological Society, 2011. – Вып. 35: Arctic Petroleum Geology / A.M. Spencer, A.F. Embry, D.L. Gautier, et al. (eds.). – Гл. 17. – С. 271–281. – DOI: 10.1144/M35.17.

More on factors determining composition of hydrocarbon systems at Barents Sea

N.S. Danilevskaya¹, Z.P. Sklyarova^{2*}

¹ Gazprom PJSC, BOX 1255, St. Petersburg, 190900, Russian Federation

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

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

Abstract. The expectations of future discoveries in Barents Sea are quite high. Vast shelf area and gigantic thickness of the sediments provide conditions for oil and gas occurrence. According to official quantitative assessment, for the last 45 years the amount of the total initial resources (TiR) in the Russian sector of Barents Sea (including Pechora Sea) has increased more than 6 times, mainly due to the TiR of free gas. Despite the fact of prevalence of gas within the TiR, last years the oil producers have demonstrated high interest in providing geological prospecting not only in Pechora Sea, but also to northward of Barents Sea.

As at date of the 1st of October 2020, 15 hydrocarbon fields (among them 3 gas ones, 3 gas-condensate ones, 2 gas-condensate-oil ones, and 7 oil ones) have been proven in the Lower Devonian – Upper Jurassic deposits at the Russian part of the Barents-Sea shelf (including Pechora Sea and the Koluyev island). Compositions and properties of fluids vary from dry methane gases to heavy oils. Distribution of fluids across the section doesn't correspond to vertical genetic zoning. Balance of gaseous and liquid hydrocarbons goes to 87/13. At the Norwegian sector of Barents Sea, there are about 50 small oil and gas accumulations in Carboniferous–Paleocene deposits in which gas/liquid hydrocarbons balance of 60/40 for TiR.

Authors examine distribution and characteristics of main source rocks in Paleozoic–Mesozoic deposits, and also the extent of their catagenetic maturity as factors which regulate the phase composition. According to uplift and igneous activity, the vitrinite reflectance is quite complex and not linear. The basis of prediction of oil and gas occurrence is complex study of development of source rocks and their maturity.

Keywords: shelf of Barents Sea, oil and gas source rocks, catagenesis, vitrinite, oil, gas.

References

1. MELNIKOV, P.N., M.B. SKVORTSOV, M.N. KRAVCHENKO, et al. Geological prospecting in Arctic – resource potential and promising leads [GRR v Arkyike: resursnyy potentsial i perspektivnyye napravleniya]. *Delovoy zhurnal Neftegaz.ru*, 2020, no. 1(97). ISSN 2410-3837. (Russ.). Available from: <https://magazine.neftgaz.ru/articles/geologorazvedka/524097-grr-v-arktike-resursnyy-potentsial-i-perspektivnyye-napravleniya/>
2. DANILEVSKIY, S.A., Z.P. SKLYAROVA, Yu.M. TRIFACHEV. *Geofluidal systems of Timan-Pechora province* [Geoflyuidalnyye sistemy Timano-Pechorskoy provintsii]. Ukhta, Russia, 2003. (Russ.).
3. KIRYUKHINA, N.M., T.A. KIRYUKHINA. Potential for oil and gas generation at Jurassic deposits of Barents oil-gas-bearing basin [Neftegazogeneratsionnyy potentsial yurskikh otlozheniy Barentsevomorskogo neftegazonosnogo basseyna]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Series 4: Geologiya*, 2013, no. 1, pp. 28–35. ISSN 0579-9406. (Russ.).
4. NORINA, D.A. Structure and oil-gas generation potential of Permian-Triassic terrigenous deposits at shelf plate in Barents Sea [Stroyeniye i neftegazomaterinskiy potentsial permsko-triasovykh terrigennykh otlozheniy

- Barentsevomorskogo shelfa]. Synopsys of candidate's thesis (geology and mineralogy). Lomonosov Moscow State University. Moscow, 2014. (Russ.).
5. SUPRUNENKO, O., K. VISKUNOVA, V. SUSLOVA. Is there oil in Barents Sea? [Yest li neft v Barentsevom more?]. *Neft Rossii*, 2005, no. 7, pp. 32–35. ISSN 1028-9976. (Russ.).
 6. ZABANBARK, A. Oil and gas presence at Norwegian sector of Barents Sea [Neftegazonosnost norvezhskogo sektora Barentseva morya]. *Geologiya, Geofizika i Razrabotka Neftnyanykh i Gazovykh Mestorozhdeniy*, 2013, no. 10, pp. 46–49. ISSN 2413-5011. (Russ.).
 7. KRIVOROTOV, A. Petroleum industry of Norway – takeoff path [Neftegazovaya otrasl Norvegii – trayektoriya vzleta]. *Neft i kapital* [online]. Available from: <https://oilcapital.ru/article/general/22-08-2019/neftegazovaya-otrasl-norvegii-traektoriya-vzleta>. (Russ.).
 8. GRAMBERG, I.S., N.K. YEVDOKIMOVA, O.I. SUPRUNENKO. Catagenetic zonal sequence of sedimentary mantle at Barents-sea shelf in respect of oil and gas presence [Katageneticheskaya zonalnost osadochnogo chekhla Barentsevomorskogo shelfa v svyazi s neftegazonosnostyu]. *Geologiya i Geofizika*, 2001, vol. 42, no. 11–12, pp. 1808–1820. ISSN 0016-7886. (Russ.).
 9. BELYAYEVA, G.L., T.V. KARASEVA. Different approaches to determination and interpretation of rock organic matter catagenesis [Razlichiya v podkhodakh k opredeleniyu i interpretatsii katageneza organicheskogo veshchestva porod]. *Issues of mineralogy, petrography and metallogeny* [Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii]. *Scientific readings from P.N. Chirvinskiy*. Is. 10: collected book. Perm, Russia: Perm State National Research University, 2007, pp. 191–196. (Russ.).
 10. DANILEVSKIY, S.A., Z.P. SKLYAROVA. Catagenetic zonal sequence and location of deposits at Timan-Pechora province. Laws of distribution of oil-and-gas accumulation zones in Timan-Pechora provinces [Katageneticheskaya zonalnost i razmeshcheniye zalezhey v Timano-Pechorskoy provintsii. Zakonomernosti razmeshcheniya zon neftegonakopleniya v Timano-Pechorskoy provintsii]. In: *Proc. of the All-Union Petroleum Research Exploration Institute (VNIGRI)* [Trudy VNIGRI]. Leningrad, USSR, 1986, pp. 23–32. (Russ.).
 11. HENRIKSEN, E., H.M. BJØRNSETH, T.K. Hals, et al. Uplift and erosion of the greater Barents Sea: impact on prospectivity and petroleum systems. *Memoirs of the Geological Society of London*. – London: Geological Society, 2011. Is. 35: SPENCER, A.M., A.F. EMBRY, D.L. GAUTIER, et al. (eds.). Arctic Petroleum Geology, ch. 17, pp. 271–281. DOI: 10.1144/M35.17. ISSN 0435-4052.

УДК 533.154; 536.71

Проницаемость низкопористых пород-коллекторов и возможности конвективного переноса тепла через флюиды

Д.П. Волков¹, Б.А. Григорьев², Ю.П. Заричняк^{1*}, А.Э. Рамазанова³, С.Н. Эмиров³

¹ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», Российская Федерация, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр-т, д. 49

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

³ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН в г. Махачкале, Российская Федерация, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр-т. И. Шамиля, д. 39а

* E-mail: zarich4@gmail.com

Тезисы. Исследованы проницаемость и возможность возникновения конвекции в мелкозернистых плотных (пористость < 15 %) флюидонасыщенных (аргон, вода) горных породах в области гидростатических давлений до 100 МПа. Приведены расчеты фильтрационного числа Рэлея и числа Дарси.

Ключевые слова: теплопроводность, температура, давление, флюид, горная порода, проницаемость, конвекция.

Прогнозирование интенсивности извлечения углеводородов и сроков истощения месторождений требует разработки моделей, достаточно адекватно описывающих геометрическую структуру коллекторов, поля давлений и температур, которые нелинейно зависят от комплекса физико-механических и теплофизических свойств флюидов, заполняющих поры пород-коллекторов [1–3]. В свою очередь свойства флюидов существенно изменяются в диапазонах давлений и температур 1...1000 бар и 300...550 К соответственно [4], вследствие чего меняются и теплофизические свойства пласта коллектора в целом [5–8].

Наиболее достоверные данные о структуре коллекторов и свойствах флюидов, заполняющих глубинные коллекторы при высоких давлениях от 0,1 до 400 МПа, получают в процессе достаточно трудоемких измерений на дорогостоящих экспериментальных установках [5–10]. Но экспериментальные данные о теплопроводности исследуемых образцов содержат суммарный результат взаимодействия различных механизмов переноса тепла – кондуктивного переноса по минеральному каркасу и флюиду, конвекции и излучения в поровом пространстве.

Кондуктивный перенос тепла в грунтах и горных породах [5–10], а также механизм и вклад теплового излучения в экспериментально определяемую теплопроводность плотных низкопористых образцов горных пород при различных температурах [11] исследовались ранее. Если направление градиента температуры будет противоположно силе гравитации, то в порах коллектора может возникать естественная конвекция флюида, увеличивающая его теплопроводность. Выясним возможность количественной оценки конвективного переноса тепла в пористых флюидонасыщенных грунтах.

Дополнительный перенос тепла от поверхности с температурой T_1 к поверхности с температурой T_2 за счет конвективного вклада описывается критериальными соотношениями [12–15]:

$$Nu^* = \frac{\lambda_{эф}}{\lambda_{конд}} = f(Ra^*), \quad (1)$$

$$Ra^* = Ra_0 \cdot Da \cdot B \cdot P_{отн}^2, \quad (2)$$

$$Ra_0 = g\beta L^3 \Delta T \frac{Pr}{\nu^2}, \quad (3)$$

$$Da = \frac{k}{L^2}; B = \frac{\lambda_{фл}}{\lambda_{конт}}; P_{отн} = \frac{P}{P_0}, \quad (4)$$

где Nu^* , Ra^* – безразмерные числа Нуссельта и Рэлея соответственно; $\lambda_{эф}$ – эффективная теплопроводность пористой флюидонасыщенной среды с естественной конвекцией в порах; $\lambda_{конт}$ – теплопроводность пористой флюидонасыщенной среды без конвекции; Da – безразмерное число Дарси; L – толщина слоя в направлении потока тепла; ΔT – перепад температуры в слое; k – проницаемость исследуемого образца породы; B – отношение теплопроводности флюида ($\lambda_{фл}$) к теплопроводности пористой среды; $P_{отн}$ – приведенное (относительное) гидростатическое давление; P и P_0 – абсолютное и нормальное гидростатическое давления в пористой среде; β – объемный коэффициент термического расширения флюида; g – гравитационная постоянная; $Pr = \nu/a$ – безразмерное число Прандтля, где ν – кинематическая вязкость; a – температуропроводность флюида.

Для возникновения естественной конвекции в пористой флюидонасыщенной среде необходимым и достаточным условием является превышение фильтрационным числом Ra^* критического значения $Ra_{кр}^* = 40$. На основании обработки и аппроксимации экспериментальных данных других авторов предлагается следующая зависимость для расчета интенсивности теплообмена в горизонтальных слоях пористых материалов [14]:

$$Nu^* = 1 \text{ при } Ra^* \leq 40;$$

$$Nu^* = 4,8\sqrt[3]{Ra^*} - 9 \text{ при } Ra^* > 40. \quad (5)$$

Если параметры пористой среды известны, то оценка возможности возникновения в ней естественной конвекции начинается с оценки проницаемости слоя исследуемого образца. Проницаемость k должна определяться геометрией поровой структуры материала. Известны многократные попытки создать теорию, связывающую геометрическую структуру пористого материала с проницаемостью. Наиболее просты по конструкции модели, состоящие из системы параллельных прямых капилляров равного диаметра. Например, предлагается [12] следующее выражение для расчета проницаемости:

$$k = \frac{1}{96} \frac{\Pi \delta^2}{\tau}, \quad (6)$$

где Π – пористость грунта; δ – средний диаметр пор; τ – извилистость поровых каналов.

Предложена [13] формула для расчета проницаемости идеального грунта:

$$k = \frac{\Pi \delta^2}{72\Phi(1-\Pi)^2}, \quad (7)$$

где Φ – параметр, характеризующий форму модельных поровых каналов. Для цилиндрических, треугольных и квадратных каналов $\Phi = 2$; $5/3$ и $16/9$, соответственно.

На основании сочетания теории протекания и приведения к элементарной ячейке предлагается [15] выражение для расчета проницаемости пористых материалов:

$$k = \frac{\delta^2}{32\tau} c^2, \quad (8)$$

где c – геометрический параметр модели, являющийся функцией пористости [15].

Исследован [16] вклад естественной конвекции в эффективную теплопроводность средне- и высокопористых ($0,4 < \Pi < 0,8$) материалов с порами размерами $\delta = 0,1 \dots 1$ мм, используемых в качестве конструктивных элементов тепловой изоляции высокотемпературных атомных реакторов при высоких давлениях газа в порах. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными подтвердило правомочность использования аналитических оценок естественной конвекции с погрешностью $10 \dots 15$ %, сопоставимой с неопределенностью исходных параметров.

Оценим возможность возникновения конвекции в мелкозернистых плотных (низкопористых, $\Pi < 15$ %) горных породах, экспериментально исследованных авторами [9]. Размер конвективного вклада в эффективную теплопроводность зависит от таких геометрических параметров коллектора, как Π , δ и k . Исследованы образцы с зерном размерами $0,002 < d < 0,2$ мм и капиллярными порами размерами $0,00025 < \delta < 0,04$ мм. Кроме них исследовались образцы с субкапиллярными порами вплоть до $\delta = 25$ нм. Размеры пор различаются в широком диапазоне.

Найдем значение δ по проницаемости. Экспериментальные данные о проницаемости различных горных пород – песчаников и известняков – взяты из печатных работ [3, 5]. И для песчаников, и для известняков при

$\Pi = 0,14$ большая часть измеренных значений k лежит в диапазоне $0,6 \dots 6$ мД со средним значением $k_{cp} \approx 2$ мД $\approx 2 \cdot 10^{-15}$ м² (рисунок).

По формулам (6)–(8) оценим средний размер пор в исследованных [8–10] образцах слюдокерамики (модельный пористый материал). Параметры образцов: $L = 4 \cdot 10^{-3}$ м, $\Pi = 0,14$, $k_{cp} = 2 \cdot 10^{-15}$ м², $\tau = 3$. Оценки по формулам (6)–(8) дают диапазон $\delta = (1,8 \dots 8,4) \cdot 10^{-6}$ м, в среднем $\delta \approx 4 \cdot 10^{-6}$ м. При этом значения газопроницаемости, рассчитанные по формулам (6)–(8), попадут в изученный [3, 5] диапазон: $k_{\phi(6)} = 7,8 \cdot 10^{-15}$ м²; $k_{\phi(7)} = 0,45 \cdot 10^{-15}$ м²; $k_{\phi(8)} = 9,6 \cdot 10^{-15}$ м².

Результаты измерений воздухопроницаемости более чем на двух тысячах разных образцов (см. рисунок) аппроксимируются [3] зависимостями вида

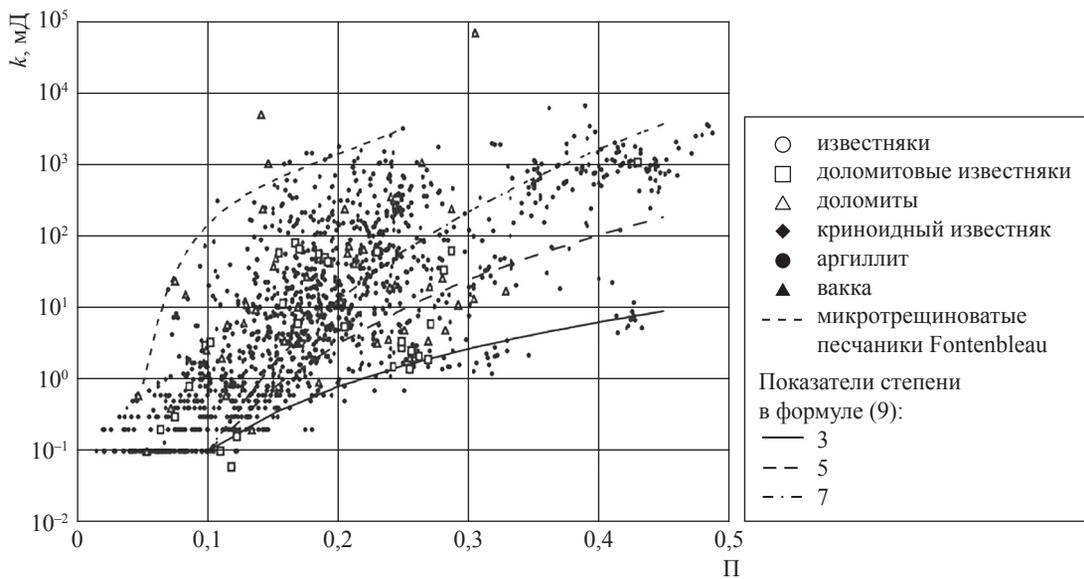
$$k = f(\Pi^n), \tag{9}$$

где эмпирический показатель степени для различных пористых грунтов задается значениями $n = 3, 5, 7$ [3].

Оценки по формулам (6)–(8) находятся в зоне разброса экспериментальных данных [3, 5] и отличаются от средних результатов измерения проницаемости примерно в 4,5 раза. Частично эти расхождения обусловлены отсутствием детальной информации о форме каналов коллекторов, размерах пор и виде функции распределения пор по размерам. Дальнейшие оценки проведем с использованием осредненных величин $k_{cp} = 2 \cdot 10^{-15}$ м² и $\delta = 4 \cdot 10^{-6}$ м.

Оценим фильтрационное число Ra^* и сравним его с критическим значением $Ra_{кр}^* = 40$. Выполним расчеты для образцов слюдокерамики (модельный пористый материал), в порах которых находится либо аргон, либо вода, при давлениях 0,1 и 100 МПа. Теплофизические ($\lambda_{фл}$, ν , a), термо- (β) и гидродинамические (Pr) параметры аргона и воды приведены в таблице.

Рассчитаем по формуле (3) Ra_0 при максимальном в экспериментах [8–10] перепаде температур на слое слюдокерамики $\Delta T = 10$ К.



Зависимость воздухопроницаемости от пористости для различных горных пород [3]

Параметры аргона и воды

	P , МПа	$\lambda_{фл}$, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	ν , м ² ·с ⁻¹	a , м ² ·с ⁻¹	β , К ⁻¹	Pr
Аргон	0,1	$17,7 \cdot 10^{-3}$	$14,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,66
	100	$69,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,84
Вода	0,1	0,598	$1,006 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$	6,96
	100	0,710	$0,930 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$	$0,37 \cdot 10^{-3}$	5,58

Если в порах слюдокерамики находится аргон, то:

$$\bullet \text{ Ra}_0 = \frac{9,8 \cdot 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot (4 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 10 \cdot 0,66}{(14,2 \cdot 10^{-6})^2} = 68 \text{ при } P = 0,1 \text{ МПа};$$

$$\bullet \text{ Ra}_0 = \frac{9,8 \cdot 4,7 \cdot 10^{-3} \cdot (4 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 10 \cdot 0,84}{(7,8 \cdot 10^{-8})^2} = 407 \cdot 10^4 \text{ при } P = 100 \text{ МПа};$$

если – вода, то:

$$\bullet \text{ Ra}_0 = \frac{9,8 \cdot 0,31 \cdot 10^{-3} \cdot (4 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 10 \cdot 6,96}{(1,006 \cdot 10^{-6})^2} = 13372 \text{ при } P = 0,1 \text{ МПа};$$

$$\bullet \text{ Ra}_0 = \frac{9,8 \cdot 0,37 \cdot 10^{-3} \cdot (4 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 10 \cdot 5,58}{(0,93 \cdot 10^{-6})^2} = 14972 \text{ при } P = 100 \text{ МПа}.$$

Согласно формулам (1)–(4) рассчитаем число Дарси $\text{Da} = \frac{k}{L^2} = \frac{2 \cdot 10^{-15}}{(4 \cdot 10^{-3})^2} = 1,25 \cdot 10^{-10}$ и чис-

ло B . Во втором случае экспериментальные значения $\lambda_{\text{фл}}$ и $\lambda_{\text{конд}}$ возьмем из опубликованных ранее работ [4, 8–10]. Если в порах находится аргон, то: $B = 0,0177/1,06 = 0,0167$ при $P = 0,1$ МПа и $B = 0,069/1,55 = 0,0445$ при $P = 100$ МПа. Если в порах вода, то параметр B остается практически постоянным в широком диапазоне изменения давления: $B = 0,598/1,66 = 0,36$ при $P = 0,1$ МПа; $B = 0,71/1,82 = 0,39$ при $P = 100$ МПа.

Согласно формуле (2):

• если в порах аргон, $\text{Ra}^* = 68 \cdot 1,25 \cdot 10^{-10} \cdot 0,0167 \cdot 1 = 1,42 \cdot 10^{-10}$ при $P = 0,1$ МПа и $\text{Ra}^* = 407 \cdot 10^4 \cdot 1,25 \cdot 10^{-10} \cdot 0,0445 \cdot 10^6 = 22,6$ при $P = 100$ МПа;

• если в порах вода, $\text{Ra}^* = 13372 \cdot 1,25 \cdot 10^{-10} \cdot 0,36 \cdot 1 = 6 \cdot 10^{-7}$ при $P = 0,1$ МПа и $\text{Ra}^* = 14972 \cdot 1,25 \cdot 10^{-10} \cdot 0,39 \cdot 10^6 = 0,73$ при $P = 100$ МПа.

Оценочные расчеты, выполненные в широком диапазоне изменения давления $P = 0,1 \dots 400$ МПа с различными флюидами, насыщающими поры (аргон, вода), показали, что фильтрационное число Релея во всех исследованных образцах [8–10] оказалось меньше критического значения ($\text{Ra}^* < 40$), выше которого возникает естественная конвекция в порах под действием градиента температур и сил Архимеда.

Итак, в исследуемых диапазонах давлений и температур в насыщающих капиллярные поры образцов флюидах конвективного движения среды не возникает. Конвективное движение газа или жидкости в порах коллектора может возникать либо при более высоких значениях Π и δ при $P > 100$ МПа, либо при более значительных перепадах температур на рассматриваемом слое.

Оценка возможности возникновения конвекции в слое слюдокерамики показала:

• расчетные соотношения (6)–(9), согласующиеся между собой в пределах одного порядка, при отсутствии экспериментальных данных могут использоваться для приближенной оценки газо- и влагонепроницаемости пористых коллекторов;

• критериальные расчетные соотношения (1)–(5) можно использовать для приближенной оценки условий возникновения конвективного механизма переноса тепла в пористых коллекторах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-08-00059а.

Список литературы

1. Прогноз развития энергетики мира и России 2019 / Институт энергетических исследований РАН; Центр энергетики Московской школы управления «Сколково». – 211 с. – https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Forecast_2019_Rus.pdf
2. Прогноз развития энергетики мира и России до 2040 г. / Институт энергетических исследований РАН; Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации. – 110 с. – <https://www.eriras.ru/files/prognoz-2040.pdf>

3. Weibel R. Investigating of deviation from overall porosity–permeability trends / R. Weibel, L. Kristensen, et al. // Proceedings of the 36th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. – Stanford, California: Stanford University, 2012.
4. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов: в 2-х т. / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. – М.: МЭИ, 2019. – Т. 1. – 735 с.
5. Popov Yu.A. Interrelations between thermal conductivity and other physical properties of rocks: experimental data / Yu.A. Popov, V. Tertychnyi, R. Romushkevich, et al. // Pure and Appl. Geophysics. – 2003. – Т. 160. – С. 1137–1161.
6. Jougnot D. Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks / D. Jougnot, A. Revil // Hydrol Earth Syst. Sci. – 2010. – Т. 14. – С. 91–98.
7. Popov Yu.A. Thermal properties of formations from core analysis: Evolution in measurement methods, equipment and experimental data in relation to thermal EOR / Yu.A. Popov // Proc. of Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference held in Calgary, Alberta, Canada, 19–21 October 2010.
8. Рамазанова Э.Н. Теплопроводность горных пород при высоких давлениях, температурах и флюидонасыщении: автореф. дис. ... к.т.н. / Э.Н. Рамазанова. – СПб.: ГУ ИТМО, 2011.
9. Emirov S.N. Temperature and baric patterns of changes in the thermal conductivity of composite materials / S.N. Emirov, V.D. Beybalaev, A.E. Ramazanova, et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Т. 82. – № 7. – С. 888–891.
10. 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. – № 1172012006. – С. 433–435.
11. Zarichnyak Yu.P. Contribution of thermal radiation upon the measurement of the thermal conductivity of sandstone / Yu.P. Zarichnyak, A.E. Ramazanova, S.N. Emirov // Physics of the Solid State. – 2013. – Т. 55. – № 12. – С. 2436–2441.
12. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы / Р. Коллинз. – М.: Мир, 1964. – 350 с.
13. Katto Y. Criterion for onset of convective flow in a fluid in a porous medium / Y. Katto, T. Matsuoka // Int. Journ. Heat and Mass Transfer. – 1967. – Т. 10. – № 3. – С. 297–309.
14. Combarous M. Modelisation de la convection naturelle an sein d'une couche pore use horizontale a laide / M. Combarous, S. Bories // Int. Journ. Heat and Mass Transfer. – 1974. – Т. 17. – № 4. – С. 505–515.
15. Волков Д.П. Исследование теплопроводности пористых теплоизоляторов для высокотемпературных газовых атомных реакторов с высоким давлением гелия / Д.П. Волков, В.Н. Задорин, Ю.П. Заричняк и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Атомно-водородная энергетика и технология. – 1981. – Вып. 1 (8). – С. 86–87.
16. Волков Д.П. Теплопроводность и проницаемость неоднородных материалов: автореф. дис. ... к.т.н. / Д.П. Волков. – Л.: ЛИТМО, 1982.

Permeability of poor-porous reservoir rocks and possible convective heat transfer through fluids

D.P. Volkov¹, B.A. Grigoryev², Yu.P. Zarichnyak^{1*}, A.E. Ramazanova³, S.N. Emirov³

¹ ITMO University, Bld. 49, Kronverkskiy avenue, St. Petersburg, 197101, Russian Federation

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

³ 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. 39a, I. Shamilya prospect, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367030, Russian Federation

* E-mail: zarich4@gmail.com

Abstract. Authors examine permeability of the fine-grained, tight (porosity < 15 %), fluid saturated (argon, water) rocks within the range of hydrostatic pressures up to 100 MPa. Possibility of convection in such reservoirs is also studied. There are calculations of Rayleigh and Darcy numbers.

Keywords: thermal conductivity, temperature, pressure, fluid, rock, permeability, convection.

References

1. THE ENERGY RESEARCH INSTITUTE OF RAS, SKOLKOVO ENERGY CENTER, MOSCOW SCHOOL OF MANAGEMENT SKOLKOVO. *Global and Russian energy outlook 2019* [online]. Available from: https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Forecast_2019_EN.pdf
2. THE ENERGY RESEARCH INSTITUTE OF RAS, Analytical center for the Government of the Russian Federation. *Global and Russian energy outlook up to 2040* [online]. Available from: https://www.eriras.ru/files/Global_and_Russian_energy_outlook_up_to_2040.pdf
3. WEIBEL, R., L. KRISTENSEN, et al. Investigating of deviation from overall porosity–permeability trends. In: *Proceedings of the 36th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford, California: Stanford University, 2012.
4. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of hydrocarbons among petroleum, gas condensates, natural and associated gases* [Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов]: in 2 vols. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2019, vol. 1. (Russ.).
5. POPOV, Yu.A., V. TERTYCHNYI, R. ROMUSHKEVICH, et al. Interrelations between thermal conductivity and other physical properties of rocks: experimental data. *Pure and Appl. Geophysics*, 2003, vol. 160, pp. 1137–1161. ISSN 0033-4553.
6. JOUGNOT, D., A. REVIL. Thermal conductivity of unsaturated clay-rocks. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2010, vol. 14, pp. 91–98. ISSN 1027-5606.
7. POPOV, Yu.A. Thermal properties of formations from core analysis: Evolution in measurement methods, equipment and experimental data in relation to thermal EOR. In: *Proc. of Canadian Unconventional Resources & International Petroleum Conference* held in Calgary, Alberta, Canada, 19–21 October 2010.
8. RAMAZANOVA, E.N. *Heat conductivity of rocks at high pressures, temperatures and fluid saturation* [Теплопроводность горных пород при высоких давленииях, температурах и флюидонасыщенности]. Synopsis of candidate's thesis (engineering). ITMO University. St.-Petersburg, 2011. (Russ.).
9. EMIROV, S.N., V.D. BEYBALAEV, A.E. RAMAZANOVA, et al. Temperature and baric patterns of changes in the thermal conductivity of composite materials. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2018, vol. 82, no. 7, pp. 888–891. ISSN 1062-8738.
10. 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, no. 1172012006, pp. 433–435. ISSN 1742-6588.
11. ZARICHNYAK, Yu.P., A.E. RAMAZANOVA, S.N. EMIROV. Contribution of thermal radiation upon the measurement of the thermal conductivity of sandstone. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 12, pp. 2436–2441. ISSN 1063-7834.
12. COLLINS, R.E. *Flow of fluids through porous materials* [Техниче жидкостей через пористые материалы]. Translated from Engl. Moscow: Mir, 1964. (Russ.).
13. KATTO, Y., T. MATSUOKA. Criterion for onset of convective flow in a fluid in a porous medium. *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*, 1967, vol. 10, no. 3, pp. 297–309. ISSN 0017-9310.
14. COMBARNOUS, M., S. BORIES. Modelisation de la convection naturelle an sein d'une couche pore use horizontale a laide. *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*, 1974, vol. 17, no. 4, pp. 505–515. ISSN 0017-9310.
15. VOLKOV, D.P., V.N. ZADORIN, Yu.P. ZARICHNYAK, et al. Studying heat conductivity of porous heat insulators for high-temperature gas nuclear reactors with high pressure of helium [Исследования теплопроводности пористых теплоизоляторов для высокотемпературных газовых атомных реакторов с высоким давлением гелия]. *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki, Series: Atomno-vodorodnaya energetika i tekhnologiya*, 1981, is. 1 (8), pp. 86–87. ISSN 0206-4960. (Russ.).
16. VOLKOV, D.P. *Heat conductivity and permeability of heterogeneous materials* [Теплопроводность и проницаемость неоднородных материалов]. Synopsis of candidate's thesis (engineering). Leningrad Institute of Fine Mechanics and Optics (LITMO). Leningrad, 1982.

УДК 550.3

Цифровизация лабораторных комплексов по исследованию керна

Е.А. Пономарева

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1
E_Ponomareva@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. В статье рассматриваются новые подходы к цифровизации лабораторных комплексов, предназначенных для исследования керна. Детальные комплексные литолого-минералогические, петрографические, петрофизические, геохимические исследования керна позволяют оценить перспективы нефтегазоносности терригенных или карбонатных отложений. Внедрение цифровых технологий упростит доступ пользователей к информации, поможет сократить время дополнительной обработки информации на следующих этапах работ, оперативно выполнять верификацию геолого-геофизической информации, снизить затраты на транспортное сообщение со специализированными кернохранилищами, систематизировать данные с применением единой научно-технической терминологии.

Ключевые слова:

керна, цифровизация, программный комплекс, цифровые технологии, кернохранилище.

В современно развивающемся обществе внедряются цифровые технологии в сферы быта, науки и производства. Лаборатории по исследованию керна оснащены программными комплексами для изучения свойств пород-коллекторов и покрышек месторождений углеводородов. С поступлением нового керна объем геолого-геофизической, петрографической, минералогической, геохимической и др. информации растет. В частности, имеются различные изображения: керна в ящиках, поступивших с месторождения; керна после отмывки, очистки и распиловки (съемка в дневном и ультрафиолетовом свете); «щека» ($1/3$ диаметра) керна; образцы керна стандартного размера; полноразмерные образцы керна (керна с сохраненным диаметром); образцы керна эталонной коллекции. После изготовления шлифов массив данных пополняют изображения, выполненные с анализатором и без анализатора (скрещенные и параллельные николи поляризационного микроскопа), полученные на растровом либо сканирующем микроскопе, структуры порового пространства (прокрашенные шлифы), рентгенограммы керна и многое др.

Если в качестве примера рассмотреть скважину с забоем на глубине 3000 м с полным отбором керна, то одних только фотографий керна в ящиках будет насчитываться от 750 до 1000 шт. (в зависимости от диаметра керна в ящик могут поместиться от трех до четырех полос керна длиной по 1 м).

Огромный объем данных хранится на серверах. Помимо различных растровых изображений это информация в текстовых, табличных и графических форматах. Мощность сервера должна обеспечивать не только параллельный доступ нескольких пользователей, но и одновременную обработку всего имеющегося объема информации.

Организации и предприятия, выполняющие лабораторное, изыскательское, теоретическое изучение керна, постепенно заменяют бумажные носители информации на электронные. Качество печатных оттисков проигрывает в сравнении с цифровыми аналогами. Переход от лупы и бинокля к поляризационным, сканирующим и растровым микроскопам позволяет получать высокоточные изображения с возможностью их масштабирования для детального анализа. В том числе на новый качественный уровень выходит изучение фаунистических и палеонтологических остатков (остракод, брахиопод, радиолярий, морских ежей, мшанок и так далее).

При послойном (детальном) макроскопическом описании терригенного или карбонатного разреза отложений рационально принимать во внимание литологические

особенности, обращать внимание на исключения, которые встречаются по разрезу вскрытых отложений в скважине. Это, например, смена слоистости в однородном разрезе, присутствие угольного пропластка в терригенной толще или изменение размерности зерен. При обобщении информации и ее укрупнении зачастую также единичные проявления в разрезе упускаются, что приводит к потере данных о смене режима осадконакопления, перерыве в осадконакоплении, присутствию мощного или нового источника привноса осадочного материала.

Укрупнение литологических типов отложений приводит к потере информации при обобщении и обработке данных геофизических исследований скважин (ГИС). Так, органогенно-детритовый известняк, или детрит органогенный, алевритистый или алевритовый песчаник превращаются соответственно в известняк и песчаник. Цвет при описании отложений играет немаловажную роль. Но, к сожалению, визуально не всегда можно определить оттенок. Кто-то напишет «серый», кто-то – «темно-» или «светло-серый». Для определения цвета зерна можно воспользоваться цветовой шкалой. Так, зеленоватый оттенок зерна свидетельствует о наличии в разрезе глауконита (калийсодержащий водный алюмосиликат с усредненной формулой $K_{-1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3}[Si_3(Si, Al)O_{10}][OH]_2$) [1]. Глауконит является индикатором морских условий образования осадка (фактор глубинного осадконакопления). Присутствие зерен или сростков пирита свидетельствует о восстановительных условиях осадконакопления в замкнутой или частично замкнутой морской, лагунной, озерной или заболоченной равнине.

Существуют отечественные и зарубежные программные комплексы, позволяющие быстро, а главное, безопасно получить доступ к той или иной геолого-геофизической информации. Специалисты Научно-технического центра «Газпром нефти» (ООО «Газпромнефть НТЦ») внедряют цифровые методы анализа литолого-седиментационных исследований зерна, позволяющие коррелировать петрографические данные с результатами определения фильтрационно-емкостных свойств пород [2]. В Автономном учреждении Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Научно-аналитическом центре рационального недропользования

им. В.И. Шпильмана» (АУ ХМАО-Югры «НАЦ РН им. В.И. Шпильмана») реализуется современная программа информатизации кернохранилища [3, 4]. Электронный доступ к табличным, текстовым, графическим результатам лабораторных исследований упрощает, а главное, сокращает объем работы специалистов всех подразделений за счет реализации функции легкого переноса этих данных в тот или иной программный комплекс. Появляется возможность удаленной работы специалистов (с правом доступа к информации) из любой точки мира. Недропользователь и владелец лицензии на изучение недр могут ознакомиться с интересующими их объектами, размещенными в базе данных. Сокращается количество поездок в специализированные кернохранилища и обращений в архивы организаций.

При изучении зерна месторождений углеводородов в лабораторных условиях выполняется спектральный гамма-каротаж (СГК), который позволяет определить массовые содержания в породе естественных радиоактивных элементов – тория, урана, калия. Метод также используется в разрезах скважин с обсаженным и необсаженным стволом [5]. СГК на керне помогает решать такие геологические задачи, как детальная стратиграфическая корреляция разреза, литологическое расчленение разреза по глубине скважины, определение высокопроницаемых трещинных зон, выделение обводненных интервалов в разрезе изучаемой скважины.

Использование метода СГК при комплексной интерпретации ГИС зачастую ограничивается привязкой зерна по глубине разреза, хотя этот метод можно применять при определении глинистости по глубине разреза, оценке содержания полевых шпатов, минерального состава глин. Экспресс-доступ в online-режиме к первым данным поможет скорректировать работу подразделений на следующих этапах работ. Как отмечалось ранее, «при определении насыщения коллектора по данным ГИС необходимо отмечать по литологии пиритизированные интервалы. Нефтенасыщенные коллекторы, в которых присутствует пирит, могут быть ошибочно отнесены к водонасыщенному типу коллектора. При метаморфизме в полимиктовых песчаниках могут образовываться железосодержащие минералы (в том числе пирит), в результате чего удельное электрическое сопротивление

(нефтенасыщенного) пласта будет иметь низкоомные значения» [6]. Доступ к массиву полной литолого-минералогической информации у пользователя позволит детальнее проработать и выделить насыщение коллектора. Так, например, при подготовке петрофизической модели месторождения и построении зависимостей «кern – kern» и «кern – ГИС» целесообразнее выводить зависимости не по пласту или группам пластов, а для каждого литологического типа отложений, встреченного в данном конкретном пласте. Наличие нескольких петрофизических зависимостей внутри одного продуктивного пласта позволит детально проработать геологическую модель пласта и определить оптимальные режимы разработки и добычи углеводородов. Применение детально проработанной петрофизической модели минимизирует погрешность вычисления подсчетных параметров.

В электронном программном комплексе, обеспечивающем быстрый, безопасный, надежный доступ к геолого-геофизической информации, также может учитываться информация о средствах метрологического обеспечения, калибровки и градуировки аппаратуры, метрологической поверки, аттестации средств измерений.

Цифровизация лабораторных комплексов по исследованию керна, во-первых, упростит доступ пользователей к информации, во-вторых, уменьшит время дополнительной обработки информации на следующих этапах работ, в-третьих, обеспечит быструю верификацию геолого-геофизической информации на каждом этапе работ с последующей корректировкой поставленной задачи, в-четвертых, сократит затраты на дорогу в специализированные кернохранилища, в-пятых, поможет систематизировать данные с применением единой научно-технической терминологии.

Список литературы

1. Куанышева Г.С. Модифицированные глаукониты и их сорбционные свойства / Г.С. Куанышева, Б.Д. Балгышева, А.Б. Асилев и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2014. – № 1. – С. 39–44.
2. Идрисов С.А. Цифровой kern. Комплексирование данных петрографических исследований карбонатных пород с результатами изучения керна / С.А. Идрисов, М.А. Тугаров, Е.В. Стремичев и др. // *ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти*. – 2018. – Вып. 2. – С. 36–41.
3. Пономарева Е.А. Программа информатизации кернохранилища ХМАО – Югры / Е.А. Пономарева // Сб. материалов 10-й Конференции молодых специалистов организаций, осуществляющих виды деятельности, связанной с использованием участками недр на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. – Новосибирск: Параллель, 2010. – С. 509–512.
4. Пономарева Е.А. Прикладная программа «Reservoirs applied petrophysical integrated data system» – современная система хранения геологических и петрофизических данных / Е.А. Пономарева // Сб. материалов 14-й Научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового и рудного потенциала Ханты-Мансийского автономного округа – Югры» / под ред. А.В. Шпильмана. – Ханты-Мансийск: Издательство НаукаСервис, 2011. – Т. 1. – С. 333–337.
5. Пономарева Е.А. Результаты применения современного метода исследования керна – спектрального гамма-каротажа / Е.А. Пономарева // Сб. материалов 12-й Конференции молодых специалистов, работающих в организациях, осуществляющих деятельность, связанную с использованием участков недр на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры / под ред. Ю.И. Реутова. – Новосибирск: Параллель, 2012. – С. 591–594.
6. Пономарева Е.А. К вопросу комплексной петрофизической интерпретации традиционных и трудноизвлекаемых нефтенасыщенных терригенных коллекторов / Е.А. Пономарева // *Труды Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого*. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018. – Вып. 165. – С. 71–74.

Digitizing core testing laboratory equipment

Ye.A. Ponomareva

Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation
E_Ponomareva@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The article highlights the new approaches to IT development of laboratory core-testing complexes. The detailed overall lithic-mineralogical, petrographic, petrophysical, and geochemical core tests enable assessment of the oil-gas-bearing potential for terrigenous and carbonate deposits. Introduction of digital techniques will simplify access to information for users, reduce time of additional data processing at further stages of work, support prompt verification of data; reduce costs of transport communications with specialized core storages, help to unify scientific glossary used for data description.

Keywords: core, digitization, program suit, digital technologies, core storage.

References

1. KUANYNSHEVA, G.S., B.D. BALGYSHEVA, A.B. ASILOV, et al. Modified glauconites and their sorption ability [Modifitsirovannyye glaukonity i ikh sorbtsionnyye svoystva]. *Khimiya v Interesakh Ustoychivogo Razvitiya*, 2014, no. 1, pp. 39–44. ISSN 0869-8538. (Russ.).
2. IDRISOV, S.A., M.A. TUGAROV, Ye.V. STREMICHEV, et al. Digital core. Integration of petrographic data on carbonaceous rocks with results of core tests [Tsifrovoy kern. Kompleksirovaniye dannykh petrograficheskikh issledovaniy karbonatnykh porod s rezultatami izucheniya kerna]. *PRONEFT. Professionalno o Nefti*, 2018, is. 2, pp. 36–41. ISSN 2587-7399. (Russ.).
3. PONOMAREVA, Ye.A. Program for IT development of a core storage in Khanty-Mansiysk autonomous okrug – Ugra [Programma informatizatsii kernokhranilishcha KhMAO-Yugry]. In: *X Conference of young professionals, working in organizations carrying out activities related to the use of the subsoil plots on the territory of the Khanty-Mansiysk autonomous okrug – Ugra: collected papers*. Novosibirsk, Russia: Parallel, 2010, pp. 509–512. (Russ.).
4. PONOMAREVA, Ye.A. An applied software “Reservoirs applied petrophysical integrated data system” as a modern system for storing geological and petrophysical data [Prikladnaya programma “Reservoirs applied petrophysical integrated data system” – sovremennaya sistema khraneniya geologicheskikh i petrofizicheskikh dannykh]. In: *XIV Scientific and Practical Conference “Ways of Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug – Ugra’s oil and gas potential realization»: collected papers*. Khanty-Mansiysk, Russia: IzdatNaukaServis, 2011, vol. 1, pp. 333–337. (Russ.).
5. PONOMAREVA, Ye.A. Application outcomes of a modern core testing method called spectral γ -ray logging [Rezultaty primeneniya sovremennogo metoda issledovaniya kerna – spektralnogo gamma-karotazha]. In: *XII Conference of young professionals, working in organizations carrying out activities related to the use of the subsoil plots on the territory of the Khanty-Mansiysk autonomous okrug – Ugra: collected papers*. Novosibirsk, Russia: Parallel, 2012, pp. 591–594. (Russ.).
6. PONOMAREVA, Ye.A. To a question of complex petrophysical interpretation of traditional and hard-to-recover oil-saturated terrigenous reservoirs [K voprosu kompleksnoy petrofizicheskoy interpretatsii traditsionnykh i trudnoizvlekayemykh neftenasyshchennykh terrigennykh kollektorov]. *Trudy Instituta Geologii i Geokhimii imeni akademika A.N. Zavaritskogo*. Yekaterinburg: The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2018, is. 165, pp. 71–74. ISSN 0371-7291. (Russ.).

УДК 533.154; 536.71

Температуропроводность, теплоемкость и теплопроводность резервуарных пород

И.М. Абдулагатов^{1,2*}, Б.А. Григорьев³, З.З. Абдулагатова², С.Н. Каллаев⁴,
А.Г. Бакмаев⁴, З.М. Омаров⁴

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

² Дагестанский государственный университет, Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

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

* E-mail: ilmutdina@gmail.com

Тезисы. Приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности естественных резервуарных пород Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения. Измерения проводились бесконтактным методом лазерной вспышки с использованием прибора LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия) и дифференциальным сканирующим калориметром DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия).

Ключевые слова: дифференциальный сканирующий калориметр, метод лазерной вспышки, теплопроводность, температуропроводность, теплоемкость, температура, горячая порода.

Плотность, теплоемкость, температуро- и теплопроводность являются ключевыми теплофизическими свойствами резервуарных (нефтяных, газовых и геотермальных) пород, знать их необходимо для решения важнейших прикладных задач нефтегазовой промышленности, а именно:

- повышения нефтеотдачи скважин тепловыми методами;
- изучения механизмов образования и накопления нефти и газа в подземных резервуарах;
- построения термодинамических моделей нефтегазоконденсатных резервуаров;
- исследования геологии и геохимии нефти и газа, термодинамики и фазового поведения флюидов в пористых средах (резервуарах) [1–10].

С точки зрения изучения и моделирования процессов, протекающих в резервуарных породах, их тепловые свойства имеют первостепенную значимость. В подземных резервуарах, как правило, поры осадочных пород заполняются геотермальной водой, нефтью (углеводородами), природным газом и другими флюидами (смесями). Все основные теплофизические характеристики горных пород – плотность (ρ), теплоемкость (C_p), температуропроводность (a) и теплопроводность (λ) – являются функциями температуры (T), давления (P) и пористости (K_p). Наиболее сильное влияние на поведение величин ρ , C_p , a и λ оказывает температура как фактор, определяющий тепловые свойства материалов. Температурная зависимость теплопроводности горных пород дает ключ к пониманию механизма переноса тепла в пористых материалах (теплообменных процессов в резервуарах). Если известны температурный градиент (dT/dz) и теплопроводность резервуарной среды $\lambda(P, T, z)$, тепловой поток может

быть оценен как $Q = \frac{-\lambda(P, T, z)dT}{dz}$, где z – глубина залегания резервуарной среды.

Теплопроводность непосредственно связана с температурным градиентом, поэтому является ключевой переменной в термическом моделировании недр земли.

Надежные данные об изменении a , C_p , ρ и $\lambda = a\rho C_p$ с температурой могут быть использованы также в различных научных приложениях. Например, для оценки термодинамической согласованности независимых измерений транспортных (λ и a)

и термодинамических (ρ и C_p) свойств керна. Кроме того, зависимости $a(T)$, $\lambda(T)$ и $C_p(T)$ для горных пород необходимо учитывать при численном решении систем дифференциальных уравнений, описывающих материальный и тепловой балансы процессов фильтрации нефтяных резервуаров. Следовательно, исследование температурных зависимостей основных теплофизических характеристик резервуарных пород представляет важный научный, практический и технологический интерес.

Экспериментальные исследования

Для разработки геотермомеханической модели нефтегазового резервуара Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ) в целях управления процессом вытеснения нефти и газа, а также прогноза и оценки запасов углеводородного сырья названного месторождения выполнены экспериментальные исследования термодинамических и транспортных свойств его естественных резервуарных пород при температурах от комнатных до 875 К.

Измерение теплопроводности.

Теплопроводность образцов горных пород Чаяндинского НГКМ (хамакинский горизонт) измерялась бесконтактным методом лазерной вспышки (измеритель теплофизических параметров твердых тел LFA 457 MicroFlash, NETZSCH, Германия) при температурах от комнатных до 873 К. Выбор бесконтактного метода позволяет значительно повысить точность измерений a за счет отсутствия влияния контактного сопротивления. Методика измерений и оценка погрешностей метода подробно описаны [11, 12].

Неопределенность и субъективность оценки влияния контактного сопротивления – главная причина существенных расхождений между результатами измерения теплопроводности веществ классическим контактным и бесконтактным методами. Бесконтактный метод лазерной вспышки позволяет избежать физического контакта исследуемого образца с термодатчиками и источником тепла (нагревателем), таким образом увеличить точность измерения проходящего через образец теплового потока Q и, как следствие, точность измерения величины a . Метод обеспечивает наиболее надежные данные об $a(T)$ -зависимости твердых материалов (включая горные породы и минералы) в широком диапазоне температур (до 1000 К и выше), учитывая при этом влияние радиационной

составляющей. LFA 457 чаще всего применяется для измерения транспортных свойств твердых материалов, включая резервуарные породы [11, 13–18]. Это абсолютный метод измерения, следовательно, в отличие от контактного метода он не нуждается в процедуре калибровки, которая вносит дополнительную ошибку в измерения. По сравнению с классическим контактным методом выбор LFA 457 имеет следующие преимущества: отсутствует контактное сопротивление (эффект Капицы); простота приготовления, малые размеры (диаметр – от 6 до 25,4 мм) и возможность повторного использования образца; малое время измерения одной опытной точки; довольно высокая точность измерений (2...3 % для a и 5 % для λ); широкий диапазон измерений a ($a = 0,01...1000$ мм²/с, $\lambda = 0,1...2000$ Вт·м⁻¹·К⁻¹).

Процесс измерения теплопроводности методом лазерной вспышки заключается в следующем: тепловой импульс диффундирует от основания к вершине исследуемого образца толщиной d за счет теплопроводности материала, детектор инфракрасного излучения фиксирует (записывает) возрастание излучения (температуры) на обратной стороне образца. Согласно теории метода [19] время $t_{1/2}$, необходимое для достижения обратной стороной образца половины максимальной температуры T_{\max} , является функцией теплопроводности:

$$a = \frac{0,139d}{t_{1/2}}$$

Обе поверхности образца (фронтальная и обратная) покрываются графитом для максимальной абсорбции лазерного луча, тем самым детектор экранируется для того, чтобы увеличить интенсивность излучения. Теоретически [19], время лазерного импульса должно быть намного меньше времени распространения тепла через образец.

Зависимость $a(T)$ исследовалась путем изменения температуры печи. Фоновая теплопроводность, фиксируемая на термограмме зависимости $T(t)$ изменения температуры на обратной поверхности образца от времени, может быть описана на основе модели Мехлинга и др. [20]. Основным источником ошибки измерений величины a методом лазерной вспышки служит соответствие модели, описывающей функцию $T(t)$, переносу тепла только фононами (без радиационной составляющей). Метод позволяет отделить теплоперенос, обусловленный колебаниями

решетки, от нежелательного переноса тепла излучением. LFA-эксперименты также устраняют побочный перенос тепла излучением через покрытие образца. Подробному описанию и результатам применения метода для исследования температуропроводности различных горных материалов посвящен ряд публикаций [11, 12, 18, 21, 22].

Короткий импульс (1730 В в течение 0,4...0,5 мс) от твердотельного лазера Nd:YAG нагревал нижнюю поверхность образца. Лазер вырабатывает луч интенсивностью 15 Дж/импульс (выходная энергия импульса) и диаметром 12,7 мм. Измеренные значения анализировались с учетом как потерь тепла, так и влияния конечных импульсов. Поскольку лазерный импульс достаточно короткий, тепло не может заметно рассеиваться во время возбуждения (длительность импульса намного меньше, чем типичное время диффузии) и влиянием ширины импульса можно пренебречь. Энергия импульса лазерного излучения ограничивается максимальным нагревом образца в диапазоне 10 °С, что позволяет избежать повреждения образца. Для того чтобы температура однородно росла в боковом направлении, по достижении поверхности образца лазерный луч должен быть равномерным и коллимированным. Нужно сделать пятно освещения лазера достаточно большим по сравнению с толщиной образца или глубиной проникновения, чтобы радиальной диффузией тепла можно было пренебречь. Погрешность измерений величины a с использованием FLA 457 составляет 3 %. Такая точность подтверждена авторами и другими исследователями (например, для нескольких стандартных образцов, рекомендованных Национальным институтом стандартов

и технологий США (англ. National Institute of Standards and Technology, NIST), в диапазоне температур 293...1073 К [22]).

Метод лазерной вспышки использован авторами для измерения температуропроводности трех образцов естественных горных пород из разных скважин Чаяндинского НГКМ (хамакинский горизонт, глубина – 1672,97 м, пластовые давление и температура – 12,0 МПа и 12 °С соответственно, пористость – 4,4 %, проницаемость – 7,5 мД, плотность – 2540 кг/м³) в диапазоне температур 303...873 К. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1. На рис. 1 видно, что зависимость $a(T)$ имеет вид, характерный для других хорошо исследованных минералов [11, 15–18], т.е. значения a резко

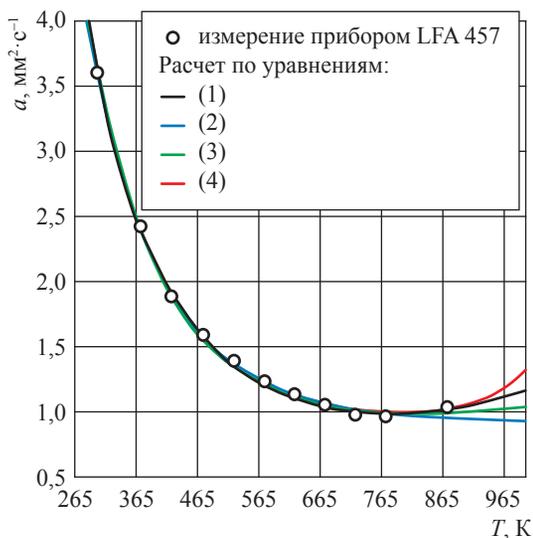


Рис. 1. Температурная зависимость температуропроводности естественной резервуарной породы Чаяндинского НГКМ

Таблица 1

Результаты измерения температуропроводности естественной горной породы Чаяндинского НГКМ (хамакинский горизонт) бесконтактным методом лазерной вспышки (LFA 457)

T, К	a, мм²·с⁻¹	T, К	a, мм²·с⁻¹	T, К	a, мм²·с⁻¹	T, К	a, мм²·с⁻¹
300,75	4,715	423,75	1,891	573,85	1,160	722,95	0,898
301,25	2,515	475,65	1,553	573,85	1,162	723,05	1,060
301,05	3,615	474,45	1,629	623,55	1,149	723,05	0,979
372,15	2,096	475,05	1,591	623,55	1,124	772,65	0,874
372,15	2,016	525,05	1,440	623,55	1,137	772,85	0,994
372,15	2,106	524,05	1,348	673,35	1,048	772,75	0,934
422,65	1,946	524,55	1,394	673,25	1,057	872,65	0,973
422,85	1,837	573,85	1,164	673,25	1,052	872,85	1,188
–	–	–	–	–	–	872,75	1,080

уменьшаются с ростом T на начальном участке при температурах выше 280...675 К. Например, для показанного на рис. 1 образца значение a уменьшается с 4,715 мм²/с при комнатной температуре 300,75 К до ~1,00 мм²/с при температурах выше 675 К, т.е. приблизительно на 47 %. При $T > 750$ К величина a изменяется очень незначительно (см. рис. 1) и асимптотически приближается к значению 0,9 мм²/с.

Температуропроводность большинства горных материалов значительно уменьшается между комнатной температурой и 650 К, а при высоких температурах (примерно выше 1200...1400 К), как правило, асимптотически приближается к высокотемпературному пределу (становится постоянной и достигает насыщения).

Температурная производная температуропроводности (da/dT) исследованного образца породы уменьшается с повышением температуры и приближается к нулю при высоких температурах. Скорость изменения a с ростом T при этом снижается с $-0,015$ до $-0,0003$ мм²·с⁻¹·К⁻¹. Для форстеритовой оливы, дунитов и агрегатов изменение da/dT при нормальных условиях варьируется в пределах $-0,011$... $-0,0018$ мм²·с⁻¹·К⁻¹ [16]. Для данного образца породы (см. рис. 1) результат авторов хорошо согласуется с результатами Хофмейстера и др. [16], полученными для других горных материалов (попадает в тот же диапазон). Это подтверждает надежность и достоверность выполненных измерений. Обычно угол наклона кривой $a(T)$, построенной по результатам контактных измерений, меньше по сравнению с результатами бесконтактных измерений методом LFA из-за влияния контактного сопротивления и радиационных вкладов. Применительно к образцам породы Чаяндинского НГКМ расчетные значения da/dT изменяются в пределах $-0,0053$... $-0,0002$ мм²·с⁻¹·К⁻¹. Полученные экспериментальные данные о температуропроводности для трех образцов горных пород описаны соотношением, предложенным Хофмейстером [23]:

$$a(T) = A + \frac{B}{T_R} + \frac{C}{T_R^2} + DT_R^3 + \dots, \quad (1)$$

где $T_R = T/1000$. Оптимальные значения параметров уравнения (1): $A = 0,230414$; $B = -0,098482$; $C = 0,334561$ и $D = 0,699705$. Соотношение (1) описывает

экспериментальные данные о температуропроводности со средним абсолютным отклонением (САО) 1,2 % и стандартным отклонением 1,49 %. Однако оно плохо воспроизводит экспериментальные данные о температуропроводности материалов при $T > 600$ К [17]. Полиномиальное представление измеренных значений a уравнением (1) неадекватно описывает колебательный перенос тепла [16], поэтому Петерман, Хофмейстер и др. [17, 24] предложили новое соотношение

$$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T_R} + \frac{a_2}{T_R^2}, \quad (2)$$

где регулируемые параметры для исследованного авторами образца породы Чаяндинского НГКМ составляют: $a_0 = 1,396261$; $a_1 = -0,945405$; $a_2 = 0,487979$.

Соотношение (2) описывает экспериментальные данные авторов намного хуже, чем предыдущая модель – уравнение (1). Однако уравнение (2) лучше обосновано теоретически и вытекает из температурной зависимости скорости звука [24]. Согласно уравнению (2) при очень высокой температуре ($T \rightarrow \infty$) температуропроводность стремится к постоянной ($a \rightarrow a_0$), т.е. достигается состояние насыщения, что связано с насыщением числа мод (или насыщением концентрации фононов) в теории затухающих гармонических осцилляторов (ДНО модели) [24, 25]. Ниже температуры насыщения поведение температуропроводности может быть описано уравнением (1), которое хорошо согласуется с теорией затухающих гармонических осцилляторов [16]. Авторы также использовали ряд других моделей [23–25], а именно:

$$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T_R} + \frac{a_2}{T_R^2} + \frac{a_3}{T_R^3}, \quad (3)$$

где $a_0 = 2,500033$; $a_1 = 2,640415$; $a_2 = 1,300640$; $a_3 = 0,259733$;

$$a^{-1}(T) = a_0 + a_1 T_R + a_2 T_R^2 + a_3 T_R^3, \quad (4)$$

где $a_0 = -0,063710$; $a_1 = -0,099811$; $a_2 = 5,437937$; $a_3 = -4,519413$.

На рис. 1 видно, что все предложенные модели в основном правильно описывают экспериментальные данные, за исключением диапазонов низких ($T < 280$ К) и высоких ($T > 750$ К) температур.

Эксперимент. Измерение теплоемкости

Тот же самый образец горной породы был использован для измерения теплоемкости C_p в интервале температур 305...771 К. Измерения проводились дифференциальным сканирующим калориметром DSC 204 F1 в атмосфере азота. (Ранее калориметр DSC 204 F1 успешно использовался для точных измерений теплоемкости различных естественных резервуарных материалов [11, 12, 14].) DSC 204 F1 позволяет проводить измерения теплоемкости при скоростях нагрева от 0,001 до 200 К·мин⁻¹. Температурное поведение образца анализировалось по DSC-термограммам. В ходе эксперимента нагрев проводился со скоростью 10 К·мин⁻¹. Измерительная ячейка DSC состоит из печи и встроенного датчика с обозначенными позициями для исследуемого и контрольного (эталонного) образцов. Сенсорные участки подключены к термопарам или даже могут быть частью термопары. Это позволяет записывать (регистрировать) как разность температур между исследуемым и эталонным образцами (сигнал DSC), так и абсолютную температуру исследуемого или эталонного образца. Калориметр оборудован держателями для исследуемого и эталонного образцов. Под каждым держателем установлены нагреватели и датчики температуры. Разница мощностей держателей используется для расчета разности скоростей тепловых потоков $\Delta(dQ/d\tau)$, где τ – время нагрева. Нагреватель исследуемого образца отрегулирован таким образом, чтобы во время сканирования образец и эталонный материал имели одинаковую температуру. Разница в теплоемкостях исследуемого образца и эталонного материала определялась

$$\text{как } \Delta C_p = \Delta \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \Delta \left(\frac{dQ}{d\tau} \right) \left(\frac{d\tau}{dT} \right), \text{ где } d\tau/dT -$$

скорость сканирования температуры (наклон термограммы T - τ -зависимости). Измеренные значения теплоемкости для исследуемого образца горной породы приведены в табл. 2 и на рис. 2 как функция температуры.

При $T > 316$ К теплоемкость образца плавно, без аномалий, растет с ростом температуры, т.е. образец ведет себя как обычные твердые тела (и другие типы горных пород) – без аномалий (см. рис. 2). Исследованные авторами ранее образцы другой горной породы (Ковыктинское газоконденсатное месторождение, Восточная Сибирь) с высоким содержанием тяжелой нефти имели резкие аномалии C_p при температурах выше 680 К, которые были объяснены началом термических

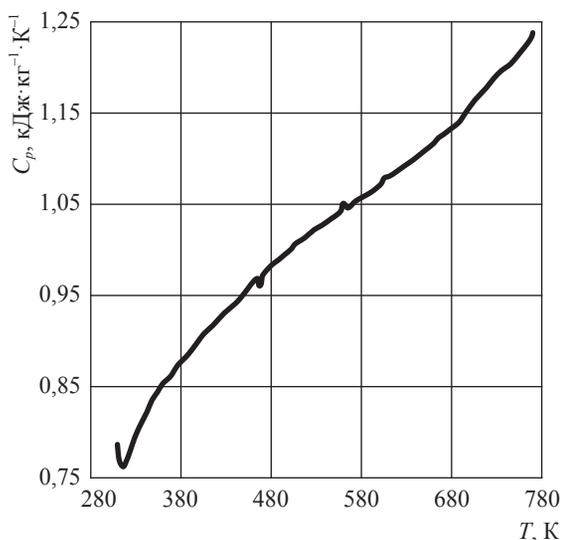


Рис. 2. Результаты измерения теплоемкости естественной резервуарной горной породы Чайядинского НГКМ (хамакинский горизонт) калориметром DSC 204 F1 как функция температуры

Таблица 2

Результаты измерения теплоемкости естественной горной породы Чайядинского НГКМ (хамакинский горизонт) калориметром DSC 204 F1

T, K	$C_p, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T, K	$C_p, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T, K	$C_p, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T, K	$C_p, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
309,15	0,785	473,15	0,975	653,15	1,111	723,15	1,185
311,15	0,769	498,15	0,998	658,15	1,116	728,15	1,189
315,15	0,762	523,15	1,017	663,15	1,118	733,15	1,196
323,15	0,778	548,15	1,035	668,15	1,126	743,15	1,202
328,15	0,789	573,15	1,052	673,15	1,128	748,15	1,185
373,15	0,867	598,15	1,070	683,15	1,138	753,15	1,212
398,15	0,898	615,15	1,084	698,15	1,154	763,15	1,225
423,15	0,924	633,15	1,096	703,15	1,160	766,15	1,229
448,15	0,949	643,15	1,104	713,15	1,173	771,15	1,238

превращений тяжелых компонентов нефти внутри пор [11, 12, 14]. В отличие от нефтенасыщенных восточносибирских образцов для образца породы Чаяндинского НГКМ аномалия C_p при $T > 673$ К практически не проявляется. Вероятно, в этих породах содержание тяжелых компонентов значительно меньше, чем в породах Ковыктинского месторождения. Об этом также свидетельствует высокотемпературное поведение температуропроводности (см. рис. 1), где при высоких температурах рост величины a очень слабый, в то время как ранее наблюдался [11, 12, 14] явно выраженный минимум (значительный рост при высоких температурах) для нефтенасыщенных образцов. Согласно рис. 2 при низких температурах (приблизительно от 316 К до температуры кипения воды) наблюдаются резкие изменения (рост) температурного поведения C_p исследуемых образцов. Авторы связывают это с резкой интенсификацией процесса испарения влаги, содержащейся в порах. Экспериментально наблюдаемая теплоемкость исследуемого образца горной породы при $T = 315,15$ К составила $0,762$ кДж·кг⁻¹·К⁻¹. Согласно результатам других исследователей (см., например, [26]) для большинства изученных горных пород и породообразующих минералов теплоемкость при температурах, близких к комнатной, находится в диапазоне $0,6...0,9$ кДж·кг⁻¹·К⁻¹. С этим утверждением хорошо согласуются (попадают в названный интервал) экспериментальные данные по образцам пород Чаяндинского НГКМ, что еще раз косвенно свидетельствует о достоверности измерений, выполненных авторами. Плотность исследуемого образца составляет 2540 кг/м³. По данным Дугласа и Якобса Уаплесов [26], при $T = 293,15$ К теплоемкость породы плотностью 2640 кг/м³ составляет $0,775$ кДж·кг⁻¹·К⁻¹. Это значение C_p находится в хорошем согласии с экспериментальными данными авторов: для породы плотностью 2540 кг/м³ $C_p = 0,762$ кДж·кг⁻¹·К⁻¹. Значение $(\rho C_p)^{-1} = 0,516$ см³·К·Дж⁻¹ при 315 К для образца породы Чаяндинского НГКМ в разумных пределах согласуется со значением $(\rho C_p)^{-1} = 0,502$ см³·К·Дж⁻¹, предсказанным исходя из предложенного Уаплесами [26] соотношения

$$(\rho C_p)^{-1} = 0,9744 \cdot \exp(-0,2697\rho). \quad (5)$$

Незначительные расхождения обусловлены не совсем точным совпадением экспериментальной и расчетной температур. Величина $(\rho C_p)^{-1}$ – очень важный параметр, так как определяет наклон зависимости температуропроводности от теплопроводности, т.е. $a = (\rho C_p)^{-1} \lambda$.

Полученные экспериментально значения C_p были описаны простым двухпараметрическим уравнением

$$C_p(T) = \frac{\left(\frac{T}{T^*}\right)^2 \left(\frac{T}{T_0}\right)}{1 + \left(\frac{T}{T_0}\right)^3}, \quad (6)$$

где A – регулируемый параметр; $T^* = \frac{T_0}{A^{0,5}}$

и T_0 – кроссоверные параметры (температуры), которые определяют температурное поведение C_p во всей области температур от 0 до классического высокотемпературного предела ($T \rightarrow \infty$)¹. Соотношение (6) правильно описывает низко- и высокотемпературное поведение теплоемкости до температуры начала термического разложения (673 К), предсказываемое теорией Дебая и Эйнштейна для твердых тел. Рассчитанные авторами исходя из экспериментальных данных значения регулируемых параметров составляют: $T^* = 254,04$ К; $A = 1,20728$ кДж·кг⁻¹·К⁻¹; $T_0 = 279,13$ К. Как правило, разница между эмпирическими константами T^* и T_0 незначительная, а значение A близко к 1. Уравнение (6) содержит минимум эмпирических констант (две) и описывает экспериментальные данные о C_p с САО = $0,9$ % (стандартное отклонение составило $1,12$ %) до температуры 673 К, когда наблюдается термическое разложение. Правильная интерпретация температурного поведения C_p теоретически важна, так как оно определяет и температурное поведение обратной температуропроводности, т.е. $a^{-1} \propto C_p$.

Эксперимент. Измерение теплопроводности

Обычно при определении теплопроводности косвенным методом измеренные значения a и C_p вместе с данными о плотности используют для расчета коэффициента λ на основе хорошо известного теоретического соотношения $\lambda = a\rho C_p$. Авторы рассчитали теплопроводность образца горной породы по результатам

¹ См. закон постоянства теплоемкости Дюлонга – Пти: $C_v \rightarrow 3R$, где C_v – молярная теплоемкость обычного твердого тела; R – универсальная газовая постоянная.

Таблица 3

**Теплопроводность естественной горной породы хамакинского горизонта
Чаяндинского НГКМ, рассчитанная по измеренным значениям a и C_p**

T, K	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	T, K	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	T, K	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	T, K	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
309,15	6,549	473,15	3,769	653,15	2,858	723,15	2,875
311,15	6,336	498,15	3,559	658,15	2,854	728,15	2,878
315,15	6,126	523,15	3,373	663,15	2,844	733,15	2,890
323,15	5,961	548,15	3,218	668,15	2,849	743,15	2,894
328,15	5,870	573,15	3,090	673,15	2,839	748,15	2,905
373,15	5,068	598,15	2,992	683,15	2,838	753,15	2,911
398,15	4,665	615,15	2,943	698,15	2,843	763,15	2,937
423,15	4,309	633,15	2,895	703,15	2,848	766,15	2,946
448,15	4,011	643,15	2,876	713,15	2,862	771,15	2,967

одновременных измерений его температуропроводности и теплоемкости методом лазерной вспышки (табл. 3, рис. 3). Полученная картина температурного поведения λ является результатом суперпозиции различных температурных зависимостей a , C_p и ρ и носит сложный характер.

Кривая $\lambda(T)$ отражает температурное поведение a при температурах ниже 680 К и поведение C_p при высоких температурах (см. рис. 3). Это означает, что в соотношении $\lambda = a\rho C_p$ при температурах ниже 680 К температурное поведение температуропроводности $a(T)$ доминирует над теплоемкостью (ρC_p), т.е. температурные поведения $\lambda(T)$ и $a(T)$ сильно коррелируют при низких температурах (теплопроводность полностью контролируется температуропроводностью), в то время как при высоких температурах (выше 680 К) вклад ρC_p доминирует над вкладом a , т.е. величина $\rho C_p(T)$ увеличивается быстрее, чем $a(T)$ уменьшается. Анализ опубликованных данных о теплопроводности горных пород показал, что при обычных условиях теплопроводность различных типов горных пород лежит в пределах 1,88...4,98 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Расчетная теплопроводность образца породы Чаяндинского НГКМ попадает в указанный интервал: при температурах, близких к комнатной (301 К), $\lambda = a\rho C_p = 4,868 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, где $a = 2,515 \text{ мм}^2\cdot\text{с}^{-1}$, $C_p = 0,762 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $\rho = 2540 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Это очередное свидетельство надежности и достоверности, а также термодинамической согласованности выполненных авторами независимых измерений теплоемкости и температуропроводности образцов горной породы Чаяндинского НГКМ.

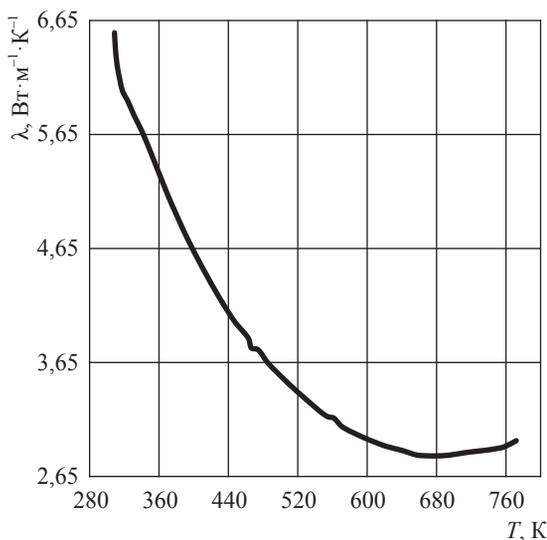


Рис. 3. Теплопроводность горной породы Чаяндинского НГКМ, рассчитанная на основе бесконтактных измерений температуропроводности (LFA 457) и теплоемкости (DSC 204 F1) согласно соотношению $\lambda = a\rho C_p$

Получены новые термодинамически согласованные данные о тепловых свойствах (температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности) резервуарной породы Чаяндинского НГКМ (хамакинский горизонт) в широком диапазоне температур – от комнатных до 875 К. Данные о температуропроводности и теплоемкости описаны теоретически обоснованными уравнениями, вытекающими из модели затухающих гармонических осцилляторов и теории Дебая – Эйнштейна. При высоких температурах ($T > 675 \text{ К}$) обнаружен необычно быстрый рост теплоемкости, характерный для нефтесодержащих пород. Такое температурное

поведение системы отражается и на поведении температуропроводности образца при тех же температурах ($T > 675$ К), а именно: наблюдается слабый рост (которому предшествует слабый минимум) а при $T \approx 675$ К, несвойственный обычным сухим породам и твердым телам. Обычно такое поведение наблюдается для пород, насыщенных тяжелой нефтью, для которых при $T \approx 675$ К наблюдается термическое

разложение тяжелых углеводородов. При низких температурах ($T \approx 316$ К) наблюдаются ярко выраженный минимум теплоемкости и резкий рост температуропроводности образца, что можно объяснить интенсивным испарением влаги, содержащейся в порах.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку проекта № 19-08-00352.

Список литературы

1. Revil A. Thermal conductivity of unconsolidated sediments with geophysical applications / A. Revil // J. Geophys. Res. – 2000. – Т. 105. – С. 16749–16768.
2. Somerton W.H. Thermal behavior of unconsolidated oil sands / W.H. Somerton, J.A. Keese, S.C. Chu // Soc. Pet. Eng. J. – 1974. – Т. 14. – С. 513–521.
3. Orr F.M. Equilibrium phase compositions of CO₂/hydrocarbon mixtures. Pt. 1: Measurement by a continuous multiple-contact experiment / F.M. Orr, M.K. Sliva, C.L. Lien // Soc. Pet. Eng. J. – 1982. – Т. 22. – С. 272–280.
4. Holm L.W. Effect of oil composition on miscible-type displacement by carbon dioxide / L.W. Holm, V.A. Josendal // Soc. Pet. Eng. J. – 1982. – Т. 22. – С. 87–98.
5. Doscher T.M. Scaled model experiments show how CO₂ might economically recover residual oil / T.M. Doscher, M. El-Arabi // Oil Gas J. – 1982. – Т. 80. – С. 144–158.
6. Stalkup F.I. Miscible displacement / F.I. Stalkup. – Dallas, TX: Society of Petroleum Engineers, 1983. – (SPE monograph series).
7. Stalkup F.I. Status of miscible displacement / F.I. Stalkup // J. Petrol. Tech. – 1983. – Т. 1. – С. 815–825.
8. Boberg T.C. Thermal method of oil recovery / T.C. Boberg. – Somerset: John Wiley, 1988.
9. Burger J. Thermal methods of oil recovery / J. Burger, P. Sourieau, M. Combarous. – Houston: Gulf Publishing Co., 1986.
10. Butler R.M. Thermal recovery of oil and bitumen / R.M. Butler. – Old Tappan, NJ: Prentice Hall Inc., 1991.
11. Abdulagatov I.M. Thermal-diffusivity and heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures using Laser-Flash and DSC methods / I.M. Abdulagatov, Z.Z. Abdulagatova, S.M. Kallaev, et al. // Int. J. Thermophys. – 2015. – Т. 36. – С. 658–691.
12. Abdulagatov I.M. Heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures / I.M. Abdulagatov, Z.Z. Abdulagatova, S.M. Kallaev, et al. // Proc. Int. Conf. Geomechanics, Geo-energy and Geo-resources / P.G. Ranjith, J. Zhao (eds.). – Melbourne, 2016. – С. 493–499.
13. Buttner R. Thermal conductivity of a volcanic rock material (olivine-melilitite) in the temperature range between 288 and 1470 K / R. Buttner, B. Zimanowski, J. Blumm, et al. // J. Volcanology and Geotherm. Res. – 1998. – Т. 80. – С. 293–302.
14. Popov Yu.A. Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning / Yu.A. Popov, D. Pribnow, J.H. Sass, et al. // Geothermics. – 1999. – Т. 28. – С. 253–276.
15. Hofmeister A.M. Inference of high thermal transport in the lower mantle from laser-flash experiments and the damped harmonic oscillator model / A.M. Hofmeister // Phys. Earth Planet Interiors. – 2008. – Т. 170. – С. 201–206.
16. Hofmeister A.M. Thermal diffusivity of garnets at high temperatures / A.M. Hofmeister // Phys. Chem. Minerals. – 2006. – Т. 33. – С. 45–62.
17. Pertermann M. Transport properties of low-sanidine single-crystals, glasses and melts at high temperatures / M. Pertermann, A.G. Whittington, A.M. Hofmeister, et al. // Contrib. Mineral Petrol. – 2008. – Т. 155. – С. 689–702.
18. Ramazanov A.E. Temperature effect on thermal conductivity of black coal / A.E. Ramazanov, I.M. Abdulagatov, P.G. Ranjith // J. Chem. Eng. Data. – 2018. – Т. 63. – С. 1534–1545.
19. Parker J.W. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity / J.W. Parker, J.R. Jenkins, C.P. Butler, et al. // J. Appl. Phys. – 1961. – Т. 32. – С. 1679–1684.
20. Mehling H. Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model / H. Mehling, G. Hautzinger, O. Nilsson, et al. // Int. J. Thermophys. – 1998. – Т. 19. – С. 941–949.

21. Bozlar M. Carbon nanotube microarchitectures for enhanced thermal conduction at ultralow mass fraction in polymer composites / M. Bozlar, D. He, J. Bai, et al. // *Adv. Materials*. – 2010. – T. 22. – C. 1654–1658.
22. Min S. A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties / S. Min, J. Blumm, A. Lindemann // *Thermochim. Acta*. – 2007. – T. 455. – C. 46–49.
23. Hofmeister A.M. Thermal conductivity of the Earth's deepest mantle / A.M. Hofmeister // *Superplumes: Beyond plate tectonics* / ed. by D.A. Yuen, S. Maruyama, S.I. Kavato, B.F. Windley. – Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2007. – C. 269–292.
24. Pertermann M. Thermal diffusivity of olivine-group minerals at high temperature / M. Pertermann, A.M. Hofmeister // *American Mineralogist*. – 2006. – T. 91. – C. 1747–1760.
25. Hofmeister A.M. Thermal conductivity and thermodynamic properties from infrared spectra // *Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry, and Remote Sensing* / P. King, M. Ramsey, G. Swayze (eds.). – Ottawa, Ontario: Mineralogical Association of Canada, 2004. – C. 135–154. – (Short Course Series. – T. 33).
26. Waples D.W. A review and evaluation of specific heat capacity of rocks, minerals, and subsurface fluids. Pt. 1: Minerals and nonporous rocks / J.S. Waples, J.S. Waples // *Nat. Resour. Res.* – 2004. – T. 13. – C. 97–122.

Thermal diffusivity, heat absorption capacity and thermal conductivity of reservoir formations

I.M. Abdulagatov^{1,2*}, B.A. Grigoryev³, Z.Z. Abdulagatova², S.N. Kallayev⁴, A.G. Bakmayev⁴, Z.M. Omarov⁴

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

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

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

Abstract. This article describes testing of temperature dependences for thermal diffusivity, heat absorption capacity, and thermal conductivity of natural reservoirs from Chayanda oil-gas-condensate field. The measurements were carried out by means of a LFA 457 MicroFlash instrument (NETZSCH, Germany, a noncontact laser flash method) and a differential scanning calorimeter DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Germany).

Keywords: differential scanning calorimeter, laser flash method, thermal diffusivity, heat absorption capacity, thermal conductivity, temperature, rock.

References

1. REVIL, A. Thermal conductivity of unconsolidated sediments with geophysical applications. *J. Geophys. Res.*, 2000, vol. 105, pp. 16749–16768. ISSN 0148-0227.
2. SOMERTON, W.H., J.A. KEESE, S.C. CHU. Thermal behavior of unconsolidated oil sands. *Soc. Pet. Eng. J.*, 1974, vol. 14, pp. 513–521. ISSN 0197-7520.
3. ORR, F.M., M.K. SLIVA, C.L. LIEN. Equilibrium phase compositions of CO₂/hydrocarbon mixtures. Pt. 1: Measurement by a continuous multiple-contact experiment. *Soc. Pet. Eng. J.*, 1982, vol. 22, pp. 272–280. ISSN 0197-7520.
4. HOLM, L.W., V.A. JOSENDAL. Effect of oil composition on miscible-type displacement by carbon dioxide. *Soc. Pet. Eng. J.*, 1982, vol. 22, pp. 87–98. ISSN 0197-7520.
5. DOSCHER, T.M., M. EL-ARABI. Scaled model experiments show how CO₂ might economically recover residual oil. *Oil & Gas J.*, 1982, vol. 80, pp. 144–158. ISSN 0030-1388.
6. STALKUP, F.I. Miscible displacement. In: *SPE monograph series*. Dallas, TX: Society of Petroleum Engineers, 1983.
7. STALKUP, F.I. Status of miscible displacement. *J. Petrol. Tech.*, 1983, vol. 1, pp. 815–825. ISSN 0022-3522.
8. BOBERG, T.C. *Thermal method of oil recovery*. Somerset: John Wiley, 1988.

9. BURGER, J., P. SOURIEAU, M. COMBARNOUS. *Thermal methods of oil recovery*. Houston: Gulf Publishing Co., 1986.
10. BUTLER, R.M. *Thermal recovery of oil and bitumen*. Old Tappan, NJ: Prentice Hall Inc., 1991.
11. ABDULAGATOV, I.M., Z.Z. ABDULAGATOVA, S.M. KALLAEV, et al. Thermal-diffusivity and heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures using Laser-Flash and DSC methods. *Int. J. Thermophys.*, 2015, vol. 36, pp. 658–691. ISSN 0195-928X.
12. ABDULAGATOV, I.M., Z.Z. ABDULAGATOVA, S.M. KALLAEV, et al. Heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures. In: P.G. RANJITH, J. ZHAO (eds.). *Proc. Int. Conf. Geomechanics, Geo-energy and Geo-resources*. Melbourne, 2016, pp. 493–499.
13. BUTTNER, R., B. ZIMANOWSKI, J. BLUMM, et al. Thermal conductivity of a volcanic rock material (olivine-melilitite) in the temperature range between 288 and 1470 K. *J. Volcanology and Geotherm. Res.*, 1998, vol. 80, pp. 293–302. ISSN 0377-0273.
14. POPOV, Yu.A., D. PRIBNOW, J.H. SASS, et al. Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning. *Geothermics*, 1999, vol. 28, pp. 253–276. ISSN 0375-6505.
15. HOFMEISTER, A.M. Inference of high thermal transport in the lower mantle from laser-flash experiments and the damped harmonic oscillator model. *Phys. Earth Planet Interiors*, 2008, vol. 170, pp. 201–206. ISSN 0031-9201.
16. HOFMEISTER, A.M. Thermal diffusivity of garnets at high temperatures. *Phys. Chem. Minerals*, 2006, vol. 33, pp. 45–62. ISSN 0342-1791.
17. PERTERMANN, M., A.G. WHITTINGTON, A.M. HOFMEISTER, et al. Transport properties of low-sanidine single-crystals, glasses and melts at high temperatures. *Contrib. Mineral Petrol.*, 2008, vol. 155, pp. 689–702. ISSN 0010-7999.
18. RAMAZANOVA, A.E., I.M. ABDULAGATOV, P.G. RANJITH. Temperature effect on thermal conductivity of black coal. *J. Chem. Eng. Data*, 2018, vol. 63, pp. 1534–1545. ISSN 0021-9568.
19. PARKER, J.W., J.R. JENKINS, C.P. BUTLER, et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *J. Appl. Phys.*, 1961, vol. 32, pp. 1679–1684. ISSN 0021-8979.
20. MEHLING, H., G. HAUTZINGER, O. NILSSON, et al. Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model. *Int. J. Thermophys.*, 1998, vol. 19, pp. 941–949. ISSN 0195-928X.
21. BOZLAR, M., D. HE, J. BAI, et al. Carbon nanotube microarchitectures for enhanced thermal conduction at ultralow mass fraction in polymer composites. *Adv. Materials*, 2010, vol. 22, pp. 1654–1658. ISSN 0935-9648.
22. MIN, S., J. BLUMM, A. LINDEMANN. A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties. *Thermochim. Acta*, 2007, vol. 455, pp. 46–49. ISSN 0040-6031.
23. HOFMEISTER, A.M. Thermal conductivity of the Earth's deepest mantle. In: YUEN, D.A., S. MARUYAMA, S.I. KAVATO, et al. (eds.). *Superplumes: Beyond plate tectonics*. Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2007, pp. 269–292.
24. PERTERMANN, M., A.M. HOFMEISTER. Thermal diffusivity of olivine-group minerals at high temperature. *American Mineralogist*, 2006, vol. 91, pp. 1747–1760. ISSN 0003-004X.
25. HOFMEISTER, A.M. Thermal conductivity and thermodynamic properties from infrared spectra. In: KING, P., M. RAMSEY, G. SWAYZE (eds.). *Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry, and Remote Sensing*. Ottawa, Ontario: Mineralogical Association of Canada, 2004, pp. 135–154. *Short Course Series*, vol. 33.
26. WAPLES, D.W., J.S. WAPLES. A review and evaluation of specific heat capacity of rocks, minerals, and subsurface fluids. Pt. 1: Minerals and nonporous rocks. *Nat. Resour. Res.*, 2004, vol. 13, pp. 97–122. ISSN 1520-7439.

УДК 004.94, 662.276.43

Разработка программного модуля определения накопленного количества тепла при тепловых методах воздействия на пласт с учетом теплопроводности горных пород

М.М. Нурмагомедов^{1*}, С.Н. Эмиров², А.А. Аливердиев², Э.Н. Рамазанова¹

¹ Дагестанский государственный технический университет, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр-т Шамиля, д. 70

² ИПГВЭ – филиал ОИВТ РАН, Российская Федерация, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр-т Шамиля, д. 39А

* E-mail: nmm888@yandex.ru

Тезисы. Решение проблем разработки месторождений, добычи и переработки нефти зачастую заключается в рассмотрении всей цепочки разработки программного продукта для моделирования, начиная с математической модели и заканчивая программным обеспечением. При этом моделирование на современном этапе становится основным инструментом инженерной деятельности.

В статье рассматривается программная реализация алгоритма расчета температурного поля пласта при нагнетании горячей воды или пара. При моделировании данного процесса учитывается один из теплофизических параметров – теплопроводность горных пород, слагающих нефтяной пласт. Данные о теплопроводности горных пород, соответствующие пластовым условиям, получены экспериментально абсолютным стационарным методом плоских пластин, который позволяет построить зависимости теплопроводности от температуры (273...523 К), давления (0,1...400 МПа) и флюидонасыщения.

С учетом температурной зависимости теплопроводности горной породы в диапазоне температур, соответствующих глубинам земной зоны, на которых применяется тепловой метод воздействия на пласт (до 1,5 км), программный продукт позволяет моделировать температурное поле пласта при нагнетании горячей воды или пара, а также получить информацию о количестве тепла, накопленного как в каждой отдельной зоне, так и во всем пласте. Графическое представление информации наглядно визуализирует изменение температуры во времени в прискважинной зоне пласта. Температурное распределение в пласте рассчитывается с помощью формулы Ловерье с соблюдением определенных ограничений. Показано, что программный пакет на основе разработанного алгоритма позволяет моделировать температурное поле пласта при нагнетании горячей воды или пара и существенно сокращает затраты времени на расчетную часть. Результаты расчетов на основе математических моделей можно представлять в табличной и графической формах.

Как известно, при воздействии тепловыми методами на температурный режим пласта, призабойную зону скважины оказывают влияние нагнетание горячей воды, закачка пара и окислительные реакции в пласте. При этом основную роль играют тепло- и массоперенос. После прекращения нагнетания тепла в пласт техногенное тепловое поле сохраняется длительное время. Это зависит, прежде всего, от количества тепла, поступившего в пласт.

Существенную роль играет теплопроводность горных пород-коллекторов, слагающих пласт, значения которой при высоких давлениях и температурах можно определить в лабораторных условиях стационарными или нестационарными методами. Свойства горных пород-коллекторов и насыщающих флюидов в значительной степени определяют процессы поиска, разведки, разработки и эксплуатации нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений. От теплофизических свойств и поведения коллекторов при различных воздействиях зависит выбор технологий бурения, способов эксплуатации месторождения, методов интенсификации добычи и повышения коэффициентов извлечения нефти и газа. Сведения о тепловых свойствах горных пород и насыщающих флюидов – температуре (T), давлении (P), пористости, флюидонасыщенности и минералогическом составе – необходимы также при проектировании

Ключевые слова:

горная порода, теплопроводность, температура, температурный режим пласта, тепловое воздействие на пласт, моделирование.

методов теплового воздействия на призабойную зону скважин и пласт в целом.

Теплопередача в пластах складывается из теплопроводности через твердый пористый скелет, теплопроводности и конвекции через поры, а также излучения тепла между стенками пор. Передача тепловой энергии одновременно всеми этими способами характеризуется коэффициентом теплопроводности коллектора (λ).

В пластовых условиях перенос тепла осуществляется за счет кондуктивной теплопроводности и движения жидких фаз. При отсутствии фильтрации поток тепла пропорционален градиенту температуры. В свою очередь, температурная зависимость теплопроводности сложных соединений, в том числе и горных пород, хорошо описывается эмпирическим соотношением $\lambda(T) \sim T^n$ [1–3], где n обычно лежит в пределах от -1 , что характерно для соединений в кристаллическом состоянии с малым содержанием дефектов, до $+0,5$ [4–7], что характерно для соединений в аморфном состоянии [8]. При этом температурно-барическая зависимость может быть представлена как

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

где $\lambda(T_0, P)$ – барическая зависимость теплопроводности при фиксированной температуре T_0 ; $n(P)$ – барическая зависимость показателя

$$\text{степени}; f_{T_0}(P) = \frac{\lambda(T_0, P)}{\lambda(T_0, 0)} [2].$$

При разработке программного модуля распределение температуры в пласте рассчитывалось согласно формуле Ловерье, которая позволяет рассматривать температуру как функцию времени и координаты и выводилась для плоскопараллельного потока в предположении, что теплопроводностью пласта и окружающих горных пород в горизонтальном направлении можно пренебречь. Таким образом, задача состояла в решении двух дифференциальных уравнений для одномерного вертикального теплового потока и горизонтального конвективного теплового потока с определенными условиями на контактах «кровля – пласт – подошва». Пренебрежение теплопроводностью пласта при расчете дает заниженные значения скорости теплового фронта [9]:

$$\frac{T(\xi, t) - T_0}{T_3 - T_0} = \operatorname{erfc} \left[\frac{\xi}{2\sqrt{b(\tau - \xi)}} \right] \sigma(\tau - \xi), \quad (2)$$

где $\xi = \frac{4\lambda_1 x}{v_b c_b \rho_b h^2}$ – параметр баланса между

теплом, сообщенным пласту, и потерями для плоскопараллельного случая, к которому можно отнести естественную конвекцию (здесь λ_1 – коэффициент теплопроводности окружающих горных пород, v_b – скорость распространения теплового фронта, c_b – теплоемкость закачиваемой воды, ρ_b – плотность закачиваемой воды, h – толщина пласта, x – высота прогресса); $T(r; t)$ – температура пласта на расстоянии от нагнетательной скважины r через время t после начала закачки горячей воды, °C; T_0 – начальная пластовая температура; T_3 – температура на забое; $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ – дополнительная функция ошибки, в которой $\operatorname{erf}(x)$ есть стандартное обозначение интеграла вероятности ошибок; $\sigma(\tau - \xi)$ – единичная функция, принимающая значение единицы при $\tau - \xi > 0$ и нуля

при $\tau - \xi \leq 0$; $\tau = \frac{4\lambda_n t}{c_n \rho_n h^2}$ – безразмерное время

(здесь λ_n – теплопроводность пласта, c_n – удельная объемная теплоемкость пласта, ρ_n – плот-

ность породы-коллектора); $b = \frac{c_n \rho_n}{c_{он} \rho_{он}}$ – отно-

шение удельных теплоемкостей пласта и окружающих горных пород (здесь $c_{он}$ и $\rho_{он}$ – соответственно удельная теплоемкость и плотность окружающих горных пород).

При этом имеют место следующие допущения:

а) по простиранию теплопроводность пласта равна реальной теплопроводности, а перпендикулярно к напластованию – бесконечности;

б) теплопроводность горных пород, окружающих продуктивный пласт в вертикальном направлении, равна реальной теплопроводности, а окружающих пласт в горизонтальном направлении – нулю.

Равенство (2) является частным случаем решения уравнения распределения температуры в пласте с учетом изменения температуры

за счет теплопроводности $\lambda_{Tx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$, конвективного переноса тепла $v_{ж} c_{ж} \rho_{ж} \frac{\partial T}{\partial x}$ (здесь $v_{ж}$ – ско-

рость движения жидкости, $c_{ж}$ и $\rho_{ж}$ – соответственно удельная объемная теплоемкость и плотность насыщающего флюида), теплотери

в выше- и нижележащие пласты $\lambda_{Tz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$, изменения температуры породы во времени $c_n \rho_n \frac{\partial T}{\partial t}$:

$$\lambda_{Tx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - v_{ж} c_{ж} \rho_{ж} \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda_{Tz} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = c_n \rho_n \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Исходя из численных значений функции σ находим расстояние, на котором температура отлична от T_0 , из следующего соотношения:

$$\sigma = \xi \text{ или } \frac{4\lambda_n t}{c_n \rho_n h^2} = \frac{4\lambda_1 x}{v_b c_b \rho_b h^2}.$$

Исходя из равенства $\lambda_n = \lambda_1$ получаем значение расстояния $r_{np} = \sqrt{\frac{v_b c_b \rho_b t_0}{\pi c_n \rho_n h \sigma_2}}$, отсчитываемого от нагнетательной скважины, в пределах которого имеется отличие температуры от начальной пластовой (здесь t_0 – время с момента нагнетания горячей воды в скважину, σ_2 – коэффициент охвата пласта по толщине). Значение показателя средней температуры (T_{cp}) в радиусе $r_c \leq r \leq 20$ м (здесь r_c – радиус нагнетательной скважины) составляет $T_{cp} = \frac{T_b + T(r=20 \text{ м})}{2}$

(здесь T_b – температура горячей воды на забое нагнетательной скважины). Количество тепла, которое накапливается в зоне при соблюдении условия $r_c \leq r \leq 20$ м, составляет: $Q_T = (r^2 - r_c^2) h \sigma_2 [T_{cp(20)} - T_0] c_n \rho_n$ (здесь $T_{cp(20)}$ – средняя температура в зоне $r_c \leq r \leq 20$ м). Воспользовавшись циклом при разработке программы, определяем количество тепла, накопленного в каждой зоне пласта.

Разработанная модель реализована в виде программного модуля на языке Delphi XE 10.2, позволяющего рассчитать количество тепла, накопленного в пласте при использовании тепловых методов воздействия на пласт, с учетом тепловых свойств горных пород. Модуль предусматривает изменение любых входных данных, таких как толщина, плотность, теплоемкость и теплопроводность пласта, теплоемкость и температура закачиваемого теплоносителя, радиус нагнетательной скважины, темп и продолжительности закачки. Выходные данные могут быть распечатаны и сохранены в формате pdf. Вывод данных осуществляется в трех различных формах, а именно: протокола промежуточных данных, таблицы результатов, графиков изменения.

В дальнейшем, при условии развития, программный модуль может оказать существенную помощь в разработке месторождений, например, при подсчете количества горячего, необходимого для поддержания тепла в пласте, определении необходимости резервного источника воды, выборе технологии использования теплового метода увеличения нефтеотдачи. Существует возможность сохранения полученных результатов в базе данных и последующего их использования для машинного обучения. Модуль можно рассматривать также как основу научной и образовательной платформы для подготовки персонала в сфере цифровых технологий [10].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-08-00319.

Список литературы

1. 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. – № 45. – С. 147–161.
2. 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.
3. 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.
4. Euchen A. Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle / A. Euchen // Ann. Phys. – 1911. – Т. 34. – № 2. – С. 185–221.

5. Klemens P.G. Theory of thermal conductivity of dielectric solids: effect of defect and microstructure at high temperatures / P.G. Klemens // Proc. of 7th Symposium on Therm. Phys. Properties. Hot. – New York, 1977. – № 4. – С. 100–104.
6. Стильбанс Л.С. Физика полупроводников / Л.С. Стильбанс. – М.: Советское радио, 1967. – 452 с.
7. Могилевский Б.М. Теплопроводность полупроводников / Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. – М.: Наука, 1972. – 535 с.
8. 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.
9. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений / Ю.П. Желтов, И.Н. Стрижов, А.Б. Золотухин и др. – М.: Недра, 1985. – 296 с.
10. Abdulkadyrov A.S. EdTech: The scientific and educational platform for training digital personnel for the cyber economy / A.S. Abdulkadyrov, R.M. Aliyev, G.B. Badavov // The cyber economy. Contributions to economics / V. Filippov, A. Chursin, J. Ragulina, et al. (eds.). – Springer, 2019. – С. 163–168.

Development of a software module for determining accumulated amount of heat with thermal methods of impact on the formation taking into account thermal conductivity of rocks

M.M. Nurmagedov^{1*}, S.N. Emirov², A.A. Aliverdiev², E.N. Ramazanova¹

¹ Dagestan State Technical University, Bld. 70, prospect Shamilya, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

² IPGVE – branch of JIHT RAS, Bld. 39A, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367030, Russian Federation

* E-mail: mmm888@yandex.ru

Abstract. Solving problems of field development, oil production and refining often supposes considering the entire chain of a simulator development from a mathematical model to software. At the same time, modeling at the present stage is becoming the main tool for engineering activities.

The article discusses the implementation of an algorithm for calculating the temperature field of a reservoir when injecting hot water or steam using a developed software module. At the same time, when modeling this process, one of the thermophysical parameters is also taken into account, that is the thermal conductivity of the rocks that make up the oil reservoir. The data on thermal conductivity of rocks corresponding to reservoir conditions were obtained experimentally using the absolute stationary flat plate method. This method allows obtaining data on the dependence of thermal conductivity at 273...523 K temperatures, 0,1...400 MPa pressures and fluid saturation.

In recognition of a temperature dependence of rock thermal conductivity within the temperature range corresponding to the depths of the earth's zone, at which the thermal method of formation stimulation is applied (up to 1,5 km), the software product simulates the temperature field of a formation when hot water or steam are injected, and gives information about the amount of heat accumulated both in each separate zone and in the entire reservoir. Graphics clarify the temperature change over time in the near-wellbore zone of the formation. The temperature distribution in the reservoir is calculated using the Loverrier's formula subject to certain restrictions. It is shown that the developed software package based on the developed algorithm makes it possible to simulate the temperature field of the reservoir during injection of hot water or steam and significantly reduces the time spent on the calculation part. The results of calculations based on mathematical models can be presented both in the form of tabular data and in the form of a graph.

Keywords: rock, thermal conductivity, temperature, temperature regime of a reservoir, thermal effect on the reservoir, modeling.

References

1. 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, no. 45, pp. 147–161. ISSN 1698-6180.
2. 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 RAN. Seriya fizicheskaya*, 2020, vol. 84, no. 9, pp. 1144–1146. ISSN 0367-6765. (Russ.).

3. 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.).
4. EUCHEN, A. On temperature dependance of thermal conductivity for solid nonmetalls [Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle]. *Ann. Phys.*, 1911, vol. 34, no. 2, pp. 185–221. ISSN 0003-3804. (Germ.).
5. 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.
6. STILBANS, L.S. *Physics of semiconductors* [Fizika poluprovodnikov]. Moscow: Sovetskoye radio, 1967. (Russ.).
7. MOGILEVSKIY, B.M., A.F. CHUDNOVSKIY. *Heat conductivity of semiconductors* [Teploprovodnost poluprovodnikov]. Moscow: Nauka, 1972. (Russ.).
8. KLEMENS, P.G. Theory of the pressure dependence of the lattice thermal conductivity. In: *Proc. of the 7th AIRAPT Conference «High Pressure Science and Technology», Le Creusot, France, 1979, Pergamon, Oxford, UK*, 1980, vol. 1, pp. 480–482.
9. ZHELTOV, YU. P., I.N. STRIZHOV, A.B. ZOLOTUKHIN, et al. *Development of oil fields* [Razrabotka neftyanykh mestorozhdeniy]. Moscow: Nedra, 1985. (Russ.).
10. ABDULKADYROV, A.S., R.M. ALIYEV, G.B. BADAVOV. EdTech: The scientific and educational platform for training digital personnel for the cyber economy. In: FILIPPOV, V., A. CHURSIN, J. RAGULINA, et al. (eds.). *The cyber economy. Contributions to economics*. Springer, 2019, pp. 163–168.

УДК 553.98:544.015.4

Оптический метод определения температур фазовых переходов n-алканов

В.Н. Курьяков^{1*}, А.А. Кособрева², Е.Б. Григорьев³

¹ Институт проблем нефти и газа РАН, Российская Федерация, 119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

* E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

Ключевые слова: фазовые переходы, рассеяние света, дисперсные системы, n-алканы, парафины.

Тезисы. В работе рассматривается предложенный авторами экспериментальный оптический метод определения температур фазовых переходов индивидуальных n-алканов и их смесей. В основе метода лежит измерение температурной зависимости интенсивности рассеянного света на образце водной дисперсии исследуемого n-алкана. Путем ультразвукового диспергирования смеси n-алкана с водой были приготовлены устойчивые водные дисперсии с частицами размером примерно 100 нм без добавления поверхностно-активных веществ. Диспергирование проводилось при температуре образца выше температуры плавления исследуемого n-алкана. Исследована серия n-алканов в интервале от C₁₉H₄₀ (n-нонадекан) до C₄₂H₈₆ (n-дотетракантан). При фазовом переходе (плавлении или кристаллизации) частиц n-алкана в таком образце меняется их показатель преломления. Это приводит к существенным изменениям интенсивности рассеянного света. Таким образом, из анализа температурных зависимостей рассеянного света на водных дисперсиях n-алканов можно определить с хорошей точностью температуры плавления и кристаллизации дисперсной фазы.

Данные о фазовом поведении индивидуальных n-алканов, полученные с применением оптических измерений, сопоставлены с данными, опубликованными ранее другими исследователями, а также с результатами калориметрических измерений. Предложенный оптический метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять температуры фазовых переходов (плавления, кристаллизации, ротаторных фаз) дисперсной фазы при ее содержании в образце 10⁻⁴...10⁻⁵ % масс. Метод применим для водных дисперсий с такой низкой концентрацией n-алкана, при которой чувствительности микрокалориметра уже недостаточно.

Нормальными алканами (далее – n-алканы) называются углеводороды линейного строения, содержащие только простые (одинарные) связи. Углеродный скелет n-алканов представляет собой открытую линейную цепь. Они образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2}. Нормальные алканы содержат максимально возможное число атомов водорода для заданного числа атомов углерода. Каждый атом углерода в молекулах n-алканов находится в состоянии sp³-гибридизации: все четыре гибридные орбитали атома углерода идентичны по форме и энергии. Связи C–C представляют собой σ-связи, отличающиеся низкими полярностью и поляризуемостью. Длина каждой связи C–C составляет 0,154 нм, а длина связи C–H – 0,1087 нм.

В твердом состоянии n-алканы имеют молекулярную кристаллическую структуру. Фазовое поведение n-алканов, молекулы которых содержат от 18 до 38 атомов углерода, отличается своеобразием. Между кристаллической и изотропной жидкой фазами таких n-алканов существует ряд пластических кристаллических объемных фаз, которые носят название ротаторных [1, 2]. Они появляются между температурами плавления и кристаллизации. В ротаторных фазах n-алкан отличается слоистой квазикристаллической структурой, когда молекулы расположены в узлах кристаллической решетки и при этом обладают степенью свободы, позволяющей им вращаться вдоль своих длинных осей. Исходя из этого в n-алканах может наблюдаться фазовый переход типа «кристалл – кристалл».

Основной источник всех n-алканов в природе – нефть. Низшие газообразные углеводороды (метан, этан, пропан, бутан) входят в состав природного и попутного нефтяного газов. Твердые углеводороды встречаются в виде залежей горного

воска – озокерита, а также образуют восковые покрытия листьев, цветов и семян растений, входят в состав пчелиного воска. Нормальные алканы присутствуют в нефтяных парафинах, которые, в свою очередь, являются составной частью асфальто-смолисто-парафиновых отложений.

Фазовое поведение *n*-алканов в основном изучают методами калориметрии и рентгеновского рассеяния. Калориметрия предполагает измерение количества выделенной или поглощенной теплоты для определения температуры фазового перехода вещества. При использовании метода рентгеновского рассеяния температура фазового перехода определяется по изменению картины рентгеновской дифракции образца. Авторы настоящей работы при помощи разработанного ранее оптического экспериментального метода [3, 4] определили температуры плавления и кристаллизации для высокомолекулярных *n*-алканов $C_{32}H_{66}$ (*n*-дотриаконтан), $C_{36}H_{74}$ (*n*-гексатриаконтан), $C_{38}H_{78}$ (*n*-октатриаконтан) и $C_{42}H_{86}$ (*n*-дотетрааконтан). Схожая методика под названием *англ.* *droplet technique* ранее уже использовалась для изучения фазового поведения различных веществ [5, 6].

Материалы и методы

Для приготовления образцов водных дисперсий использовались *n*-алканы производства компании Sigma-Aldrich – $C_{32}H_{66}$ (97 %), $C_{36}H_{74}$ (98 %), $C_{38}H_{78}$ (98 %), $C_{42}H_{86}$ (98 %) – и бидистиллированная вода для инъекций (Solopharm, Россия). Исходные концентрированные образцы дисперсии готовили из 10 мл воды и 0,001 г *n*-алкана (0,01 % масс.). Приготовление навесок компонент осуществлялось с помощью аналитических весов Sartorius BP301S (цена деления – 0,1 мг, Германия). Реагенты помещали в стеклянную вialу объемом 20 мл. Далее смесь нагревали на водяной бане до 80 °С. Затем расплавленный *n*-алкан и воду в вiale диспергировали при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-А (рабочая частота – 22 кГц, мощность – 300 Вт) производства компании SPE Academy Ltd. (г. Сумы, Украина) в течение 30 с и образец оставляли остывать до комнатной температуры (25 °С). Описанным способом были приготовлены образцы с концентрацией *n*-алкана в воде 10^{-3} % масс. Поверхностно-активные вещества не использовались. С целью измерения

температурных зависимостей интенсивности рассеянного света концентрированный исходный образец разбавлялся бидистиллированной водой в пропорции 1:100.

Температурные зависимости интенсивности рассеянного света и гидродинамический радиус частиц дисперсии измерялись анализатором размеров частиц и ζ -потенциала Photocor Compact-Z (Photocor, Россия). Основные элементы этого прибора: термостат с держателем для кюветы с образцом; лазер (длина волны – 654 нм, мощность – 30 мВт); лавинный фотодиод в качестве системы счета фотонов. Прибор снабжен температурным регулятором на элементе Пельтье, который позволяет поддерживать заданную температуру с точностью 0,1 градус в диапазоне 2...90 °С. Измерения могут производиться в автоматическом режиме при нагреве и охлаждении. Измерения температурной зависимости интенсивности рассеянного света выполнялись под фиксированным углом 90°. Во всех экспериментах шаг по температуре при нагреве и охлаждении составлял 0,1 °С, а скорость изменения температуры – около 6 °С/ч. Для каждого образца дисперсии в исследуемом температурном диапазоне выполнялись по меньшей мере два цикла нагрева и охлаждения.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости интенсивности рассеянного света при нагреве (см. а) и охлаждении (см. б) на образце водной дисперсии *n*-алкана $C_{32}H_{66}$, для которого температуры плавления ($T_{пл}$) и перехода из кристаллического состояния в ротаторную фазу ($T_{кр-рот}$) составляют 68,8 и 66,1 °С соответственно [7]. В экспериментальном температурном интервале 30...75 °С данный *n*-алкан при нагреве расплавится.

Интенсивность рассеянного света на таком образце будет зависеть от концентрации и размера частиц и от разницы показателей преломления жидкости и частиц в ней. В ходе эксперимента при нагреве и охлаждении образца концентрация частиц в нем не меняется. Размер частиц из-за разницы плотностей жидкой и твердой фаз *n*-алкана меняется незначительно. Несмотря на то что интенсивность рассеяния сильно зависит от размера частиц (пропорциональна радиусу частицы в 6-й степени [8]), вклад в изменение рассеяние

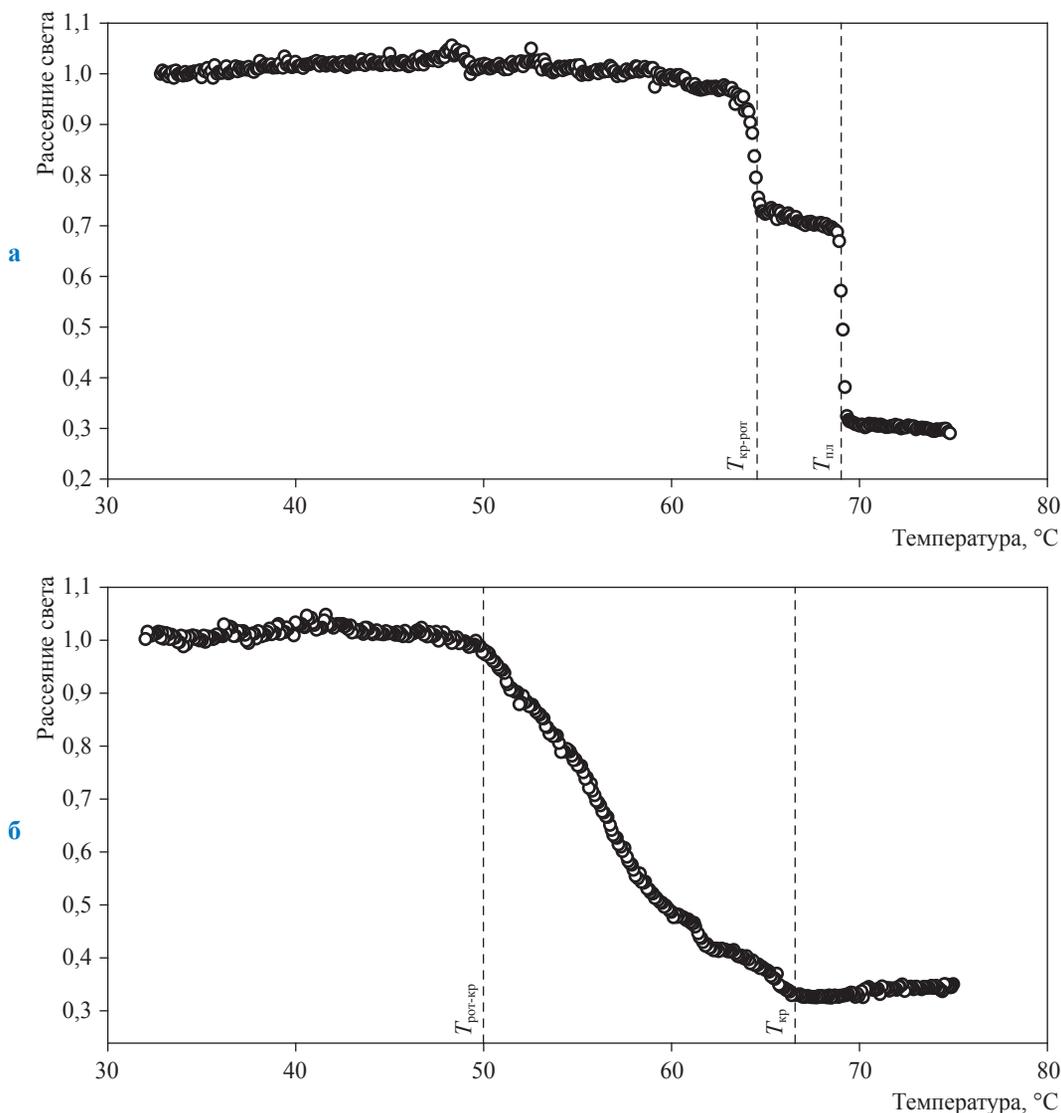


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света, измеренная на водной дисперсии $C_{32}H_{66}$: а – нагрев; б – охлаждение

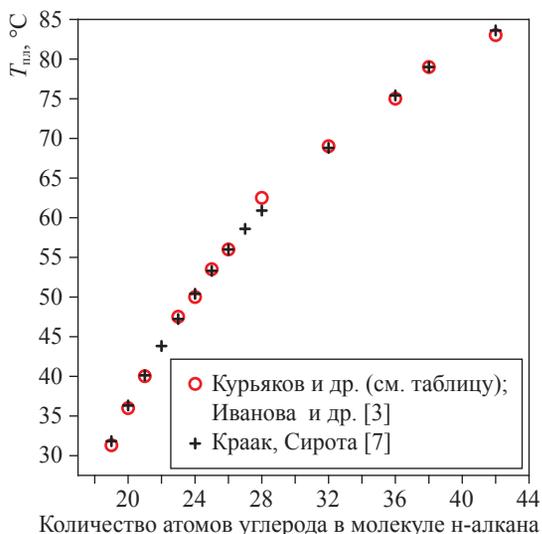


Рис. 2. Температуры плавления n-алканов

света при плавлении и кристаллизации составит примерно 2...3 %. В основном изменение интенсивности рассеянного света на таком образце будет определяться скачкообразным изменением показателя преломления n-алкана при фазовых переходах [9]. Таким образом, скачкообразные изменения интенсивности рассеянного света на рис. 1а соответствуют переходу «кристалл – ротаторная фаза» при $T_{кр-рот} = 64,5 °C$ и плавлению при $T_{пл} = 69,1 °C$. При охлаждении (см. рис. 1б) можно выделить два излома температурной зависимости, соответствующие температурам начала кристаллизации $T_{кр} = 66,5 °C$ и перехода из ротаторной фазы в кристаллическое состояние $T_{рот-кр} = 50,0 °C$.

Температуры плавления и кристаллизации исследованных n-алканов

Количество атомов углерода в молекуле	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл} - T_{кр}, ^\circ\text{C}$ (переохлаждение)
19	31,5	26	5,5
20	36	32	4
21	40	35	5
23	47,5	44	3,5
24	50	47	3
25	53,5	51	2,5
26	56	55	1
28	62,5	61	1,5
32	69	69	2
36	75	73	2
38	79	78	1
42	83	81	2

Аналогичным образом измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света для водных дисперсий n-алканов $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$, $\text{C}_{38}\text{H}_{78}$ и $\text{C}_{42}\text{H}_{86}$. В таблице представлены экспериментальные результаты, полученные авторами оптическим методом для серии n-алканов. На рис. 2 данные авторов сравниваются с данными Краака и Сироты [7].

Оптическим методом на основе метода Droplet Technique [5, 6] определены температуры плавления и кристаллизации n-алканов $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$, $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$, $\text{C}_{38}\text{H}_{78}$ и $\text{C}_{42}\text{H}_{86}$. Полученные значения $T_{пл}$ хорошо согласуются с результатами измерений, выполненных другими методами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00984

Список литературы

- 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.
- Sirota E.B. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes / E.B. Sirota, Singer D.M. // J. Chem. Phys. – 1994. – Т. 101. – С. 10873–10882.
- 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>
- Kuryakov V.N. Tricosane ($\text{C}_{23}\text{H}_{48}$) and octacosane ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$) 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>
- Turnbull D. The subcooling of liquid metals / D. Turnbull // J. Appl. Phys. – 1949. – Т. 20. – С. 817.
- 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.
- Kraack H. Measurements of homogeneous nucleation in normal-alkanes / H. Kraack, E.B. Sirota, M. Deutsch // J. Chem. Phys. – 2000. – Т. 112. – С. 6873–6885.
- Hulst, H.C., van de. Light scattering by small particles / H.C. van de Hulst. – Mineola, NY: Dover Publications, 1981. – 496 с.
- Johnson J.F. Phase transformations in commercial paraffin waxes / J.F. Johnson // Ind. Eng. Chem. – 1954. – Т. 46. – С. 1046–1048.

Optical method aimed at determination of phase transition temperatures for n-alkanes

V.N. Kuryakov^{1*}, A.A. Kosobreeva², Ye.B. Grigoryev³

¹ Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences, Bld. 3, Gubkina street, Moscow, 119333, Russian Federation

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Bld. 9, Miusskaya ploshchad, Moscow, 125047, Russian Federation

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

Abstract. Authors suggest an optical experimental technique for determining temperatures of phase transitions regarding individual n-alkanes and their mixtures. The method is based on measuring the temperature dependence of the scattered light intensity on a sample of an aqueous dispersion of the n-alkane under study. Stable aqueous surfactant-less dispersions with a particle size of about 100 nm were prepared through ultrasonic dispersion of an n-alkane–water mixture. Dispersion was carried out at a sample temperature above the melting point of the n-alkane under study. Studies have been performed for a series of n-alkanes ranging from C₁₉H₄₀ (n-nonadecane) to C₄₂H₈₆ (n-dotetracontane). During the phase transition (melting or crystallization) of n-alkane particles in such a sample, their refractive index changes. This leads to significant changes in the intensity of the scattered light. Thus, the temperature dependences of scattered light on aqueous dispersions of n-alkanes show the melting and crystallization temperatures with good accuracy. The proposed technique is highly sensitive and allows one to determine the temperature of phase transitions of the dispersed phase when its content in the sample is of 10⁻⁴...10⁻⁵ % wt.

Phase behavior of the studied individual n-alkanes obtained by means of optical measurements was compared with information published by other researches including the calorimetric data. The suggested optical method enables precise determination of phase transition temperatures (melting, crystallization, rotator phases) for n-alkanes in a dispersed system. This method is applicable for aqueous dispersions with such a low concentration of n-alkane, at which the sensitivity of the microcalorimeter is no longer sufficient.

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. TURNBULL, D. The subcooling of liquid metals. *J. Appl. Phys.*, 1949, vol. 20, p. 817. ISSN 0021-8979.
6. 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.
7. KRAACK, H., E.B. SIROTA, M. DEUTSCH. Measurements of homogeneous nucleation in normal-alkanes. *J. Chem. Phys.*, 2000, vol. 112, pp. 6873–6885. ISSN 0021-9606.
8. HULST, H.C., van de. *Light scattering by small particles*. Mineola, NY: Dover Publications, 1981.
9. JOHNSON, J.F. Phase transformations in commercial paraffin waxes. *Ind. & Eng. Chem.*, 1954, vol. 46, pp. 1046–1048. ISSN 1226-086X.

УДК 543.544+543.42

Проблемы и возможности совершенствования исследования и моделирования газоконденсатных флюидов

А.Г. Касперович^{1*}, Д.Р. Крайн², О.А. Омельченко², Н.А. Мурыхныч², Д.А. Рычков², Д.Г. Фатеев², Ю.В. Мамонтова³

¹ ООО «Газпром переработка», Российская Федерация, 194044, г. Санкт-Петербург, ул. Смольячкова, д. 6, к. 1, стр. 1

² ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская область, Ленинский р-н, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

³ ООО «Газпром недра», Российская Федерация, 625000, г. Тюмень, ул. Герцена, д. 70

* E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru

Тезисы. Фундаментальной базой для корректных расчетов в различных системах гидродинамического и технологического моделирования является подробная, проверенная информация о содержании и свойствах компонентов и фракций пластового газоконденсатного флюида (ГКФ). Для анализа, планирования и прогноза показателей технологически связанных процессов логично выстроить единую комплексную систему исследования и моделирования пластового ГКФ и выделяемых из него углеводородных потоков (УВП) по технологической цепочке «пласт → скважина → промысел → завод». При большом разнообразии имеющихся средств моделирования, аналитического оборудования, нормативной документации по данному направлению обобщенной программы работ до сих пор не сложилось, работы ведутся разрозненно по стадиям технологических процессов, без общего плана, комплексного сбора и обработки результатов. В статье рассмотрены причины такого состояния и предложены способы объединения разнородной информации. По мнению авторов, реализация предложенных способов обеспечит информационную связь экспериментальных данных и расчетов, выполняемых на разных стадиях исследования и моделирования ГКФ и выделяемых из него УВП, что повысит корректность и расширит диапазон практического применения последних.

Ключевые слова: гидродинамическое и технологическое моделирование, компонентно-фракционный состав, композиционный состав, физико-химические свойства, экспериментальные исследования.

Месторождения Западной Сибири в последние годы характеризуются падающей добычей сеноманского сухого газа и нарастающими темпами разработки газоконденсатных отложений и нефтяных оторочек. При этом разрабатываются все более глубоко залегающие продуктивные горизонты, а добываемые флюиды все сильнее отличаются от ранее добываемых и подробно изученных. В связи с этим приобретает актуальность проблема эффективности подготовки углеводородного газоконденсатного сырья, увеличения глубины его переработки. Для оптимизации процессов планирования и управления подготовкой и переработкой нестабильного газового конденсата (НК) как одного из продуктов промысла необходимо своевременно получать достоверную и в достаточной степени детальную информацию о составе пластового газоконденсатного флюида (ГКФ). Причем речь идет о полном компонентно-фракционном составе (КФС) ГКФ и необходимых для последующего адекватного моделирования физико-химических свойствах (ФХС) входящих в него узких фракций. Поскольку НК является налогооблагаемым продуктом целого ряда компаний Группы Газпром, данные о его КФС и ФХС (например, плотности, температуре помутнения, товарных свойствах), которые используются в учетных операциях, и степень достоверности прогноза изменений в процессе разработки месторождения могут влиять на доходность ПАО «Газпром» и налоговые поступления в бюджет РФ. Необходимо отметить, что указанная базовая информация необходима для моделирования как разработки месторождений (на гидродинамических моделях), так и процессов транспорта, подготовки и переработки добываемых углеводородов в системах технологического моделирования (СТМ).

В настоящее время разработаны и применяются на практике разнообразные технические средства и методы (методики) определения КФС и ФХС ГКФ (и его узких фракций), а именно:

- эффективное скважинное и сепарационное оборудование с высокоточными датчиками температуры, давления и дебита добываемого углеводородного сырья, обеспечивающее качественные газоконденсатные исследования;
- аналитическое оборудование, стандартизованные и поисковые методики экспериментальных исследований КФС и ФХС газовых и жидких углеводородных смесей и их фракций;
- программные средства моделирования пластовых флюидов, расчета показателей разработки месторождений, промышленной подготовки пластового ГКФ, транспорта и переработки НК.

Качественный отбор глубинных проб и исследования пластового ГКФ (опробователи пластов на кабеле) за редким исключением трудновыполнимы или невозможны, для определения КФС и ФХС фракций чаще всего проводятся отбор проб и исследования углеводородных потоков (УВП), выделяемых из добываемого ГКФ – продукции скважин или промысла. При этом КФС пластового и добываемого ГКФ в процессе расчета прогнозных показателей разработки месторождений определяются по результатам гидродинамического моделирования (ГДМ), а КФС выделяемых из ГКФ продуктов – по результатам последующего технологического моделирования подготовки ГКФ и переработки нестабильного конденсата в СТМ.

Из всего перечисленного выше логично вытекает необходимость разработки единой программы комплекса исследований и моделирования ГКФ, а также выделяемых из него УВП по технологической цепочке «пласт → скважина → промысел → завод» с последовательной передачей данных, обменом данными, обобщением и анализом результатов и обратной связью для получения наиболее достоверной информации. При большом выборе средств реализовать эту задачу весьма непросто. По ряду организационных и технических причин на практике перечисленные работы проводятся обособленно для каждого элемента упомянутой технологической цепочки, полученные при этом результаты исследований и расчетов остаются разрозненными, их обобщения и комплексного

анализа не проводится. Это ограничивает возможности контроля достоверности и спектра использования получаемой информации.

Одна из проблем комплексного исследования и моделирования ГКФ заключается в значительном различии решаемых задач и форматов составов и свойств ГКФ, получаемых при лабораторном анализе и используемых при ГДМ и в технологических моделях промышленной подготовки и переработки НК. Более того, в ходе ГДМ для ускорения расчетов часто используют модель формата *англ.* black oil (нелетучая нефть), которая не предполагает корректных (детерминированных) методик преобразования результатов моделирования в формат КФС (с необходимым набором ФХС псевдокомпонентов в составе углеводородного сырья), используемый для моделирования последующих процессов в СТМ.

Другой проблемой в настоящее время являются технические ограничения симуляторов пласта, которые не позволяют оперировать в ГДМ подробными КФС пластового ГКФ и продукции скважин. В лучшем случае используются их «свернутые» укрупненные композиционные составы (КС) с ограниченным числом компонентов и фракций, общее количество которых обычно составляет не более десяти-пятнадцати. В то же время для адекватного моделирования промышленной подготовки ГКФ и особенно переработки НК необходимо использовать подробные КФС с набором индивидуальных компонентов (до углеводородов группы C_5 включительно), узких 10-градусных фракций в диапазоне температур кипения до 450...500 °С и остатка кипением при температурах свыше 450...500 °С. При этом для каждой фракции как КС, так и КФС необходимо получить набор базовых ФХС: как минимум – молярную массу, плотность, температуру кипения, критические свойства.

Таким образом, для передачи КФС и свойств флюида из ГДМ в СТМ необходимо начальный подробный КФС пластового ГКФ, полученный по результатам экспериментальных лабораторных исследований и моделирования, трансформировать в «свернутый» КС, а затем композиционные составы добываемого ГКФ, полученные на каждом расчетном шаге ГДМ, «развернуть» обратно в формат подробного КФС для последующего технологического моделирования. При этом соответствующей (и, главное, корректной) трансформации подлежат и свойства

псевдокомпонентов КФС. Потенциальная схема такой операции представлена ниже на рис. 1. Однако из-за отсутствия надежных способов обратной конвертации КС из гидродинамической модели в КФС для СТМ такая схема обычно не используется. КФС сырья промышленной подготовки и последующей переработки формируется самостоятельно разными нестандартными способами.

Существует и проблема трансформации ФХС широких фракций КС в ФХС узких фракций КФС из-за необходимости дополнительной (повторной) адаптации КС к результатам экспериментальных PVT-исследований. В качестве возможного варианта решения данной проблемы предлагается новый метод, основанный на использовании *коэффициентов изменения состава* (КИС) – отношений долей компонентов в составе добываемого ГКФ к долям компонентов в составе пластового ГКФ.

Идея такого рода трансформации появилась при анализе составов отбираемого газа по ступеням снижения давления в процессе дифференциальной конденсации. При этом была установлена плавная форма зависимостей КИС от значения температуры кипения компонентов состава и от давления фазового перехода, что дает возможность их аппроксимации и выполнения по ним различных интерполяционных расчетов. В частности, в ООО «ТюменьНИИгазпрогаз» много лет успешно применялась методика сглаживания (нивелирования ошибок) экспериментальных КФС газа, отводимого из PVT-бомбы

в процессе дифференциальной конденсации ГКФ, на основе построения зависимостей КИС от давления отбора. Использование такой зависимости позволило успешно разработать и применять [1] (уже более 10 лет) методику прогноза изменения КФС добываемого ГКФ в динамике разработки месторождений. При этом использовался механизм плавной сплайн-интерполяции указанной зависимости по проектному массиву пластовых давлений по годам эксплуатации.

Далее изложен один из вариантов реализации подобных решений «разворота» КС продукции скважин по результатам ГДМ в подробный КФС добываемого ГКФ, апробированный на примере одного из эксплуатационных участков ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения. Вкратце алгоритм предлагаемой методики состоит из следующих шагов:

- по результатам ГДМ вычисляются КИС для фракций КС и формируется их табличная зависимость от значения температуры кипения на всех шагах изменения пластового давления;
- по полученной зависимости методом интерполяции по температуре кипения находятся КИС для индивидуальных компонентов и псевдокомпонентов КФС;
- по исходному КФС пластового ГКФ и полученным КИС вычисляется КФС добываемого ГКФ при требуемом значении пластового давления.

На рис. 2 отражены функциональные зависимости от температуры кипения исходных КИС для КС и КИС, полученных для ФХС,

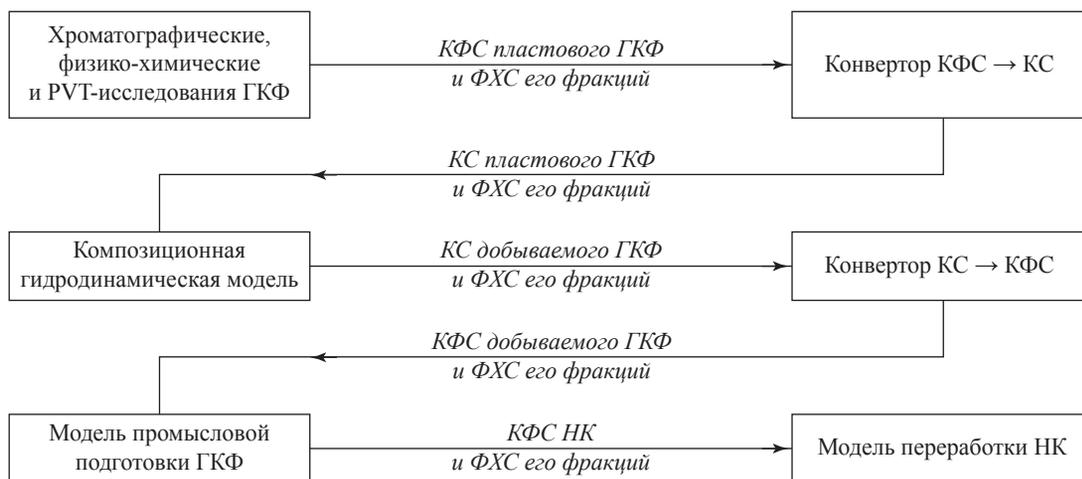


Рис. 1. Принципиальная схема трансформации составов при передаче информации из гидродинамической модели в СТМ:

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

используемых в СТМ. Нужно отметить, что данная методика не требует дополнений и изменений программных средств ГДМ, ее можно реализовать в среде Microsoft Excel с минимальной доработкой данной среды путем внедрения функции гладкой интерполяции кубическим сплайном.

Следующий предлагаемый вариант «разворота» КС в КФС основан на вычислении в композиционной гидродинамической модели коэффициентов отбора (КО) компонентов пластового ГКФ в добываемый ГКФ и построении их зависимости от температуры кипения – функции отбора компонентов (ФОК). КО – это массовая доля, %, компонента, перешедшего

из пластового в добываемый ГКФ в процессе фазовых переходов «газ ↔ жидкость» в пластовых условиях. В кратком изложении алгоритм данного варианта трансформации составов состоит из следующих шагов:

- по результатам расчетов в композиционной гидродинамической модели рассчитываются КО и формируется ФОК пластового ГКФ в добываемый ГКФ для КС;
- методом интерполяции полученной ФОК по температурам кипения рассчитываются КО для компонентов КФС;
- по исходному КФС пластового ГКФ и вычисленным КО рассчитывается КФС добываемого ГКФ.

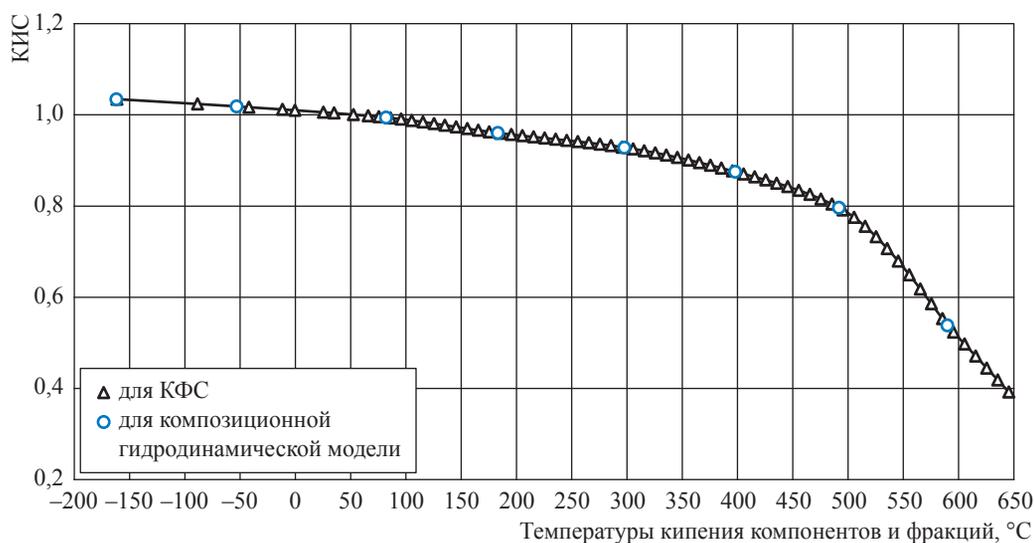


Рис. 2. Функциональные зависимости от температуры кипения исходных КИС для КС и полученных КИС для КФС, используемых в СТМ

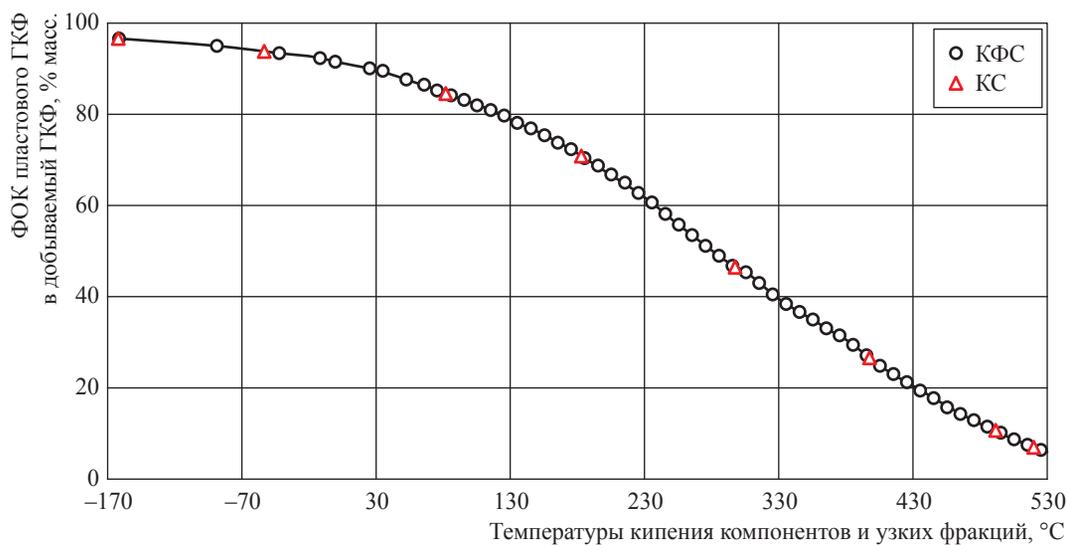


Рис. 3. Зависимости ФОК от температуры кипения для КС и результирующего КФС

На рис. 3 отражены полученные зависимости (исходная и после интерполяции). Следует отметить важное условие, связанное с вынужденной коррекцией свойств фракций КС в процессе его повторной настройки по результатам PVT-эксперимента. Данное условие необходимо учитывать для адекватной реализации вышеизложенных методов «разворота» КС в КФС.

Необходимость этой процедуры обусловлена тем, что после «сворачивания» исходного КФС пластового ГКФ в КС и аддитивного расчета ФХС фракций происходит сдвиг расчета с использованием кубических уравнений состояния фазового равновесия флюида. Для схождения модели в формате КС с экспериментом приходится вносить поправки в рассчитанные свойства фракций КС. При этом важно не допускать сдвига расчетных температур кипения фракций, а если это окажется невозможным – учитывать введенные (при адаптации свойств псевдокомпонентов КС) изменения значения температуры кипения фракций при «развороте» КС в КФС.

Следующий недостаток существующей практики исследования и моделирования ГКФ заключается в невозможности определения на выбранную дату общего по промыслу КФС добываемого ГКФ в процессе эксплуатации месторождения по результатам периодических газоконденсатных исследований части фонда добывающих скважин. Охватить газоконденсатными исследованиями одновременно весь добывающий фонд на постоянной основе физически невозможно, такие работы проводятся периодически для части скважин эксплуатационного фонда в соответствии с программой исследовательских работ по контролю разработки месторождения. В результате получаемые дискретно КФС продукции части скважин не отражают общего состава добываемого на промысле флюида. На данный момент специалисты по технологическому моделированию вынуждены ранжировать имеющиеся результаты газоконденсатных исследований скважин по представительности, проводить иные работы, чтобы получать такой обобщенный КФС добываемого ГКФ.

Для решения этой задачи в дополнение к исследованиям скважин предлагается развернуть определение обобщенного по промыслу КФС добываемого ГКФ по результатам моделирования его промысловой подготовки

в режиме расчетно-технологического мониторинга (РТМ). Такая методология была отработана в ООО «ТюменьНИИГипрогаз» в течение последнего десятилетия [1]. Суть предлагаемого метода заключается в итерационном расчете материально-компонентного баланса промысла по фактическим режимным параметрам (давлению и температуре) сепарационного оборудования, хозрасчетно измеренным объемам товарного газа и товарного НК и экспериментально полученным КФС УВП по ступеням сепарации (минимально необходимо определение КФС товарного НК на выходе последней ступени сепарации). В процессе расчетов проводится рекомбинация входящего на промысел суммарного потока добываемого ГКФ смешением экспериментального КФС товарного НК и расчетного КФС товарного газа в соотношении, подбором которого достигается схождение с заданной точностью расчетных объемов продуктов промысловой подготовки с результатами их хозрасчетных измерений. При этом контролируется отклонение расчетного и экспериментального КФС НК товарного, и для его минимизации при необходимости проводится согласование давления концевой ступени сепарации с давлением насыщенных паров конденсата. Схема таких исследований отражена на рис. 4.

Такая процедура позволяет однозначно определять КФС общего потока добываемого ГКФ на входе промысла, из которого по адаптированной модели при фактических режимных параметрах сепараторов и разделителей рассчитывается значение удельного балансового выхода НК, соответствующее результатам хозрасчетных измерений объемов газа и конденсата, а его расчетный КФС близок к полученному экспериментально. Небольшие отклонения расчетного КФС от экспериментального в большинстве случаев неизбежны вследствие погрешности хроматографических определений последнего и связанных с ними отклонений расчетного давления насыщенных паров конденсата при температуре сепарации от фактического давления концевой ступени сепарации. Изложенный метод расчета обеспечивает также получение полного материального компонентного баланса всех потоков газа и конденсата по ступеням сепарации технологического процесса промысловой подготовки добываемого ГКФ, а при наличии экспериментальных КФС потоков возможно вычисление капельных уносов НК с газом.

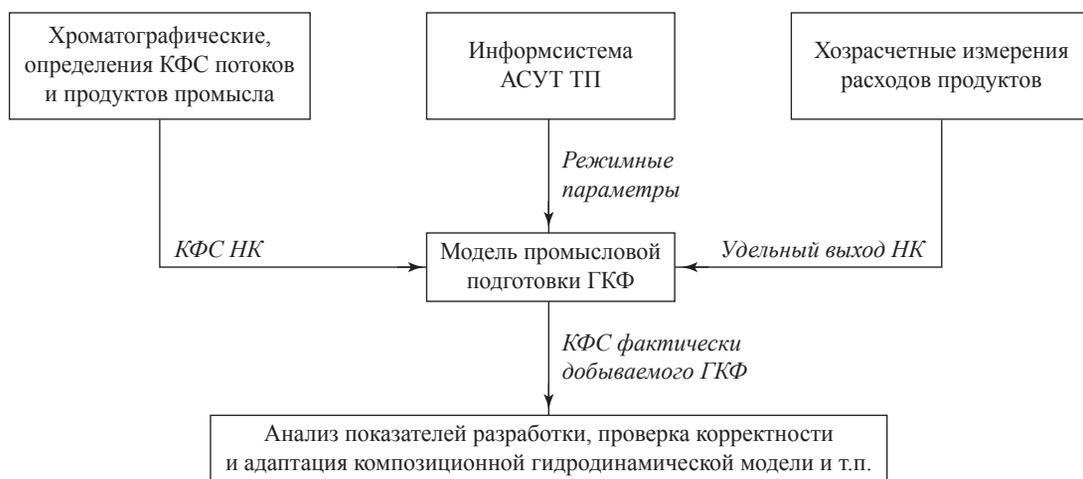


Рис. 4. Схема применения РТМ для получения КФС, обобщенного по промыслу: АСУ ТП – автоматизированная система управления технологическими процессами

Расчеты по моделям газоконденсатных промыслов Западной Сибири в режиме РТМ последние годы регулярно проводятся при анализе показателей разработки месторождений и мониторинге и прогнозе сырьевой базы ООО «Газпром переработка». Получаемый таким способом КФС добываемого ГКФ может использоваться для контроля точности ГДМ КС продукции скважин, позволит усовершенствовать методику адаптации гидродинамической модели. Регулярное определение КФС совокупного добываемого ГКФ станет связующим звеном для комплексного анализа и обобщения экспериментально определяемых КФС продукции скважин и получения на этой основе сбалансированных данных о составах флюидов отдельных объектов разработки.

В целом реализация предлагаемого метода определения обобщенного КФС добываемого ГКФ существенно дополнит объем и повысит качество информации, применяемой для контроля и анализа разработки месторождения. Использование этих данных позволит также повысить качество прогнозных расчетов составов добываемого ГКФ и товарных продуктов промысла и на этой основе более надежно решать задачи планирования и перспективного развития производств по технологической цепочке «пласт → скважина → промысел → завод».

Выстраивая обозначенную выше программу объединения всех вышеперечисленных работ по исследованию и моделированию ГКФ в единый комплекс, необходимо учесть и недостатки существующей практики

экспериментального определения КФС ГКФ и ФХС его фракций:

- применительно к определению КФС выпущено большое количество нормативных документов различного статуса при отсутствии в них положений, призванных обеспечить надежный контроль достоверности получаемой информации (новый ГОСТ Р 57851¹ в этой части также не совершенен);
- при этом отсутствуют целостная методология и соответствующие нормативные документы по экспериментальному определению и интерпретации ФХС фракций;
- фракции, выделяемые методом ректификации для экспериментального определения ФХС, значительно отличаются по составу от хроматографических фракций КФС.

Первые две проблемы могут быть решены организационно подробным анализом и ревизией действующей нормативной базы и разработкой на этой основе унифицированных стандартов, учитывающих недостатки существующих методик и обобщающих наиболее совершенные и эффективные аналитические решения.

Третья проблема гораздо сложнее, поскольку пока не существует доступных способов физического выделения из исследуемого УВП «истинных» фракций, формирующих КФС по результатам хроматографического анализа, в необходимых для экспериментального определения их ФХС объемах.

¹ См. ГОСТ Р 57851.1-2017 Смесь газоконденсатная. Ч. 1. Газ сепарации. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии.

На практике для этой цели проводится фракционная разгонка УВП методом ректификации со сбором фракций, выкипающих в заданных интервалах температур. Однако из-за недостаточной селективности фазового разделения выделяемые фракции содержат углеводороды с температурами кипения, интервалы которых в 5...7 раз превышают установленные номиналы. При этом хроматографические фракции формируются разделением хроматограммы по временам удерживания, соответствующим истинным температурам кипения углеводородов, и поэтому пределы кипения этих фракций близки к номинальным. Небольшие выходы отдельных индивидуальных компонентов за пределы номинального диапазона кипения хроматографических фракций объясняются расхождением температур кипения компонентов различных групп углеводородов с близкими временами удерживания.

Единство информации при определении КФС ГКФ и массива ФХС его фракций должно обеспечиваться на основе комплексной методологии, создание которой пока находится на стадии поиска. Общий план исследований УВП для получения КФС и ФХС его «истинных» фракций предположительно должен включать следующие основные этапы:

- хроматографическое определение КФС и содержания n-алканов во фракциях;
- хроматографическое определение индивидуального состава до температур кипения 200 °С с расчетом по нему ФХС легких «истинных» фракций;
- ректификацию жидкой пробы с выделением узких фракций, исследованием их ФХС и хроматографическим определением содержания в них «истинных» фракций, формирующих КФС;
- пересчет ФХС фракций разгонки (по результатам их хроматографического анализа) в ФХС «истинных» фракций КФС температурами кипения свыше 200 °С (методику пересчета предполагается разработать на базе средств математической статистики).

На данный момент в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» планируется разработка объемного пакета нормативных документов касательно комплекса исследований НК и его фракций. Предполагается, что эти документы окажутся полезными, будут широко использоваться и обеспечат полное понимание и выполнение рассматриваемых исследований. Для этого необходимо проанализировать действующую нормативную базу определения КФС и ФХС УВП, выбрать наиболее эффективные методические решения, выполнить экспериментальные исследования и реализовать на практике методики определения КФС и ФХС УВП (целесообразно это сделать силами нескольких лабораторий) для последующей их стандартизации. В частности, весьма актуальной представляется организация рабочей группы по внедрению ГОСТ Р 57851 с целью углубленного анализа корректности и эффективности прописанных в нем методик с целью дальнейшего совершенствования методической базы определения КФС и ФХС фракций в вышеизложенном аспекте.

Авторы не претендуют на «истину в последней инстанции», но считают, что проведение предлагаемых работ и реализация вышеизложенных решений позволит существенно улучшить взаимодействие подразделений, повысить качество информационных потоков и, как следствие, получить существенный технологический и экономический эффект.

Список литературы

1. Нестеренко А.Н. Практический опыт, проблемы и пути совершенствования методов определения и прогноза составов добываемого сырья газоконденсатных месторождений для адекватного моделирования его промышленной подготовки, транспорта и переработки / А.Н. Нестеренко, А.Г. Касперович, О.А. Омельченко, Д.А. Рычков, Е.А. Якушенко // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. – № 4 (28). – С. 27–36.

Challenges and capabilities to perfect studying and modelling of gas-condensate fluids

A.G. Kasperovich^{1*}, D.R. Krain², O.A. Omelchenko², N.A. Murykhnych²,
D.A. Rychkov², D.G. Fateyev², Yu.V. Mamontova³

¹ Gazprom Pererabotka LLC, Box 1, Bld. 1, Estate 6, Smolyachkova street, St. Petersburg, 194044, Russian Federation

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

³ Gazprom Nedra LLC, Bld. 70, Gertsena street, Tyumen, 625000, Russian Federation

* E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru

Abstract. A fundamental base for correct calculations within the various systems of hydrodynamic and process modelling is a detailed and valid information on composition and properties of gas-condensate fluid components and fractions. To analyze, plan and predict indicators of the technologically linked processes, it seems reasonable to arrange a unified complex system for studying and modelling of in-situ gas-condensate fluids and separated hydrocarbon flows. Such a system must correspond to a process chain like “a stratum → a well → a field → a plant». Despite of great diversity of simulators, analytical instruments and legal requirements, there is no any consolidated program of works regarding this line of activities. All works are being done separately for each stage of a technological process without any general plan and complex data collection and processing system. This article highlights the reasons for the mentioned omission and suggests ways to overcome it merging the separated information. In authors’ opinion, realization of the suggested steps will provide the informational connection of test results and calculations carried out at different stages of fluid studies, and, consequently, will improve propriety and enlarge a range of application for these studies.

Keywords: hydrodynamic and process modelling, component-fraction composition, physical-chemical properties, experimental tests.

References

1. NESTERENKO, A.N., A.G. KASPEROVICH, O.A. OMELCHENKO, et al. Practical experience, issues and ways to perfect methods for makeup and prediction of primary products composition of gascondensate fields in order to simulate their field treatment, transfer and processing [Prakticheskiy opyt, problem i puti sovershenstvovaniya metodov opredeleniya i prognoza sostavov dobyvayemogo syrya gazokondensatnykh mestorozhdeniy dlya adekvatnogo modelirovaniya ego promyslovoy podgotovki, transporta i pererabotki]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2016, no. 4 (28): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 27–36. ISSN 2306-8949. (Russ.).

UDC 532.137.4:543.318.3:544.313:665.753.4

Thermophysical properties of 1-propanol and diesel fuel blends.

I. Viscosity over wide range of temperature

U. Ashurova¹, J. Safarov^{2*}

¹ Department of Energetics, Mingachevir State University, Bld. 21, Dilara Aliyev street, Mingachevir, AZ4500, Azerbaijan

² Institute of Technical Thermodynamics, University of Rostock, Bld. 2, Albert-Einstein street, Rostock, D-18059, Germany

* E-mail: javid.safarov@uni-rostock.de

Abstract. Viscosity, mPa·s, of 1-propanol and diesel fuel blends at temperatures from 273,15 to 373,15 K are reported with an estimated average deviation of $\pm 0,35$ % in dynamic viscosity. Measurements were carried out using the Anton Paar SVM 3000 Stabinger viscometer. The viscosity values of 1-propanol are compared with data available in open access. Authors have obtained the positive dependence of the excess viscosity, mPa·s, for studied fuel blends. This dependence is discussed.

Keywords:

1-propanol, diesel fuel, viscosity, excess viscosity, high temperature.

The diesel engine, which converts traditional hydrocarbon fuel into mechanical energy, is currently the most used widely type of engine. In comparison with gasoline engines, diesel engines have low CO₂ emissions, high power output, and a reliable functionality. Stringent emissions standards require that advanced diesel engine technology must have improved primary injection and combustion processes within the engine combustion chamber. Independent of the fuel properties, the injection rate and the combustion process for burning alternative fuels in diesel engines must be properly adjusted [1].

One important novelty for meeting the diesel engine emissions requirements is the use of alternative fuels together with diesel fuel as binary fuel blend. Alcohols have been used as alternative fuels (or in blends) in internal combustion engines for a long time. Typically, alcohol decreases internal combustion engine emissions [2]. Alcohol fuels have a higher octane number than traditional fossil fuels and can be used as an octane booster for fuels. The short chain alcohols, like methanol (CH₃OH) and ethanol (C₂H₅OH), do not have full solubility in diesel fuel over a wide range of temperatures, and in fact show a higher affinity for water [3]. Other alcohols, for example 1-propanol (C₃H₇OH) and 1-butanol (C₄H₁₀OH), have a lower affinity for water due to their longer carbon chain. They demonstrate better blend stability and have full solubility in diesel fuel in the all concentration ranges, when compared with methanol and ethanol (due to their low polarity).

There are two possibilities when using alcohols as a blend in diesel engines [4]: 1) diesel is injected with an injection nozzle into the combustion chamber and a carburettor alcohol (from a separate tank) is added to the air flow; 2) alcohol and diesel fuel blends are injected simultaneously by the injection nozzle. The latter is simpler, because the injection system hardware does not require alteration. This means that no engine hardware modifications are needed but does require, however, that the engine management system compensates for the changed fuel properties. This is because of, upon injection of the fuel in a cylinder, large depressurization of the fuel results in a significant change of the thermophysical properties of the fluid [1]. The optimal design for diesel engine combustion and high pressure fuel injection (with fuel mixtures) requires modelling and optimizing spray formation, vaporization, combustion, and pollutant formation, as well as an accurate knowledge of basic fuel thermophysical properties (e.g., density, vapor pressure, viscosity, speed of sound, surface tension, heat capacity, heat conductivity, and bulk modulus) as a function of pressure, temperature, and composition [4–9]. At the results of a series of research investigations [4–9], authors studied the thermophysical properties of ethanol, 1-propanol, or 1-butanol and diesel B0 fuel blends. In this work, the thermophysical

properties of 1-propanol and diesel B0 fuel blends were the topics of interest.

1-Propanol can be a biomass-based renewable fuel, produced by alcoholic fermentation of the biomass feedstock used for alcohol production. It is one of the constituents of fusel oil. It is industrially manufactured from propion-aldehyde propane and is used in many industries, such as cosmetic, pharmaceutical, printing, paint, textile, etc. [10]. 1-Propanol has a higher latent heat of vaporization than diesel fuel; as a result, lower NO_x emissions are possible. Its self-ignition temperature is also lower than methanol and ethanol, but very close to that of diesel fuel (which may be helpful in shortening the ignition delay) [10]. It also has a higher flash point and higher energy density than methanol and ethanol.

There is very little literature related to the use of 1-propanol diesel blends as fuel in diesel engines. Yoshimoto et al. [11] studied the performance of a diesel engine using rape seed oil blended with 1-propanol/1-butanol, finding that the addition of up to 40 % alcohol produced stable combustion similar to diesel fuel operation. Sivalakshmi et al. [12] used fuel blends of 5...20 % 1-propanol in neem oil and obtained improvements in engine performance and emission parameters. Muthaiyan and Gomathinayagam [10] used 1-propanol diesel blends as an alternative fuel in a single cylinder diesel engine. Four different 1-propanol diesel blends containing 10, 15, 20, and 25 % 1-propanol in diesel by volume were used as fuels. During the experiments, the diesel engine performance and the combustion parameters (e.g., cylinder gas pressure, ignition delay, rate of heat release, and rate of pressure rise) were studied. The longer ignition delay, higher rates of heat release, pressure rise, lower thermal efficiency, CO, NO_x and smoke emissions of the engine were obtained. Thillainayagam et al. [13] used 1-propanol in 10, 20, and 30 % volume with fossil diesel in powering stationary diesel engines (used for irrigation and rural electrification). The results were compared to baseline diesel, and it was found that smoke density reduced with increasing 1-propanol concentration in the blends. Thillainayagam et al. [13] found that NO_x emissions also increased with increasing 1-propanol concentration in the blends. As a result, they determined that 1-propanol can be used in diesel engines up to 30 % by volume with diesel. In this case, the blends delivered lower soot density, NO_x and CO emissions under exhaust gas recirculation.

This work is a continuation of authors' investigations into the field of alcohol and diesel fuel blends [4–9]. Here, there is the experimental viscosity analysis of 1-propanol and diesel B0 fuel blends over wide range of temperatures and ambient pressure. Following a literature review, authors determined that there were no viscosity values for 1-propanol and diesel B0 fuel blends.

Experimental part

The samples of ultra pure (99,995 %) 1-propanol for analysis EMSURE®, CAS no. 71-23-8, art. nr. 1.00997.1000 were purchased from Merck Schuchardt OHG, Germany and were thoroughly degassed in glass flasks with special vacuum leak-proof valves before measurements. The water content in 1-propanol was less than a mass fraction of 20 ppm. The Shell Global Solution DK5037 Diesel B0 sample taken in 2016 was used during the preparation of 1-propanol and diesel B0 binary fuel blends. The fuel blends were prepared in deep vacuum conditions, specific quantities of 1-propanol and diesel B0 fuel were slowly evacuated, degassed in two separate flasks and connected using an adapter [4–5]. The volume concentration was calculated using the density of 1-propanol and diesel B0 fuel in room temperature, in which this process was going.

The dynamic viscosity $\eta(p_0, T)$, mPa·s, of nine 1-propanol and diesel B0 fuel blends at ambient pressure (p_0) were measured using an Anton Paar SVM 3000 Stabinger Viscometer at temperatures $T = 273,15 \dots 373,15$ K [14] (table 1). The accuracy of measured η , mPa·s, values at $p_0 = 0,101$ MPa according the SVM 3000 Stabinger Viscometer manufacture instructions is $\Delta\eta/\eta = \pm 0,35$ %. Figure 1 shows the plot of viscosity values for the 1-propanol + diesel B0 fuel blends versus mass percent of 1-propanol at various temperatures.

Results and discussion

Measured dynamic viscosity $\eta(p_0, T)$ of 1-propanol and diesel B0 fuel blends (see table 1) fitted to the following polynomial equation:

$$\eta(p_0, T) = \sum_{i=0}^3 T^i \sum_{j=0}^5 a_{ij} x_{1-p}^j, \quad (1)$$

where a_{ij} are the coefficients of eqn. (1) presented in table 2. Eqn. (1) describes the measured viscosity values of 1-propanol and diesel B0 fuel blends within $\pm 3,22$ % average relative deviation.

Figure 2 shows the plot of deviation of experimental (η_{exp}) and calculated (η_{calc}) η

Table 1
Experimental $\eta(p_0, T)$, mPa·s, values of 1-propanol and diesel B0 fuel blends at $T = 273,15...373,15$ K and $p_0 = 0,101$ MPa

Blend properties	Blend								
	Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4	Blend 5	Blend 6	Blend 7	Blend 8	Blend 9
1-Propanol volumetric fraction ($V_{1,p}$), %	0,0000	4,1870	10,2271	22,9360	34,7346	47,9346	65,2102	83,2315	100,0000
1-Propanol mass fraction ($w_{1,p}$), %	0,0000	4,0523	9,9182	22,3387	33,9654	47,0840	64,4324	82,7500	100,0000
1-Propanol mole fraction ($x_{1,p}$), unite fr.	0,0000	0,1313	0,2826	0,5072	0,6479	0,7610	0,8663	0,9449	1,0000
Blend molal mass (M), kg·mole ⁻¹	215,0000	208,7228	199,6363	180,3964	162,3862	142,0650	115,1916	86,8169	60,0959
273,15	6,7244	6,1340	5,6595	5,1266	4,9356	4,7182	4,4168	3,7714	1,8266
274,15	6,5032	5,9343	5,4814	4,9715	4,7883	4,5798	4,2903	3,6692	1,7877
278,15	5,7123	5,2249	4,8553	4,4119	4,2563	4,0786	3,8311	3,2961	1,6421
283,15	4,9007	4,4942	4,2020	3,8286	3,7003	3,5532	3,3475	2,8991	1,4799
293,15	3,7050	3,4166	3,2228	2,9493	2,8589	2,7543	2,6074	2,2822	1,2106
303,15	2,8910	2,6782	2,5420	2,3339	2,2672	2,1894	2,0799	1,8344	0,9993
313,15	2,3183	2,1555	2,0545	1,8906	1,8394	1,7789	1,6941	1,5019	0,8321
323,15	1,9039	1,7753	1,6961	1,5632	1,5223	1,4736	1,4054	1,2499	0,6984
333,15	1,5963	1,4911	1,4265	1,3160	1,2822	1,2415	1,1850	1,0553	0,5908
343,15	1,3630	1,2743	1,2196	1,1256	1,0968	1,0618	1,0135	0,9027	0,5033
353,15	1,1825	1,1057	1,0579	0,9763	0,9511	0,9203	0,8781	0,7811	0,4318
363,15	1,0405	0,9724	0,9295	0,8574	0,8349	0,8071	0,7694	0,6829	0,3728
373,15	0,9270	0,8654	0,8261	0,7614	0,7409	0,7154	0,6811	0,6027	0,3239

Comments: Standard uncertainty $u(T) = 0,01$ K and the combined expanded uncertainty $U_c(\eta) = 0,001$ Pa·s (0,95 level of confidence).

Table 2
Coefficients a_{ij} of equation (1)

$i \backslash j$	0	1	2	3
0	426,7089132	-3,629115444	0,01035768585	-9,88993·10 ⁻⁶
1	-682,7384818	5,780859978	-0,016418163	1,55958·10 ⁻⁵
2	3176,903974	-26,3335858	0,073455598	-6,86823·10 ⁻⁵
3	-9772,529498	81,0744404	-0,226399077	0,21195·10 ⁻³
4	13246,7924	-110,3734304	0,309433929	-0,29075·10 ⁻³
5	-6323,58088	52,90162023	-0,148841463	0,140308·10 ⁻³

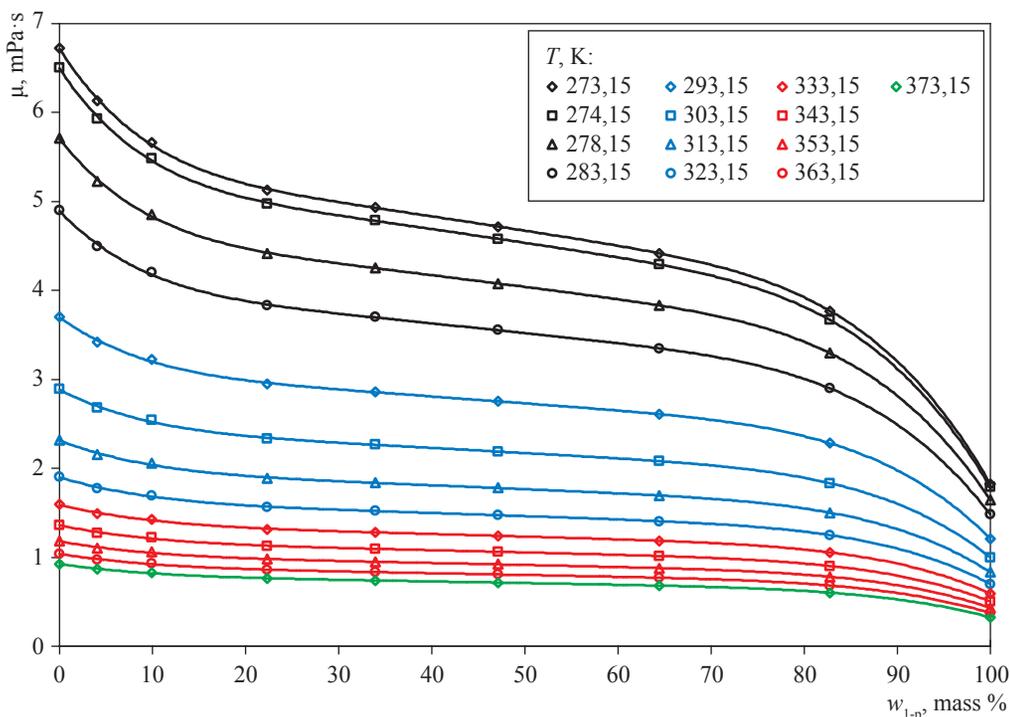


Fig. 1. $\eta(p_0, T)$ and w_{1-p} correlation for 1-propanol and diesel B0 fuel blends at various T values

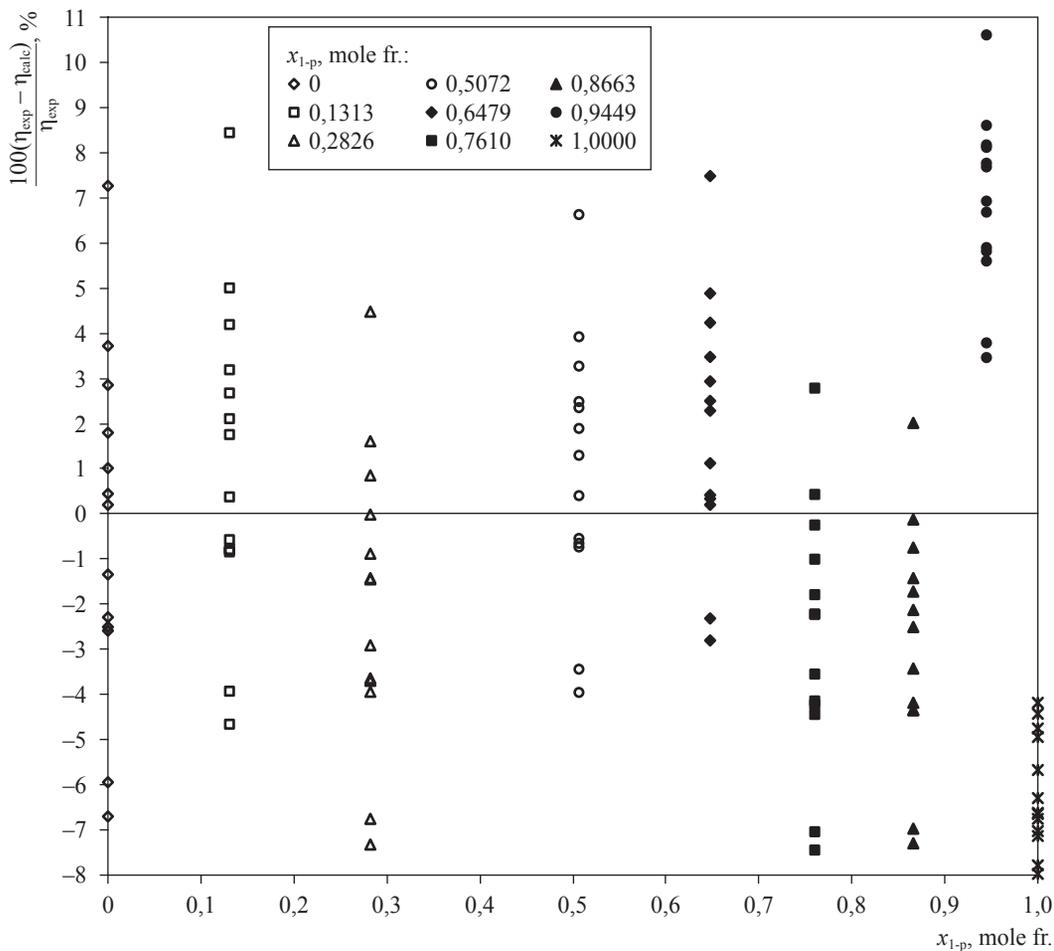


Fig. 2. Plot of deviation of experimental and calculated using eqn. (1) values of 1-propanol and diesel B0 fuel blends viscosities versus mole fractions of 1-propanol at temperatures 273,15...373,15 K

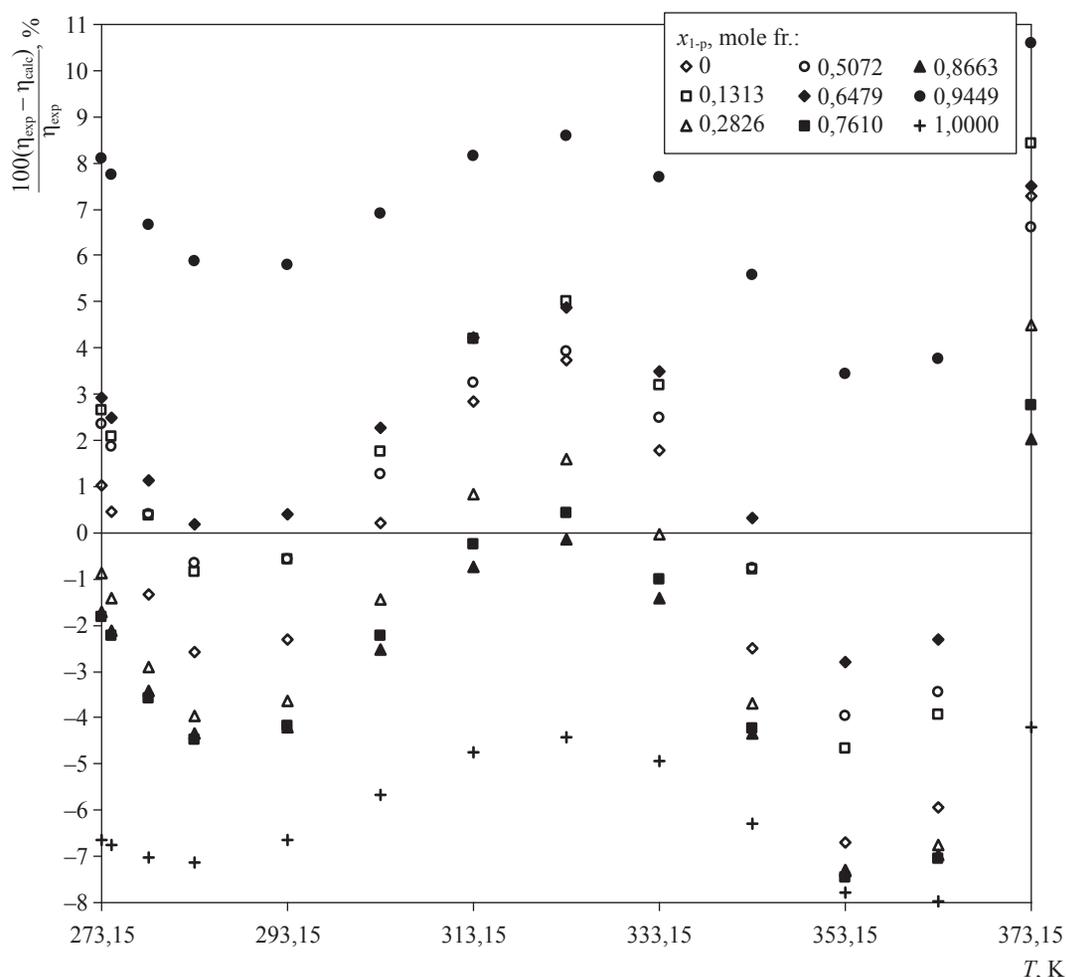


Fig. 3. Plot of deviation of experimental and calculated using eqn. (1) values of 1-propanol and diesel B0 fuel blends viscosities versus temperature at 1-propanol mole fractions of 0,00...1,00

values using empirical eqn. (1) viscosity $\eta_{cal}(p_0, T)$ of 1-propanol and Diesel B0 fuel blends versus mole fractions of 1-propanol x_{1-p} at various temperatures $T = (273,15 \text{ to } 373,15) \text{ K}$ and Figure 3 – versus temperature at various x_{1-p} mole fractions of 1-propanol.

The excess viscosity η^E , mPa·s, of binary 1-propanol and diesel fuel blends is calculated using the viscosity of pure components and compositions at various temperatures [4–5]:

$$\eta^E = \eta_{BL} - x_{1-p}\eta_{1-p} - (1 - x_{1-p})\eta_{d-B0}, \quad (2)$$

where η_{BL} , η_{1-p} and η_{d-B0} are the viscosities of fuel blend, 1-propanol and diesel B0 fuel, respectively. During the analysis of mixture excess properties, the properties of pure substances must be investigated very carefully. Because, the small uncertainties in the pure component property can change the excess properties of mixture very speedily [4]. During these calculations, the

η_{d-B0} values were taken from measurements [15]. Since diesel fuel quality varies geographically, it is impossible to measure the properties of diesel fuel with a standard accuracy. However, 1-propanol is a standard chemical product and its viscosity has been carefully investigated over the last century. Authors have also measured the viscosity of 1-propanol and after comparing them with the formerly published values (figure 4) used them for defining the excess viscosity of 1-propanol and diesel B0 fuel blends. Obtained results versus x_{1-p} at various temperatures $T = 273,15 \text{ to } 373,15 \text{ K}$ and ambient pressures are shown in figure 5.

Positive η^E values can be visualized as being due to a closer approach of unlike molecules having significantly different molecular sizes; this indicates strong interactions between similar molecules and can be used to determine the feasibility of having alternative blends in diesel fuel. Due to the presence of nonpolar molecules, like acrylic esters, existing H-bonding in alcohol

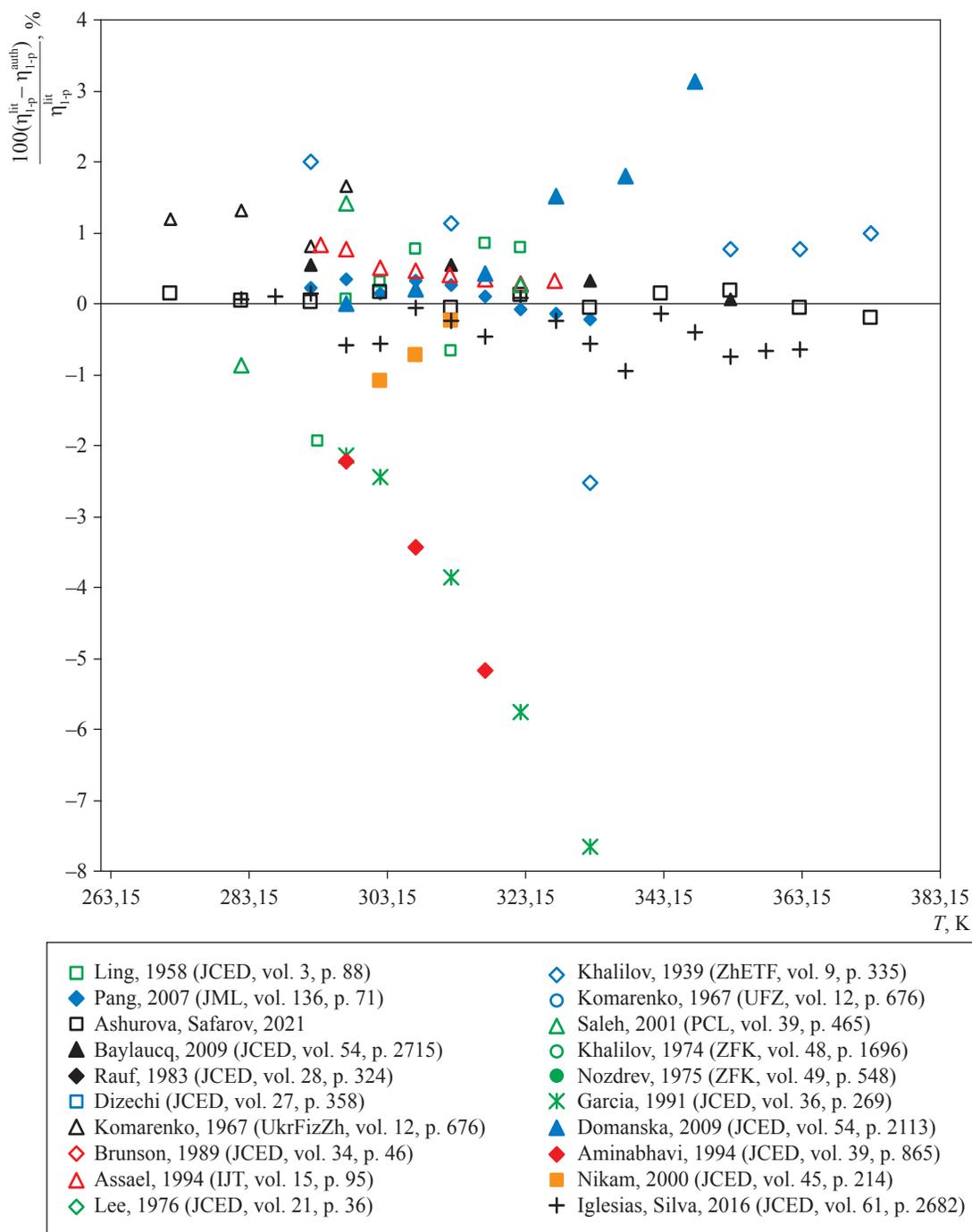


Fig. 4. Plot of deviation of 1-propanol viscosity values obtained by U. Ashurova and J. Safarov (η_{1-p}^{auth}) and other researches (η_{1-p}^{lit}) versus temperature

molecules breaks down and the system shows weak intermolecular interactions.

Conclusion

The experimental $\eta(p_0, T)$ values of 1-propanol and diesel B0 fuel blends over a wide range of temperatures at ambient or saturated pressures are reported. The measured viscosity values of 1-propanol were compared with values taken over the past century, and they are largely

in agreement. The viscosity values for diesel B0 fuel and blends with 1-propanol were not found in literature, making comparisons impossible. The excess viscosity of 1-propanol and diesel B0 fuel blends versus mole fractions of 1-propanol at these state parameters were defined, and the obtained positive excess volumes were analysed.

University of Rostock thanks for the support of research investigations.

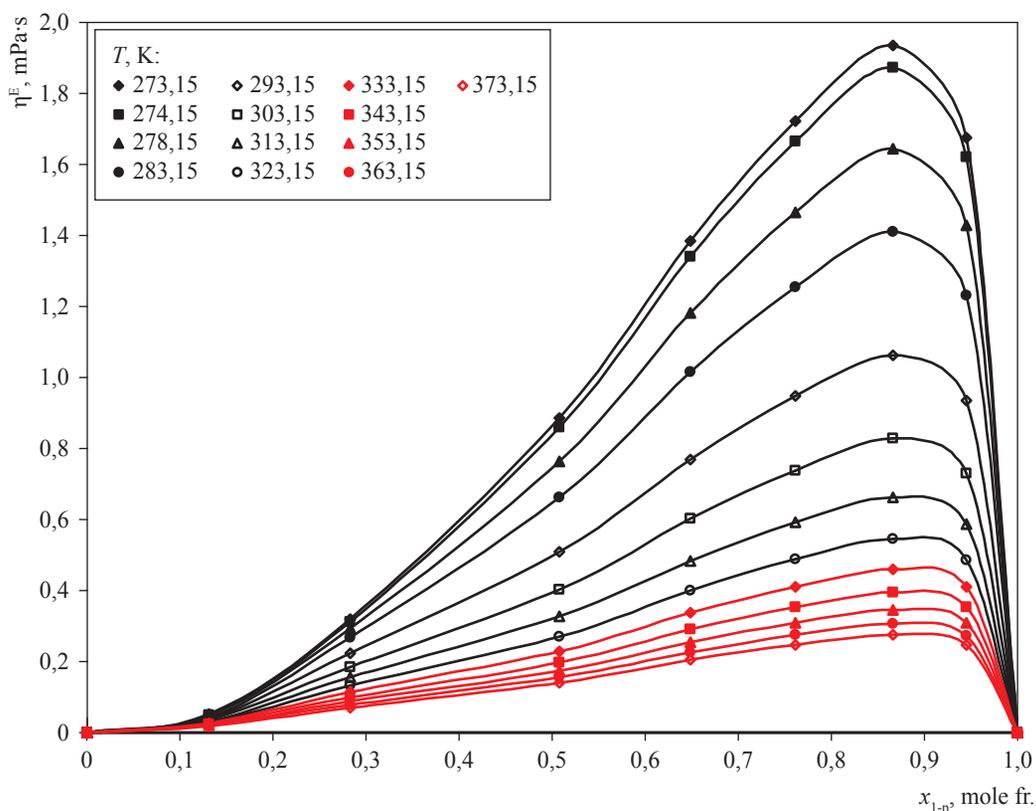


Fig. 5. Plot of excess viscosity of 1-propanol and diesel B0 fuel blends versus mole fractions of 1-propanol at various temperatures between 273,15 to 373,15 K

References

1. PARK, S.H., H.J. KIM, H.K. SUH, et al. Experimental and numerical analysis of sprayatomization characteristics of biodiesel fuel in various fuel and ambient temperatures conditions. *International Journal of Heat Fluid Flow*, 2009, vol. 30, pp. 960–970. ISSN 0142-727X.
2. BARABAS, I. Liquid densities and excess molar volumes of ethanol + biodiesel binary system between the temperatures 273.15 K and 333.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 204, pp. 95–99. ISSN 0167-7322.
3. HANSEN, A.C., Q. ZHANG, P.W.L. LYNE. Ethanol-diesel fuel blends – a review. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, pp. 277–285. ISSN 0960-8524.
4. SAFAROV, J., E. HASSEL, U. ASHUROVA, et al. Thermophysical properties of ethanol or 1-butanol and diesel fuel blends at high pressures and over wide range of temperatures. In: *Proc. of 11th International Colloquium Fuels*, 27–29 June 2017. Stuttgart/Ostfildern, Germany, 2017, pp. 185–197.
5. SAFAROV, J., U. ASHUROVA, B. AHMADOV, et al. Viscosity of 1-butanol and diesel fuel blends. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2017, vol. 18, no. 4, pp. 316–330. ISSN 1726-4685.
6. SAFAROV, J., U. ASHUROVA, B. AHMADOV, et al. Heat capacity of 1-butanol and diesel B0 binary fuel blends. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2018, vol. 19, no. 3, pp. 255–264. ISSN 1726-4685.
7. SAFAROV, J., U. ASHUROVA, B. AHMADOV, et al. Density of 1-butanol and diesel fuel blends at ambient and saturated pressures. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2018, vol. 19, no. 2, pp. 129–139. ISSN 1726-4685.
8. SAFAROV, J., U. ASHUROVA, B. AHMADOV, et al. Vapor pressure of 1-butanol and diesel B0 binary fuel blends. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2019, vol. 84, no. 6, pp. 599–607. ISSN 0352-5139.
9. LOWE, A.R., B. JASIOK, V.V. MELENT'EV, et al. High-temperature and high-pressure thermophysical property measurements and thermodynamic modelling of an international oil standard: RAVENOL diesel rail injector calibration fluid. *Fuel Processing Technology*, 2020, vol. 199, art. no. 106220. ISSN 0378-3820.

10. MUTHAIYAN, P., S. GOMATHINAYAGAM. Combustion characteristics of a diesel engine using propanol diesel fuel blend. *Journal of the Institution of Engineers (India): Series C*, 2016, vol. 97, no. 3, pp. 323–329. ISSN 2250-0545.
11. YOSHIMOTO, Y., M. ONODERA, H. TAMAKI. Performance and emission characteristics of diesel engines fuelled by vegetable oils. *SAE Technical Paper 2001-01-1807*, 2001, pp. 1–8.
12. SIVALAKSHMI, S., T. BALUSAMY. Effects of oxygenated organic compounds-neem oil blends on the performance and exhaust emissions of a DI diesel engine. *SAE Technical Paper 2011-01-0331*, 2011.
13. THILLAINAYAGAM, M., K. VENKATESAN, R. DIPAK, et al. Diesel reformulation using bio-derived propanol to control toxic emissions from a light-duty agricultural diesel engine. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, pp. 16725–16734. ISSN 2455-0272.
14. *Betriebsanleitung. SVM 3000/G2 Stabinger Viskosimeter Firmware Version: 3.0.0*. Graz, Österreich: Anton Paar GmbH, 2009.
15. SAFAROV, J., U. ASHUROVA., B. AHMADOV, et al. Thermophysical properties of diesel fuel over a wide range of temperatures and pressures. *Fuel*, 2018, vol. 216, pp. 870–889. ISSN 0016-2361.

Теплофизические свойства растворов пропанола-1 и дизельного топлива. Часть I. Вязкость в широком диапазоне температур

У. Ашурова¹, Дж. Сафаров^{2*}

¹ Мингячевирский государственный университет, Азербайджан, AZ4500,
г. Мингячевир, ул. Дилера Алиева, д. 21

² Институт технической термодинамики, Ростокский университет, Германия, D-18059,
г. Росток, ул. Альберта Эйнштейна, д. 2

* E-mail: javid.safarov@uni-rostok.de

Тезисы. В статье приведены результаты измерений динамической вязкости, мПа·с, смесей пропанола-1 и дизельного топлива при температурах 273,15...373,15 К. Измерения выполнялись с использованием вискозиметра Штабингера Anton Paar SVM 3000 со средней погрешностью 0,35 %. Полученные значения вязкости пропанола-1 сравниваются с данными, ранее опубликованными другими исследователями. Рассчитана избыточная вязкость смесей, обсуждается ее положительная зависимость.

Ключевые слова: 1-пропанол, дизельное топливо, вязкость, избыточная вязкость, высокая температура.

УДК 547:533:536:539.3

Уравнения упругости насыщенных паров толуола в пределах температур от 273,15 до 593,95 К

Ф.Г. Абдуллаев

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджан, Az10L0, Баку, Азадлыг проспекти, д. 20
E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru

Тезисы. В результате анализа и тщательной графоаналитической обработки как собственных, так и опубликованных другими авторами экспериментальных данных впервые составлена подробная таблица опытных значений упругости насыщенных паров толуола, охватывающая широкий интервал температур от 273,15 до 593,95 К, установлены наиболее надежные из этих данных. Предложено теоретически наиболее обоснованное и практически достаточно удобное новое уравнение для описания температурной зависимости упругости насыщенных паров толуола, для которой определены коэффициенты по интервалам температур. Для вычисления первой и второй производных упругости насыщенных паров толуола найдены новые формулы, по которым затем рассчитаны указанные значения.

Толуол является представителем ароматических углеводородов, которые широко применяются в энергетике в качестве теплоносителей и горючего, а также служат исходным сырьем для нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей промышленности. Кроме того, полученные из толуола соединения и материалы отличаются уникальными физико-химическими свойствами. Поэтому обеспечение эффективности технологических процессов во всех перечисленных отраслях требует наличия надежных данных о теплофизических свойствах ароматических углеводородов в широких диапазонах изменения температур и давлений.

В результате экспериментальных и расчетно-теоретических исследований теплофизических свойств ароматических углеводородов в самых различных областях параметров состояния получен довольно обширный массив данных, однако для толуола они не покрывают всей практически необходимой области и отличаются различной степенью достоверности (погрешностью). В то же время отсутствуют работы, в которых этот разнообразный материал был бы критически проанализирован и обобщен с помощью удобных для расчета аналитических выражений.

Однако помимо научной ценности такие исследования имеют и важное практическое значение. Учитывая это, Международный союз теоретической и прикладной химии (*англ.* International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) еще в 1964 г. создал комиссию по разработке таблиц термодинамических свойств технически важных веществ, в число которых входят и ароматические углеводороды. В том же году наряду с обычной водой (H_2O) толуол был рекомендован как второе эталонное вещество, для которого потребуется составление единых международных таблиц теплофизических свойств.

С учетом сказанного настоящая работа посвящена исследованию, аналитическому описанию и определению достоверных значений упругости насыщенных паров толуола в широком диапазоне изменения температур. Рассматривались и подвергались тщательной графоаналитической обработке без исключения все ранее опубликованные [1–3] экспериментальные данные¹. В результате впервые составлена подробная таблица опытных значений упругости (т.е. давления, P_s) насыщенных паров

Ключевые слова: упругость паров, насыщенный пар, критическая температура, приведенная температура, критическое давление, приведенное давление.

¹ См. также справочные издания: Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – Вып. 5: Углеводороды ароматического ряда. – 139 с.; Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1973. – 720 с.; Справочник химика. – Л.-М.: Наука, 1982. – 1068 с.

Таблица 1

Подробная таблица достоверных опытных данных об упругости насыщенных паров толуола в пределах приведенных* температур $\tau = 0,46...1,00$

τ	P_s , бар	τ	P_s , бар	τ	P_s , бар	τ	P_s , бар
0,46	$8,9629 \cdot 10^{-3}$	0,66	1,2746	0,81	8,6236	0,91	21,2977
0,48	$1,8566 \cdot 10^{-2}$	0,68	1,7400	0,82	9,5241	0,92	23,0960
0,50	$3,5618 \cdot 10^{-2}$	0,70	2,3292	0,83	10,5066	0,93	25,0128
0,52	$6,4518 \cdot 10^{-2}$	0,72	3,0597	0,84	11,5495	0,94	27,0549
0,54	$11,068 \cdot 10^{-2}$	0,74	3,9475	0,85	12,6703	0,95	29,2274
0,56	$18,135 \cdot 10^{-2}$	0,76	5,0161	0,86	13,8800	0,96	31,5435
0,58	$28,538 \cdot 10^{-2}$	0,77	5,6259	0,87	15,1735	0,97	34,0093
0,60	$43,339 \cdot 10^{-2}$	0,78	6,2894	0,88	16,5474	0,98	36,6247
0,62	$63,774 \cdot 10^{-2}$	0,79	7,0085	0,89	18,0277	0,99	39,4082
0,64	$91,254 \cdot 10^{-2}$	0,80	7,7776	0,90	19,1118	1,00	42,3580

* $\tau = \frac{T_s}{T_{кр}}$, где T_s – температура кипения толуола; $T_{кр}$ – критическая температура толуола.

толуола, охватывающая широкий интервал температур (табл. 1), и установлены наиболее надежные из них.

Для описания зависимости $P_s = f(T_s)$ проверялась пригодность различных формул типа уравнения Антуана² [5], а также интерполяционных уравнений, состоящих из множества членов. Оказалось, что они либо недостаточно точны, либо слишком громоздки. Поэтому для выявления закономерности $P_s = f(T_s)$ проводилась тщательная графоаналитическая обработка полученных данных путем построения различных функций в P_s – T_s -координатах. В результате этих исследований установлено, что упругость насыщенных паров толуола с увеличением температуры растет по экспоненциальному закону:

$$P_s = P_{кр} \exp\left(\frac{W_n}{R_\mu T_s}\right), \quad (1)$$

где $P_{кр}$ – критическое давление; R_μ – молярная газовая постоянная; W_n – потенциальная энергия молекул толуола. Формула (1) выводится подобно барометрической формуле. Поскольку при образовании насыщенного пара наряду с потенциальной участвует и кинетическая энергия молекул (W_k), то в формуле (1) необходимо вместо W_n использовать полную энергию молекул $W = W_n + W_k$:

$$P_s = P_{кр} \exp\left(\frac{W}{R_\mu T_s}\right) \quad (2)$$

$$\text{или } P_s = P_{кр} \exp\left(\frac{W_n + W_k}{R_\mu T_s}\right). \quad (3)$$

В процессе парообразования, т.е. при фазовом переходе вещества из жидкого в газообразное состояние, полная энергия будет равна теплоте парообразования ΔH_v , которая согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса выражается как

$$\Delta H_v = T_s (v'' - v') \frac{dP_s}{dT_s}, \quad (4)$$

где v' – удельный объем кипящей жидкости; v'' – удельный объем сухого насыщенного пара.

Кроме того, теплота парообразования определяется как

$$\Delta H_v = \Delta U_v + P(v'' - v'), \quad (5)$$

где ΔU_v – внутренняя энергия парообразования; $P(v'' - v') = P\Delta v$ – работа расширения пара. С учетом формулы (5) формула (3) имеет следующий вид:

$$P_s = P_{кр} \exp\left(\frac{\Delta U_v + P\Delta v}{R_\mu T_s}\right), \quad (6)$$

где $\frac{\Delta U_v}{R_\mu T_s}$ выражает потенциальную, а $\frac{P\Delta v}{R_\mu T_s}$ – кинетическую энергию молекул пара. С целью определения значений, соответствующих этим энергиям, воспользуемся заменой

$$\frac{\Delta U_v + P\Delta v}{R_\mu T_s} = s_0 + \frac{s_1}{\tau^\alpha} \quad (7)$$

² См. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей¹.

и запишем формулу (6) в виде

$$P_s = P_{кр} \exp\left(s_0 + \frac{s_1}{\tau^\alpha}\right), \quad (8)$$

где s_0 , s_1 и α – константы, зависящие от рода жидкости и интервала температуры.

Для проверки справедливости и определения значений констант уравнения (8) запишем его в виде

$$\pi_s = \exp\left(s_0 + \frac{s_1}{\tau^\alpha}\right) \quad (9)$$

$$\text{или } \ln \pi_s = s_0 + \frac{s_1 T_{кр}^\alpha}{T_s^\alpha}, \quad (10)$$

где $\pi_s = \frac{P_s}{P_{кр}}$ – приведенное давление.

Анализ показал, что в рамках всего рассматриваемого широкого интервала температур 279,16...593,95 К, т.е. ≈ 315 К, с требуемой достаточно высокой точностью описать упругость насыщенных паров толуола уравнением (8) с тремя константами не удастся. Для этого необходимо уравнение с большим числом констант, что с практической точки зрения не целесообразно.

С целью описания с требуемой высокой точностью упругости насыщенных паров толуола весь рассматриваемый широкий диапазон температур разбит на шесть относительно узких интервалов, и для каждого из них составлено локальное уравнение вида (8) со своими константами. Решением уравнения (8) методом наименьших квадратов с учетом всех имеющихся опытных точек, принадлежащих каждому интервалу температур, для каждого интервала температур определены значения α , s_0 и s_1 (табл. 2).

Если обозначить

$$S = s_1 T_{кр}^\alpha, \quad (11)$$

тогда формула (8) запишется в виде

$$P_s = P_{кр} \exp\left(s_0 + \frac{S}{T_s^\alpha}\right). \quad (12)$$

Расчетные данные об упругости насыщенных паров толуола в диапазоне температур 273,15...593,95 К (см. формулу (12) и табл. 2) сопоставлены с экспериментальными результатами (см. табл. 1). На всем исследованном интервале температур средние расхождения составляют $\pm 0,02$ %, а максимальные в отдельных точках не превышают $\pm 0,06$ %. С учетом удобства и высокой точности формулы (12) с ее помощью рассчитаны упругости насыщенных паров толуола с шагом в 10 К и составлена подробная таблица достоверных данных (табл. 3).

Кроме того, наличие высокоточного уравнения упругости насыщенных паров позволяет найти значения 1-й и 2-й производных от P_s , которые представляют самостоятельный научный интерес при определении наклона кривой, изображающей зависимость давления паров от температуры, критических параметров, выявлении наклона изотерм плотности в двухфазной области, а также определении погрешностей отнесения.

Для вычисления 1-й производной из уравнения (8) получили формулу

$$P'_s = -P_s \frac{s_1 \alpha T_{кр}^\alpha}{T_s^{\alpha+1}}, \quad (13)$$

а для вычисления 2-й производной – формулу

$$P''_s = P_s \frac{s_1 \alpha T_{кр}^\alpha}{T_s^{\alpha+1}} \left(\frac{s_1 T_{кр}^\alpha}{T_s^{\alpha+1}} \frac{\alpha + 1}{T_s} \right). \quad (14)$$

Во всем исследованном интервале температур с помощью формул (13) и (14) вычислены надежные значения P'_s и P''_s (табл. 4). Расхождение вычисленных результатов с единственными данными [1], имеющимися только вблизи критической точки, не превышает $\pm 0,03$ %.

Таблица 2

Значения констант α , s_0 , s_1 и S уравнения (12)

τ	α	s_0	s_1	$T_{кр}^\alpha$	$S = s_1 T_{кр}^\alpha$
0,47...0,53	1,44	3,710914	-3,976970	9867,3342	-39242,092
0,52...0,63	1,38	4,143873	-4,311663	8726,2785	-29001,446
0,63...0,78	1,32	4,558394	-4,658120	4585,1110	-21357,997
0,78...0,86	1,04	6,297366	-6,336898	766,8314	-4859,3324
0,85...0,95	0,65	10,77739	-10,782871	63,5239	-684,9700
0,95...1,00	0,40	17,90002	-17,900019	12,8677	-230,3321

Таблица 3

**Достоверные расчетные значения упругости насыщенных паров толуола
(см. формулу (12))**

Температура, К	$P_{s,}$ бар	Температура, К	$P_{s,}$ бар	Температура, К	$P_{s,}$ бар
273,15	$8,9674 \cdot 10^{-3}$	433,15	3,4492	573,15	32,7562
283,15	$1,6572 \cdot 10^{-2}$	443,15	4,2541	575,15	33,5949
293,15	$2,9112 \cdot 10^{-2}$	453,15	5,1909	577,15	34,4508
303,15	$4,8889 \cdot 10^{-2}$	463,15	6,2713	579,15	35,3242
313,15	$7,8874 \cdot 10^{-2}$	473,15	7,5088	581,15	36,2155
323,15	$12,2766 \cdot 10^{-2}$	483,15	8,9244	583,15	37,1247
333,15	$18,5295 \cdot 10^{-2}$	493,15	10,5315	585,15	38,0523
343,15	$27,1756 \cdot 10^{-2}$	503,15	12,3449	586,15	38,5230
353,15	$38,8459 \cdot 10^{-3}$	513,15	14,3794	587,15	38,9984
363,15	$54,2496 \cdot 10^{-2}$	523,15	16,6655	588,15	39,4785
373,15	$74,1727 \cdot 10^{-2}$	533,15	19,2321	589,15	39,9634
383,15	$99,6230 \cdot 10^{-2}$	543,15	22,0972	590,15	40,4531
393,15	1,3152	553,15	25,2840	591,15	40,9475
403,15	1,7090	558,15	27,0053	592,15	41,4469
413,15	2,1884	563,15	28,8160	593,15	41,9511
423,15	2,7646	568,15	30,7332	593,95	42,3582

Таблица 4

**Расчетные значения 1-й и 2-й производных от упругости насыщенных паров толуола
(см. формулы (13) и (14))**

Температура, К	$P'_{s,}$ мм·К ⁻¹	$P''_{s,}$ мм ² ·К ⁻²	T, К	$P'_{s,}$ мм·К ⁻¹	$P''_{s,}$ мм ² ·К ⁻²
273,15	0,431604	0,023837	513,15	161,26865	1,770242
283,15	0,730587	0,036645	523,15	181,87226	2,072554
293,15	1,179200	0,053865	533,15	203,42603	2,239168
303,15	1,824653	0,076106	543,15	226,67455	2,411462
313,15	2,719627	0,103831	553,15	251,67330	2,589165
323,15	3,920517	0,137319	558,15	264,84557	2,679956
333,15	5,512861	0,179288	563,15	278,47493	2,771993
343,15	7,535678	0,226327	568,15	295,71260	3,064779
353,15	8,765144	0,279542	573,15	311,33508	3,184692
363,15	13,45820	0,338545	575,15	317,75315	3,233453
373,15	16,84835	0,402778	577,15	324,26920	3,282672
383,15	21,38826	0,482694	579,15	330,88414	3,332348
393,15	26,59912	0,560214	581,15	337,59890	3,382482
403,15	32,60588	0,641732	583,15	344,41438	3,433074
413,15	39,44418	0,726372	585,15	351,33150	3,484127
423,15	47,14068	0,813218	586,15	354,82847	3,509826
433,15	55,71279	0,901340	587,15	358,35119	3,535639
443,15	65,16866	0,989818	588,15	361,89978	3,561569
453,15	75,50738	1,077765	589,15	365,47436	3,587613
463,15	86,71940	1,164342	590,15	369,07505	3,613773
473,15	99,37507	1,324977	591,15	372,70195	3,640049
483,15	113,1775	1,435695	592,15	376,35518	3,666440
493,15	128,0916	1,547208	593,15	380,03487	3,692946
503,15	144,1223	1,658916	593,95	382,99774	3,714235

В результате анализа и тщательной графоаналитической обработки экспериментальных данных установлены наиболее надежные из них и впервые составлена подробная

таблица опытных значений упругости насыщенных паров толуола, охватывающая широкий интервал температур 273,15...593,95 К.

Установлено, что с изменением температуры упругость насыщенных паров толуола

изменяется по экспоненциальному закону. В форме, наиболее обоснованной теоретически и достаточно удобной практически, предложено новое уравнение для описания температурной зависимости упругости насыщенных паров толуола, и определены ее константы по интервалам температур.

Установлено, что степень кривизны графика уравнения упругости насыщенных паров изменяется в зависимости от температуры, поэтому весь исследованный диапазон температур разбивался на относительно узкие интервалы, для которых найдены значения констант уравнения.

Найдены новые формулы для вычисления представляющих определенный научный интерес 1-й и 2-й производных упругости насыщенных паров толуола.

В интервале температур 273,15...593,95 К составлены подробные таблицы вычисленных с помощью предложенных формул достоверных значений упругости насыщенных паров толуола, а также ее 1-й и 2-й производных.

Список литературы

1. Ахундов Т.С. Давление насыщенных паров толуола / Т.С. Ахундов, Ф.Г. Абдуллаев // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1969. – № 9. – С. 45–46.
2. Ambrose D. The vapour pressures above the normal boiling point and the critical pressures of some aromatic hydrocarbons / D. Ambrose, B.E. Broderick, R. Townsend // J. Chem. Soc. A. – 1967. – С. 633–641.
3. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 591 с.

Equations of elasticity of saturated toluolic vapors within temperatures 273.15...593.95 K

F.G. Abdullayev

Azerbaijan State Oil and Industry University, Bld. 20, Azadliq prospekti, Baki, Az10L0, Azerbaijan
E-mail: firuddin.abdullayev @ bk.ru

Abstract. After analysis and careful graph-analytical processing of both own and available experimental data, author selected the most reliable experimental values of elasticity of saturated toluene vapor, and for the first time compiled a detailed table of these values covering a wide temperature range of 273.15...593.95 K. He suggests the most theoretically reasonable and practically sufficient form for a new equation aimed at description of the temperature / elasticity dependence for saturated vapors of toluene, and the coefficients for the named dependence over the said temperature range. The first and second derivatives of the elasticity of saturated toluene vapors are calculated using the new formulas.

Keywords: vapor pressure, saturated steam, critical temperature, reduced temperature, critical pressure, reduced pressure.

References

1. AKHUNDOV, T.S., F.G. ABDULLAYEV. Equilibrium pressure of toluolic vapors [Davleniye nasyshchennykh parvo toluola]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 1969, no. 9, pp. 45–46. ISSN 0445-0108. (Russ.).
2. AMBROSE, D., B.E. BRODERICK, R. TOWNSEND. The vapour pressures above the normal boiling point and the critical pressures of some aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Soc. A*, 1967, pp. 633–641.
3. REID, R.C., J.M. PRAUSNITZ, Th.K. SHERWOOD. *The properties of gases and liquids* [Svoystva gazov i zhidkostey]. Translated from Engl. Leningrad, USSR: Khimiya, 1982. (Russ.).

УДК 553.98:553.04:[531.733+543.429.23](571.1)

Оценка емкостного пространства березовской свиты современными лабораторными методами

Я.И. Гильманов

ООО «Тюменский нефтяной научный центр», Российская Федерация, 625000,
г. Тюмень, ул. Осипенко, д. 79/1
E-mail: YIGilmanov@tnnc.rosneft.ru

Ключевые слова:
пористость,
березовская свита,
ядерный магнитный
резонанс,
газоволюмометрия.

Тезисы. В настоящее время запасы углеводородов в традиционных коллекторах истощаются, для восполнения ресурсной базы нефтегазовые компании обращают свое внимание на сложные типы коллекторов, ранее считавшихся неперспективными. Одним из таких сложных коллекторов являются отложения березовской свиты, представленные породами глинисто-кремнистыми и со значительным содержанием кремнезема. Глинистые составляющие в основном представлены гидрослюдой и монтмориллонитом. Кремнезем, по всей видимости, имеет смешанный био-хемогенезис.

Базовым параметром при оценке запасов углеводородов считается пористость, а петрофизической основой интерпретации данных геофизических исследований скважин – результаты лабораторных исследований образцов керна. В РФ требования к определению пористости содержит только ГОСТ 26450.1-85. Эта методика хорошо изучена и активно применяется. Тем не менее с развитием лабораторной базы все больший объем исследований открытой пористости приходится на газоволюмометрический метод, а также метод ядерного магнитного резонанса. Методические основы различных методов оценки пористости отражены в рекомендациях API-RP40 Американского института нефти за 1998 г.

Однако недостаточный опыт, а также непонимание физических основ методов может приводить к существенным ошибкам в оценке пористости. Поэтому в статье на примере березовской свиты рассматривается оценка пористости различными методами, показаны причины расхождения результатов, даны рекомендации.

В настоящее время запасы углеводородов (УВ) в традиционных коллекторах истощаются, для восполнения ресурсной базы нефтегазовые компании обращают свое внимание на сложные типы коллекторов, ранее считавшиеся неперспективными. Одним из сложных коллекторов такого типа является березовская свита, представленная глинисто-кремнистыми отложениями и породами, содержащими значительное количество кремнезема. Глинистые составляющие в основном представлены гидрослюдой и монтмориллонитом. Кремнезем, по всей видимости, имеет смешанный биогенно-хемогенный генезис.

С точки зрения оценки запасов УВ базовым параметром является пористость. Результаты лабораторных исследований образцов керна служат петрофизической основой интерпретации результатов геофизических исследований скважин (ГИС). В России действует единственный руководящий документ, описывающий требования к определению пористости. Это ГОСТ 26450.1-85 «Породы горные. Метод определения коэффициента открытой пористости жидкостенасыщением». В настоящее время в лабораторных центрах РФ накоплен огромный опыт оценки пористости в соответствии с ГОСТ 26450.1-85, имеются методические рекомендации. С развитием лабораторной базы в РФ все больший объем исследований открытой пористости приходится на газоволюмометрический метод, а также метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Методические основы различных методов оценки пористости содержатся в Методических рекомендациях по подсчету геологических запасов нефти и газа объемным методом [1] и в стандарте Американского института нефти (англ. American Petroleum Institute) API-RP40 «Рекомендуемые практические методы анализа керна»¹. Однако недостаточный опыт и непонимание физических основ методов могут приводить к существенным ошибкам в оценке пористости [2].

¹ См. Recommended practices for core analysis: API RP40. – Washington, D.C.: API Publishing Services, 1998.

В Западной Сибири на глубинах 700...1400 м (на 100...150 м выше кровли сеноманских отложений) на огромной территории залегают нетрадиционные кремнистые коллекторы (силициты) сантон-кампанского возраста, представленные опоками и глинами опоковидными, мощностью до 200 м и более. Перспективность пород березовской свиты подтверждена на ряде площадей притоками газа до 10...20 тыс. м³/сут, а также аварийными выбросами при бурении и материалами ГИС [3]. С 2013 г. ряд нефтегазовых компаний начинает новый этап изучения березовской свиты, на некоторых лицензионных участках ПАО «Газпром» (месторождение Медвежье) и ПАО «НК «Роснефть» (месторождение Харампурское) получены промышленные притоки газа. Опубликованные оценки ресурсов достигают 50 трлн м³ [4, 5].

Верхнеберезовский горизонт слагают преимущественно алеврито-глинистые породы морского генезиса, часто опоковидные, на северо-восточной периферии низменности содержатся прослой песков, алевритов и песчаников прибрежно-морского, лагунного и озерно-аллювиального генезиса. В верхнеберезовской подсвите (кампан-маастрихт) выделяются четыре пласта – ВБ₀, ВБ₁, ВБ₂, ВБ₃. Литолого-петрофизические особенности литотипов горных пород пластов верхнеберезовской подсвиты могут способствовать формированию традиционных коллекторов, основная особенность – высокое содержание (до 60 %) глин, в составе которых содержание водонабухающих глинистых минералов, в первую очередь монтмориллонита, может

достигать 80 %. Наилучшими фильтрационно-емкостными свойствами обладают алевролиты мелко-крупнозернистые глинистые, проницаемость которых может достигать $3 \cdot 10^{-2}$ мкм² (рис. 1).

В составе нижнеберезовской подсвиты, по материалам ГИС, визуального описания керна и лабораторных исследований, выделяются четыре пласта (пачки) снизу вверх: НБ₄, НБ₃, НБ₂, НБ₁. Подсвита сложена опоками (рис. 2), опоковидными глинами с прослоями глауконитово-кварцевых алевролитов с кремнисто-глинистым цементом. Самым существенным отличием нижнеберезовского горизонта от вмещающих пород является значительное содержание кремнезема (до 95 %). Кремнезем, по-видимому, имеет смешанный биогенно-хемогенный генезис.

Собственно опоки практически нацело состоят из опала (аутигенные глобулы и панцири диатомей, радиолярий, спикулы губок). Суммарное содержание кремнезема достигает 97 %. Опоковидные глины содержат значительное количество глинистой составляющей (иллит, монтмориллонит, редко каолинит, хлорит), что ухудшает их коллекторские свойства. Литолого-петрофизические особенности литотипов горных пород пластов нижнеберезовской подсвиты могут способствовать формированию нетрадиционных коллекторов. Опоки обладают высокой пористостью (до 40 %), низкой и сверхнизкой проницаемостью (меньше $0,1 \cdot 10^{-3}$ мкм²).

Опыт исследований пористости различными методами показывает, что пористость, определенная на образцах керна нижнеберезовской



Рис. 1. Шлиф алевролита мелко-крупнозернистого глинистого без анализатора, $\times 100$. Пласт ВБ₁



Рис. 2. Шлиф опоки глинистой без анализатора, $\times 100$. Пласт НБ₂

подсветы, зависит от пробоподготовки (в первую очередь, температуры сушки), типа насыщающего флюида и особенностей лабораторного оборудования [6]. По данным ртутной порометрии, поровые пространства пород верхне- и нижнеберезовской свит значительно отличаются (рис. 3). Размеры пор для опок составляют менее 0,5 мкм, что существенным образом сказывается на проницаемости данных пород.

Оценка пористости различными методами существенно зависит от температуры сушки и типа насыщающего флюида [2, 6]. Наличие глин, набухающих при контакте с водой,

приводит к значительному завышению оценок пористости по воде по сравнению с данными, полученными по гелию и керосину. Сушка образцов при температуре 70 °С приводит к снижению значений открытой пористости, определенных по гелию или керосину, по отношению к значениям общей пористости, полученным методом ЯМР естественных насыщенных образцов с донасыщением керосином (кern отобран по изолированной технологии с использованием буровых растворов на углеводородной основе – РУО), а оценки по воде могут иметь близкие к данным ЯМР значения или превышать их (рис. 4).

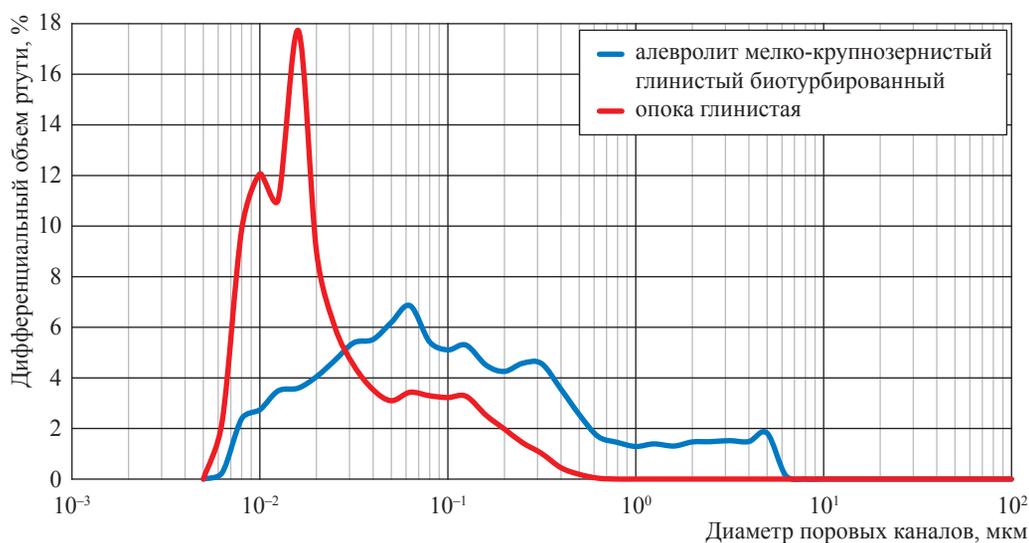


Рис. 3. Гистограмма распределения диаметров пор для алевролита глинистого и опоки глинистой

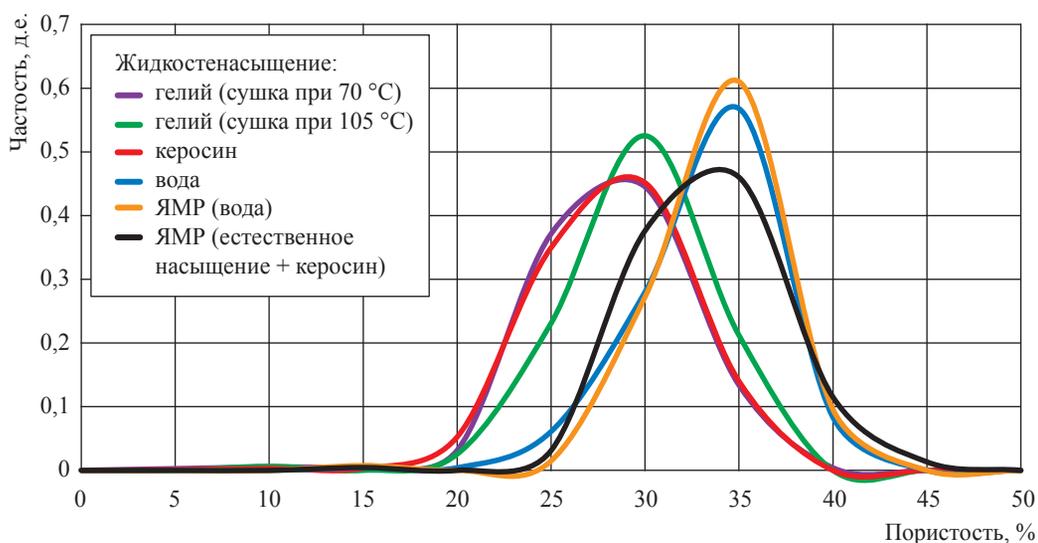


Рис. 4. Гистограмма распределения пористости, определенной различными методами для опок нижнеберезовской свиты

Результаты определения пористости при насыщении водой существенно искажены влиянием набухающих глин, причем значения пористости, определенные методами жидкостенасыщения и ЯМР на 100%-но водонасыщенных образцах, хорошо согласуются (см. рис. 4). Однако при сопоставлении пористости по ЯМР естественнонасыщенных образцов с донасыщением керосином и образцов при 100%-ном водонасыщении такого соответствия не наблюдается: часть образцов имеет более высокие значения пористости по воде. Наиболее вероятной причиной этого является излишнее набухание глинистых минералов из-за несоответствия химического состава модели пластовой воды и воды, находящейся в образце при его естественном (природном) насыщении.

На рис. 5 пористость, определенная на образцах березовской свиты из скважин 105Н и 106Н, пробуренных на РУО, сопоставлена с результатами интерпретации ГИС: отмечается наилучшая сходимость пористости, определенной методом ЯМР с донасыщением керосином. Таким образом, при изучении образцов с наличием водонабухающих глин, особенно группы монтмориллонита, при лабораторных исследованиях существенным образом сказывается технология подготовки образцов. Наиболее достоверные оценки пористости можно получить на образцах, отобранных на РУО, методом ЯМР с донасыщением образцов керосином.

Современные лабораторные методы оценки емкостного пространства показали свою эффективность при изучении как традиционных, так и сложных, нетрадиционных, коллекторов, которые раньше относились к группе неколлекторов, в том числе – березовской свиты.

Методы оценки пористости при насыщении образцов газом имеют хорошую методическую основу, позволяют выполнять измерения пористости для широкого типа горных пород (засолоненных, с наличием набухающих глин, трещиноватых, кавернозных, неконсолидированных, слабоконсолидированных и др.). Несомненным преимуществом таких методов перед традиционным методом ГОСТ 26450.1-85 является возможность одновременного определения пористости и проницаемости, особенно в условиях, приближенных к пластовым.

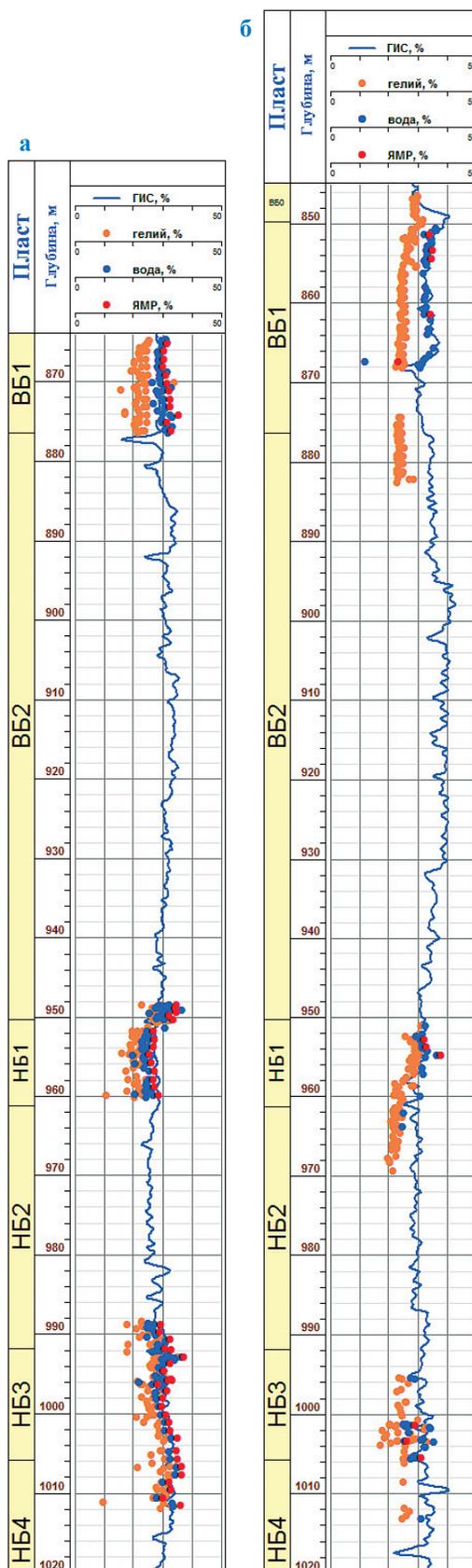


Рис. 5. Сопоставление результатов определения пористости по лабораторным исследованиям ядра и комплексу ГИС: скважины 105Н (а) и 106Н (б) пробурены на РУО

Несовершенство лабораторных установок, их программного обеспечения, непонимание особенностей измерений газоволюметрическим способом приводит к ошибочным результатам применительно к изучению сложных, нетрадиционных пород-коллекторов.

В РФ отсутствует действующий стандарт оценки пористости газоволюметрическим способом. В отношении газовых коллекторов березовской свиты и их аналогов наиболее перспективным методом оценки пористости является метод ЯМР с донасыщением керосином.

Список литературы

1. Петерсилье В.И. Методические рекомендации по подсчету геологических запасов нефти и газа объемным методом / В.И. Петерсилье, В.И. Порожун, Г.Г. Яценко. – М.: ВНИГНИ; Тверь: НПЦ «Тверьгеофизика», 2003.
2. Гильманов Я.И. Опыт ООО «ТННЦ» в определении пористости образцов керн / Я.И. Гильманов // Нефтепромысловое дело. – 2020. – № 9. – С. 35–41.
3. Агалаков С.Е. Новые объекты поисков углеводородов в надсеноманских отложениях Западной Сибири / С.Е. Агалаков, О.В. Бакуев // Геология нефти и газа. – 1992. – № 11. – С. 25–28.
4. Бакуев О.В. Перспективы нефтегазоносности березовской свиты на территории ХМАО и сопредельных районов / О.В. Бакуев // Вестник недропользователя Ханты-Мансийского автономного округа. – 2003. – № 11. – <http://www.oilnews.ru/11-11/perspektivy-neftegazonosnosti-berezovskoj-svity-na-territorii-xmao-i-sopredelnyx-rajonov/>
5. Черепанов В.В. Проблемы оценки нефтегазоперспективности отложений нижеберезовской подсвиты севера Западной Сибири / В.В. Черепанов, С.Н. Меньшиков, С.А. Варягов и др. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2015. – № 2. – С. 11–26.
6. Гильманов Я.И. Опыт лабораторных исследований керн для определения емкостного пространства нетрадиционных коллекторов верхнемеловых надсеноманских отложений / Я.И. Гильманов, Е.Н. Саломатин, Э.С. Абдрахманов // Нефтяная провинция [электронный ресурс]. – 2019. – № 4(20). – С. 86–104. – <https://www.vkro-raen.com/20-86-104>. – DOI: 10.25689/NP.2019.4.86-104.

Void space assessment with modern laboratory tests. A case of Berezovskaya series

Ya.I. Gilmanov

The Tyumen Oil Research Center, LLC, Bld. 79/1, Osipenko street, Tyumen, 625000, Russian Federation
E-mail: YIGilmanov@tnnc.rosneft.ru

Abstract. Nowadays, traditional hydrocarbon reserves are being exhausted, so, to make up for mineral resources the petroleum producers are concerned with the complicated reservoirs, which earlier were regarded unpromising. Namely, these are the Berezovskaya series deposits presented by the argillaceous-siliceous and silicon-containing rocks. Loamy components are mainly represented by the hydrous mica and the montmorillonite. The silicon seems to be biogenic-chemogenic.

Porosity is considered the primary parameter in respect to assessment of the hydrocarbon reserves. Therefore, interpreting of well logs bases on the results of laboratory petrophysical tests. In Russia, there is the only actual legal directions on porosity calculating. It is the GOST 26450.1-85 standard, which procedure and requirements are well studied and widely applied. Nevertheless, today the gas volumetry and the nuclear magnetic resonance tests are often used. Methodic recommendations for porosity assessment are embodied in the API RP40 – Recommended practices for core analysis.

Unfortunately, lack of experience together with misunderstanding of the physical essence of the named methods may result in the considerable errors. This article illustrates porosity assessment techniques as exemplified by the Bazhenovskaya series deposits. Author explains the disharmony of results and gives practical recommendations.

Keywords: porosity, Berezovskaya series, nuclear magnetic resonance, gas volumetry.

References

1. PETERSILYE, V.I., V.I. POROSKUN, G.G. YATSENKO. *Guidelines on volumetric calculation of oil and gas geological reserves* [Metodicheskiye rekomendatsii po podschetu geologicheskikh zapasov nefti i gaza obyemnym metodom]. Moscow: All-Russian Research Geological Oil Institute; Tver: Tvergeofizika, 2003. (Russ.).
2. GILMANOV, Ya.I. Tumen Oil Scientific Center LLC practice of core porosity measurements [Opyt OOO "TNNTs" v opredelenii poristosti obraztsov kerna]. *Neftepromyslovoye Delo*, 2020, no. 9, pp. 35–41. ISSN 0207-2351. (Russ.).
3. AGALAKOV, S.Ye., O.V. BAKUYEV. New promising hydrocarbon plays at the Above-Cenomanian deposits of Western Siberia [Novyye obyekty poiskov uglevodorodov v nadsenomanskikh otlozheniyakh Zapadnoy Sibiri]. *Geologiya Nefti i Gaza*, 1992, no. 11, pp. 25–28. ISSN 0016-7894. (Russ.).
4. BAKUYEV, O.V. Outlooks for oil and gas presence at Bereзовskaya series at the territory of Khanty-Mansy autonomous okrug and contiguous regions [Perspektivy neftegazonosnosti bereзовskoy svity na territorii KhMAO i sopredelnykh rayonov]. In: *Vestnik Nedropolzovatelya Khanty-Mansiyskogo avtonomnogo okruga* [online], 2003, no. 11. (Russ.). Available from: <http://www.oilnews.ru/11-11/perspektivy-neftegazonosnosti-bereзовskoj-svity-na-territorii-xmao-i-sopredelnyx-rajonov/>
5. CHEREPANOV, V.V., S.N. MENSNIKOV, S.A. VARYAGOV, et al. Challenges in estimation of outlooks for oil and gas presence in Lower-Bereзовskaya subseries deposits at the north of Western Siberia [Problemy otsenki neftegazoperspektivnosti otlozheniy nizhnebereзовskoy podsvity severa Zapadnoy Sibiri]. *Geologiya, Geofizika i Razrabotka Neftnykh i Gazovykh Mestorozhdeniy*, 2015, no. 2, pp. 11–26. ISSN 2413-5011.
6. GILMANOV, Ya.I., Ye.N. SALOMATIN, E.S. ABDRAKHMANTOV. Lessons learned from laboratory cores analysis for determination of storage capacity of unconventional post-Cenomanian Upper-Cretaceous reservoirs [Opyt laboratornykh issledovaniy kerna dlya opredeleniya yemkostnogo prostranstva netraditsionnykh kollektorov verkhnemelovykh nadsenomanskikh otlozheniy]. *Neftyanaya Provintsiya* [online], 2019, no. 4(20), pp. 86–104. ISSN 2412-8910. Available from: <https://www.vkro-raen.com/20-86-104>. DOI: 10.25689/NP.2019.4.86-104. (Russ.).

УДК 535.361.2+536.63

Оптический метод идентификации и изучения предпереходного околокритического состояния пластовых углеводородных флюидов, находящихся в переходной зоне между летучей нефтью и ретроградным газовым конденсатом

В.Э. Поднек^{1*}, Ю.Ф. Кияченко¹, А.С. Сирота², И.К. Юдин¹, Б.А. Григорьев³

¹ Институт проблем нефти и газа РАН, Российская Федерация, 119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3

² ПАО «Газпром», Российская Федерация, 117997, г. Москва, ул. Наметкина, д. 16, ГСП-7

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

* E-mail: podnek77@gmail.com

Ключевые слова:

углеводороды, пластовые флюиды, фазовое поведение, пограничная кривая, критическая точка, околокритическое состояние, критическая опалесценция, рэлеевское рассеяние света, летучая нефть, ретроградный конденсат.

Тезисы. Предложен эффективный инструментальный оптический метод идентификации и изучения предпереходного околокритического состояния пластовых углеводородных (УВ) флюидов, находящихся при пластовых условиях в переходной зоне от летучей нефти к ретроградному газоконденсату, т.е. в однофазном состоянии при пластовой температуре, близкой к критической. Метод основан на универсальном явлении критической опалесценции – аномальном увеличении интенсивности светорассеяния исследуемым флюидом с приближением к критической точке «жидкость – газ». Суть метода состоит в измерении температурной зависимости интенсивности светорассеяния пластовым флюидом на последовательности изохор, покрывающих окрестность критической точки, с целью выделения области критической опалесценции, принимаемой за область околокритического состояния. В указанной области переходы флюида из однофазного в двухфазное состояние отмечаются острыми (λ -образными) пиками интенсивности светорассеяния с амплитудами, спадающими с удалением точек переходов от критической точки. Совокупность определенных таким образом точек переходов задает пограничную кривую флюида, разделяющую области одно- и двухфазного состояний, в окрестности критической точки. При этом критическая точка флюида определяется как точка экспериментально определенной пограничной кривой с наибольшим значением интенсивности критической опалесценции. Наконец, граница предпереходной околокритической области, прилегающей сверху к пограничной кривой, определяется как контур некоторого постоянного для данной серии измерений значения интенсивности светорассеяния, на порядок превышающего определенное в той же серии измерений характерное значение интенсивности вдали от критической точки. Метод реализован на установке для измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света, снабженной оптической ячейкой с интегрированным в нее датчиком давления. Апробация метода проведена на рекомбинированной пластовой УВ смеси. По результатам измерений на фазовой диаграмме пластового флюида в переменных «температура – давление» в дополнение к пограничной кривой и положению критической точки впервые приведена область предпереходного околокритического состояния. Отмечена чрезвычайная узость указанной области по давлению, что делает измерение интенсивности критической опалесценции единственным реальным способом контроля нахождения пластового флюида в «опасной» близости к критической точке. В области доступности оптических измерений метод решает проблему идентификации и изучения предпереходного околокритического состояния пластового флюида и претендует на обязательность к использованию при характеристике пластовых флюидов, находящихся в переходной зоне от летучей нефти к ретроградному газовому конденсату.

Традиционно считается, что критическая температура пластового флюида, будучи отнесенной к пластовым условиям, выступает условной границей между залежами летучей нефти и ретроградного газоконденсата [1]. Это определение, однако, игнорирует многие особенности фазового поведения пластового флюида в окрестности критической точки «жидкость – газ», прежде всего, ее флуктуационную природу [2], а со стороны области двухфазного состояния – еще и аномальное сгущение изоплер, т.е. линий постоянной объемной доли жидкой фазы, сходящихся в критической точке [3, 4]. Первая особенность ответственна за нарушение регулярного поведения ряда основных термодинамических величин и аномалии в их производных в окрестности критической точки, тогда как вторая – за трудность прогнозирования

объема новой фазы, выделяемой при переходе околокритического флюида в двухфазное состояние. Последнее обстоятельство создает очевидные проблемы при планировании разработки и эксплуатации месторождений переходного (околокритического) типа, поскольку пересечение пластовым флюидом пограничной кривой вблизи критической точки может сопровождаться взрывным выделением значительного объема газовой фазы на участке точек начала кипения или лавинной конденсацией на участке точек росы.

Вследствие этого на практике невозможно четко разграничить залежи летучей нефти и ретроградного газового конденсата, в связи с чем приходится вводить в научный оборот понятие залежи переходного типа – промежуточной между залежами указанных выше традиционных типов УВ. С учетом близости пластовой температуры к критической очевидно, что характерной особенностью таких «нетрадиционных» переходных залежей является критическое или околокритическое состояние пластового флюида при его переходе из однофазного в двухфазное состояние. Соответственно, разработка на истощение залежей переходного типа требует надежного знания не только пограничной кривой и значений критических параметров пластового флюида, но и области его предпереходного околокритического состояния, выступающего естественным индикатором близости околокритического флюида к переходу в двухфазное состояние.

Применительно к «проблемным» залежам переходного типа важное значение для практики имеет разработка надежных инструментальных методов идентификации и изучения предпереходного околокритического состояния пластового флюида, в частности, нахождения пограничной кривой вблизи критической точки, и определения не только критических параметров, но и области предпереходного околокритического состояния флюида. Несмотря на то что часть этих задач может быть решена с привлечением дополнительных визуальных методов контроля состояния пластового флюида при проведении стандартных PVT¹-исследований в ячейке переменного объема со смотровым окном [4], принципиальные вопросы идентификации околокритического

состояния и объективного контроля близости пластового флюида к критической точке могут быть решены только инструментальным оптическим методом по особенностям измеряемой интенсивности критической опалесценции.

Напомним, что критическая опалесценция – аномальное (на порядок и более) возрастание интенсивности светорассеяния с приближением к критической точке «жидкость – газ» [2]. Наблюдение указанного универсального явления служит прямым и самым надежным способом идентификации и выделения области околокритического состояния любого флюида. Критическая опалесценция – прямое следствие главной особенности критической точки, а именно достижения в ней предела устойчивости однородного состояния флюида. В смесях критическая опалесценция обусловлена аномальным усилением тепловых флуктуаций плотности и компонентного состава с приближением к критической точке «жидкость – газ».

Ранее на примере простейшей модельной УВ смеси показано, что измерение температурной зависимости интенсивности критической опалесценции может быть положено в основу эффективного инструментального метода идентификации и изучения предпереходного околокритического состояния УВ флюидов [5]. Далее будет показано, что измерение интенсивности (i) рэлеевского рассеяния света в окрестности критической точки, дополненное измерением давления (P), плотности (ρ) и температуры (T) флюида, является эффективным и фактически единственным релевантным методом идентификации и выделения области предпереходного околокритического состояния пластового флюида, а также надежного построения пограничной кривой в околокритической области и оценки значений критических параметров. Суть метода состоит в измерении температурной зависимости интенсивности светорассеяния пластовым флюидом на последовательности изохор, покрывающих окрестность критической точки, с целью выделения области критической опалесценции, принимаемой за область околокритического состояния. В указанной области переходы флюида из однофазного в двухфазное состояние отмечаются острыми (λ -образными) пиками интенсивности светорассеяния с амплитудами, спадающими с удалением переходов от критической точки. Совокупность таким образом определенных точек переходов задает пограничную кривую

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

флюида в околкритической области. При этом критическая точка флюида определяется как точка экспериментально определенной пограничной кривой с наибольшим значением интенсивности критической опалесценции. В свою очередь, граница предпереходной околкритической области, прилегающей сверху (со стороны области однофазного состояния) к пограничной кривой, определяется как контур некоторого постоянного для данной серии измерений значения интенсивности светорассеяния, на порядок превышающего определяемое в той же серии измерений характерное значение интенсивности вдали от критической точки.

Экспериментальная установка. Методика измерений

Экспериментальная оптическая установка идентификации и изучения предпереходного околкритического состояния пластовых УВ флюидов представляет собой доработанную установку измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света околкритическими УВ флюидами [5]. Оптическая схема и внешний вид установки приведены на рис. 1. В состав установки входят следующие элементы: источник света – лазер 1; фотоприемник рассеянного излучения 2, работающий в режиме счета числа фотонов в секунду (*англ.* counts per second, cps); программно регулируемый термостат 3 с помещаемой в него оптической ячейкой 4 с исследуемым образцом; боковая 5 и задняя 6 видеокamеры, передающие изображения лазерного луча в объеме образца (внутри оптической ячейки) и пятна от прошедшего через образец луча на матовом стекле 7. Установка управляется рабочей программой, установленной на персональном компьютере. Обмен информацией между установкой и компьютером

осуществляется через специализированный цифровой контроллер 8. На экран монитора 9 управляющего компьютера в режиме реального времени выводятся актуальная экспериментальная информация и изображения с двух видеокamер (см. ниже). Измерения интенсивности светорассеяния проводятся в горизонтальной плоскости рассеяния (H) под углом $\theta = 45^\circ$ к входящему в ячейку лазерному лучу.

Разборная миниатюрная оптическая ячейка [5, 6] была дополнительно снабжена тензометрическим датчиком давления Туре 4421 фирмы JUMO (Германия), вваренным в ее донную часть [7]. Калибровка тензодатчика – установление связи между электрическим сигналом разбалансировки моста тензодатчика (в милливольтгах) и абсолютным давлением в ячейке (в мегапаскалях) – проводилась после сборки ячейки по эталонному манометру класса точности 0,03 (ПДЭ-020И-ДИ производства НПП «Элемер»). Важным достоинством доработанной оптической ячейки, так же как и оригинальной [5, 6], является ее автономность и малый вес. Благодаря наличию встроенного электрического разъема тензодатчика и штифтовой системы фиксации ячейки в термостате, последняя легко извлекается из термостата и в том же положении устанавливается обратно, что позволяет по известным значениям массы пустой ячейки (около 240 г) и ее внутреннего объема (около 3,15 см³) определять плотность находящегося в ней флюида по результатам взвешивания ячейки с образцом на аналитических весах (в нашем случае – Sartorius BP 301S с верхним пределом измерений 303 г и разрешением 0,1 мг).

Интеграция датчика давления в оптическую ячейку потребовала доработки измерительной части установки и управляющей

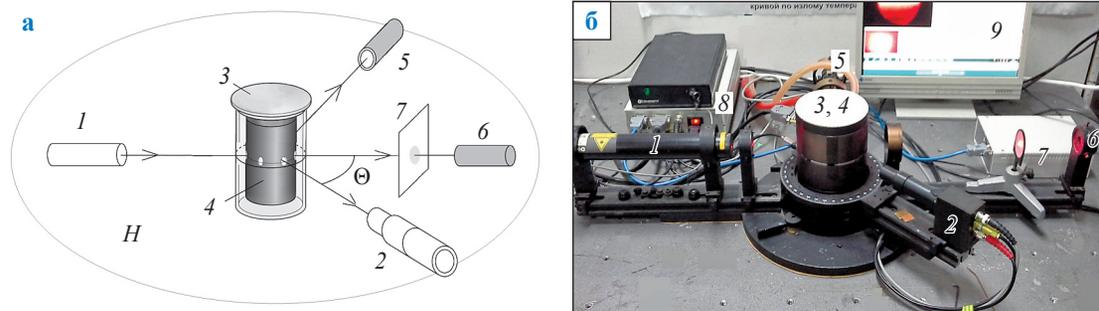


Рис. 1. Оптическая схема (а) и внешний вид (б) установки измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света околкритическими УВ флюидами [5]

программы. Доработанная экспериментальная оптическая установка позволяет при контролируемом изменении температуры образца дополнительно измерять интенсивность рассеяния света и давление в ячейке, т.е. с учетом отдельно определяемой плотности образца проводить комплекс $P\rho Ti$ -измерений. При этом наличие встроенных видеокамер обеспечивает визуальный контроль изменения фазового состояния исследуемого флюида. Соответственно, область возможного проведения оптических $P\rho Ti$ -измерений оказывается значительно шире области критической опалесценции, на которую первоначально был ориентирован инструментальный оптический метод [5].

$P\rho Ti$ -измерения проводятся при медленном охлаждении пластового флюида из области однофазного состояния на последовательности изохор, покрывающих окрестность критической точки, начиная с изохоры с плотностью флюида выше критической. Последнее проверяется наблюдением кипения на изображении, передаваемом боковой видеокамерой, при первом переходе флюида в двухфазное состояние. Измерения проводятся с небольшим заходом в двухфазную область для более четкой фиксации температуры перехода.

В данном случае измерения выполнялись при скорости охлаждения пластового флюида $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ в сканирующем (непрерывном) режиме

без перемешивания образца. Результаты измерений – временные зависимости T , P и i , а также изображения с обеих видеокамер и другая вспомогательная информация выводились на экран монитора в реальном времени (рис. 2) и сохранялись в памяти компьютера для последующей обработки. По завершении измерений на изохоре перевод образца на изохору с меньшей плотностью осуществлялся контролируемым (по показаниям датчика давления) выпуском из оптической ячейки части исследуемой пластовой смеси, предварительно переведенной в хорошо перемешанное однофазное состояние. Встроенная в ячейку магнитная мешалка [5, 6] использовалась только для ускорения перевода смеси в однородное однофазное состояние перед прогоном смеси по очередной изохоре и перед выпуском части смеси при переводе образца на изохору с меньшей плотностью. Эффективность работы мешалки контролировалась визуально по изображению, передаваемому боковой видеокамерой.

Подбор и приготовление рекомбинированной пластовой УВ смеси

Рекомбинированную пластовую УВ смесь для апробации оптического метода идентификации и изучения предпереходного околокритического состояния пластовых УВ флюидов приготовили из проб пластовых флюидов,

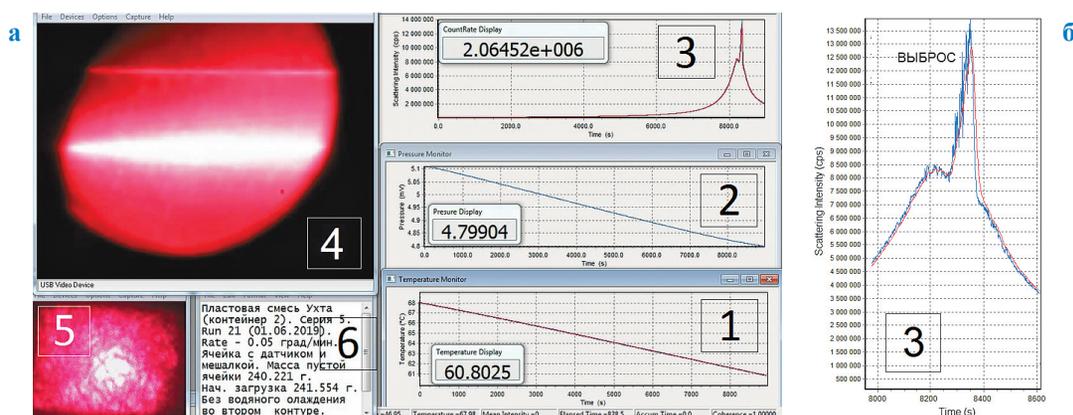


Рис. 2. Изображение на экране монитора управляющего компьютера в ходе измерений на одной из изохор (№ 21) пластовой смеси (а) и фрагмент временной зависимости интенсивности светорассеяния на той же изохоре, демонстрирующий выброс интенсивности светорассеяния, связанный с началом распада однородного состояния смеси при переходе в двухфазное состояние (б): 1, 2, 3 – временные зависимости температуры пластовой смеси, $^{\circ}\text{C}$, сигнала датчика давления, мВ, и интенсивности светорассеяния, cps, соответственно; 4 – окно визуального контроля фазового состояния смеси в ячейке; 5 – изображение пятна на матовом стекле от прошедшего через образец лазерного луча; 6 – справочное информационное окно

отобранных на реальном газоконденсатном месторождении в процессе промысловых исследований. Подбор оптимального содержания компонентов C_{5+} в составе рекомбинированной пластовой смеси осуществлялся с использованием кубического уравнения состояния Пенга – Робинсона [8]. Состав пластовой смеси рассчитывался методом материального баланса в соответствии с СТО Газпром 2-2.3-651-2012² путем подбора значений конденсатогазового фактора (КГФ).

Рекомбинированная УВ смесь составлялась из проб газа сепарации и нестабильного конденсата. Расчет загрузки сепараторных смесей для рекомбинирования пластового флюида осуществлялся по общепринятой методике с использованием фактора сжимаемости газа сепарации. После рекомбинации пластовой смеси для определения ее фактического состава проводился опыт однократного разгазирования. Особенностью приготовленной пластовой смеси являлось повышенное содержание пентана и гексана, что обеспечило достаточно высокое значение ее критической температуры (около 60 °С), удобное для рутинных оптических измерений. По компонентному составу [9] приготовленный искусственный пластовый флюид представлен преимущественно метаном молярным содержанием 68,43 %, а также его гомологами. Суммарная молярная доля компонентов C_{5+} равна 12,86 %, компонентов C_{7+} – 5,43 %.

Загрузка предварительно вакуумированной оптической ячейки рекомбинированной пластовой смесью осуществлялась при комнатной температуре из поршневого контейнера, содержащего указанную смесь при давлении около 30 МПа, что согласно расчету по кубическому уравнению состояния Пенга – Робинсона и результатам PVT-измерений [9] заведомо соответствовало ее однофазному состоянию. Начальная загрузка оптической ячейки пластовой смесью составила приблизительно 1,3 г.

Результаты $P\rho T$ -измерений

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости интенсивности светорассеяния

и давления пластовой смеси на 36 пройденных изохорах, покрывающих на фазовой диаграмме смеси окрестность критической точки. Нумерация изохор идет слева направо в порядке их прохождения (уменьшения плотности смеси), начиная с изохоры № 1 ($\rho_1 = 0,394$ г/см³) и заканчивая изохорой № 36 ($\rho_{36} = 0,283$ г/см³). Столь большое число пройденных изохор по сравнению с числом изотерм (12), пройденных при PVT-исследовании обсуждаемой смеси [9], обусловлено задачей нахождения на ее фазовой диаграмме в дополнение к пограничной кривой и положению критической точки границ предпереходных околочитической и критической областей, определяемых, соответственно, как контуры равных значений i , на один и два порядка превышающих характерное «регулярное» (базовое) значение i вдали от критической точки. В качестве последнего в проведенной серии оптических измерений принято значение $i_0 = 5 \cdot 10^4$ cps, отмеченное на изохоре № 3 ($\rho_3 = 0,387$ г/см³) при $T = 30,50$ °С и $P = 19,95$ МПа (см. рис. 4).

В околочитической области, где переходы из однофазного в двухфазное состояние отмечаются острыми (λ -образными) пиками интенсивности светорассеяния (см. рис. 3), температуры переходов определялись по температурам максимумов интенсивности на изохорах, тогда как соответствующие им значения давления – по параллельно снимаемым температурным зависимостям последнего (см. рис. 4). Вне околочитической области, где пики зависимости $i(T)$ в точках переходов вырождаются в плохо выраженные изломы, а интенсивность светорассеяния становится столь мала, что надежно фиксировать температуру перехода оптическим способом становится затруднительно, значения T и P в точках переходов определялись по изломам зависимости $P(T)$ на проходящих изохорах (см. рис. 4). Соответственно, точность определения параметров таких переходов была значительно ниже, чем в околочитической области. Значения i , ρ , T и P в точках перехода пластовой смеси из однофазного в двухфазное состояние для всех пройденных изохор приведены в таблице.

На рис. 5а приведены температурные зависимости интенсивности светорассеяния пластовой смесью на изохорах № 14–26, характеризующихся острыми λ -образными пиками интенсивности с наибольшими значениями в точках переходов (максимумов) среди всех

² См. Изучение газоконденсатной характеристики скважин и месторождений. Методики обработки и интерпретации данных газоконденсатных исследований скважин с различным составом продукции: СТО Газпром 2-2.3-651-2012: дата введения 24.12.2012.

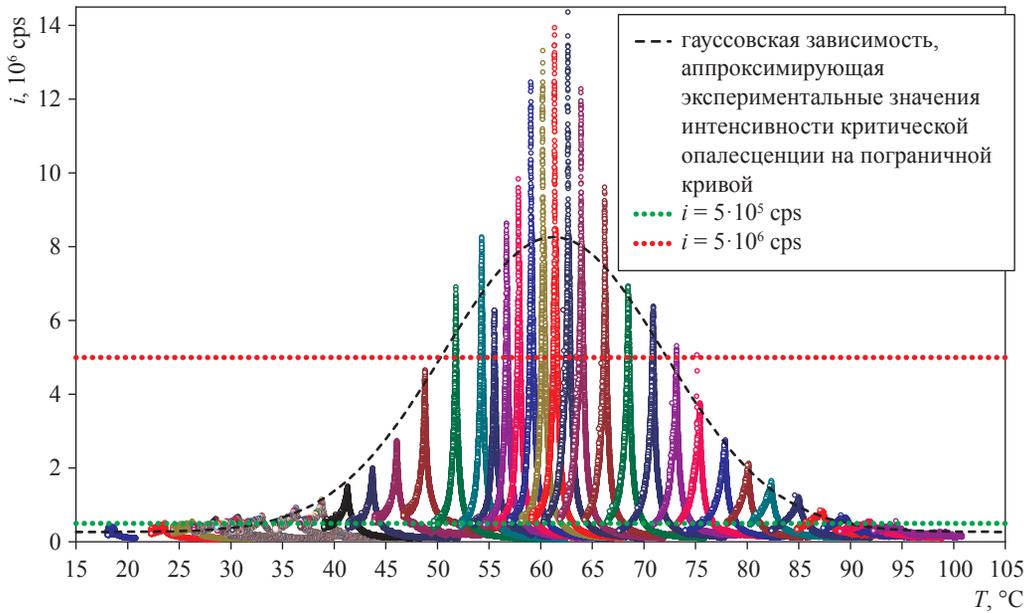


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности светорассеяния на 36 пройденных изохомах пластовой УВ смеси

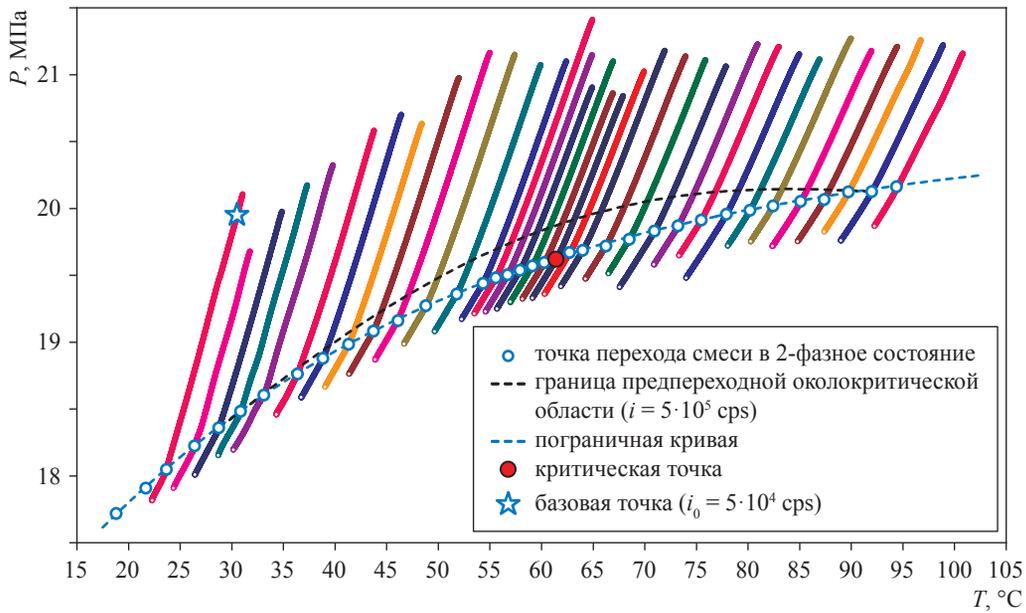


Рис. 4. Температурные зависимости давления на 36 пройденных изохомах пластовой УВ смеси: изломы изохор соответствуют переходам смеси из однофазного в двухфазное состояние

пройденных изохор. Из сравнения максимальных значений i на указанных изохомах очевидно, что изохоры № 21 и № 22 наиболее близки к действительной критической изохоре. Однако выбор между ними изохоры, ближайшей к критической, по наибольшему значению измеряемой интенсивности светорассеяния на пограничной кривой ненадежен по причине появления на пограничной кривой

дополнительного (нерэлеевского) вклада в интенсивность, обусловленного началом распада однородного состояния смеси.

На рис. 5б в увеличенном масштабе приведены температурные зависимости интенсивности светорассеяния на изохомах № 19–23, наиболее близких к критической. Видно, что пики интенсивности светорассеяния на указанных изохомах явно обладают «тонкой»

Параметры пластовой смеси на пограничной кривой и контурах равной интенсивности, выступающих границами околокритической и критической областей, по результатам оптических измерений

Изохора	Пограничная кривая				Граница околокритической области ($i = 5 \cdot 10^5$ cps)		Граница критической области ($i = 5 \cdot 10^6$ cps)	
	ρ , г/см ³	T , °C	P , МПа	i , 10 ⁶ cps (критическая опалесценция)	T , °C	P , МПа	T , °C	P , МПа
1	0,394	18,79	17,72	0,21	–	–	–	–
2	0,389	21,66	17,91	0,17	–	–	–	–
3	0,387	23,64	18,05	0,29	–	–	–	–
4	0,383	26,37	18,23	0,37	–	–	–	–
5	0,380	28,71	18,36	0,41	–	–	–	–
6	0,376	30,84	18,48	0,48	30,84	18,48	–	–
7	0,373	33,09	18,61	0,57	33,19	18,63	–	–
8	0,367	36,35	18,76	0,77	36,72	18,84	–	–
9	0,364	38,82	18,88	1,1	39,32	18,98	–	–
10	0,360	41,29	18,99	1,47	42,01	19,12	–	–
11	0,357	43,71	19,08	1,96	44,50	19,24	–	–
12	0,353	46,07	19,16	2,75	46,93	19,33	–	–
13	0,349	48,78	19,27	4,64	49,49	19,47	–	–
14	0,344	51,77	19,36	6,56	53,13	19,61	51,84	19,37
15	0,341	54,31	19,44	7,31	55,77	19,70	54,4	19,45
16	0,339	55,53	19,48	6,28	57,07	19,75	55,57	19,48
17	0,337	56,69	19,50	7,6	58,43	19,81	56,83	19,52
18	0,335	57,89	19,54	7,52	59,55	19,82	58,03	19,55
19	0,333	59,09	19,57	8,26	60,81	19,86	59,3	19,6
20	0,332	60,23	19,60	8,01	62,00	19,89	60,45	19,62
21	0,330	61,39	19,62	8,42	63,16	19,92	61,62	19,65
22	0,328	62,68	19,67	8,22	64,55	19,98	62,9	19,69
23	0,326	63,95	19,69	8,06	65,79	19,99	64,16	19,71
24	0,323	66,22	19,72	6,98	68,03	20,02	66,38	19,75
25	0,320	68,48	19,77	6,85	70,07	20,03	68,59	19,79
26	0,316	70,91	19,83	6,16	72,50	20,08	70,95	19,84
27	0,313	73,19	19,87	4,77	74,71	20,11	73,15	19,87
28	0,310	75,46	19,91	3,12	76,70	20,11	–	–
29	0,306	77,87	19,96	2,64	78,98	20,12	–	–
30	0,303	80,16	19,99	1,76	81,26	20,15	–	–
31	0,300	82,39	20,02	1,38	83,20	20,13	–	–
32	0,296	85,07	20,05	1,06	85,75	20,15	–	–
33	0,294	87,34	20,07	0,77	87,88	20,14	–	–
34	0,290	89,69	20,12	0,59	89,87	20,14	–	–
35	0,287	91,96	20,13	0,49	91,96	20,12	–	–
36	0,283	94,37	20,16	0,38	–	–	–	–

структурой, а именно: с приближением сверху (со стороны области однофазного состояния) к пограничной кривой интенсивность сначала достигает некоторого максимального (предельного для однофазного состояния на данной изохоре) значения, после чего следует выброс интенсивности, связанный с началом распада однородного состояния смеси (см. рис. 2б). Момент выброса (начала перехода смеси в двухфазное состояние) хорошо

фиксируется обеими видеокameraми. Так, изображение с боковой camera представляет собой «туман», или «сияние», всего поля зрения. При этом изображение лазерного луча в образце частично или полностью расплывается. В свою очередь, задняя видеокamera фиксирует практически полное исчезновение проходящего через образец лазерного луча [7]. Мы принимаем «промежуточное» максимальное значение i со стороны области

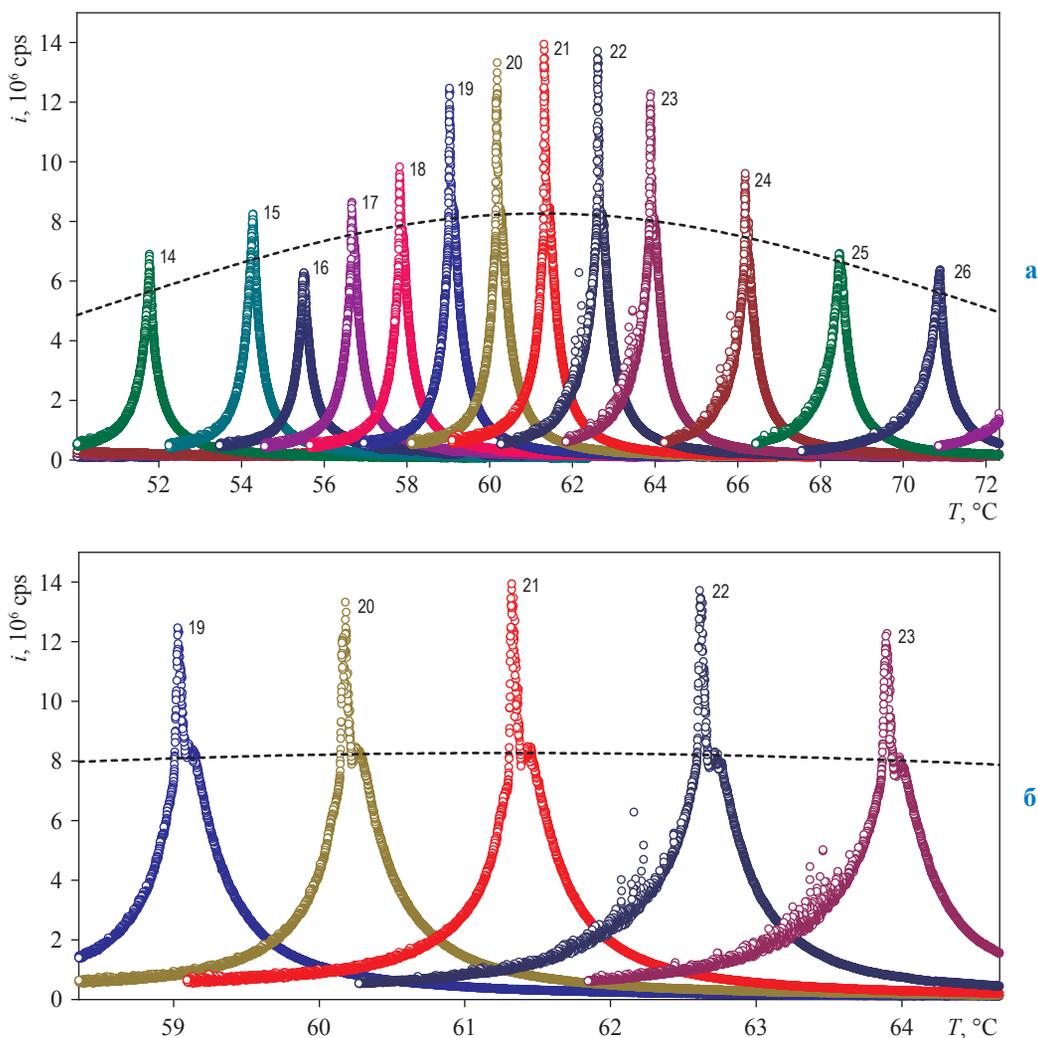


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности светорассеяния:
а – на изохорах № 14–26; **б** – на окологрнических изохорах № 19–23, ближайших к критической изохоре. Черным пунктиром показана гауссовская зависимость, аппроксимирующая экспериментально определенные значения интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой

однофазного состояния за действительное значение интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой, а соответствующее ему значение температуры – за действительную температуру перехода.

В таблице и на рис. 6 приведены значения интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой пластовой смеси для всех пройденных изохор (без учета выбросов интенсивности светорассеяния на изохорах, ближайших к критической). Обработка указанных значений на простейшую колоколообразную (гауссовскую) зависимость дает наиболее вероятное (оценочное) значение критической температуры $61,28 \pm 0,22^{\circ}\text{C}$, определенное как значение температуры в максимуме указанной

зависимости. Заметим, что полученное оценочное значение критической температуры близко к температуре перехода смеси в двухфазное состояние на изохоре № 21 ($61,39^{\circ}\text{C}$). Заметим также, что гауссовская зависимость, аппроксимирующая значения интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой, определена по результатам измерений интенсивности в широком температурном интервале (около 60°C) на полутора декадах изменения ее значения (см. таблицу), а потому параметры указанной зависимости, включая позицию максимума, определяющую приближенное значение критической температуры смеси, слабо зависят от выбора «регулярной» части – базового значения интенсивности светорассеяния вдали

от критической точки. При этом то, что позиция максимума обсуждаемой гауссовской зависимости близка к позиции абсолютного максимума измеряемой интенсивности светорассеяния на пограничной кривой (с учетом выбросов), свидетельствует о том, что утверждение флуктуационной теории о выделенности критической точки на пограничной кривой абсолютным максимумом интенсивности критической опалесценции, по-видимому, сохраняется и с учетом дополнительного (нерэлеевского) вклада в интенсивность светорассеяния, обусловленного началом распада однородного состояния смеси.

Заметим, что при проходе по изохоре № 21 при температуре 61,13 °С, что чуть ниже температуры пересечения пластовым флюидом пограничной кривой (61,39 °С), в окне оптической ячейки, находящемся на середине ее внутреннего объема, появился опускающийся сверху мениск (см. окно 4, рис. 2а), который вплоть до окончания измерений на указанной изохоре (59,09 °С) оставался на середине внутреннего объема оптической ячейки. Напомним, что при наличии критической опалесценции последнее является хорошо известным признаком чрезвычайной близости флюида к критической точке [10]. Вместе с тем на следующей изохоре № 22, соответствующей чуть меньшей плотности смеси (см. таблицу) и пересекающей пограничную кривую при температуре 62,68 °С, мениск в окне оптической ячейки

не наблюдался до конца измерений на указанной изохоре (60,27 °С).

С учетом сказанного за критическую изохору принимаем изохору № 21, на которой последний раз наблюдался опускающийся сверху вниз мениск, а значения T , P и ρ в точке перехода в двухфазное состояние на указанной изохоре – за критические параметры пластовой смеси: $T_{кр} = 61,39$ °С, $P_{кр} = 19,62$ МПа, $\rho_{кр} = 0,325$ г/см³. При этом то, что $T_{кр}$ находится в пределах погрешности определения температуры максимума гауссовской аппроксимирующей зависимости, позволяет принять погрешность определения последней ($\pm 0,2$ °С) за погрешность определения критической температуры пластовой смеси.

Если, как это сделано выше, в проведенной серии оптических $P\rho T$ -измерений принять за «регулярное» (базовое) значение интенсивности светорассеяния вдали от критической точки величину $i_0 = 5 \cdot 10^4$ cps (см. выше), а за границу области критической опалесценции – величину на порядок большую, т.е. $i = 5 \cdot 10^5$ cps (см. рис. 3, 4, 6), то температурная ширина предпереходной околочитической области вдоль пограничной кривой составит около 60 °С (от 30 до 90 °С), что близко к температурной ширине области наблюдаемой критической опалесценции вдоль пограничной кривой рекомбинированной пластовой УВ смеси, исследованной на PVT-установке со смотровым

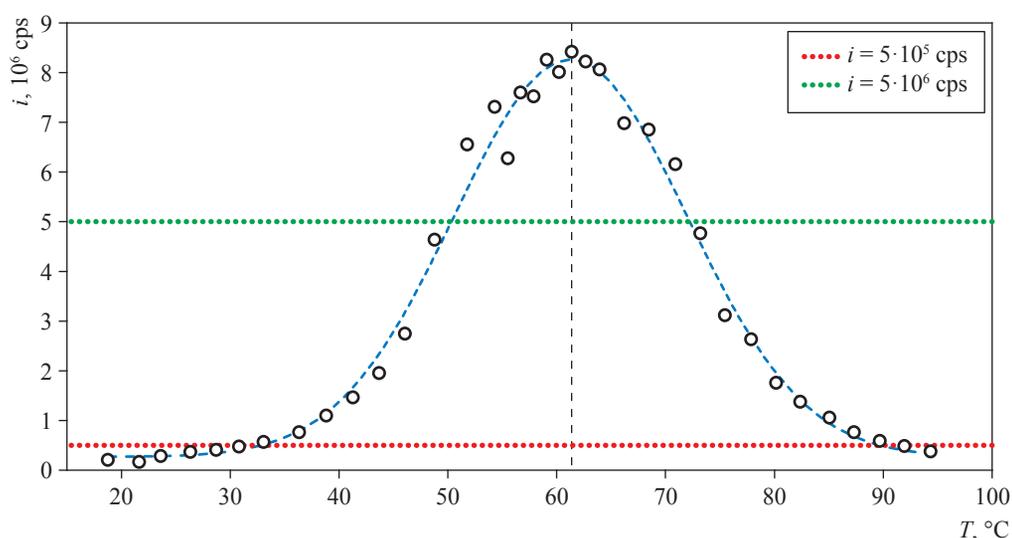


Рис. 6. Интенсивность критической опалесценции на пограничной кривой пластовой смеси для всех пройденных изохор. Синий пунктир – гауссовская аппроксимирующая зависимость, температура максимума которой определяет наиболее вероятное значение критической температуры смеси

окном [4]. В свою очередь, при указанном значении i_0 температурная ширина предпереходной критической области, в которой интенсивность светорассеяния пластовым флюидом на 2 порядка и более превышает указанное значение, т.е. $i \geq 5 \cdot 10^6$ cps, составляет вдоль пограничной кривой около 20 °С (от 50 до 70 °С). Замечательно, что указанный температурный интервал соответствует интервалу, в котором пересечение пластовым флюидом пограничной кривой сопровождается дополнительными выбросами интенсивности светорассеяния, связанными с началом распада однородного состояния смеси.

Наконец, на рис. 7 приведена фазовая диаграмма пластовой УВ смеси в переменных «температура – давление», построенная по результатам проведенных оптических $P\rho T$ -измерений (см. таблицу). На диаграмме, в дополнение к пограничной кривой и положению критической точки (КТ), приведены границы околоскритической и критической областей, определенные как контуры соответствующих равных значений интенсивности светорассеяния ($i = 5 \cdot 10^5$ cps и $i = 5 \cdot 10^6$ cps соответственно).

Рис. 7 и данные таблицы, в частности, свидетельствуют, что в окрестности КТ характерная ширина предпереходной околоскритической области по давлению составляет примерно 3 атм (0,3 МПа), тогда как граница области аномально большого значения i (критической области) отстоит от КТ на 0,1...0,3 атм. Последнее значение качественно согласуется с оценкой, полученной визуальным способом [4]

для ширины предпереходной «критической» области, в которой критическая опалесценция сопровождается заметными колористическими эффектами. Полученные результаты означают не только чрезвычайную узость предпереходных околоскритической и критической областей по давлению, но и то, что использовать на практике измерение давления для контроля приближения пластового флюида к пограничной кривой в переходной зоне нельзя! Такой контроль может быть обеспечен исключительно инструментальным оптическим методом путем отслеживания изменения интенсивности критической опалесценции.

Основной результат работы. Обсуждение

Основным результатом проведенного исследования помимо демонстрации возможностей разработанного оптического метода является экспериментальная фазовая диаграмма рекомбинированной пластовой УВ смеси в переменных «температура – давление», представленная на рис. 8. В отличие от диаграммы на рис. 7, она получена путем полиномиальной аппроксимации экспериментальных данных для пограничной кривой и границ околоскритической и критической областей пластовой смеси (см. таблицу). Желтым цветом со штриховкой отмечена предпереходная околоскритическая область, определяемая как область инструментально фиксируемой критической опалесценции, где интенсивность светорассеяния пластовым флюидом на порядок и более превышает ее «регулярное» (базовое) значение,

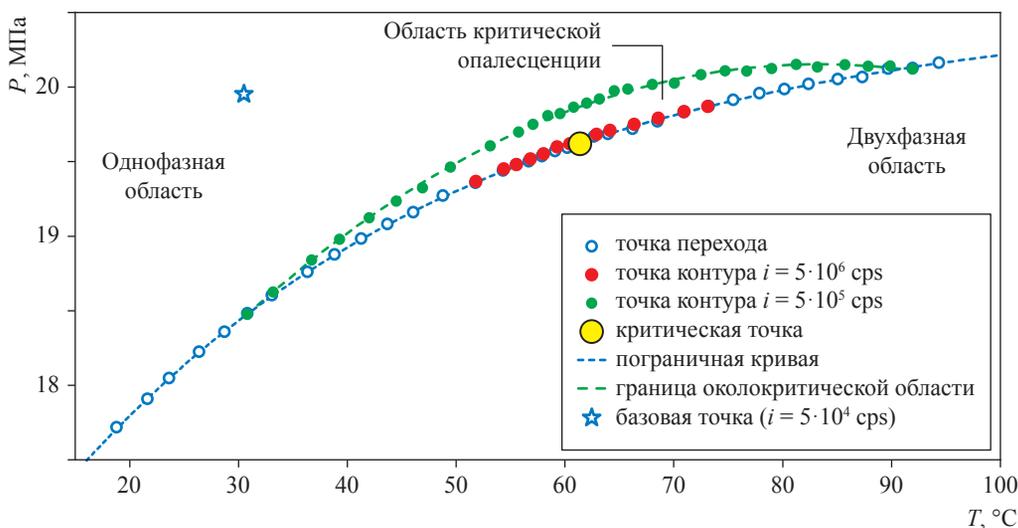


Рис. 7. Фазовая диаграмма рекомбинированной пластовой УВ смеси по результатам $P\rho T$ -измерений

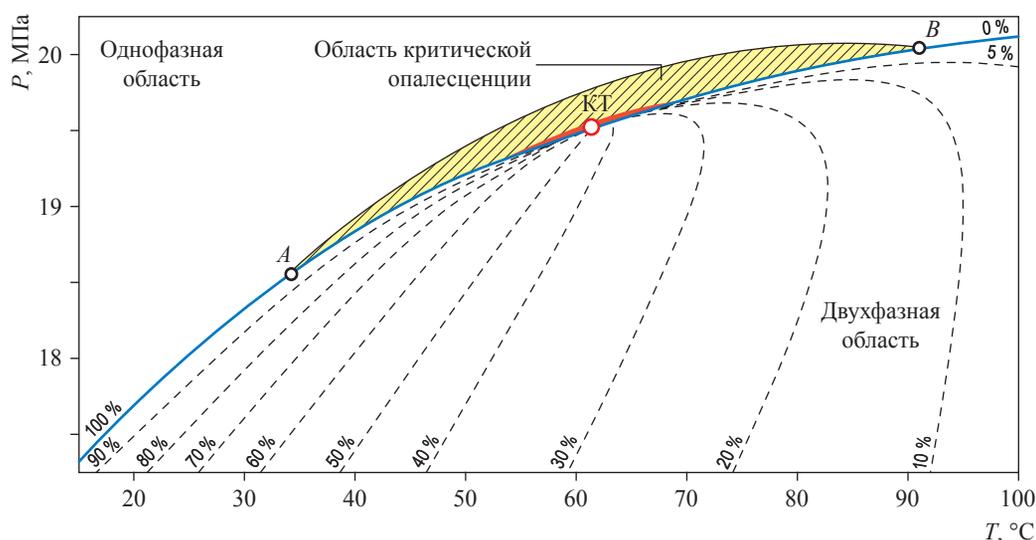


Рис. 8. Схематичное изображение фазовой диаграммы рекомбинированной пластовой УВ смеси в переменных «температура – давление»: в двухфазной области прерывистыми линиями показана возможная картина изоплер

фиксируемое в той же серии оптических измерений вдали от КТ. Красным цветом выделена область предпереходного критического состояния пластового флюида, в которой i на два порядка и более выше, чем вдали от КТ. В двухфазной области прерывистыми линиями показан возможный набор изоплер – линий постоянной объемной доли жидкой фазы, сходящихся в КТ (ср. [4]). Аномальное сгущение изоплер в окрестности критической точки означает, что здесь даже малое снижение P ниже давления начала кипения/конденсации может приводить к взрывному выделению значительного объема газовой/жидкой фазы.

С целью унификации определения области предпереходного околокритического состояния пластовой смеси в качестве «регулярного» (базового) значения интенсивности светорассеяния вдали от КТ (i_0) можно условиться принимать значение i в какой-то одной, хорошо определяемой, точке фазовой диаграммы, например, при $T = T_{кр}$ и давлении на несколько мегапаскалей выше $P_{кр}$. Такой выбор i_0 однозначно зафиксирует границы предпереходных околокритической и критической областей смеси, что позволит проводить их сопоставление на фазовых диаграммах разных пластовых флюидов.

Очевидно также, что при таком унифицированном подходе однозначно фиксируются нижняя и верхняя (по температуре) точки выхода границы предпереходной околокритической области на пограничную кривую пластового

флюида. Температуру первой из них (см. A на рис. 8) можно условно принять за границу между летучей и нелетучей нефтью, тогда как температуру второй (см. B на рис. 8) – за границу между «богатым» (англ. rich, по терминологии API³) и обычным ретроградным газовым конденсатом. В свою очередь, температурный интервал вдоль пограничной кривой, соответствующий предпереходной критической области, можно условно принять за температурный интервал переходной зоны между летучей нефтью и ретроградным газовым конденсатом. Соответственно, месторождения, относящиеся к указанной зоне, однофазный пластовый флюид которых с учетом депрессии на пласт находится при давлении, соответствующем предпереходной околокритической области или близком к верхней границе предпереходной околокритической области, естественно относить к месторождениям околокритического типа.

Учитывая, что согласно существующим представлениям о флуктуационных явлениях в смесях температурные интервалы областей критического и околокритического состояний с разных сторон пограничной кривой пластового флюида совпадают, естественно полагать, что температурный интервал «красной» зоны – предпереходной критической области – является одновременно и температурным интервалом

³ Sampling petroleum reservoir fluids: API recommended practice 44 / American Petroleum Institute. – 2nd ed. – 2003.

области аномального сгущения изоплер вблизи пограничной кривой. Для проверки этого утверждения необходимо провести комплекс совместных P_rT_i - и PVT-измерений на модельных и пластовых УВ системах. Только по результатам таких измерений можно будет судить о корректности предложенного выше способа выделения переходной зоны между летучей нефтью и ретроградным газоконденсатом.

Таким образом, разработанный экспериментальный оптический P_rT_i -метод показал себя чрезвычайно эффективным при анализе предпереходного околокритического состояния рекомбинированной пластовой УВ смеси, относящейся к переходной зоне между летучей нефтью и ретроградным газоконденсатом. В доступной для оптических измерений области значений термобарических параметров метод решает проблему идентификации и выделения области предпереходного околокритического состояния пластовой смеси, нахождения в указанной области ее пограничной кривой и оценки значений критических параметров. Метод может быть доработан до инструментального отслеживания появления мениска на середине высоты оптической ячейки, что в совокупности с наблюдением критической опалесценции является на сегодняшний день самым надежным и точным способом определения критических параметров жидких смесей [10, 11].

Исследование также показало, что установка измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света с контролем давления в оптической ячейке представляет собой полноценный P_rT_i -анализатор (тестер) предпереходного околокритического состояния пластового УВ флюида, позволяющий надежно контролировать его приближение к пограничной кривой в окрестности КТ. Хотя проведенное

оптическое P_rT_i -исследование выполнено прогоном пластовой смеси по серии изохор, аналогичные результаты могут быть получены прогоном последней по серии изотерм в PVT-ячейке переменного объема со смотровым окном.

Представляется, что экспериментальное установление области предпереходного околокритического состояния пластового УВ флюида, находящегося при пластовых условиях в переходной зоне между летучей нефтью и ретроградным газовым конденсатом, должно стать обязательным при проведении термодинамических исследований последнего, что можно сделать только инструментальным оптическим P_rT_i -методом, т.е. измерением интенсивности светорассеяния, дополненным контролем давления, плотности и температуры исследуемого образца.

Авторы признательны сотруднику ООО «Газпром ВНИИГАЗ» А.Ф. Шарипову и сотрудникам филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта Е.А. Альбицкому и Л.В. Огданец за подбор и приготовление рекомбинированной смеси пластового флюида, а также первичные экспериментальные исследования фазового поведения смеси на PVT-установке.

Разработка и тестирование экспериментальной оптической P_rT_i -установки для изучения околокритического состояния модельных и пластовых УВ флюидов, а также обслуживающего ее программного обеспечения проводились в рамках Программы фундаментальных исследований РАН, НИР № АААА-А19-119030690057-5.

Разработка методики выделения предпереходной околокритической области УВ флюида по результатам измерения интенсивности критической опалесценции проводилась в рамках работы, финансируемой РФФИ, грант № 20-08-01188 А.

Список литературы

1. Пирсон С. Дж. Учение о нефтяном пласте / С. Дж. Пирсон. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 570 с.
2. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М.А. Анисимов. – М.: Наука, 1987. – 272 с.
3. Катц Д.Л. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа / Д.Л. Катц, Д. Корнел, Р.И. Кобаяши. – М.: Недра. 1965. – 674 с.
4. Katz D.L. Phase diagram of a mixture of natural gas and natural gasoline near the critical conditions / D.L. Katz, D.J. Vink, R.A. David // Trans. AIME. – 1940. – Т. 136, – № 1. – С. 106–118.

5. Воронов В.П. Оптический метод изучения фазового поведения околокритических углеводородных флюидов / В.П. Воронов, Ю.Ф. Кияченко, В.Э. Поднек и др. // Вести газовой науки. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 5 (37): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 201–211.
6. Кияченко Ю.Ф. Простая оптическая ячейка высокого давления для экспериментального изучения околокритического фазового поведения модельных и природных углеводородных смесей / Ю.Ф. Кияченко, В.Э. Поднек // Актуальные проблемы нефти и газа: науч. сет. изд. – 2017. – Вып. 3 (18). – 7 с. – <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-18.art15>
7. Поднек В.Э. Сравнительный анализ эффективности оптического и калориметрического методов изучения околокритического состояния углеводородных смесей / В.Э. Поднек, В.П. Воронов, Ю.Ф. Кияченко и др. // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2020. – Вып. 4 (31). – С. 37–61. – <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art4>
8. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль. 2002. – 575 с.
9. Беляков М.Ю. Термодинамические свойства рекомбинированного пластового флюида в окрестности критической точки / М.Ю. Беляков, В.Д. Куликов, А.Р. Муратов и др. // Вести газовой науки: науч.-технический. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 1 (46): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 81–92.
10. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. II: Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – 5-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2005. – 544 с.
11. Teja A.S. Critical parameters / A.S. Teja, J. Mendez-Santiago // Experimental Thermodynamics. – 2005. – Т. 7. – С. 409–425. – [https://doi.org/10.1016/S1874-5644\(05\)80018-9](https://doi.org/10.1016/S1874-5644(05)80018-9)

Optical method for identification and study of pre-transitional near-critical state of formation hydrocarbon fluids in the transition zone between volatile oil and retrograde gas condensate

V.E. Podnek^{1*}, Yu.F. Kiyatchenko¹, A.S. Sirota², I.K. Yudin¹, B.A. Grigoryev³

¹ Oil and Gas Research Institute (IPNG) of RAS, Bld. 3, Gubkina street, Moscow, 119333, Russian Federation

² Gazprom PJSC, GSP-7, Bld. 16, Nametkina street, Moscow, 117997, Russian Federation

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Projektiruemy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: podnek77@gmail.com

Abstract. An effective instrumental optical method for identification and study of the pre-transitional near-critical state of formation hydrocarbon (HC) fluids under reservoir conditions in the transition zone from volatile oil to retrograde gas condensate is suggested, i.e., in a single-phase state at a reservoir temperature close to critical. The method is based on the universal phenomenon of critical opalescence – an abnormal increase in the intensity of light scattering by the fluid under study as the liquid–gas critical point approaches. The essence of the method consists in measuring the temperature dependence of the intensity of light scattering by a formation fluid on a sequence of isochores covering the vicinity of the critical point in order to isolate the region of critical opalescence taken as the region of the near-critical state. In this region, the transitions of the fluid from the single-phase to the two-phase state are marked by sharp (λ -shaped) peaks of the light scattering intensity with amplitudes decreasing with the distance of the transition points from the critical point. The set of the thus defined transition points defines the dew-bubble boundary curve of the fluid in the near-critical region. In this case, the critical point of the fluid is defined as the point of the experimentally determined boundary curve with the highest value of the critical opalescence intensity. Finally, the boundary of the pre-transition near-critical region is defined as the contour of a certain constant value of the light scattering intensity for a given series of measurements, which is an order of magnitude higher than the characteristic value of the intensity far from the critical point. The method is implemented on an installation for measuring the intensity of Rayleigh scattering of light equipped with an optical cell with an integrated pressure sensor. The method was tested on a recombined reservoir hydrocarbon mixture. Based on the results of the measurements carried out on the phase diagram of the formation fluid in the temperature–pressure variables, in addition to the boundary curve and the position of the critical point, the region of the pre-transition near-critical state is shown for the first time. The extreme narrowness of the indicated area in terms of pressure is noted, which makes the measurement of the

intensity of critical opalescence the only real way to control the location of the formation fluid in the «dangerous» proximity to the critical point. In the field of the availability of optical measurements, the method solves the problem of identifying and studying the pre-transient near-critical state of the formation fluid and claims to become mandatory for characterizing formation fluids located in the transition zone from volatile oil to retrograde gas condensate.

Keywords: hydrocarbons, formation fluids, phase behavior, dew-bubble curve, critical point, near-critical state, critical opalescence, Rayleigh light scattering, volatile oil, retrograde condensate, iso-volume line.

References

1. PIRSON, S.J. *Oil reservoir engineering*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1958.
2. ANISIMOV, M.A. *Critical phenomena in liquids and liquid crystals*. Philadelphia: Gordon & Breach, 1991.
3. KATZ D.L. *Handbook of natural gas engineering*. NY: McGraw-Hill, 1959.
4. KATZ, D.L., D.J. VINK, R.A. DAVID. Phase diagram of a mixture of natural gas and natural gasoline near the critical conditions. *Trans. AIME*. 1940, vol. 136, no. 1, pp. 106–118. ISSN 0081-1696.
5. VORONOV, V.P., Yu.F. KIYACHENKO, V.E. PODNEK, et al. An optical method for studying phase behavior of the near-critical hydrocarbon fluids [Opticheskiy metod izucheniya fazovogo povedeniya okolokriticheskikh uglevodorodnykh flyuidov]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2018, no. 5 (37): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 201–211. ISSN 2306-9849. (Russ.).
6. KIYATCHENKO, Yu.F., V.E. PODNEK. A simple optical high-pressure cell for experimental studies of the near-critical phase behavior of model and natural hydrocarbon mixtures [Prostaya opticheskaya yacheyka vysokogo davleniya dlya eksperimentalnogo izucheniya okolokriticheskogo povedeniya modelnykh i prirodnykh uglevodorodnykh smesey]. *Aktualnyye Problemy Nefti i Gaza* [online], 2017, is. 3(18), 7 pp. (Russ.). ISSN 2687-0312. Available from: https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-18.art15_
7. PODNEK, V.E., V.P. VORONOV, Yu.F. KIYACHENKO, et al. Comparative analysis of the efficiency of optical and calorimetric methods for studying the near-critical state of hydrocarbon mixtures [Srovnitelnyy analiz effektivnosti opticheskogo i kalorimetricheskogo metodov izucheniya okolokriticheskogo sostoyaniya uglevodorodnykh smesey]. *Aktualnyye Problemy Nefti i Gaza* [online], 2020, is. 4(31), pp. 37–61. ISSN 2687-0312. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art4> (Russ.).
8. BRUSILOVSKIY, A.I. *Hydrocarbon fluids phase behavior applied to oil and gas reservoirs* [Fazovyye prevrashcheniya pri razrabotke mestorozhdeniy nefti i gaza]. Moscow: Graal, 2002. (Russ.).
9. BELYAKOV, M.Yu., V.D. KULIKOV, A.R. MURATOV, et al. Thermodynamic behavior of a recombined in-situ fluid in vicinity of critical point [Termodinamicheskiye svoystva rekombinirovannogo prirodnogo fluida v okrestnosti kriticheskoy tochki]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 1(46): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 81–92. ISSN 2306-9849. (Russ.).
10. SIVUKHIN, D.V. General course of physics [Onshchiy kurs fiziki]. Vol. II. Thermodynamics and molecular physics [Termodinamika i molekulyarnaya fizika]. 5th ed., revised. Moscow: Fizmatlit, 2005. (Russ.).
11. TEJA, A.S., J. MENDEZ-SANTIAGO. Critical parameters. *Experimental Thermodynamics*, 2005, vol. 7, pp. 409–425. ISSN 1874-5644. Available from: [https://doi.org/10.1016/S1874-5644\(05\)80018-9](https://doi.org/10.1016/S1874-5644(05)80018-9)

УДК 624.074.433

Свободные колебания неоднородных тонких цилиндрических оболочек, заглубленных в грунт

В.Г. Соколов¹, И.О. Разов¹, С.И. Волюнец^{1*}

¹ ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Российская Федерация, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38

* E-mail: volynec-s@bk.ru

Ключевые слова:

неоднородная оболочка, свободные колебания, магистральный газопровод, исходная поверхность, тонкостенная оболочка.

Тезисы. В статье обоснована необходимость перехода в расчетах неоднородных газопроводов со стержневой теории на полубезмоментную теорию тонких оболочек. В качестве расчетной схемы принята неоднородная цилиндрическая двухслойная оболочка конечной длины, состоящая из стальной трубы и защитного железобетонного слоя. Показан способ поиска исходной поверхности неоднородной трубы, а именно даны уравнения приведенной жесткости неоднородной двухслойной оболочки на растяжение, сжатие и изгиб. Исходя из допущения полубезмоментной теории оболочек уравнение движения оболочки выведено в двух формах: в усилиях и в перемещениях. Вторая форма уравнения позволила заключить, что дальнейшее решение задачи сводится к нахождению спектра частот свободных колебаний.

Анализ эксплуатационных свойств действующих газопроводов полуподземной прокладки выявил ее стандартные недостатки: во-первых, нарушение гидроизоляционного слоя, приводящее к высокой коррозии локальных зон металлических труб; во-вторых, всплытие газопроводов в обводненных районах в весенний период, которое приводит к потере их устойчивости. С целью устранения этих недостатков в последнее время широко применяются неоднородные трубы из стали с внешним покрытием типа «ЗУБ», выполненном из утяжеленного бетона с арматурным каркасом толщиной 40...150 мм. Железобетонная рубашка стальной трубы, с одной стороны, служит защитой от коррозии, а с другой – является пригрузом [1].

Применение неоднородных труб требует создания методов их расчета. Особенно важно это в отношении задач динамики, связанных с определением спектра частот и форм свободных колебаний с учетом отпора упругой среды, внутреннего рабочего давления. В настоящее время для определения спектра частот свободных колебаний принята стержневая теория¹ [2–4], однако трубы диаметром более 1000 мм необходимо рассчитывать с позиции тонких оболочек.

Примем в качестве расчетной схемы неоднородную цилиндрическую двухслойную оболочку конечной длины L (рис. 1), шарнирно опертую на торцах и нагруженную нормальным равномерным давлением. Оболочка состоит из стальной трубы толщиной h_2 (слой 2) и защитного железобетонного слоя толщиной h_1 (слой 1). Такая труба подвержена влиянию внутреннего рабочего давления и реакции упругого отпора грунта q_k , проявляющейся в процессе деформации поперечного сечения. На основании расчетов Виноградова, подтвержденных Баславским [5–9],

$$q_k = kRw(0,5 - \alpha_1 \cos\vartheta - \alpha_2 \cos 3\vartheta), \quad (1)$$

где k – коэффициент жесткости упругой среды, $\text{Н}\cdot\text{м}^{-3}$; w – радиальное перемещение исходной поверхности оболочки, отнесенной к радиусу R ее поперечного сечения; α_1 и α_2 – коэффициенты, определяемые экспериментальным путем; ϑ – угол поворота в плоскости поперечного сечения трубы.

¹ См.: Расчет на прочность стальных трубопроводов: СНиП 2.04.12-86; Трубопроводы технологические. Нормы и методы расчета на прочность, вибрацию и сейсмические воздействия: ГОСТ 32388-2013; Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования: ГОСТ Р 55990-2014.

Определить исходную поверхность неоднородной трубы, относительно которой сформулированы гипотезы Кирхгофа – Лява [2], можно исходя из условия равенства коэффициентов Пуассона бетонной рубашки и стальной трубы: $\mu_1 = \mu_2 = \mu$. При этом сама поверхность совпадает с нейтральным слоем (рис. 2):

$$E_2 \int_{-(h-z_0)}^{z_0-h_1} z dz + E_1 \int_{(z_0-h_1)}^{z_0} z dz = 0. \quad (2)$$

Здесь: z – радиальная координата; E_1 и E_2 – модули упругости слоев 1 и 2 соответственно;

$$h - z_* = \frac{E_1 h_1^2 + 2E_1 h_1 h_2 + E_2 h_2^2}{2(E_1 h_1 + E_2 h_2)},$$

$$h_1 - z_* = \frac{E_1 h_1^2 - E_2 h_2^2}{2(E_1 h_1 + E_2 h_2)}, \text{ где } z_* - \text{ расстояние}$$

от исходной поверхности до наружной. Интегрирование уравнения (2) позволяет определить расстояние z_0 от исходной поверхности до наложения слоев 1 и 2:

$$z_0 = \frac{E_1 h_1^2 - E_2 h_2^2}{2(E_1 h_1 - E_2 h_2)}. \quad (3)$$

Таким образом, приведенную жесткость неоднородной двухслойной оболочки на растяжение/сжатие (B) можно рассчитать по формуле

$$B = \frac{1}{1-\mu^2} E_1 h_1 + E_2 h_2, \quad (4)$$

а аналогичную жесткость на изгиб (D) – по формуле

$$D = \frac{1}{3(1-\mu^2)} \times \{E_1 [(h_1 - z_0)^3 + z_0^3] + E_2 [(h_2 + z_0)^3 - z_0^3]\}. \quad (5)$$

Если учесть, что рассматриваемая оболочка состоит из двух слоев, выполненных из различных материалов (см. рис. 1), то необходимо допустить, что оба слоя прочно склеены и при деформировании скольжение между ними исключено. В этом случае по аналогии со срединной поверхностью за исходную возможно принять поверхность, не испытывающую деформаций растяжения, сжатия или сдвига при изгибе. Обозначим безразмерную линейную координату на продольной оси через $\xi = \frac{x}{R}$, а безразмерную угловую координату в плоскости поперечного сечения трубы – через θ . Отнесенные к радиусу R перемещения точки исходной

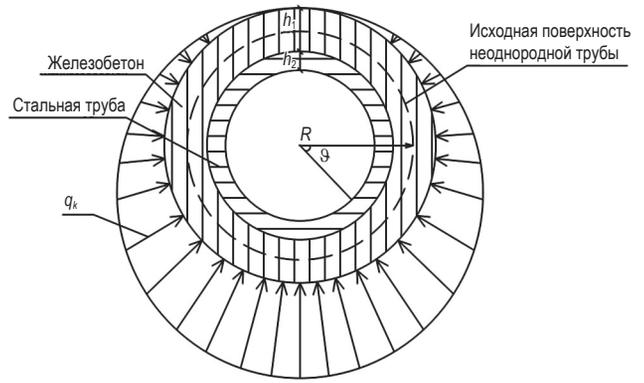


Рис. 1. Реакция упругого отпора грунта

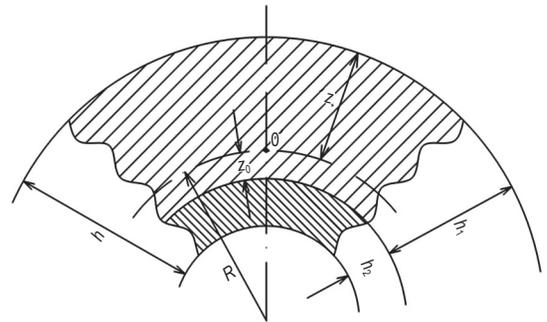


Рис. 2. Разрез неоднородной трубы

поверхности по осям X, Y, Z обозначим соответственно через u, v, w .

Для вывода уравнения движения оболочки используем допущения полубезмоментной теории оболочек [10], в соответствии с которыми соотношения между усилиями и деформациями упругости оболочки запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} M_\xi &= \theta D u_\theta; \quad M_\theta = D u_\theta; \\ T_\xi &= (1 - \nu_\theta) B \varepsilon_\xi; \quad \varepsilon_\theta = -\theta \varepsilon_\xi, \end{aligned} \quad (6)$$

где T – нормальное усилие; M – изгибающий момент; ε – относительная деформация; здесь и далее в формулах подстрочные индексы обозначают проекцию вектора на соответствующую индексу ось координат (см. выше). Согласно допущениям полубезмоментной теории выражения для вычисления деформация ε , нормального усилия T , кривизны u и кручения τ имеют вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\xi &= \frac{\partial u}{\partial \xi}; \quad T_\xi = -\frac{1}{R} \frac{\partial u}{\partial \xi}; \quad u_\theta = -\frac{1}{R} \frac{\partial \theta}{\partial \theta}; \\ \theta &= \frac{\partial w}{\partial \theta} - v; \quad \tau = -\frac{1}{R} \frac{\partial \theta}{\partial \xi}. \end{aligned} \quad (7)$$

Для элемента исходной поверхности неоднородной оболочки уравнения равновесия имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_\xi}{\partial \xi} + \frac{\partial S}{\partial \theta} + R\tau Q_0 &= -RX_1; \\ \frac{\partial S}{\partial \xi} + \frac{\partial T_0}{\partial \theta} + \frac{R}{R_0^*} Q_0 &= -RX_2; \\ \frac{\partial Q_0}{\partial \theta} - \frac{R}{R_0^*} T_2 &= \frac{R}{R_\xi^*} T_\xi - RX_3; \\ \frac{\partial M_\xi}{\partial \xi} + \frac{\partial M}{\partial \theta} - RQ_\xi &= 0; \\ \frac{\partial M_0}{\partial \theta} - \frac{\partial M}{\partial \xi} - RQ_0 &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где S – сдвигающее усилие; R_ξ^* и R_0^* – радиусы кривизны оболочки в деформированном состоянии;

$$X_1 = -Rhp \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}; \quad X_2 = -Rhp \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial t^2}; \quad X_3 = -Rhp \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + p_0 - kRw(0,5 - \alpha_1 \cos \vartheta - \alpha_2 \cos 3\vartheta) \quad (\text{здесь } \rho = \frac{\gamma_{cp}}{g} -$$

приведенная плотность материала слоев оболочки; $\gamma_{cp} = \frac{\gamma_1 h_1 + \gamma_2 h_2}{h}$ – усредненный удельный вес;

g – ускорение свободного падения; p_0 – внутреннее давление; t – время); Q – поперечные силы.

После преобразования системы уравнений (8) получаем уравнение движения в усилиях

$$\frac{\partial^2 T_\xi}{\partial \xi^2} - \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{R_0^*} \frac{\partial M_0}{\partial \theta} \right) - \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\frac{R_0^*}{R^2} \frac{\partial M_0}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\frac{R_0^*}{R_\xi^*} T_\xi \right) + \frac{\partial}{\partial \xi} (RX_1) - \frac{\partial}{\partial \theta} (RX_2) - \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (R_0^* X_3) = 0. \quad (9)$$

$$\frac{1}{R_\xi^*} = -\frac{1}{R} \frac{\partial^2 w}{\partial \xi^2};$$

$$\frac{1}{R_0^*} = \frac{1}{R} \left(1 - \frac{\partial \vartheta}{\partial \theta} \right). \quad (10)$$

Преобразуя уравнение движения в усилиях (9) на основе соотношения полубезмоментной теории оболочек, получаем в линеаризованном виде уравнение в перемещениях:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 u}{\partial \xi^3} + \eta h_v^2 \left(\frac{\partial^3}{\partial \theta^3} \right) \left[\vartheta + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \theta^2} \right] - \frac{p_0 R}{E_0 h} \cdot \frac{\partial^3 \vartheta_\varphi}{\partial \theta^3} + \frac{0,5kR^2}{E_0 h} \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} - \frac{k\alpha_1 R^2}{E_0 h} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} \cos \vartheta - 2 \frac{\partial w}{\partial \theta} \sin \vartheta - w \cos \vartheta \right) - \\ - \frac{\alpha_2 kR^2}{E_0 h} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} \cos 3\vartheta - \frac{\partial w}{\partial \theta} 6 \sin 3\vartheta - 9w \cos 3\vartheta \right) - \frac{R^2 \rho}{E_0} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial \xi \partial t^2} - \frac{\partial^3 u}{\partial \theta \partial t^2} - \frac{\partial^4 w}{\partial \theta^2 \partial t^2} \right) = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\eta = \frac{E_v}{E_0}$ – коэффициент неоднородности (E_v и E_0 – приведенные модули упругости оболочки

соответственно на изгиб и при растяжении/сжатии); $h_v = \frac{h}{R\sqrt{12(1-\mu^2)}}$ – параметр относительной

толщины оболочки [11].

В уравнении (12) четыре неизвестные функции координат и времени t , а именно: u , v , w и ϑ . Дополнив его соотношениями полубезмоментной теории оболочек (10) и включив деформации (11) получаем полную систему уравнений, которую решаем методом Фурье. Представим функцию $w(\xi, \theta, t)$ для шарнирного опирания по координате θ в виде:

$$w = \sum_n \sum_m b_{mn} f(t) \sin \lambda_n \xi \cos(m\theta), \quad (12)$$

где $m, n = 1, 2, \dots$ – волновые числа соответственно в окружном и продольном направлениях;

$$\lambda_n = \frac{n\pi R}{L} \text{ – безразмерный параметр длины.}$$

Остальные перемещения и угол поворота касательной определяются исходя из соотношений полубезмоментной теории оболочек [11, 12]:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{m} \sum_n \sum_m b_{mn} f(t) \sin \lambda_n \xi \sin(m\theta), \\ u &= -\sum_n \sum_m \frac{\lambda_n}{m^2} b_{mn} f(t) \cos \lambda_n \xi \cos(m\theta), \\ \vartheta &= -\sum_n \sum_m \frac{m^2 - 1}{m} b_{mn} f(t) \sin \lambda_n \xi \sin(m\theta). \end{aligned} \quad (13)$$

Исходя из предположения, что свободные колебания оболочки являются гармоническими, имеем:

$$f''(t) = -\omega_{mn}^2 \sin \omega_{mn} t, \quad (14)$$

где ω_{mn} – круговая частота свободных изгибных колебаний оболочки по формам $m, n = 1, 2, 3$.

Подставив уравнения (14) и (13) в (11) и приравняв коэффициенты при одинаковых тригонометрических функциях $\cos(m\theta)$ при $m = 1, 2, 3, \dots$, получаем бесконечную систему однородных линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных амплитудных значений b_m радиальной составляющей перемещения w . Коэффициенты при неизвестных в этих уравнениях обозначим через a_{ij} с условием, что $m - 3 > 0$:

$$\begin{aligned} a_{m,m-3} b_{n,m-3} + a_{m,m-1} b_{n,m-1} + a_{m,m} b_{n,m} + \\ + a_{m,m+1} b_{n,m+1} + a_{m,m+3} b_{n,m+3} = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Коэффициент a_{ij} определяется следующими выражениями:

$$\begin{aligned} a_{m,m} &= A_{mn} - B_{mn} \omega_{mn}^2, \\ a_{m,m+1} &= -\frac{m^2(m \pm 1)^2}{2} k^* \alpha_1, \\ a_{m,m+3} &= -\frac{m^2(m \pm 3)^2}{2} k^* \alpha_1, \\ A_{mn} &= \lambda_n^4 + \eta m^4 (m^2 - 1) \left(m^2 - 1 \pm \frac{p^*}{\eta} \right), \\ B_{mn} &= R h \rho^* (\lambda_n^2 h_v + m^2 + m^4), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\text{где } p^* = p_0 \frac{R}{E_0 h h_v^2}, \quad \rho^* = \rho_0 \frac{R \rho}{E_0 h h_v^2}, \quad k^* = \frac{R^2 k}{E_0 h h_v^2}.$$

Коэффициенты уравнения (17) безразмерны при условии, что p_0 измеряется в мегапаскалях, k – в ньютонах на метр кубический, а ρ – в килоньютонах, умноженных на секунду в квадрате и деленных на метр в 4-й степени. С целью последующего анализа представим это уравнение в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & a_{1,4} & 0 \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & 0 & a_{2,5} \\ 0 & a_{3,2} & a_{3,3} & a_{3,4} & 0 \\ a_{4,1} & 0 & a_{4,3} & a_{4,4} & a_{4,5} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ \dots \end{pmatrix} = 0. \quad (17)$$

Выражение $b_{mn} = 0$ не является решением системы линейных уравнений (17) ввиду амплитудных колебаний радиального перемещения исходной поверхности оболочки. Следовательно, нулю должен равняться определитель коэффициентов неоднородной системы

$$\begin{vmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & a_{1,4} & 0 \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & 0 & a_{2,5} \\ 0 & a_{3,2} & a_{3,3} & a_{3,4} & 0 \\ a_{4,1} & 0 & a_{4,3} & a_{4,4} & a_{4,5} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \quad (18)$$

после преобразования которой получаем:

$$|A - \lambda E_0| = \begin{vmatrix} d_{1,1} - \lambda & d_{1,2} & d_{1,3} \\ d_{2,1} & d_{2,2} - \lambda & d_{2,3} \\ d_{3,1} & d_{3,2} & d_{3,3} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (19)$$

$$\text{где } \lambda = \omega_{mn}^2; \quad d_{m,m} = \frac{A_{m,m}}{B_{m,n}}; \quad d_{m,m+1} = \frac{A_{m,m} \pm 1}{B_{m,n}};$$

$$d_{m,m+3} = \frac{A_{m,m} \pm 3}{B_{m,n}}.$$

Дальнейшее решение задачи сводится к нахождению собственных чисел λ -спектра частот свободных колебаний ω_{mn}^2 , которые зависят от волновых чисел m и n . Раскрывая определитель, получим при $m \in \{1, 2, 3\}$ и $n \in \{1, 2, 3\}$ спектр частот свободных колебаний трубопровода.

Список литературы

1. Гусев А.А. Особенности проектирования магистральных газопроводов на обводненных участках / А.А. Гусев, А.В. Локтев, А.В. Малахов // *Машиностроение и транспорт: теория, технологии, производство: труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева*. – Нижний Новгород, 2017. – С. 127–134.
2. Аксельрад Э.Л. К теории неоднородных изотропных оболочек / Э.Л. Аксельрад // *Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Механика и машиностроение*. – 1958. – № 6. – С. 56–62.
3. Ильин В.П. К расчету криволинейных биметаллических труб / В.П. Ильин // *Изв. АН СССР. Механика твердого тела*. – 1973. – № 5. – С. 154–156.
4. Королёв В.И. Упругопластические деформации оболочек / В.И. Королёв. – М.: Машиностроение, 1971. – 300 с.
5. Болотин В.В. Конечные деформации гибких трубопроводов / В.В. Болотин // *Труды Московского энергетического института*. – 1956. – Вып. XIX. – С. 272–291.
6. Болотин В.В. Колебания и устойчивость упругой цилиндрической оболочки в потоке сжимаемой жидкости / В.В. Болотин // *Инженерный сборник*. – 1956. – Т. 24. – С. 3–16.
7. Пановко Я.Г. Основы прикладных теорий колебаний / Я.Г. Пановко. – М.: Машиностроение, 1967. – 316 с.
8. Пановко Я.Г. Устойчивость и колебания упругих систем: современные концепции, парадоксы и ошибки / Я.Г. Пановко, И.И. Губанова. – 6-е изд. – М.: КомКнига, 2007. – 352 с.
9. Феодосьев В.И. О колебаниях и устойчивости трубы при протекании через нее жидкости / В.И. Феодосьев // *Инженерный сборник*. – 1952. – Т. 10. – С. 169–170.
10. Власов В.З. Общая теория оболочек и ее применение в технике / В.З. Власов. – М.-Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1949.
11. Разов И.О. Свободные колебания наземных газопроводов, обжатых продольной силой, с учетом упругого основания грунта / И.О. Разов, В.Г. Соколов // *Вестник гражданских инженеров*. – 2013. – № 1 (36). – С. 29–32.
12. Разов И.О. Исследование свободных колебаний тонкостенных трубопроводов большого диаметра при наземной прокладке / И.О. Разов // *Актуальные проблемы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной Сибири: сб. м-лов международной научно-практической конференции: в 3 т.* – Тюмень: Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, 2014. – С. 42–49.

Free oscillations of heterogeneous thin cylinder ground-embedded shells

V.G. Sokolov¹*, I.O. Razov¹, S.I. Volynets¹

¹ Tyumen Industrial University, Bld. 38, Volodarskogo street, Tyumen, 625000, Russian Federation

* E-mail: sokolovvg@tyuiu.ru

Abstract. This article substantiates transition from a core theory to a semi-torque-free theory of thin shells in case of calculations for heterogeneous gas pipelines. A heterogeneous cylinder bilayer shell of finite length is considered a calculation model. The shell consists of a steel pipe and reinforced concrete. Authors suggest a way to find an original surface of the heterogeneous tube by means of the equations for calculating the reduced rigidity of a heterogeneous bilayer shell against tensile, compression and bending. By reference to hypothesis of the semi-torque-free theory of thin shells, the equation of shell motion is derived in two forms, namely: for loads (forces) and transfers. The second form enables authors to conclude that further solving of this task needs estimation of a frequency range for free oscillations.

Keywords: heterogeneous shell, free oscillations, trunk gas pipeline, original surface, thin-walled shell.

References

1. GUSEV, A.A., A.V. LOKTEV, A.V. MALAKHOV. Design specifics of gas mains at water-flooded sections [Osobennosti proyektirovaniya magistralnykh gazoprovodov na obvodnennykh uchastkakh]. In: *Machine building and transport: theory, technologies, production* [Mashinostroyeniye i transport: teoriya, tekhnologii, proizvodstvo]: proc. of the Nizhniy Novgorod State Technical University named after R.Ye. Alekseyev. Nizhniy Novgorod, 2017, pp. 127–134. (Russ.).

2. AKSELRAD, E.L. To a theory of heterogeneous isotropic shells [K teorii neodnorodnykh izotropnykh obolochek]. *Izvestiya AN SSSR. Otdeleniye Tekhnicheskikh Nauk. Mekhanika i Mashinostroyeniye*, 1958, no. 6, pp. 56–62. (Russ.).
3. ILIN, V.P. To calculation of curvilinear bimetallic tubes [K raschetu krivolinyeynykh bimetallicheskiykh trub]. *Izvestiya AN SSSR. Mekhanika Tverdogo Tela*, 1973, no. 5, pp. 154–156. ISSN 0572-3299. (Russ.).
4. KOROLEV, V.I. *Elastoplastic deformations of shells* [Uprugoplasticheskiye deformatsii obolochek]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1971. (Russ.).
5. BOLOTIN, V.V. Finite deformations of flexible pipelines [Konechnyye deformatsii gibkiykh truboprovodov]. In: *Transactions of Moscow Power Engineering Institute*, 1956, is. XIX, pp. 272–291. (Russ.).
6. BOLOTIN, V.V. Oscillations and stability of an elastic cylinder shell within a flow of compressible liquid [Kolebaniya i ustoychivost uprugoy tsilindricheskoy obolochki v potoke szhimayemoy zhidkosti]. *Inzhenernyy sbornik*, 1956, vol. 24, pp. 3–16. (Russ.).
7. PANOVKO, Ya.G. *Basics of applied oscillation theories* [Osnovy prikladnykh teoriy kolebaniy]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1967. (Russ.).
8. PANOVKO, Ya.G., I.I. GUBANOVA. *Fixity and oscillations of elastic systems: modern concepts, paradoxes and errors* [Ustoychivost i kolebaniya uprugikh system: sovremennyye kontseptsii, paradoksy i oshibki]. 6th ed. Moscow: KomKniga, 2007. (Russ.).
9. FEODOSYEV, V.I. On oscillations and steadiness of a tube subject to fluid flowing [O kolebaniyakh i ustoychivosti trubyy pri protekaniy cherez neye zhidkosti]. *Inzhenernyy sbornik*, 1952, vol. 10, pp. 169–170. (Russ.).
10. VLASOV, V.Z. *General theory of shells and its application in engineering* [Obshchaya teoriya obolochek i yeye primeneniye v tekhnike]. Moscow, Leningrad, USSR: Gosudarstvennoye izdatelstvo tekhniko-tekhnicheskoy literatury, 1949.
11. RAZOV, I.O., V.G. SOKOLOV. Free oscillations of surface pipelines subject to axial force effect in the context of elastic ground base [Svobodnyye kolebaniya nazemnykh gazoprovodov, obzhatykh prodolnoy siloy, s uchptom uprugogo osnovaniya grunta]. *Vestnik Grazhdanskikh Inzhenerov*, 2013, no. 1 (36), pp. 29–32. ISSN 1999-5571. (Russ.).
12. RAZOV, I.O. Studying free oscillations of thin-walled large-diameter pipelines during the on-surface installation [Issledovaniye svobodnykh kolebaniy tonkostennykh truboprovodov bolshogo diametra pri nazemnoy prokladke]. In: *Topical challenges of engineering, ecology and power saving in conditions of Western Siberia* [Aktualnyye problemy stroitelstva, ekologii i energosberezheniya v usloviyakh Zapadnoy Sibiri]: collected papers of international conf. in 3 vls. Tyumen: Tyumen State University of architecture and civil engineering, 2014, pp. 42–49. (Russ.).

УДК 622.279

Экспресс-анализ модели пластового углеводородного флюида, используемого в гидродинамической модели пласта

Д.К. Токарев^{1*}, Д.Г. Фатеев¹¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 625000, г. Тюмень, ул. Герцена, д. 70

* E-mail: d.tokarev@nedra.gazprom.ru

Ключевые слова: модель пластового углеводородного флюида (PVT-модель), фазовые превращения, нефтяная система, газоконденсатная система, нефтегазоконденсатная система, физико-химические свойства.

Тезисы. Моделирование фазовых превращений пластового углеводородного флюида является одним из важнейших элементов при создании гидродинамической модели пласта, а также инструментом анализа фазового поведения флюида в процессе разработки нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений. Создание цифрового аналога реального пластового флюида (PVT-модели) осуществляется в специализированных программных средах и позволяет получить PVT-модель, в полной мере описывающую реальную углеводородную систему, а также сформировать файл выгрузки (PVO), используемый в гидродинамическом симуляторе.

В статье: рассмотрены основные составляющие PVT-моделей и выходных PVO-файлов для нефтяных, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных систем с учетом возможного их представления в композиционном виде либо в формате «нелетучей нефти»; выделены рекомендуемые параметры, используемые при адаптации PVT-модели; установлено влияние основных расчетных параметров PVT-модели на результаты гидродинамического моделирования; приведены основные функциональные зависимости для расчета выходных параметров PVT-модели, необходимые при оценке качества проекта; даны рекомендации по допустимым отклонениям расчетных величин от фактических (принятых в проектной документации, полученных по результатам лабораторных исследований). На основе общепринятых подходов и обширного опыта авторского коллектива в области создания и оценки качества цифровых PVT-моделей пластовых углеводородных флюидов представлен поэтапный алгоритм экспресс-анализа PVT-моделей и PVO-файлов, позволяющий определить их представительность (относительно подсчетных параметров) и применимость в гидродинамическом моделировании, а также качественно оценить физичность результатов расчета фазового поведения пластового флюида.

По причинам отсутствия общего регламента (нормативного документа) и четкого алгоритма действий процесс создания и настройки модели пластового углеводородного флюида (далее – PVT-модель) является сложной задачей, решение которой требует порой индивидуального и творческого подхода. В связи с этим существует вероятность получения многочисленных вариаций решения, в том числе PVT-моделей, не обладающих возможностью с достаточной точностью охарактеризовать фазовые изменения на существующем интервале термобарических условий. Ниже на примере нескольких PVT-моделей и сопутствующих выходных файлов, созданных в одном из программных продуктов, приведены основные критерии оценки качества и адекватности моделей, позволяющие сделать выводы об их состоятельности.

Основой создания любой PVT-модели является компонентный состав пластового флюида, куда входят как углеводородные, так и неуглеводородные соединения. В группе углеводородных соединений, в свою очередь, выделяют индивидуальные компоненты (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и т.д.) и фракции, или отдельные группы компонентов (C_{5+} , C_{7+} и т.д.), охарактеризованные основными физико-химическими свойствами (молярной массой и плотностью). Настройка PVT-модели, в том числе на результаты экспериментальных исследований, осуществляется в специализированных программных средах на основе уравнения состояния с использованием нелинейной регрессии критических параметров, коэффициентов бинарного взаимодействия и т.д. При адаптации модели к результатам лабораторных исследований принято руководствоваться подходами, представленными в табл. 1.

В табл. 2 представлена обобщенная схема построения PVT-модели. Каждый из перечисленных этапов требует детального подхода и проработки для получения

Таблица 1

**Параметры, рекомендуемые к использованию при регрессионной настройке PVT-модели
пластовой нефти (газоконденсатной системы – ГКС) [1, 2]**

Результат лабораторных исследований	Параметр регрессии в уравнении состояния
Плотность сепарированной нефти (стабильного конденсата), кг/м ³	Шифт-параметр фракций (группа C _{n+})
Вязкость сепарированной нефти (стабильного конденсата), мПа·с	Критический объем фракций (группа C _{n+})
Z-фактор (коэффициент сверхсжимаемости) пластового газа	Шифт-параметр метана
Давление насыщения, P _{нас} (начала конденсации, P _{нк}), МПа	Критическое давление, критическая температура, ацентрический фактор, коэффициенты парного взаимодействия (метана и фракций C _{n+})
Кривая дифференциального разгазирования нефти (кривая потерь насыщенного конденсата)	

Таблица 2

Этапы построения PVT-модели

1. Обобщение информации	Анализ результатов промысловых и лабораторных исследований, направленных на установление физико-химических свойств пластового флюида
2. Обоснование подсчетных параметров*	Необходимый этап при подготовке проектной документации (ПД) для постановки запасов углеводородов на государственный баланс (возможен пересмотр ранее принятых подсчетных параметров)
3. Проверка и подготовка информации к загрузке в комплекс PVT-моделирования	Проверка согласованности результатов лабораторных исследований пластового флюида, принятых в качестве исходной информации для создания PVT-модели, с подсчетными параметрами, принятыми в ПД. Представление состава пластового флюида в компонентно-фракционном виде
4. Загрузка информации в PVT-симулятор	Загрузка компонентно-фракционного состава пластового флюида в программный комплекс. Выбор уравнения состояния, описывающего фазовое поведение углеводородной смеси. Выбор корреляций для расчета критических свойств фракций
5. Моделирование лабораторных экспериментов	Создание цифровых аналогов фактически выполненных лабораторных исследований с заданием экспериментальных результатов
6. Адаптация PVT-модели	Результаты моделирования фазового поведения пластового флюида должны соответствовать результатам фактических лабораторных исследований. Адаптация PVT-модели осуществляется с использованием нелинейной регрессии критических параметров
7. Выгрузка результатов	Представление результатов PVT-моделирования в виде, удобном для использования в гидродинамическом симуляторе, моделях поверхностных сетей и переработки

* При необходимости.

представительного цифрового аналога реального пластового флюида [1–6].

При экспертизе (оценке качества) построенных PVT-моделей чаще всего рассматриваются следующие результаты PVT-моделирования (либо их комбинация), полученные в соответствующем программном обеспечении: 1) проект PVT-модели (форматы данных: *.pvt, *.sim и т.п., рис. 1); 2) выходной файл (далее – PVO-файл) композиционный или вида «нелетучая нефть» (форматы данных: *.pvo, *.sim и т.п., рис. 2).

Оценка PVT-модели, представленной PVT-проектом

Представляемый на экспертизу PVT-проект модели (см. рис. 1) являет собой файл, созданный в специализированном программном обеспечении и содержащий всю информацию, необходимую для воспроизведения расчетов

термодинамических процессов и вывода соответствующих результатов. Как отмечалось выше, основой для создания PVT-модели является компонентный (компонентно-фракционный) состав пластового флюида. Логично, что сначала необходимо состав пластового флюида согласно ПД (либо пояснительной записке к PVT-модели, включающей обоснование используемого состава) сопоставить с данными, используемыми в PVT-модели.

В случае если рассматриваемая система является газоконденсатной, целесообразно сравнить значение величины PC₅₊, поставленное на баланс для рассматриваемого флюида, с аналогичным значением, заложенным в PVT-модель (PC_{5+(PVT-модель)}). Это делается с помощью формулы

$$PC_{5+(PVT-модель)} = \sum_{i=1}^n \frac{M_i \varphi_i}{0,02404}, \quad (1)$$

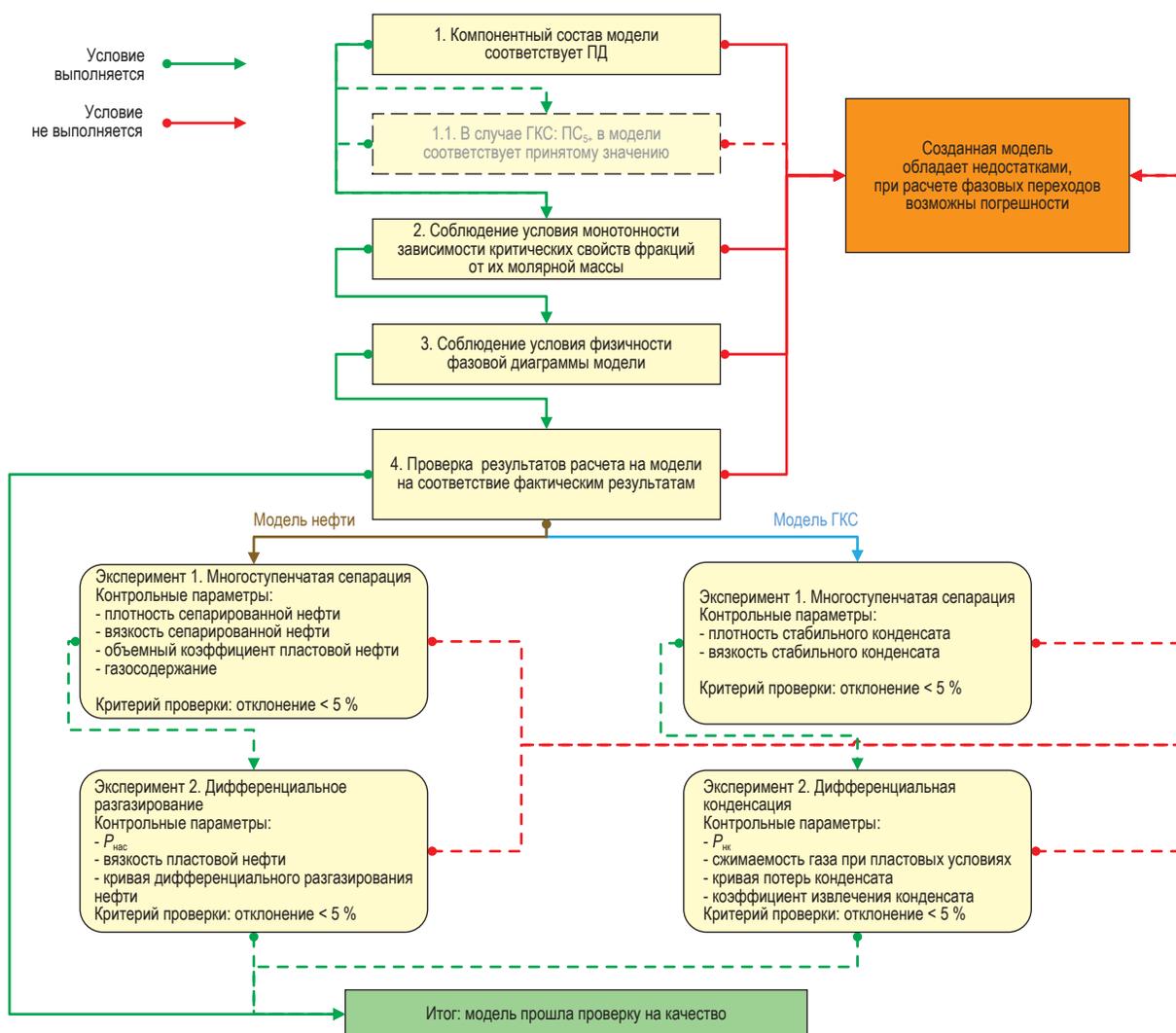


Рис. 1. Блок-схема оценки PVT-модели по PVT-проекту: PC_{5+} – потенциальное содержание углеводородов группы C_{5+}

где PC_{5+} (PVT-модель) – г/м³; M_i – молярная масса i -й фракции C_{5+} , г/моль; φ_i – молярная доля i -го компонента C_{5+} в составе пластового газа, % мол.; n – число фракций группы C_{5+} . В случае несоответствия сравниваемых величин ожидаются ошибки при оценке геологических запасов конденсата при инициализации гидродинамической модели (ГДМ) пласта и объемов добываемой продукции.

Основным критерием проверки качества разработанной PVT-модели в рамках последующего проектирования разработки месторождений является ее соответствие результатам фактических лабораторных экспериментов и параметрам, принятым при подсчете запасов углеводородного сырья или в иной отчетной документации. В табл. 3 перечислены основные параметры, на которые должна быть выполнена настройка для соответствия

данным о запасах углеводородного сырья при инициализации ГДМ и обеспечения требуемого уровня прогнозирования фазовых переходов реального пластового флюида. Следует отметить, что в табл. 3 приведен общепринятый список наблюдаемых параметров [6], перечень параметров для каждого конкретного случая зависит от поставленной задачи и необходимого уровня детализации расчета. Степень отклонения расчетных параметров от фактических обуславливает соответствие PVT-модели реальному пластовому флюиду.

В статье уже отмечалось, что настройка PVT-модели на результаты экспериментов осуществляется с использованием нелинейной регрессии критических параметров фракций, коэффициентов бинарного взаимодействия и т.д. При этом следует учесть,

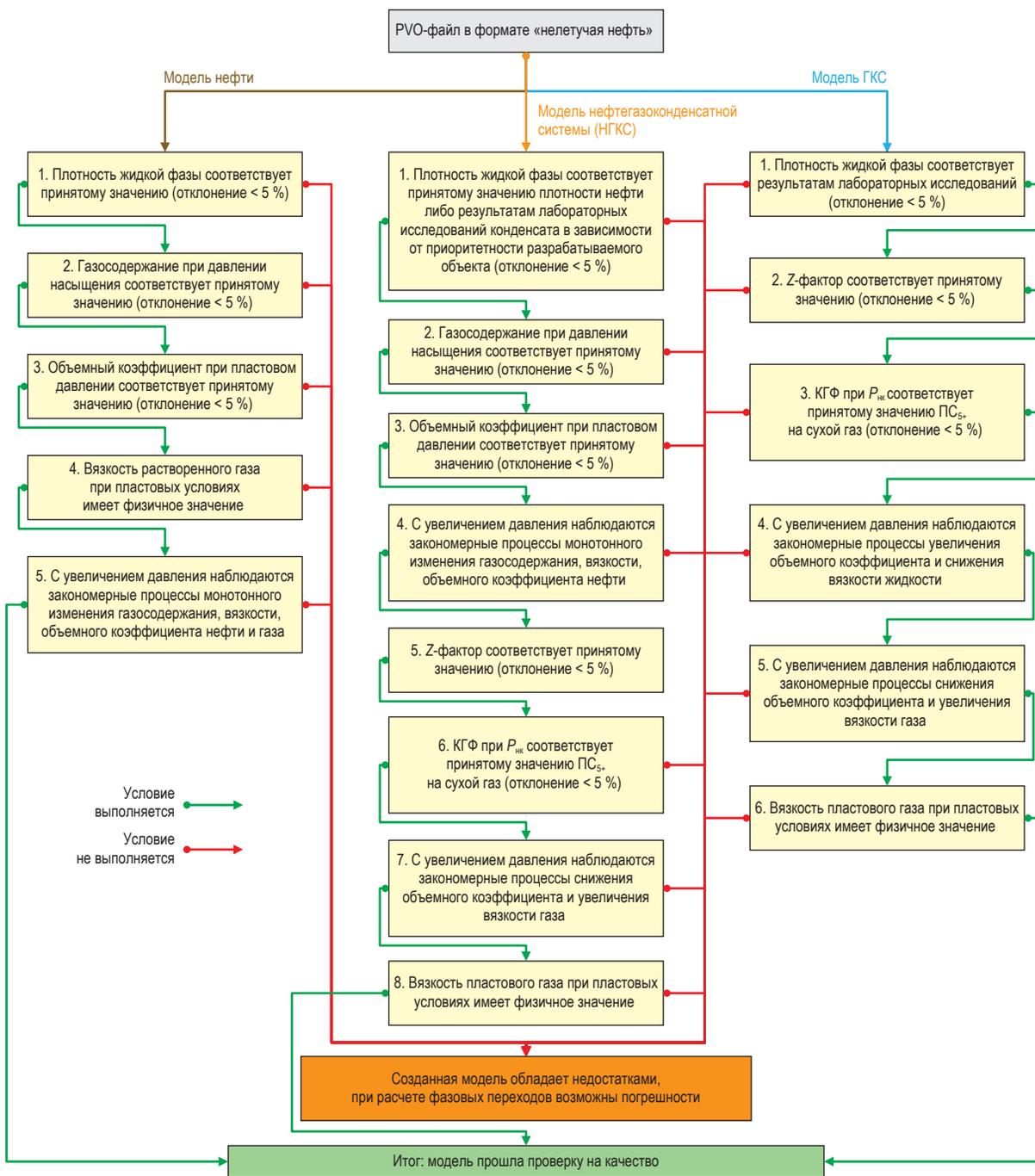


Рис. 2. Блок-схема оценки PVT-модели по выходному файлу типа «нелетучая нефть»: КГФ – конденсатогазовый фактор

что по результатам настройки и адаптации PVT-модели к фактическим данным изменение критических свойств фракций должно иметь монотонный вид [6] (рис. 3, см. а). Факт обнаружения незакономерных «скачков» в зависимостях критических свойств от молярной массы фракций позволяет сделать вывод о допущенных ошибках и уровне качества разработанной PVT-модели (см. рис. 3б).

При проверке качества PVT-модели и отсутствия ошибок расчета фазового поведения с использованием программного обеспечения немаловажно выполнить визуальный анализ расчетной фазовой диаграммы (рис. 4). Кривые кипения и точек росы не должны иметь каких-либо выклиниваний или пилообразных участков (см. рис. 4а). Характерный вид фазовых диаграмм для нефтяной системы и ГКС представлен на рис. 4б,в.

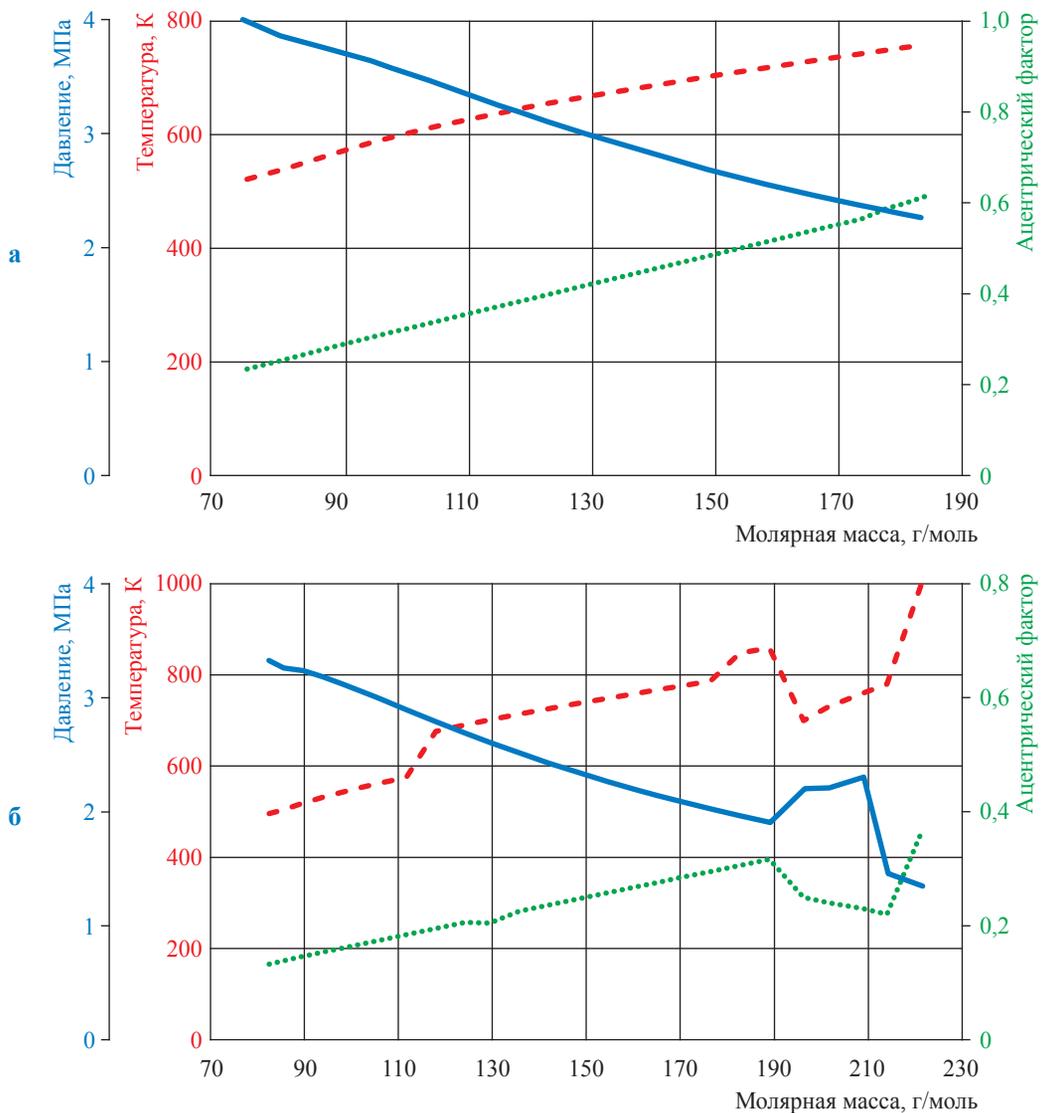


Рис. 3. Зависимость критических параметров от молярной массы:
 а – монотонное изменение свойств; б – нарушение монотонности изменения свойств

Таблица 3

Перечень параметров, которые необходимо учитывать при создании PVT-модели

Тип флюида	Параметр в PVT-модели	Источник данных	Допустимые отклонения расчета от факта, %	Возможное влияние на ГДМ
Нефтяная система	Плотность сепарированной нефти, кг/м ³	Материалы подсчета запасов углеводородного сырья (принимаются по результатам ступенчатой сепарации)	≤ 5	Геологические запасы нефти
	Объемный коэффициент пластовой нефти			
	Газосодержание, м ³ /м ³			
	Эксперимент по дифференциальному разгазированию	Результаты лабораторных экспериментов	≤ 5	Объем растворенного газа, добываемого в процессе разработки
	$P_{нас}$ нефти при пластовой температуре, МПа			Начало разгазирования пластовой нефти
	Вязкость пластовой нефти, мПа·с			Темп изменения подвижности пластового флюида
Вязкость отсепарированной нефти, мПа·с				

Тип флюида	Параметр в PVT-модели	Источник данных	Допустимые отклонения расчета от факта, %	Возможное влияние на ГДМ
Газоконденсатная система	Сжимаемость газа при начальных пластовых условиях	Материалы подсчета запасов углеводородного сырья	≤ 5	Геологические запасы пластового газа
	Начальное значение ПС ₅₊ в пластовом газе, г/м ³			
	Коэффициент извлечения конденсата, д.ед.			
	Плотность, г/м ³ , и вязкость, мПа·с, стабильного конденсата	Результаты лабораторных экспериментов	≤ 5	Извлекаемые запасы конденсата
	Кривая потерь конденсата по результатам эксперимента дифференциальной конденсации			

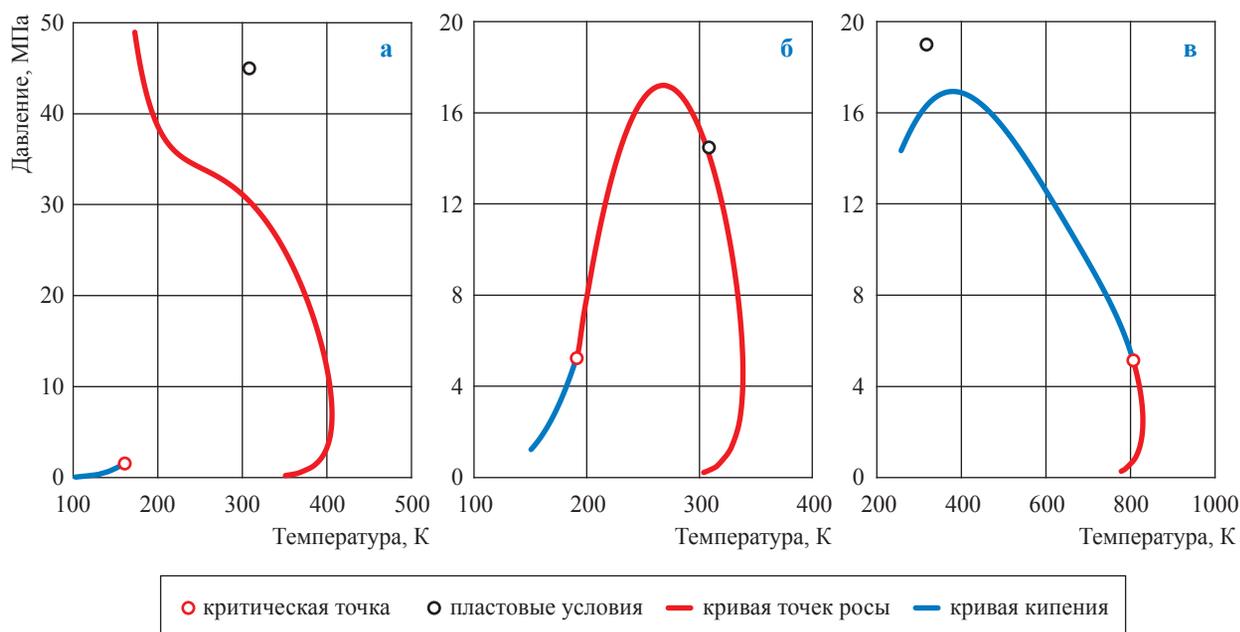


Рис. 4. Фазовая диаграмма: а – неrepresentative; б – ГКС; в – нефтяная система

Оценка модели пластового флюида, представленной PVO-файлом

В данном случае в составе проекта цифровой ГДМ пласта свойства углеводородного флюида представлены соответствующими ключевыми словами в виде набора определенных PVT-таблиц с численными значениями. Формат таблиц зависит от подхода к гидродинамическому моделированию: композиционно-либо «нелетучая нефть».

PVO-файл для композиционной модели. В большинстве случаев выходной файл для композиционного моделирования содержит информацию о компонентном (компонентно-фракционном) составе пластового газа, молярной массе каждого компонента, используемом для описания фазового равновесия уравнении состояния, критических свойствах каждого

компонента, коэффициентах бинарного взаимодействия и т.д., т.е. всю информацию, необходимую для термодинамических расчетов в ходе гидродинамического моделирования. Опираясь на представленный набор данных, можно выполнить экспресс-анализ PVT-модели, руководствуясь этапами 1, 1.1, 2 (см. рис. 1).

Для углубленного анализа представленного файла на основе имеющейся информации можно выполнить восстановление PVT-модели в программном продукте, из которого выгружался PVO-файл (следует также учесть версию программного продукта). Восстановленный PVT-проект PVT-модели следует проверить на представительность согласно алгоритму, показанному на рис. 1.

PVO-файл в формате «нелетучая нефть». В случае если на экспертизу

представлен выходной файл, выгруженный для модели в формате «нелетучая нефть», состоятельность исходной PVT-модели возможно оценить только по имеющимся зависимостям свойств газа, нефти и конденсата от давления. Рассмотрим этапы оценки более детально для каждого типа пластового углеводородного флюида.

Нефтяная система (см. рис. 2). При анализе PVO-файла для PVT-моделей нефтяных систем необходимо обратить внимание на приведенную плотность нефти в стандартных условиях, использующуюся в дальнейшем при гидродинамическом моделировании пласта (рис. 5). Данное значение должно соответствовать плотности дегазированной нефти при ступенчатой сепарации (подсчетный параметр, используемый при определении запасов нефти).

В выходном файле также приводится описание основных физико-химических свойств жидкой фазы (нефти) (см. рис. 5). С учетом характера описываемой пластовой системы (недонасыщенная – $P_{нас} < P_{пл}$; предельно насыщенная – $P_{нас} = P_{пл}$; «мертвая» нефть – не содержит растворенного газа) следует определить газосодержание, соответствующее $P_{нас}$ (для нефти с растворенным газом), а также объемный коэффициент при $P_{пл}$, их значения должны быть равны утвержденным в проектном документе (см. рис. 5).

При анализе основных физико-химических свойств растворенного газа, приведенных в файле, следует обратить внимание на вязкость газа при пластовых условиях, которая должна соотноситься с вязкостью растворенного газа, оцененной с помощью известных корреляций [7].

Плотность фаз			
Плотность нефти, кг/м ³	Плотность воды, кг/м ³	Плотность газа, кг/м ³	
925,483	1000,000	0,701	
/			
Свойства недонасыщенной нефти			
Газосодержание, м ³ /м ³	Давление, 10-МПа	Объемный коэффициент	Вязкость, мПа·с
30,497	100,000	1,0704	11,3297
	120,000	1,0688	11,5411
	300,000	1,0565	13,2717
	300,636	1,0565	13,2773

41,320	135,000 ($P_{нас}$)	1,0923	10,5571
	145,000	1,0914	10,6601
	200,000	1,0868	11,2099
	250,000	1,0830	11,6868
	300,000 ($P_{пл}$)	1,0796	12,1433
	300,636	1,0795	12,1490

76,084	250,000	1,1597	8,4287
	300,000	1,1547	8,8592
	300,636	1,1546	8,8646

90,976	300,000	1,1873	7,7300
	300,636	1,1873	7,7351

Плотность фаз			
Плотность нефти, кг/м ³	Плотность воды, кг/м ³	Плотность газа, кг/м ³	
925,483	1000,000	0,701	
/			
Свойства предельно насыщенной нефти			
Газосодержание, м ³ /м ³	Давление, 10-МПа	Объемный коэффициент	Вязкость, мПа·с
30,497	100,000	1,0704	11,3297
	120,000	1,0688	11,5411
	300,000	1,0565	13,2717
	300,636	1,0565	13,2773

41,320	135,000	1,0923	10,5571
	145,000	1,0914	10,6601
	200,000	1,0868	11,2099
	250,000	1,0830	11,6868
	300,000	1,0796	12,1433
	300,636	1,0795	12,1490

76,084	250,000	1,1597	8,4287
	300,000	1,1547	8,8592
	300,636	1,1546	8,8646

90,976	300,000 ($P_{пл} = P_{нас}$)	1,1873	7,7300
	300,636	1,1873	7,7351

Плотность фаз		
Плотность нефти, кг/м ³	Плотность воды, кг/м ³	Плотность газа, кг/м ³
925,483	1000,0000	0,7009
/		
Свойства нефти без растворенного газа		
Давление, 10-МПа	Объемный коэффициент	Вязкость, мПа·с
300,000	1,0704	11,3297

Рис. 5. Анализ PVT-таблицы нефтяной системы на примере PVO-файла при пластовом давлении $P_{пл} = 30,0$ МПа:

а – недонасыщенная система ($P_{нас} = 13,5$ МПа); б – предельно насыщенная система ($P_{нас} = P_{пл}$); в – нефть без растворенного газа

Еще одним критерием проверки зависимостей свойств растворенного газа и нефти при изменении давления является соответствие общим физическим принципам, а именно: с увеличением давления должно наблюдаться закономерное монотонное изменение газосодержания, вязкости, объемного коэффициента нефти и газа (рис. 6).

ГКС (см. рис. 2). При анализе файла для ГКС необходимо обратить внимание на приведенную плотность конденсата, используемую в дальнейшем при гидродинамическом моделировании (рис. 7). Значение данной величины должно соответствовать результатам лабораторных исследований.

В файле в обязательном порядке приводится описание основных физико-химических свойств жидкой (конденсата) и газовой (пластовый газ) фаз:

- с увеличением давления должны наблюдаться закономерные процессы увеличения объемного коэффициента конденсата и снижения вязкости конденсата (рис. 8);
- с увеличением давления должны наблюдаться закономерные процессы увеличения вязкости газа и снижения объемного коэффициента газа (см. рис. 8).

Следует обратить внимание на вязкость газа при пластовых условиях, которая должна соотноситься с вязкостью газа, оцененной с помощью известных корреляций [7].

Кроме того, в выходном файле в разделе описания свойств пластового газа приводится величина КГФ, которая в явном виде зависит от реализованного в PVT-модели эксперимента сепарации (числа ступеней и термобарических параметров на каждой из них), через который осуществлялась выгрузка PVO-файла. КГФ, $\text{м}^3/\text{м}^3$, позволяет оценить значение ПС_{5+} , используемое в ГДМ пласта, согласно формуле

$$\frac{\text{ПС}_{5+}}{\delta} = \text{КГФ} \cdot \rho_{\text{конд}}, \quad (2)$$

где δ – мольная доля сухого газа, д.ед.; $\rho_{\text{конд}}$ – плотность конденсата в стандартных условиях (согласно PVO-файлу), $\text{г}/\text{см}^3$.

Необходимо отметить следующее: если рассматриваемая система недонасыщена ($P_{\text{нк}} < P_{\text{пл}}$), для оценки ПС_{5+} необходимо брать значение КГФ, соответствующее $P_{\text{нк}}$; если система предельно насыщена ($P_{\text{нк}} = P_{\text{пл}}$) – значение КГФ, соответствующее $P_{\text{пл}}$ (см. рис. 7).

В случае если оцененное значение ПС_{5+} существенно отличается от значения, поставленного на баланс или принятого к обоснованию, то можно говорить о низком качестве PVT-модели и вероятном возникновении ошибок при оценке объемов жидких углеводородов (к вероятным ошибкам, допущенным при создании PVT-модели, относятся: подобранное число ступеней сепарации и их термобарические параметры не обеспечивают должного разделения жидкой и газовой фаз; при загрузке состава пластового газа допущена ошибка; выполнена некорректная регрессионная настройка критических параметров фракций).

Таблицы свойств, представленные в блоке свойств пластового газа, также позволяют оценить величину Z , по которой принято определять запасы газа, по следующей формуле

$$Z = \frac{\text{FVF} \cdot P_{\text{пл}} T_{\text{ст}}}{T_{\text{пл}} P_{\text{ст}}}, \quad (3)$$

где FVF – объемный коэффициент газа (выбирается из файла согласно подходу, изложенному при анализе выходного файла для нефтяных систем); $T_{\text{пл}}$ – пластовая температура; $P_{\text{ст}}$, $T_{\text{ст}}$ – стандартные термобарические условия (давление и температура соответственно). В случае существенного отклонения значения Z от принятого в ПД возникнут ошибки при оценке объемов газа в стандартных условиях.

НГКС (см. рис. 2). На сегодняшний день существенную долю разрабатываемых и подготавливаемых к промышленной разработке месторождений составляют нефтегазоконденсатные. Как уже отмечалось в статье, моделирование фазовых превращений пластового углеводородного флюида является одним из важнейших этапов создания ГДМ месторождения. В случае когда с точки зрения разрабатываемых объектов месторождение представлено изолированными блоками (каждый блок охарактеризован пластовым флюидом индивидуального состава – ГКС, сухой газ, нефтяная система) с отсутствием границы раздела двух фаз (газо-нефтяного контакта), каждый блок считается индивидуальным PVT-регионом и представлен соответствующим файлом-описанием свойств жидкой и газовой фаз (процедуры анализа корректности файлов для чисто нефтяных систем и ГКС см. ранее). Если в моделируемом блоке или пласте установлено наличие границы

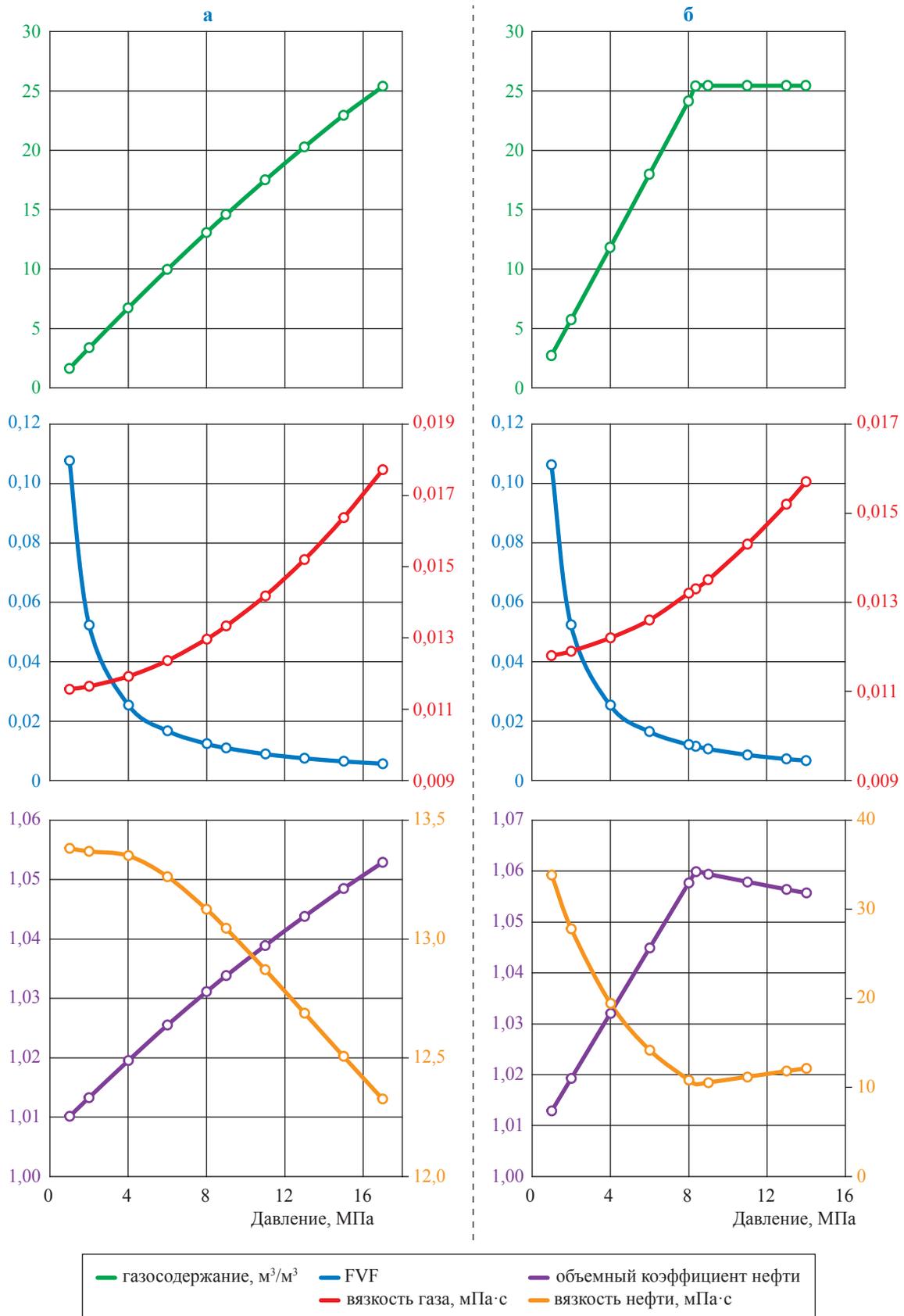


Рис. 6. Пример закономерного изменения свойств жидкой и газовой фаз для нефтяной системы при снижении давления:
 а – предельно насыщенная система; б – недонасыщенная система

Плотность фаз			
	Плотность конденсата, кг/м ³	Плотность воды, кг/м ³	Плотность газа, кг/м ³
	847,963	1000,000	0,678
/			
Свойства недонасыщенного газа			
Давление, 10·МПа	Конденсато-содержание, м ³ /м ³	Объемный коэффициент	Вязкость, мПа·с
60,000	1,18360E-05 0,00000E+00	0,0164172 0,0164232	0,0125606 0,0125648
100,000 ($P_{нас}$)	1,54201E-05	0,0093228	0,0138688
	1,42153E-05 1,27745E-05	0,0093248 0,0093273	0,0138654 0,0138614
	0,00000E+00	0,0093494	0,0138271
130,000	1,99777E-05 1,75408E-05	0,0069165 0,0069214	0,0153661 0,0153486
	0,00000E+00	0,0069569	0,0152301
143,9343 ($P_{пл}$)	2,24020E-05	0,0061416	0,0162349
	1,99777E-05 1,75408E-05	0,0061466 0,0061517	0,0162107 0,0161875
	1,15813E-05 0,00000E+00	0,0061641 0,0061881	0,0161314 0,0160253
200,000	2,24020E-05	0,0044199	0,0200432

Плотность фаз			
	Плотность конденсата, кг/м ³	Плотность воды, кг/м ³	Плотность газа, кг/м ³
	847,963	1000,000	0,678
/			
Свойства предельно насыщенного газа			
Давление, 10·МПа	Конденсато-содержание, м ³ /м ³	Объемный коэффициент	Вязкость, мПа·с
60,000	1,18360E-05 0,00000E+00	0,0164172 0,0164232	0,0125606 0,0125648
100,000	1,54201E-05	0,0093228	0,0138688
	1,42153E-05 1,27745E-05	0,0093248 0,0093273	0,0138654 0,0138614
	0,00000E+00	0,0093494	0,0138271
130,000	1,99777E-05 1,75408E-05	0,0069165 0,0069214	0,0153661 0,0153486
	0,00000E+00	0,0069569	0,0152301
143,934 ($P_{нас} = P_{пл}$)	2,24020E-05	0,0061416	0,0162349
	1,99777E-05 1,75408E-05	0,0061466 0,0061517	0,0162107 0,0161875
	1,15813E-05 0,00000E+00	0,0061641 0,0061881	0,0161314 0,0160253
200,000	2,24020E-05	0,0044199	0,0200432

Плотность фаз			
	Плотность конденсата, кг/м ³	Плотность воды, кг/м ³	Плотность газа, кг/м ³
	847,962	1000,000	0,6779
/			
Свойства сухого газа			
Давление, 10·МПа	Объемный коэффициент	Вязкость, мПа·с	
1,013	1,0668E+00	0,01170	
10,000	1,0680E-01	0,01180	
20,000	5,2700E-02	0,01190	
140,000	6,7000E-03	0,01560	
155,019 - ($P_{пл}$)	6,0000E-03	0,01640	

Рис. 7. Анализ PVT-таблицы ГКС на примере PVO-файла: а – недонасыщенная система ($P_{нк} = 10$ МПа, $P_{пл} = 14,2$ МПа); б – предельно насыщенная система ($P_{нас} = P_{пл} = 14,2$ МПа); в – свойства сухого газа ($P_{пл} = 15,5$ МПа)

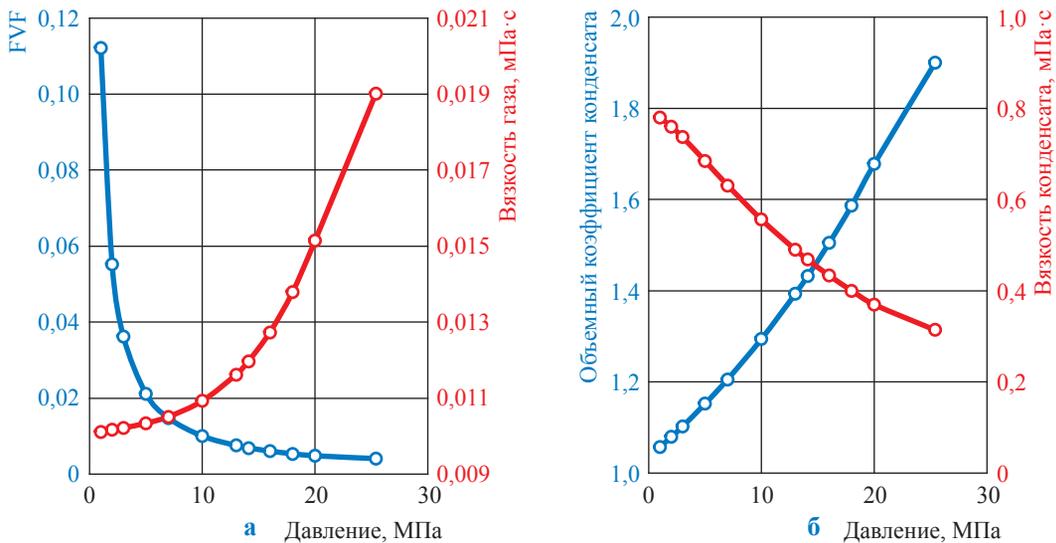


Рис. 8. Закономерное изменение свойств газовой (а) и жидкой (б) фаз для ГКС

раздела двух фаз, фазовое равновесие системы можно описать двумя способами:

1) *композиционный подход* (рекомендуемый): расчет фазовых переходов для пластовой системы выполняется непосредственно в гидродинамическом симуляторе с использованием PVO-файла для композиционной модели. Данный подход является наиболее точным с точки зрения описания термодинамических процессов, происходящих в ходе разработки месторождения, и прогнозирования объемов добываемой продукции, однако требует существенных производительных мощностей;

2) *подход «нелетучая нефть»*: с целью необходимости обеспечения описания фазового равновесия в НГКС и соответствующей скорости расчета ГДМ на имеющихся производительных мощностях в гидродинамическом симуляторе используют PVO-файл для модели «нелетучая нефть» как совокупность PVO-файлов для нефтяной системы и ГКС. Следует отметить, что данный подход является вынужденной мерой и вносит неопределенность в прогнозирование объема добычи газообразных и жидких углеводородов.

Рассмотрим подробно выходной PVO-файл модели «нелетучая нефть» для НГКС. В связи с имеющимися допущениями в случае гидродинамического моделирования в формате «нелетучая нефть», выходной файл для НГКС составляют из двух частей: 1) параметры нефти (плотность, зависимость изменения физико-химических свойств от давления) выгружаются из PVT-модели для нефтяной системы; 2) параметры газа (зависимость изменения физико-химических свойств от давления) – из PVT-модели для ГКС. Следует отметить, что при таком методе сшивки НГКС должна быть уравновешена ($P_{нас} = P_{нк}$), в противном случае существует вероятность несогласованности блоков параметров нефти и газа.

Важно указать, что такой подход при моделировании фазового поведения НГКС имеет ряд недостатков: физико-химические свойства конденсата будут описаны свойствами нефтяной модели; необходимо учитывать, что плотность жидкой фазы в выходном файле может иметь значение плотности нефти (так как она является подсчетным параметром), в связи с чем возможны ошибки при оценке объемов конденсата.

В выходном файле приводятся следующие данные:

- плотность жидкой фазы (нефть, конденсат). В случае нефтегазоконденсатного

месторождения в зависимости от приоритетов разработки объекта указывается плотность либо нефти, либо конденсата;

- основные физико-химические свойства жидкой фазы (нефти). Анализ соответствия данной информации утвержденным параметрам газосодержания, плотности, объемному коэффициенту выполняется аналогично процедуре, принятой для чисто нефтяных залежей (см. рис. 2). С увеличением давления должны наблюдаться закономерные процессы монотонного изменения объемного коэффициента и вязкости нефти (см. рис. 6);

- основные физико-химические свойства пластового газа. Анализ соответствия данной информации утвержденным параметрам сжимаемости и PC_{5+} выполняется аналогично процедуре, принятой для газоконденсатных залежей (см. рис. 2). С увеличением давления должны наблюдаться закономерные процессы монотонного изменения вязкости и FVF (см. рис. 8).

В случае если PVO-файл выгружен для модели в формате «нелетучей нефти», помимо зависимостей свойств газа, нефти и конденсата от давления он содержит информацию о PVT-модели – компонентном (компонентно-фракционном) составе пластового газа, молярной массе каждого компонента, уравнении состояния, используемом для описания фазового равновесия и т.д. Оценка состоятельности PVO-файла осуществляется комбинацией алгоритмов (см. рис. 1, 2).

Приведенные в статье подходы позволяют выполнить оперативную оценку представительности и качества PVT-моделей и соответствующих выходных файлов, используемых в ГДМ пласта. В рамках статьи представлены рекомендуемые допустимые отклонения расчетных параметров в PVT-модели от принятых значений (в ПД, по результатам лабораторных исследований и т.д.). Следует отметить, что согласно временному регламенту¹ отклонение начальных геологических запасов углеводородных систем в трехмерной цифровой геолого-гидродинамической модели

¹ См. Временный регламент оценки качества и приемки трехмерных цифровых геолого-гидродинамических моделей, представляемых пользователями недр в составе технических проектов разработки месторождений углеводородного сырья на рассмотрение ЦКР Роснедр по УВС: принят на расширенном заседании ЦКР Роснедр 19.04.2010.

пласта от запасов, числящихся на государственном балансе, не должно превышать 5 % ($\Delta_{\Sigma} \leq 5\%$). Величина Δ_{Σ} является совокупностью всех погрешностей, вносимых в ГДМ пласта на всех этапах ее создания (при разработке геологической модели, обработке исходных данных, проектировании модели пластового флюида и т.д.). Для выполнения

критерия $\Delta_{\Sigma} \leq 5\%$ требуется соблюсти баланс между параметрами неопределенности всех величин на каждом этапе создания ГДМ. Предположительно, на Δ_{Σ} влияют только погрешности, вносимые моделью пластового флюида, в связи с чем для расчетных параметров установлено максимальное отклонение в 5 % от принятых в ПД.

Список литературы

1. Ющенко Т.С. Новый инженерный метод создания и адаптации PVT-модели природной конденсатной смеси / Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 4 (24). – С. 14–20.
2. Брусиловский А.И. О методических подходах к уточнению PVT-свойств пластовой нефти двухфазных залежей / А.И. Брусиловский, И.О. Промзелев // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 41–45.
3. Козубовский А.Г. Оценка влияния способов описания свойств жидких углеводородов на точность флюидальной системы / А.Г. Козубовский, И.О. Промзелев, А.Д. Ефимов и др. // Известия вузов. Нефть и газ. – 2009. – № 3. – С. 47–52.
4. Фатеев Д.Г. Оценка представительности проб газа сепарации и насыщенного конденсата / Д.Г. Фатеев, А.Г. Козубовский, А.Д. Ефимов // Газовая промышленность. – 2010. – № 10. – С. 38–39.
5. Токарев Д.К. Адаптационная схема создания адекватных моделей газоконденсатных систем (на примере ачимовских отложений Уренгойского НГКМ) / Д.К. Токарев, Д.Г. Фатеев, А.Г. Козубовский и др. // Территория Нефтегаз. – 2012. – № 12. – С. 46–52.
6. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
7. Whitson C.H. Phase behavior / Curtis H. Whitson, Michael R. Brule. – Richardson, Texas: SPE, 2000. – 233 p. – (SPE Monograph Series. – Vol. 20).

Express analysis of a reservoir fluid model used in a hydrodynamic model

D.K. Tokarev¹, D.G. Fateyev¹

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 70, Gertsena street, Tyumen, 625000, Russian Federation

* E-mail: d.tokarev@nedra.gazprom.ru

Abstract. Simulation of phase behavior of a reservoir hydrocarbon fluid is one of the most important elements in creating a hydrodynamic model of a field, and also a tool for analyzing the phase behavior of a fluid during development of oil, gas and gas condensate fields. Creation of a digital analogue of a real reservoir fluid (PVT model) is carried out in specialized software, and allows you to get a PVT model that fully describes the real hydrocarbon system, as well as generates a discharge file (PVO) used in a hydrodynamic simulator. In this paper, authors consider the main components of PVT models and output files (PVO) for oil, gas condensate and oil-and-gas-condensate systems taking into account their possible presentation in a composite form, or in the “Black oil” format; recommended parameters used to adapt the PVT model are highlighted; the influence of the main design parameters of the PVT model on the results of hydrodynamic modeling is established; the main functional dependencies for calculating the output parameters of the PVT model are presented for assessing the quality of the project; recommendations are given on the deviation of the calculated values from the actual ones (adopted in the design documentation obtained from the results of laboratory studies). Based on the generally accepted approaches and extensive experience of the team of authors in the field of creating and evaluating the quality of digital PVT models of hydrocarbon fluids, a step-by-step algorithm for express analysis of PVT models and output files (PVO) is presented which allows to determine their representativeness (relative to the estimated parameters) and applicability in hydrodynamic modeling, as well as qualitatively assess the physicality of the results of the calculation of the phase behavior of the reservoir fluid.

Keywords: reservoir fluid model (PVT model), phase behavior, oil system, gas condensate system, oil-and-gas-condensate system, physical and chemical properties.

References

1. YUSHCHENKO, T.S., and A.I. BRUSILOVSKIY. A new engineering method for creating and adapting PVT-model of natural gas condensate mixture [Novyy inzhenernyy metod sozdaniya i adaptatsii PVT-modeli prirodnoy kondensatnoy smesi]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2015, no. 4 (24): Actual issues in research of stratal hydrocarbons systems, pp. 14–20. ISSN 2306-8949. (Russ.).
2. BRUSILOVSKIY, A.I., and I.O. PROMZELEV. About methodological approaches to identification reservoir oil PVT-properties in gas-oil deposits [O metodicheskikh podkhodakh k utochneniyu PVT-svoystv plastovoy nefti dvykhfaznykh zalezhey]. *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. 41–45. ISSN 2306-8949. (Russ.).
3. KOZUBOVSKY A.G., I.O. PROMZELEV, A.D. YEFIMOV, et al. Estimation of influence of liquid hydrocarbon properties description methods on the accuracy of the developed fluid model [Otsenka vliyaniya sposobov opisaniya svoystv zhidkikh uglevodorodov na tochnost flyuidalnoy sistemy]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 2009, no. 3, pp. 47–52. ISSN 0445-0108. (Russ.).
4. FATEYEV, D.G., A.G. KOZUBOVSKIY, A.D. YEFIMOV, et al. Representativeness estimation for samples of separation gas and saturated condensate [Otsenka predstavitelnosti prob gaza separatsii i nasyshchennogo kondensata]. *Gazovaya Promyshlennost*, 2010, no. 10, pp. 38–39. ISSN 0016-5581. (Russ.).
5. TOKAREV, D.K., D.G. FATEYEV, A.G. KOZUBOVSKIY, et al. Adaptive scheme for creating valid models of gas-condensate systems. The case of Achim deposits at Urengoy oil-gas-condensate field [Adaptatsionnaya skhema sozdaniya adekvatnykh modeley gazokondensatnykh system (na primere achimovskikh otlozheniy Urengoyanskogo NGKM)]. *Territoriya Neftegaz*, 2012, no. 12, pp. 46–52. ISSN 2072-2745. (Russ.).
6. BRUSILOVSKIY, A.I. *Phase transitions at development of oil and gas fields* [Fazovyie prevrashcheniya pri razrabotke mestorozhdeniy nefti i gaza]. Moscow: Graal, 2002. (Russ.).
7. WHITSON, C.H., M.R. BRULE. Phase behavior. In: *SPE Monograph Series*, 2000, vol. 20.

К ЗАЩИТЕ ДИССЕРТАЦИЙ

УДК 55; 553.98; 550.8:553.3/9

Международный опыт, проблемы и перспективы подземной утилизации кислых неуглеводородных газов

Д.А. Пушкарева

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл.15, стр.1
E-mail: D_Pushkareva@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. Подземная утилизация промышленных газов и неуглеводородных примесей широко распространена по всему миру в качестве решения экологических и геологических проблем нефтегазовой отрасли. Утилизация особенно востребована в последние годы из-за проблемы парникового эффекта и применяется как для долгосрочного хранения примесей, так и для повышения с их помощью компонентоотдачи в истощенных месторождениях. Богатый опыт подземной закачки относительно безопасного углекислого газа накоплен в Канаде и США, в меньшей степени – в странах Западной Европы, Ближнего Востока, СНГ, в том числе России. Однако проектов утилизации и долгосрочного хранения смесей агрессивных кислых газов (H_2S и CO_2) в мире немного, а информация по ним не является исчерпывающей. В России нет ни одного такого действующего проекта.

Адаптация международного опыта утилизации к отечественной нефтегазовой отрасли особенно актуальна на фоне нестабильного мирового рынка серы, постепенного истощения месторождений и высокого спроса на углеводородное сырье. Отсутствие объектов утилизации значительно сдерживает разработку крупных сероводородсодержащих месторождений из-за жестких экологических требований, предъявляемых к хранению продуктов переработки. В России особенно остро данная проблема проявлена на гигантском Астраханском газоконденсатном месторождении с уникальными пластовыми газами, наполовину состоящими из агрессивной углекисло-водородной смеси.

В статье приведен краткий обзор зарубежного опыта закачки кислых газов в природные подземные резервуары. Несмотря на относительно скромную практику закачки и малочисленность выполненных технических исследований, анализ зарубежной литературы показывает, что непреодолимых технических барьеров для долгосрочного подземного хранения смесей кислых газов или попутного увеличения с их помощью нефте- и газодобычи в России не существует.

Проблема утилизации кислых газов

В условиях истощения углеводородных запасов в последние годы интерес для нефтегазовой отрасли стала представлять разработка месторождений с большой концентрацией в сырье неуглеводородных примесей – сероводорода и сопутствующего ему углекислого газа. На данный момент в мире открыты лишь несколько сотен месторождений с высоким содержанием H_2S и CO_2 , из них большая часть сосредоточена в сульфатно-карбонатных породах соленосных бассейнов палеозойского и мезозойского возраста. Эксплуатация месторождений часто затруднена глубоким залеганием продуктивных пластов, сложными термобарическими условиями и высокой токсичностью попутных примесей в сырье (таблица) [1].

В большинстве случаев концентрация кислых газов варьирует от долей до 1...2 %, что делает возможной эффективную разработку месторождений с учетом нейтрализации агрессивной примеси различными техническими и химическими способами. Реже содержание кислых газов достигает 5...10 %, в исключительных случаях – превышает 25 % (см. таблицу) [1]. Большой объем пластовых примесей при общих крупных запасах углеводородного сырья не поддается нейтрализации,

Ключевые слова: высокосернистые месторождения, утилизация кислых газов, улавливание флюида, геологические критерии хранения промышленных стоков, экологическая безопасность недр.

Примеры сероводородсодержащих месторождений мира [1, 2]:

ГК – газоконденсатная; НГК – нефтегазоконденсатная; НГ – нефтегазовая; Г – газовая

Месторождение	Тип залежи	Запасы	Продуктивный пласт	Глубина, м	Давление, МПа / температура, °С	Содержание неуглеводородной примеси, %	
						H ₂ S	CO ₂
Астраханское	ГК	2,5 трлн м ³ газа и 400 млн т газового конденсата	C ₂ (карбонаты)	3880...4100	61...63 / 102...128	≤ 26	≤ 16
Оренбургское	НГК	2000 млрд м ³ газа, 600 млн т нефти и конденсата	P ₁ -C ₂ (карбонаты)	1700...1850	18...21 / 27	≤ 4,93	≤ 5,4
Тенгиз (Казахстан)	НГ	3,133 млрд т нефти и 1,8 трлн м ³ газа	D-C ₂ (карбонаты)	3800...5400	80...86 / 90...120	16,2	2,6
Карачаганак (Казахстан)	НГК	1,35 трлн м ³ газа и 1,2 млрд т нефти и газового конденсата	D ₃ -P ₁ (карбонаты)	3700...5360	52...59 / 70...95	≤ 4	≤ 7
Hangiren (Иран)	Г	0,4 трлн м ³ газа	J ₃ -K ₁ (карбонаты)	3100	Нет данных	> 1,5	6,0
Waterton (Канада)	Г	≈ 110 млрд м ³ газа	D ₂ (карбонаты)	3700	Нет данных	19,24	4,66
Puguang (Китай)	Г	> 200 млрд м ³ газа	P ₂ -T ₁ (карбонаты)	5500...6100	Нет данных	13,6...14,5	8,2...11,8
Ласк (Франция)	НГК	250 млрд м ³ газового конденсата, 0,7 млн т нефти	J ₃ -K ₁ (карбонаты)	3500...5270	68 / 130	≤ 17	≤ 19

поэтому на базе сероводородсодержащих месторождений строятся мощные газохимические комплексы для разделения углеводородного (УВ) и неуглеводородного сырья. Например, более половины добываемого УВ-газа и около 5 млн т/год элементарной серы в Канаде добывается из сероводородсодержащих месторождений. Аналогичные заводы для извлечения и переработки кислых компонентов имеются в США, Франции, Германии, Нидерландах и др. странах [3]. В России со времен СССР крупнейшие газохимические комплексы с установками по выпуску товарной серы действуют на Астраханском (далее – АГКМ) и Оренбургском газоконденсатных месторождениях.

Однако из-за нестабильности мирового рынка спрос на товарную серу непостоянен, что в любой момент может привести к появлению нереализованных излишков неуглеводородного сырья, которые необходимо безопасно хранить. В России данная проблема наиболее остро проявлена в пределах уникального по запасам АГКМ, обеспечивающего серой до 80 % российского и 10 % мирового рынков. Волатильность цен на серу в совокупности с жесткими экологическими требованиями,

предъявляемыми к хранению сернистых соединений, значительно сдерживает темпы освоения месторождения. Одним из наиболее рациональных способов увеличить рентабельность АГКМ является утилизация неликвидного токсичного сырья [4–6]. Поскольку эмиссия кислых газов в атмосферу жестко ограничена Киотским протоколом от 2005 г., утилизировать токсичные продукты переработки планируется в подземных пластах¹.

Проекты по утилизации промышленных газов известны и используются в мире уже более 50 лет в качестве решения экологических и геологических проблем нефтегазовой и др. отраслей, особенно востребованного в последние годы из-за парникового эффекта [7, 8]. В нефтегазовом секторе закачка неуглеводородных примесей в пласт применяется как в рамках утилизации, так и для попутного повышения компонентоотдачи в истощенных месторождениях. Данные технологии получили широкое распространение в Канаде и США, в меньшей степени – в странах Западной Европы, России

¹ См. United Nations Framework Convention on Climate Change. Kyoto protocol reference manual on accounting of emissions and assigned amount. – Bonn, Germany: Climate Change Secretariat (UNFCCC), 2008.

и СНГ и частично были заимствованы из нефтегазовой промышленности. Однако, несмотря на длительный и эффективный международный и отечественный опыт закачки углекислого газа в подземные емкости, проектов утилизации и долгосрочного хранения смесей кислых газов в мире мало, а информацию о них нельзя считать исчерпывающей. В России же на данный момент нет ни одного аналогичного действующего проекта.

Мировой опыт вторичного использования и утилизации углекислого газа

Попытки реализации сайклинг-процесса в нефтегазовой отрасли были предприняты в 1930-х гг. в США и подразумевали закачку сухого газа для поддержания пластового давления и повышения компонентоотдачи на месторождении. Первая полноценная инженерная закачка в продуктивные пласты состоялась в начале 1970-х гг. в рамках проекта по повышению нефтеотдачи с помощью CO_2 в Пермском бассейне Западного Техаса и на востоке штата Нью-Мексико. Позднее закачка CO_2 началась на месторождениях Скалистых гор, Мидконтинента и Мексиканского побережья, причем на некоторых из них, например на Sacros и Devonian Unit (North Cross), это продолжается до сих пор [9].

В СССР в 1960–1980-е гг. также проводились эксперименты по закачке CO_2 в растворенном в воде виде (Туймазинское, Радаевское, Козловское, Сергеевское, Елабужское и др. месторождения). Проекты показали свою эффективность, однако проблемы окупаемости и отсутствие подходящего оборудования не позволили эффективно развивать данное направление в тот период [9].

В начале 1990-х гг. популярность идеи закачки кислых газов выросла благодаря работе отдельных ученых и исследовательских групп (Bachu et al.; Baes et al.; Gunter et al.; Van der Meer; Kaarstad и др.). Нефтегазовые компании в США, Канаде, Японии, Европе и Австралии стали проявлять интерес к вторичному использованию кислых газов, поскольку данная технология делает разработку месторождений с повышенным содержанием кислых газов экономически целесообразной (примерами могут служить месторождения Natuna в Индонезии, In Salah в Алжире или Gorgon в Австралии). Углекислый газ очень перспективен для закачки в истощенные нефтяные и газовые пласты

месторождений, поскольку на момент закачки такие месторождения уже хорошо разведаны и обладают развитой инфраструктурой. Помимо этого метод повышения нефтеотдачи при постепенной добыче нефти может компенсировать часть затрат на улавливание, транспортировку и закачку CO_2 . Однако, несмотря на большой потенциал технологии, количество мировых проектов обратной закачки CO_2 ограничено. Это объясняется тем, что лишь небольшое число залежей углеводородов в настоящее время истощаются или почти исчерпаны и, соответственно, критерии использования CO_2 не соответствуют стадиям разработки [8].

В 1996 г. компанией Statoil и ее партнерами инициирован первый в мире крупномасштабный офшорный проект захоронения CO_2 на газовом месторождении Sleipner в Северном море. Закачка CO_2 ежегодным объемом 1 Мт (из рассчитанных 42 Мт) производится с платформы в высокоминерализованный водонасыщенный песчаный пласт Utsira, экранированный мощным прослоем аргиллитов. Контроль пласта осуществляется методами сейсмического мониторинга и гравиразведки, а также включает регулярный отбор пластовых проб CO_2 из вышележащих интервалов и морской воды для отслеживания газовых утечек [6, 10].

Другим крупнейшим проектом является Weyburn-Midale (Канада), с 2000 г. объединяющий метод повышения нефтеотдачи с комплексной программой мониторинга и моделирования для оценки целостности резервуара и скважин при хранении CO_2 . Планируется, что за полный период эксплуатации в пределах нефтяного месторождения будут закачаны до 20 Мт CO_2 , полученного с соседнего газоперерабатывающего угольного завода на территории Северной Дакоты в США. Закачиваемый газ в значительной степени состоит из CO_2 с небольшим количеством H_2S и легких углеводородов. Закачка на месторождении производится с помощью горизонтальных и вертикальных скважин в карбонатный коллектор, перекрытый мощной толщей ангидритов. Над коллектором присутствуют несколько протяженных водонасыщенных пластов, предусмотренных для аварийного улавливания в случае утечек газа из продуктивной залежи [8, 11].

С 2004-го по 2011 г. в Алжире действовал крупный проект по улавливанию кислого газа, подготовленный компаниями BP, Sontrach и Statoil. Переработанный на нефтяном

месторождении Krechba углекислый газ закачивался в песчаный пласт на месторождении In Salah на глубину 1900 м в непосредственной близости от газоперерабатывающего завода. Закачка производилась горизонтальными скважинами в нижнюю часть водоносного горизонта газового резервуара, ежегодный объем закачки составлял 1...1,2 Мт газа. Опыт закачки на месторождении In Salah показал возможность хранения газа в песчаниках с относительно низкой плотностью, широко распространенных в США, Северо-Западной Европе и Китае. В 2011 г. проект временно приостановили в связи с боязнью потери покрышкой герметичности, однако за весь период существования месторождения утечек CO₂ зафиксировано не было (по данным университетской программы *англ.* Carbon Capture and Sequestration, MIT).

Менее крупные проекты закачки углекислого газа в Норвегии, Дании, Германии, Великобритании также подробно описаны с освещением критериев выбора объектов закачки, возможных рисков, методов мониторинга и др. технических подробностей [10].

По данным Международного института улавливания и хранения углекислого газа (GCCSI) за 2019 г., закачка и геологическое хранение CO₂ сейчас производится в рамках крупных проектов (рис. 1):

- в Канаде (проекты Quest, Boundary Dam и др.),

- США (Petra Nova CC, Illinois Industrial CCS, Century Plant, Shute Creek и др.),
- Норвегии (Sleipner, Snohvit),
- Японии (Tomakomai CCS),
- Китае (Jilin Oil Field, Yanchang, Sinopec Qilu Petrochemical CCS),
- Австралии (Gorgon, Carbonnet),
- ОАЭ (Abu Dhabi CCS),
- Бразилии (Petrobras Santos Basin),
- Нидерландах (Hydrogen 2 Magnum),
- Великобритании (The Clean Gas Project) и более мелких проектах в других странах [7].

Также реализуются более сотни коммерческих проектов увеличения нефтеотдачи на месторождениях с помощью закачки CO₂, причем основная их часть сосредоточена в карбонатных отложениях Пермского бассейна США [9]. Популярность данного направления в США частично объясняется наличием недорогого природного углекислого газа из близлежащих месторождений и водохранилищ и возможностью его легкой транспортировки до ближайших истощенных нефтяных месторождений. Другие мировые проекты на данный момент находятся в разработке из-за экологических ограничений.

Мировой опыт закачки смесей кислых газов

На рубеже 1980–1990-х гг. в Канаде предложили хранить CO₂ совместно с небольшими количествами H₂S, SO₂ или NO₂, поскольку экономически нецелесообразно отделять эти газы

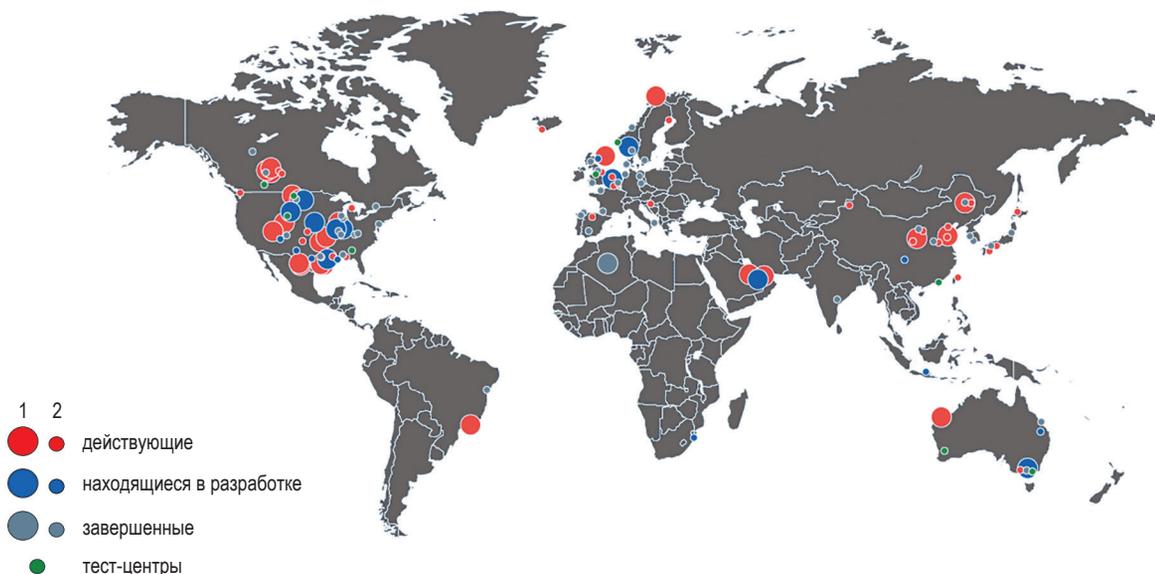


Рис. 1. Крупномасштабные (более 0,4 млн т) международные проекты улавливания и хранения CO₂ за 2019 г. (1) и опытно-демонстрационные комплексы (2) [7]

друг от друга и использовать различные технологии их утилизации. Развитию в Канаде в начале 1990-х гг. направления совместной утилизации способствовали жесткие экологические ограничения, препятствовавшие сжиганию сернистых соединений. Поскольку мелким производителям было экономически невыгодно строить заводы по переработке серы, предпочтительным методом стала утилизация сжиженных газов в непродуктивные формации. Некоторые исследователи также предлагали использовать сжиженный кислый газ для увеличения компонентоотдачи, однако эта идея была временно отложена из-за большой нагрузки на аминный блок и опасений, что содержание кислых газов в УВ сырье будет постоянно увеличиваться [12]. В условиях жестких экологических требований, проблемного рынка серы и слабой изученности технологии повторного использования смесей кислых газов перед Канадой встала задача утилизации газов без их повторного использования с полным исключением выбросов сернистых и углекислых соединений в атмосферу.

Первая обратная закачка кислых газов в пласт проведена компанией Chevron на канадском месторождении Acheson в провинции Альберта. Проект начал работу в 1989 г. и действует до сих пор. Объемы закачки на месторождении достаточно невелики (< 140 тыс. м³/сут), закачка производится на глубину 1000...3000 м в выработанный песчаный пласт, состав закачиваемой смеси варьирует от практически чистого CO₂ до чистого H₂S. Сегодня аналогичные схемы закачки, направленные преимущественно на утилизацию кислых газов, в большинстве сосредоточены в канадской провинции Альберта. Это проекты West Pembina, Wayne-Rosedale, Puskwaskau, North Normandville, West Culp и Rycroft [12, 13]. Основной вклад в развитие технологии закачки и хранения смесей кислых газов внесли следующие ученые: S. Bachu, J.J. Carroll, W.D. Gunter, M. Buschkuehle, A.W. Thompson, S.J. Baines, M.A. Clark, J.J. Dooley, S. Dashtgard, C.D. Hawkes, K. Haug, H.L. Longworth, M. Wilson, S. Wong и др. [6].

В настоящее время в Канаде смесь кислых газов закачивается на различных объектах в бассейне Альберты в провинциях Альберта и Британская Колумбия [8, 13]. Наиболее подробно в открытых источниках описан действующий канадский проект Zama,

расположенный в северо-западной части провинции Альберта. С газоперерабатывающего завода производится закачка CO₂ (70 %) с высокими концентрациями H₂S (30 %) в объеме 250 т кислого газа в день. Закачка производится с помощью пяти нагнетательных скважин в непосредственной близости от месторождения на глубину 1600 м в одно из многочисленных рифовых поднятий, являющееся выработанной залежью и ограниченное по периметру непроницаемыми ангидритами. Проект включает масштабную программу экологического контроля недр и, как предполагается, будет работать в течение 18 лет с сохранением 1,3 Мт CO₂ и 0,5 Мт H₂S (по данным университетской программы Carbon Capture and Sequestration Technologies, MIT). По мнению отдельных исследователей [14, 15], многие результаты, полученные благодаря проекту Zama, можно будет применять на подобных сооружениях по всему миру.

Несмотря на то что в последние десятилетия в США активно использовалась закачка кислого газа, среди опубликованных данных мало сведений об американских проектах [11]. Согласно заключительному отчету² Целевой группы по геологическому улавливанию CO₂ Межгосударственной комиссии по нефти и газу (англ. Interstate Oil & Gas Compact Commission, IOGCC) за 2005 г. кислый газ в США закачивается в глубокие минерализованные водоносные горизонты и истощенные пласты. Закачка осуществляется на 20 участках в семи штатах (Вайоминг, Юта, Нью-Мексико, Северная Дакота, Оклахома, Техас и Мичиган) [8, 11]. При небольшом количестве проектов средний объем закачки в американских проектах превышает канадский. Например, на заводе Anadarko Brady в Вайоминге скорость закачки составляет около 150 тыс. т кислого газа, состав газовой смеси – 85 % CO₂ и 14 % H₂S. В литературе описаны еще несколько подобных американских проектов: Dumas (штат Техас); Lisbon (штат Юта); Artesia (штат Нью-Мексико) и др. Поскольку технология оправдывает себя, все больше и больше производителей в США рассматривают подземную утилизацию в качестве метода борьбы с нежелательным кислым газом [12].

² См. https://iogcc.ok.gov/sites/g/files/gmc836/f/co2_storage_summary-road_to_a_greener_energy_future-2007.pdf

Одной из немногих европейских стран, применяющих технологию подземной утилизации кислого газа, является Польша. В 1993 и 1996 гг. польской нефтегазовой компанией PGNiG S.A. были спроектированы и запущены две промышленные установки для подземной закачки кислых газов: Kamień Pomorski и Borzęcin. Первой пилотной установкой кислый газ, полученный при сепарации нефти, закачивается в залежь Kamień Pomorski для увеличения нефте- и газоотдачи на месторождении и уменьшения выбросов токсичных продуктов переработки в атмосферу. Вторая установка использовалась для закачки кислых газов сепарации (60 % CO₂ и 15 % H₂S с небольшим количеством N₂ и C₁₊) в водоносную толщу, изолированную от вышележащих водных горизонтов, но имеющую общий контакт с газовой шапкой месторождения Borzęcin [16–18]. За более чем двадцатилетнюю практику проект Borzęcin показал, что возможно закачивать кислый газ непосредственно в водную толщу, имеющую гидродинамический контакт с газоносной зоной, без существенного влияния на состав добываемого газа. Проект Kamień Pomorski подтвердил, что кислый газ может длительно использоваться в качестве эффективного вытесняющего компонента в рамках увеличения нефте- и газоотдачи на месторождении. Кроме того, длительный период эксплуатации подтвердил эффективность выбранных при проектировании технологий и материалов, а также показал, что проблема коррозии оборудования и труб оказалась менее серьезной, чем ожидалось [16–18].

Успешные попытки увеличения нефтеотдачи с помощью закачки кислого газа в последние годы были предприняты в Казахстане на месторождениях Кашаган и Тенгиз. Закачка кислого газа рассматривается как альтернатива закачке полимеров и классическим методам повышения нефтеотдачи, применяемым на месторождениях с 1960-х гг. По сравнению с другими методами закачки (природный газ или CO₂) закачка кислого газа уменьшает вязкость и плотность нефти, что увеличивает ее подвижность, а также частично препятствует образованию асфальтенов. Другими преимуществами закачки кислых газов являются поддержание пластового давления, возможность утилизации серы и экономия средств на ее переработке/нейтрализации. Минусами, как и в других проектах, являются технические

и экологические риски, связанные с коррозионной активностью и токсичностью H₂S, поскольку Кашаган и Тенгиз находятся в пределах экологически чувствительной зоны на шельфе и в непосредственной близости от Каспийского моря [19].

Основные особенности и технические проблемы утилизации кислых газов

Практически 30-летний опыт подземной утилизации кислых газов позволил сформулировать общие критерии выбора резервуаров и выделить часто возникающие при эксплуатации проблемы. Выбор объекта для закачки кислого газа подразумевает всестороннее изучение вопроса и помимо геологического должен включать технологическое, экологическое и экономическое обоснование эффективности закачки.

- Бассейны для закачки кислых газов должны располагаться в пределах платформенных областей (мощный осадочный чехол и стабильный тектонический режим), иметь вмещающие породы с высокими фильтрационно-емкостными свойствами или масштабными кавернами, обширные мощные непроницаемые флюидоупоры, а также обладать минимальной гидродинамической взаимосвязью между пластами. Преимуществами также являются изученность бассейна и наличие в нем разведанных или эксплуатируемых залежей. Это обеспечит развитую инфраструктуру в регионе, высокую освещенность геологоразведочными работами, помешает загрязнению невоскрывших залежей и т.д.

- Закачка кислых газов обычно производится либо в истощенные/выработанные месторождения, либо в водонасыщенные высокоминерализованные пласты, намного реже – в угольные пласты, соляные каверны, базальтовые толщи, сланцы и выработанные шахты [8].

- Выбор объекта для закачки часто определяется близостью к объектам добычи и корректируется после всесторонней комплексной оценки потенциального хранилища. Знание геологических условий бассейна и характеристик пласта имеет решающее значение для оценки целостности резервуара, а также прогноза краткосрочного и долгосрочного улавливания закачанного флюида. Комплексная оценка включает:

- 1) определение объема резервуара, достаточного для улавливания всего рассчитанного объема кислого газа в течение всего срока реализации проекта;

- 2) определение толщины и протяженности вышележащего флюидоупора;
- 3) поиск стратиграфических ловушек или трещин, которые могут повлиять на герметичные характеристики резервуара;
- 4) определение расположения и протяженности подстилающих резервуар флюидо- или гидропоров, а также диагностику боковых структурных ограничений;
- 5) оценку сейсмического (неотектонического) риска;
- 6) оценку скорости и направления движения системы пластовых вод для оценки миграции закачанного кислого газа;
- 7) определение фильтрационно-емкостных свойств коллектора (пористости, проницаемости и неоднородности);
- 8) определение химического состава пластовых флюидов (пластовой воды для водоносных горизонтов, нефти или газа – для истощенных пластов);
- 9) определение пластовых температур и давлений;
- 10) подробный анализ кернового материала из коллектора и флюидоупора;

11) полную и точную историю бурения скважин в пределах нескольких километров от нагнетательной скважины для определения гидродинамических зон, на которые может воздействовать закачиваемый кислый газ.

- С технической точки зрения большим плюсом при выборе объекта станет наличие буферного поглощающего изолированного пласта, залегающего над рабочим, для улавливания лишних объемов флюида, аварийных вертикальных утечек или снижения давления в рабочем пласте. Подходящим для буфера может являться пласт вышележащей разрабатываемой залежи с постепенно снижающимся давлением.

- Важно на начальном этапе проекта определить потенциальные пути миграции закачиваемого флюида из резервуара в другие водоносные пласты, питьевые сельскохозяйственные воды и на поверхность земли. Потенциальными путями миграции являются поровое пространство флюидоупора («эффект мембранной диффузии»), дизъюнктивные нарушения во флюидоупоре и заброшенные / ликвидированные скважины (рис. 2).

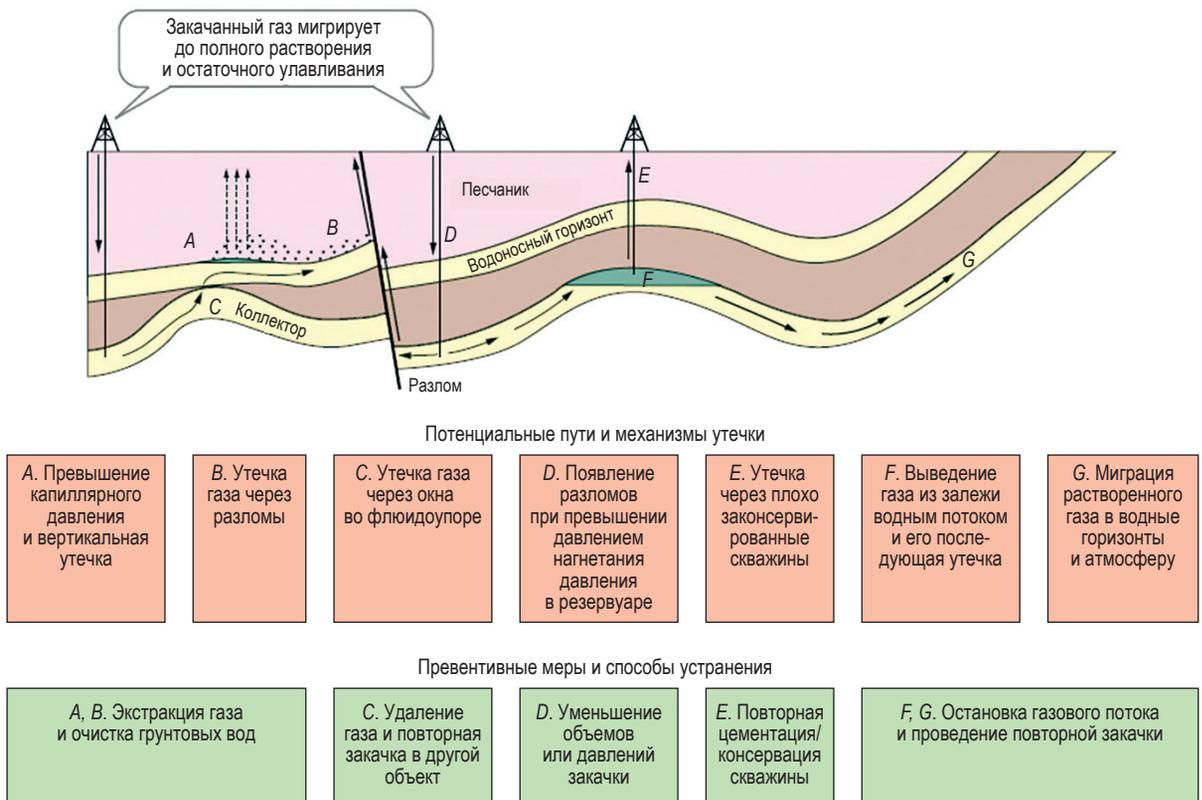


Рис. 2. Потенциальные маршруты утечки кислых газов в пределах подземных хранилищ
(См. EUB (Alberta Energy and Utilities Board), 2020. Directive 65: Resources Applications for Conventional and Gas Reservoirs. Alberta Energy and Utilities Board, Calgary, AB.)

Во избежание утечек и прорывов флюида необходимы тщательное исследование потенциальных ловушек, а также технологически корректная эксплуатация пластов при оптимальных давлениях [13, 20–25].

- Эффективность геологического хранения зависит от комбинации физических (структурных, стратиграфических и гидрогеологических) и химических механизмов улавливания. Наиболее эффективными объектами для хранения кислого газа являются те, где газ неподвижен за счет наличия геологической ловушки, гидрогеологической изолированности пласта, а также растворения в пластовой воде и минерального преобразования. Чем больше типов

улавливания задействовано, тем эффективнее хранение флюида в долгосрочной перспективе (рис. 3, 4) [8, 13].

- Знание фазовых равновесий смесей кислого газа различного состава позволит оптимизировать процесс закачки и решить часть технических проблем, связанных с коррозией, гидратообразованием и давлением на выходе из компрессора. Опытным путем установлено, что для оптимизации хранения и минимизации риска утечек необходимо вводить смесь кислого газа:

- 1) в сжиженном состоянии (чтобы увеличить емкость хранения и уменьшить плавучесть кислой смеси);

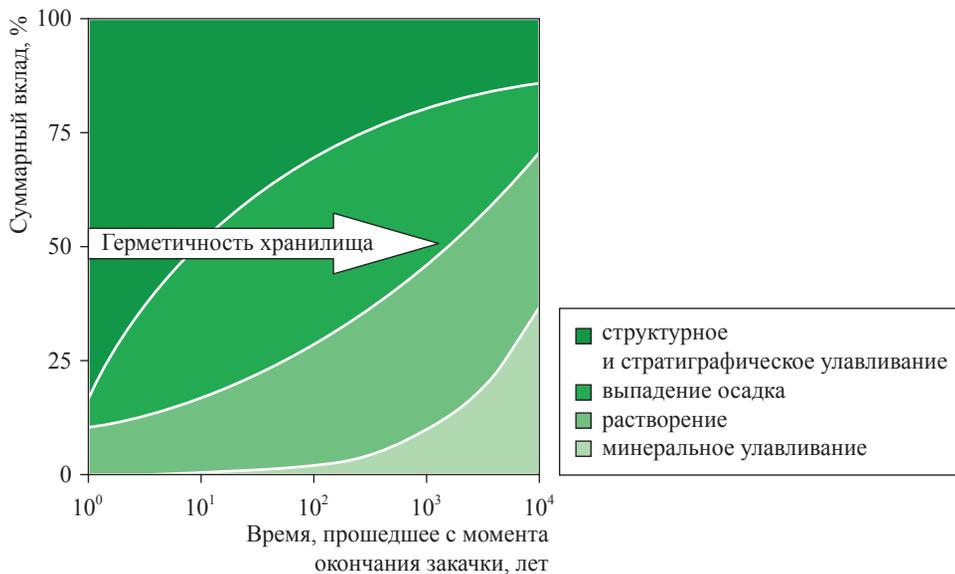


Рис. 3. Основные механизмы улавливания флюида в пласте²

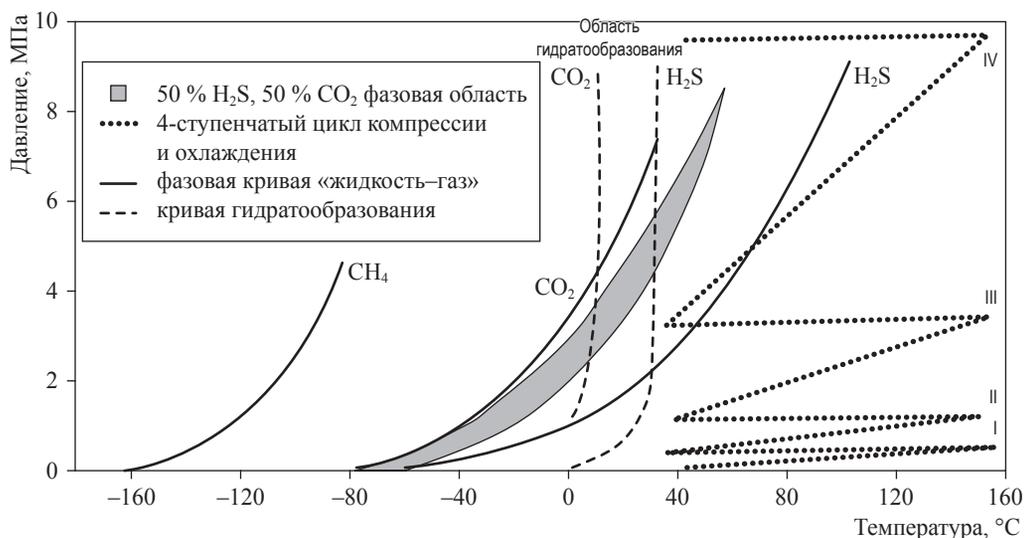


Рис. 4. Фазовые диаграммы CH_4 , CO_2 , H_2S и смеси газов (50 % / 50 %), зона гидратообразования и 4-ступенчатый цикл компрессии² [13]

2) при забойных давлениях, превышающих пластовое давление (для приемистости пласта);

3) при температурах, обычно превышающих 35 °С (чтобы избежать образования гидратов, которые могут закупорить трубопровод);

4) с содержанием воды ниже предела насыщения (чтобы избежать коррозии оборудования) (см. рис. 3).

Более подробно технические аспекты фазового поведения смесей кислых газов рассмотрены в работах, посвященных анализу действующих проектов в Канаде [13, 20–25].

• Проблемы экологической безопасности недр делятся на две взаимосвязанные группы: 1) влияние кислого газа на матрицу резервуара / цемента обсадной колонны и 2) локализация шлейфа. Когда кислый газ вступает в контакт с коллектором, он легко растворяется в пластовой воде и создает слабые уголекислоту и серную кислоты. Это приводит к значительному снижению рН-фактора водной среды, что ускоряет реакцию способность минералов в ней. В зависимости от состава коллектора и минерализации пластовой воды при растворенных CO_2 и H_2S в коллекторе начинаются различные минеральные реакции, такие как растворение и осаждение карбонатов, выпадение в осадок пирита и т.д. Аутигенное минералообразование и растворение активно влияют на пористость и проницаемость вмещающей породы: например, растворение части минерального скелета известняков/доломитов или растворение карбонатного цемента песчаников приводит к повышенной проницаемости пласта и последующему снижению давления нагнетания в краткосрочной перспективе. В процессе эксплуатации также повсеместно встречается снижение приемистости пласта, связанное с миграцией мелких частиц, накоплением нефти или конденсата, осаждением асфальтенов, газогидратов или элементарной серы.

Важное значение для безопасности имеет совместимость цемента обсадной колонны с закачиваемым флюидом в нагнетательных и близлежащих к объекту закачки скважинах. В то время как цемент для неразбуренного фонда скважин может быть испытан и правильно подобран еще до бурения, состояние цемента в имеющихся скважинах в основном неизвестно и требует тщательной проверки на совместимость с флюидом. Например, некарбонатные и кальциевые цементные смеси разрушались

при испытаниях в потоке кислого газа в течение всего лишь нескольких недель [13, 20–25]. Помимо несовместимости при поступлении в старые скважины кислый газ может ускорить разрушение уже деградировавшего цемента, что приведет к возможным утечкам через кольцевое пространство скважины или вдоль обсадной колонны.

• При закачке кислых газов в истощенные нефтегазовые залежи главной проблемой является влияние кислых газов на дальнейшее извлечение углеводородов из залежи. Однако, как уже упоминалось, существуют проекты (Zama и Borzęcin), в которых увеличение нефти и газоотдачи с помощью смеси кислых газов привело к успешной интенсификации без значительного влияния на компонентный состав извлеченных углеводородов [14–18]. Если газовая смесь закачивается в водоносный горизонт, степень ее миграции и формирование шлейфа зависят от различных факторов, таких как: давление и температура, растворимость, взаимодействие между плавучестью закачиваемой смеси и гидродинамикой водоносного горизонта, неоднородности водоносного горизонта, который контролирует гравитацию и вязкую аппликацию и т.д.

• На сегодняшний день мониторинг кислого газа непосредственно в недрах не используется из-за высокой стоимости и сложности проведения, а основными контролируемые параметрами являются состав устьевого газа, температура, давление и скорость потока. Поэтому именно правильное понимание геологии и гидрогеологии при закачке кислого газа в УВ-насыщенный или водоносный горизонт имеет решающее значение при оценке дальнейшего поведения потока и возможности его миграции или утечки в другие блоки [13, 20–25].

Анализ зарубежной литературы, посвященной проблеме утилизации кислых газов, показывает, что данная область нефтегазовой отрасли имеет определенные проблемы, связанные с относительно небольшим опытом закачки и малочисленностью проведенных технических исследований. Однако, по данным исследователей из США и Канады [11, 13], во многих аспектах закачка кислого газа является аналогом долгосрочного хранения CO_2 . Большая часть геологических исследований, а также схемы оборудования и методы мониторинга могут

быть переняты из хорошо изученных и проведенных проектов по улавливанию и долгосрочному хранению углекислого газа. Различия между проектами связаны преимущественно с их масштабами и составом закачиваемого газа: средний проект закачки кислых газов характеризуется меньшими масштабами и большими экологическими и технологическими рисками, обусловленными высокой токсичностью и коррозионной активностью H_2S .

Поскольку H_2S токсичнее CO_2 , выбросы сероводорода могут представлять большую экологическую опасность, чем выбросы углекислого газа. Аналогичным образом растворение SO_2 в пластовых водах создает более сильные реакционные соединения, чем растворение CO_2 , следовательно, реакция кислоты и вмещающей флюид породы трудно прогнозируема. Поэтому к проектам хранения кислых газов должны предъявляться более жесткие экологические требования, нужен тщательный мониторинг поведения флюида в пласте. Необходимо изучать взаимодействие технического оборудования и скелета породы с закачиваемой смесью кислых газов, оценивать влияние дополнительных компонентов на эффективность хранения смеси кислых газов, исследовать совместное хранение CO_2 и H_2S , SO_2 или NO_2 и т.д.

Потенциальные риски для человека и всей экосистемы также могут возникать из-за утечки кислого газа. Утечка способна ухудшить качество подземных вод, повредить

вышерасположенные углеводородные залежи или минеральные ресурсы, а также оказать смертельное воздействие на растения и живые организмы грунта и экологическую безопасность в целом. Во избежание или для смягчения этих последствий необходимы тщательный выбор объекта для закачки, эффективный нормативный надзор, соответствующие программы мониторинга и внедрение методов рекультивации для прекращения или контроля выбросов. Пути достижения названных целей на данный момент разрабатываются и тестируются.

Несмотря на то что для совершенствования технологий закачки кислых газов требуется проведение многочисленных дополнительных испытаний, не существует непреодолимых технических барьеров для использования геологических хранилищ в качестве эффективного варианта утилизации кислых газов или попутного увеличения с их помощью нефте- и газодобычи в России. Однако важно учитывать, что данная технология в России требует адаптации к особенностям региона – своеобразным геологическому строению и составу геологических формаций для закачки, существенно большим объемам закачиваемого флюида, частой близости месторождений кислых газов к экологически охраняемым областям и другим технологическим и экологическим параметрам, что требует разработки собственных критериев эффективного хранения и мониторинга кислых газов в геологических формациях.

Список литературы

1. Соловьёв Н.Н. Основные закономерности размещения и формирования залежей сероводородсодержащего газа / Н.Н. Соловьёв, Л.С. Салина, В.А. Скоробогатов // Вести газовой науки: Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих регионов России. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. – № 1 (25). – С. 125–133.
2. Фенин Г.И. Аномальные пластовые давления в зонах углеводородонакопления нефтегазовых бассейнов / Г.И. Фенин // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – № 4. – С. 1–20. – http://www.ngtp.ru/rub/4/46_2010.pdf
3. Хвостунова О. Астраханская нефтегазовая аномалия / О. Хвостунова // Коммерсантъ Власть. – 2008. – № 3. – С. 74–78.
4. Голубева И.А. Проблемы производства и утилизации газовой серы в России, основные направления их решения / И.А. Голубева // НефтеГазХимия. – 2015. – № 1. – С. 22–27. – <https://cyberleninka.ru/article/n/problemy-proizvodstva-i-utilizatsii-gazovoy-sery-v-rossii-osnovnye-napravleniya-ih-resheniya/viewer>
5. Лapidус А.Л. Газовая сера в России: проблемы и перспективы / А.Л. Лapidус, И.А. Голубева // Газохимия. – 2011. – № 3–4 (19–20). – С. 61–73.
6. Мирошниченко М.Г. Совершенствование геолого-технологических методов поиска и выбора объектов для закачки кислых газов разрабатываемых сероводородсодержащих месторождений: на примере Астраханского свода: дис. ... к.т.н.: 25.00.17, 25.00.12 / М.Г. Мирошниченко. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – 171 с.: ил., РГБ ОД, 61 12-5/160.

7. Global status of CCS 2019: Targeting climate change: report / Global CCS Institute. – https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2019/12/GCC_GLOBAL_STATUS_REPORT_2019.pdf
8. Benson S. Underground geological storage / S. Benson, P. Cook, J. Anderson, et al. // IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage. – 2005. – Гл. 5. – С. 196–276. – <https://pdfslide.net/documents/5-underground-geological-storage.html>
9. Трухина О.С. Опыт применения углекислого газа для повышения нефтеотдачи пластов / О.С. Трухина, И.А. Синцов // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 3. – С. 205–209.
10. Chadwick A. Best practice for the storage of CO₂ in saline aquifers: observations and guidelines from the SACS and CO2STORE projects / A. Chadwick, R. Arts, C. Bernstone, et al. – Nottingham, UK: British Geological Survey, 2008. – 267 с. – (British Geological Survey Occasional Publication. – Вып. 14).
11. Klewicki J.K. Acid gas injection in the United States / J.K. Klewicki, B. Kobelski, A. Karimjee, et al. // Proc. of the 4th Annual conf. on carbon capture and sequestration. – 2006.
12. Carroll J.J. Acid gas injection and carbon dioxide sequestration. Ch. 9: Injection profiles / J.J. Carroll. – Austin, TX: Scrivener Publishing LLC, 2010. – DOI:10.1002/9780470893210.ch9
13. Acid gas injection: A study of existing operations. Phase I: Report PH4/18” / IEA Greenhouse Gas R&D Programme. – Cheltenham, UK, 2003. – 71 с.
14. Smith S.A. Acid gas injection and monitoring at the Zama oil field in Alberta, Canada: A case study in demonstration-scale carbon dioxide sequestration / S.A. Smith, J.A. Sorensen, E.N. Steadman, et al. // Energy Procedia. – 2009. – Т. 1. – № 1. С. 1981–1988. – DOI:10.1016/j.egypro.2009.01.258.
15. Smith S.A. Zama acid gas EOR, CO₂ sequestration, and monitoring project / S.A. Smith, J.A. Sorensen, E.N. Steadman, et al. // Energy Procedia. – 2011. – Т. 4. – С. 3957–3964. – DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.335.
16. Kosowski P. Experience and prospects of acid gas sequestration in Poland / P. Kosowski, J. Stopa, P. Wojnarowski, et al. // Natural Gas: Catalysing the Future: proc. of the International Gas Union Research Conference, Rio de Janeiro, Brazil: в 3 т. – 2017. – Т. 1. – С. 764–773.
17. Stopa J. Underground storage of acid gas in Poland – Experience and forecasts / J. Stopa, J. Lubaś, S. Rychlicki // 23rd World Gas Conference, Amsterdam. – 2006. – <http://members.igu.org/html/wgc2006/pdf/paper/add10684.pdf>
18. Lubaś J. 15-year experience of acid gas storage in the natural gas structure of Borzećin – Poland / J. Lubaś, W. Szott // Nafta-Gaz. – 2010. – № 5. – С. 333–338.
19. Bealesio B. A review of enhanced oil recovery (EOR) methods applied in Kazakhstan / B. Bealesio, N. Alonso, N. Mendes, et al. // Petroleum. – 2020. – DOI: 10.1016/j.petlm.2020.03.003.
20. Buschkuehle M. Subsurface characterization of the acid-gas injection operations in the Peace River Arch area: ERCB/AGS special report 090 / M. Buschkuehle, K. Michael. – Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008. – 186 с.
21. Michael K. Subsurface characterization of the acid-gas injection operations in the Provost area: ERCB/AGS special report 091 / K. Michael, M. Buschkuehle. – Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008. – 143 с.
22. Bachu S. Subsurface characterization of the Edmonton-area acid-gas injection operations: ERCB/AGS special report 092 / S. Bachu, M. Buschkuehle, K. Haug, et al. – Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008. – 134 с.
23. Bachu S. Subsurface characterization of the Pembina-Wabamun acid gas injection area: ERCB/AGS special report 093 / S. Bachu, M. Buschkuehle, K. Haug, et al. – Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008. – 60 с.
24. Bachu S. Stress regime at acid gas injection operations in Western Canada: ERCB/AGS special report 094 / S. Bachu, K. Haug, K. Michael. – Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008. – 42 с.
25. Bachu S. Subsurface characterization of the Brazeau Nisku Q Pool Reservoir for acid gas injection: ERCB/AGS special report 095 / S. Bachu, K. Michael, M. Buschkuehle. – Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008. – 62 с.

International practice, challenges and outlooks for underground utilization of acid nonhydrocarbon gases

D.A. Pushkareva

Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation
E-mail: D_Pushkareva@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Underground utilization of industrial wasted gases and nonhydrocarbon additives is widely spread all over the world as a solution of the environmental and geological challenges of the petroleum industry. Last years, utilization is especially popular due to the greenhouse effect. It is applied both for long-lasting storage of additives, and for improvement of the component recovery at the exhausted fields. Canada has the rich experience of the underground CO₂ flooding, the countries of Western Europe, Middle East, and CIS have less practice. Nevertheless, there are only few projects for utilization and long storage of the aggressive mixtures of acid gases (H₂S и CO₂), the information about them is poor. There is no one such project in Russia.

Adjustment of the foreign practices to Russian conditions is quite topical in the context of the unstable world Sulphur market, and progressive depletion vs high demand of hydrocarbon resources. Lack of suitable facilities considerably slows development of the Sulphur-containing fields due to the severe ecological restrictions. In Russia, this is the case of the gigantic Astrakhan gas-condensate field with the unique embedded gases, which by halves consists of the aggressive mixture of carbon dioxide and hydrogen.

The article briefly reviews foreign practices of underground flooding of the acid gases. In spite of the relatively small-scale practice and studies, analysis of foreign literature shows that there are no tight technical barriers to organize the durable underground storage of mixtures of the acid gases and concurrently increase oil and gas production in Russia.

Keywords: high-sulfur fields, utilization of acid gases, fluid entrapment, geological criteria for storing industrial wastes, environmental safety of subsol.

References

1. SOLOVYEV, N.N., L.S. SALINA, V.A. SKOROBOGATOV. Main laws for acid gas deposits localization and formation [Osnovnyye zakonomernosti razmeshcheniya i formirovaniya zalezhey serovodorodosoderzhashchego gaza]. *Vesti Gazovoy Nauki*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2016, no. 1 (25): Issues for resource provision of gasextractive regions of Russia, pp. 125–133. ISSN 2306-8949. (Russ.).
2. FENIN, G.I. Anomalous reservoir pressure in the zones of hydrocarbon accumulation oil and gas bearing basins [Anomalnyye plastovyye davleniya v zonakh uglevodorodonakopleniya neftegazonosnykh basseynov]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika* [online], 2010, vol. 5, no. 4, pp. 1–20. ISSN 2070-5379. (Russ.). Available from: http://www.ngtp.ru/rub/4/46_2010.pdf
3. KHVOSTUNOVA, O. Astrakhan oil-gas anomaly [Astrakhanskaya neftegazovaya anomalija]. *Kommersant Vlast*, 2008, no. 3, pp. 74–78. (Russ.).
4. GOLUBEVA, I.A. Problems of gas Sulphur production and utilization in Russia, ways of solutions [Problemy proizvodstva i utilizatsii gazovoy sery v Rossii, osnovnyye napravleniya ikh resheniya]. *NefteGazoKhimiya*, 2015, no. 1, pp. 22–27. ISSN 2310-8266. (Russ.). Available from: <https://cyberleninka.ru/article/n/problemy-proizvodstva-i-utilizatsii-gazovoy-sery-v-rossii-osnovnye-napravleniya-ih-resheniya/viewer>
5. LAPIDUS, A.L., I.A. GOLUBEVA. Gas Sulfur in Russia: problems and perspectives [Gazovaya sera v Rossii: problem i perspektivy]. *Gazokhimiya*, 2011, no. 3–4 (19–20). – С. 61–73. ISSN 2075-0218. (Russ.).
6. MIROSHNICHENKO, M.G. *Perfection of geological-engineering methods for search and selection of facilities being sufficient for pumping acid gases from developed hydrogen-sulfide-containing field. The case of Astrakhan anticlinal fold* [Sovershenstvovaniye geologo-tehnologicheskikh metodov poiska i vybora obyektov dlya zakachki kislykh gazov razrabatyvayemykh serovodorodosoderzhashchikh mestorozhdeniy: na primere Astrakhanskogo svoda]. Candidate's thesis (engineering). Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2011. (Russ.).
7. GLOBAL CCS INSTITUTE. *Global status of CCS 2019: Targeting climate change* [online]. Available from: https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2019/12/GCC_GLOBAL_STATUS_REPORT_2019.pdf
8. BENSON, S., P. COOK, J. ANDERSON, et al. Underground geological storage. In: *IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage*. 2005, chp. 5, pp. 196–276. Available from: <https://pdfslide.net/documents/5-underground-geological-storage.html>
9. TRUKHINA, O.S., I.A. SINTSOV. Practices of carbon dioxide application for improvement of reservoir oil recovery [Opyt primeneniya uglekislogo gaza dlya povysheniya nefteotdachi plastov]. *Uspekhi Sovremennogo Yestestvoznaniya*, 2016, no. 3, pp. 205–209. ISSN 1681-7494. (Russ.).

10. CHADWICK, A., R. ARTS, C. BERNSTONE, et al. Best practice for the storage of CO₂ in saline aquifers: observations and guidelines from the SACS and CO2STORE projects. Nottingham, UK: British Geological Survey, 2008. In: *British Geological Survey Occasional Publication*, vol. 14.
11. KLEWICKI, J.K., B. KOBELSKI, A. KARIMJEE, et al. Acid gas injection in the United States. In: *Proc. of the 4th Annual conf. on carbon capture and sequestration*, 2006.
12. CARROLL, J.J. *Acid gas injection and carbon dioxide sequestration*. Ch. 9: Injection profiles. Austin, TX: Scrivener Publishing LLC, 2010. DOI:10.1002/9780470893210.ch9
13. IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME. Acid gas injection: A study of existing operations. Phase I: Report PH4/18". Cheltenham, UK, 2003.
14. SMITH, S.A., J.A. SORENSEN, E.N. STEADMAN, et al. Acid gas injection and monitoring at the Zama oil field in Alberta, Canada: A case study in demonstration-scale carbon dioxide sequestration. *Energy Procedia*, 2009, vol. 1, no. 1, pp. 1981–1988. ISSN 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.258.
15. SMITH, S.A., J.A. SORENSEN, E.N. STEADMAN, et al. Zama acid gas EOR, CO₂ sequestration, and monitoring project. *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 3957–3964. ISSN 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.335.
16. KOSOWSKI, P., J. STOPA, P. WOJNAROWSKI, et al. Experience and prospects of acid gas sequestration in Poland. In: *Natural Gas: Catalysing the Future: proc. of the International Gas Union Research Conference, Rio de Janeiro, Brazil: in 3 vls.* 2017, vol. 1, pp. 764–773.
17. STOPA, J., J. LUBAŚ, S. RYCHLICKI. Underground storage of acid gas in Poland – Experience and forecasts [online]. In: *23rd World Gas Conference, Amsterdam*, 2006. Available from: <http://members.igu.org/html/wgc2006/pdf/paper/add10684.pdf>
18. LUBAŚ, J., W. SZOTT. 15-year experience of acid gas storage in the natural gas structure of Borzęcin – Poland. *Nafta-Gaz*, 2010, no. 5, pp. 333–338. ISSN 0867-8871.
19. BEALESSIO, B., N. ALONSO, N. MENDES, et al. A review of enhanced oil recovery (EOR) methods applied in Kazakhstan. *Petroleum*, 2020. ISSN 2405-6561. DOI: 10.1016/j.petlm.2020.03.003.
20. BUSCHKUEHLE, M., K. MICHAEL. *Subsurface characterization of the acid-gas injection operations in the Peace River Arch area: ERCB/AGS special report 090*. Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008.
21. MICHAEL, K., M. BUSCHKUEHLE. *Subsurface characterization of the acid-gas injection operations in the Provost area: ERCB/AGS special report 091*. Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008.
22. BACHU, S., M. BUSCHKUEHLE, K. HAUG, et al. *Subsurface characterization of the Edmonton-area acid-gas injection operations: ERCB/AGS special report 092*. Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008.
23. BACHU, S., M. BUSCHKUEHLE, K. HAUG, et al. *Subsurface characterization of the Pembina-Wabamun acid gas injection area: ERCB/AGS special report 093*. Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008.
24. BACHU, S., K. HAUG, K. MICHAEL. *Stress regime at acid gas injection operations in Western Canada: ERCB/AGS special report 094*. Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008.
25. BACHU, S., K. MICHAEL, M. BUSCHKUEHLE. *Subsurface characterization of the Brazeau Nisku Q Pool Reservoir for acid gas injection: ERCB/AGS special report 095*. Edmonton: Energy Resources Conservation Board, 2008.

Сведения об авторах

<i>Абдулагатов Ильмутдин Магомедович</i>	д.т.н., профессор, заведующий лабораторией Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала Объединенного института высоких температур РАН в г. Махачкале. E-mail: ilmutdina@gmail.com
<i>Абдулагатова Зумруд Заидовна</i>	к.т.н., доцент Дагестанского государственного университета. E-mail: abdulagatova@yandex.ru
<i>Абдуллаев Фируддин Г.</i>	доцент Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности. E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru
<i>Александров Игорь Станиславович</i>	к.т.н., заведующий кафедрой Калининградского государственного технического университета. E-mail: igor.alexandrov@klgtu.ru
<i>Аливердиев Абутраб Александрович</i>	д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала Объединенного института высоких температур РАН в г. Махачкале. E-mail: aliverdi@mail.ru
<i>Аль-Сариhi Абдаллах</i>	PhD, инженер-нефтяник в Университете Аделаиды (Австралия). E-mail: abdallah.sarihi@adelaide.edu.au
<i>Ахметгареев Вадим Валерьевич</i>	к.т.н., заведующий сектором в ПАО «Татнефть». E-mail: post02@tatnipi.ru
<i>Ашурова Улкар</i>	сотрудник Мингячевирского государственного университета (Азербайджан). E-mail: info@mdu.edu.az
<i>Бадалян Александр Гарегинович</i>	PhD, научный сотрудник Университета Аделаиды (Австралия). E-mail: alexander.badalyan@adelaide.edu.au
<i>Бакмаев Абумуслим Гасанович</i>	старший научный сотрудник Института физики ДФИЦ РАН. E-mail: bakmaev@mail.ru
<i>Бедриковецкий Павел Григорьевич</i>	д.т.н., профессор Университета Аделаиды (Австралия). E-mail: pavel.bedrikovetsky@adelaide.edu.au
<i>Беляков Михаил Юрьевич</i>	к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. E-mail: belyakov@ogri.ru
<i>Богатырев Александр Фёдорович</i>	д.т.н., профессор Филиала ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. E-mail: sfmpeisc@sci.smolensk.ru
<i>Волков Дмитрий Павлович</i>	к.т.н., д.ф.-м.н., профессор, доцент Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики. E-mail: dp-lv@yandex.ru
<i>Вольнец Игорь Григорьевич</i>	к.т.н., главный инженер ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: I_Volynets@vniigaz.gazprom.ru
<i>Вольнец Святослав Игоревич</i>	ассистент Тюменского индустриального университета. E-mail: Volynec-s@bk.ru
<i>Герасимов Анатолий Алексеевич</i>	д.т.н., профессор Калининградского государственного технического университета. E-mail: anatoliy.gerasimov@klgtu.ru
<i>Гильманов Ян Ирекович</i>	к.г.-м.н., эксперт по петрофизическим исследованиям керна ООО «Тюменский нефтяной научный центр». E-mail: YIGilmanov@tnnc.rosneft.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>Громова Евгения Александровна</i>	к.т.н., эксперт ООО «Тюменский нефтяной научный центр». E-mail: eagromova@tnnc.rosneft.ru
<i>Гусев Никита Игоревич</i>	младший научный сотрудник Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: N_Gusev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Данилевская Наталья Сергеевна</i>	главный технолог отдела ПАО «Газпром». E-mail: N.S.Danilevskaya@adm.gazprom.ru
<i>Заночуев Сергей Анатольевич</i>	к.т.н., начальник отдела ООО «Тюменский нефтяной научный центр». E-mail: sazanochuev@tnnc.rosneft.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>Зейнижахромии Аббас</i>	PhD, старший лектор Университета Аделаиды (Австралия). E-mail: abbas.zeinijahromi@adelaide.edu.au
<i>Каллаев Сулейман Нурилисламович</i>	д.ф.-м.н., заместитель директора по научной работе Института физики ДФИЦ РАН. E-mail: kallaev-s@rambler.ru
<i>Канунникова Надежда Юрьевна</i>	ведущий инженер Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: N_Kanunnikova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Касперович Александр Геннадьевич</i>	ведущий инженер-технолог Инженерно-технического центра ООО «Газпром переработка». E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru
<i>Кияченко Юрий Федорович</i>	к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. E-mail: kiyatchenko@mail.ru
<i>Комерт Фарук</i>	сотрудник Университета Остим Текник (Турция). E-mail: info@ostimteknik.edu.tr
<i>Константинов Александр Андреевич</i>	научный сотрудник Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Konstantinov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Кособреева Александра Александровна</i>	студентка РХТУ им. Д.И. Менделеева. E-mail: akosobreeva@yandex.ru
<i>Крайн Дмитрий Рангольдович</i>	заместитель начальника лаборатории Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Krain@vniigaz.gazprom.ru
<i>Крикунов Анатолий Иванович</i>	ведущий научный сотрудник Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Krikunov@vniigaz.gaprom.ru
<i>Куликов Вячеслав Дмитриевич</i>	к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. E-mail: kulikov@ogri.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>Кучеренко Мария Александровна</i>	к.х.н., доцент Филиала ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. E-mail: Tfs209@yandex.ru

<i>Кучеров Владимир Георгиевич</i>	к.т.н., д.ф.-м.н., профессор РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, профессор Королевского технологического университета (Швеция). E-mail: vladimir.kutcherov@energy.kth.se
<i>Лой Грейс</i>	BEng (Honours), студентка Университета Аделаиды (Австралия). E-mail: graceminyin.loi@student.adelaide.edu.au
<i>Макеенкова Ольга Андреевна</i>	к.т.н., ассистент в Филиале ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. E-mail: fizmat@smolgu.ru
<i>Мамонтова Юлия Владимировна</i>	заведующая лабораторией ООО «Газпром недра». E-mail: MamontovaUV@tngg.ru
<i>Михалкина Ольга Геннадьевна</i>	к.х.н., заместитель начальника лаборатории Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: O_Mikhalkina@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>Мурыхныч Наталья Александровна</i>	начальник лаборатории Центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) (г. Тюмень) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: N_Murykhnych@vniigaz.gazprom.ru
<i>Нгуен Куонг</i>	BEng (Honours), студент Университета Аделаиды (Австралия). E-mail: cuong.nguyencao@student.adelaide.edu.au
<i>Недзвецкий Максим Юрьевич</i>	к.э.н., генеральный директор ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: M_Nedzvetskiy@vniigaz.gazprom.ru
<i>Никишин Алексей Анатольевич</i>	главный технолог отдела ПАО «Газпром». E-mail: A.Nikishin@adm.gazprom.ru
<i>Нурмагомедов Малик Мугудинович</i>	магистрант Дагестанского государственного технического университета. E-mail: nmm888@yandex.ru
<i>Омаров Заирбек Мусаевич</i>	старший научный сотрудник Института физики ДФИЦ РАН. E-mail: omarov050@mail.ru
<i>Омельченко Олег Анатольевич</i>	научный сотрудник отделения мониторинга и сопровождения эксплуатации месторождений (г. Тюмень) Центра мониторинга и сопровождения эксплуатации месторождений ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: OmelchenkoOA@tngg.ru
<i>Плавич Андрей Юрьевич</i>	замдекана в Калининградском государственном техническом университете. E-mail: andrey.plavich@klgtu.ru
<i>Поднек Виталий Эдуардович</i>	к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией Института проблем нефти и газа РАН. E-mail: podnek77@gmail.ru
<i>Пономарева Екатерина Алексеевна</i>	ведущий научный сотрудник Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: E_Ponomareva@vniigaz.gazprom.ru
<i>Пушкарева Дарья Андреевна</i>	научный сотрудник Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Pushkareva@vniigaz.gazprom.ru
<i>Разов Игорь Олегович</i>	к.т.н., доцент, заведующий кафедрой Тюменского индустриального университета. E-mail: razovio@mail.ru
<i>Рамазанова Ада Энверовна</i>	к.т.н., ведущий научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала Объединенного института высоких температур РАН в г. Махачкале. E-mail: ada_ram@mail.ru

<i>Рамазанова Эльвира Нажмеддиновна</i>	к.т.н., старший преподаватель Дагестанского государственного технического университета. E-mail: oopr@mail.ru
<i>Рыжов Алексей Евгеньевич</i>	д.г.-м.н., заместитель начальника Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Ryzhov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Рычков Дмитрий Александрович</i>	начальник лаборатории Сибирского научно-технологического центра (г. Тюмень) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: Rychkov@tngg.ru
<i>Сафаров Джавид</i>	dr., сотрудник Института технической термодинамики Ростокского университета (Германия). E-mail: javid.safarov@uni-rostok.de
<i>Сирота Александр Сергеевич</i>	заместитель начальника отдела ПАО «Газпром». E-mail: A.Sirota@adm.gazprom.ru
<i>Склярва Зоя Павловна</i>	заместитель начальника Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: Z_Sklyarova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Соколов Владимир Григорьевич</i>	д.т.н., доцент, профессор Тюменского индустриального университета. E-mail: sokolovvg@tyuiu.ru
<i>Токарев Денис Константинович</i>	заместитель начальника лаборатории Сибирского научно-технологического центра (г. Тюмень) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: d.tokarev@nedra.gazprom.ru
<i>Фарзалиев Беджан Ибрагим оглы</i>	к.т.н., dr., профессор Университета Анкары (Турция). E-mail: beycanibrahimoglu@yahoo.com
<i>Фарзалиев Беджан Ибрагим оглы мл.</i>	сотрудник Энергетического центра «Анатолийские плазменные технологии» (Турция). E-mail: info@anadoluplazma.com
<i>Фатеев Дмитрий Георгиевич</i>	заместитель начальника Сибирского научно-технологического центра (г. Тюмень) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Fateev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Филлипова Лидия Алексеевна</i>	научный сотрудник Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: L_Filippova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Хисамов Раис Салихович</i>	д.г.-м.н., профессор, главный геолог – заместитель генерального директора ПАО «Татнефть». E-mail: khisamov@tatneft.ru
<i>Цыбульский Сергей Павлович</i>	научный сотрудник Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: S_Tsybulsky@vniigaz.gazprom.ru
<i>Шарипов Альберт Фаритович</i>	ведущий инженер Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Sharipov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Эмиров Субханверди Нурмагомедович</i>	д.т.н., главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала Объединенного института высоких температур РАН в г. Махачкале
<i>Юдин Игорь Кронидович</i>	к.т.н., ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. E-mail: yudin@photocor.com

Information about the authors

<i>Abdulagatov Ilmutdin Magomedovich</i>	doctor of engineering, professor, head of a laboratory 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: ilmutdina@gmail.com
<i>Abdulagatova Zumrud Zaidovna</i>	candidate of engineering, assistant professor at Dagestan State University. E-mail: abdulagatova@yandex.ru
<i>Abdullayev Firuddin G.</i>	assistant professor at Azerbaijan State Oil and Industry University. E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru
<i>Akhmetgareyev Vadim Valeryevich</i>	candidate of engineering, head of a sector at the Tatneft PJSC. E-mail: post02@tatnipi.ru
<i>Aleksandrov Igor Stanislavovich</i>	candidate of engineering, head of a chair at Kaliningrad State Technical University. E-mail: igor.aleksandrov@klgtu.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>Al-Sarihi Abdallah</i>	PhD, petroleum engineer (current position with SANTOS Limited) at the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: abdallah.sarihi@adelaide.edu.au
<i>Ashurova Ulkar</i>	employee of the Department of energetics at Mingachevir State University (Azerbaijan). E-mail: info@mdu.edu.az
<i>Badalyan Aleksandr Gareginovich</i>	PhD, research fellow at the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: alexander.badalyan@adelaide.edu.au
<i>Bakmayev Abumuslim Gasanovich</i>	senior research associate at the Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS. E-mail: bakmaev@mail.ru
<i>Bedrikovetskiy Pavel Grigoryevich</i>	doctor of engineering, professor at the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: pavel.bedrikovetsky@adelaide.edu.au
<i>Belyakov Mikhail Yuryevich</i>	candidate of physics and mathematics, senior research associate at the Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: belyakov@ogri.ru
<i>Bogatyrev Aleksandr Fedorovich</i>	doctor of engineering, professor at the Smolensk Branch of National Research University “MPEI”. E-mail: sfmpeisc@sci.smolensk.ru
<i>Comert Faruk</i>	employee at OSTIM Technical University (Turkey). E-mail: info@ostimteknik.edu.tr
<i>Danilevskaya Natalya Sergeevna</i>	chief technologist of a division at the Gazprom PJSC. E-mail: N.S.Danilevskaya@adm.gazprom.ru
<i>Emirov Subkhanverdi Nurmagedovich</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>Fateyev Dmitriy Georgiyevich</i>	deputy head of the Siberian scientific-technological center (Tyumen) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Fateev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Filippova Lidiya Alekseyevna</i>	research associate of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: L_Filippova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gerasimov Anatoliy Alekseyevich</i>	doctor of engineering, professor of Kaliningrad State Technical University. E-mail: anatoliy.gerasimov@klgtu.ru

<i>Gilmanov Yan Irekovich</i>	candidate of geology and mineralogy, expert on petrophysics of core at the Tyumen Oil Research Center, LLC. E-mail: YIGilmanov@tnnc.rosneft.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 LLC. E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gromova Yevgeniya Aleksandrovna</i>	candidate of engineering, expert at the Tyumen Oil Scientific Center LLC. E-mail: eagromova@tnnc.rosneft.ru
<i>Gusev Nikita Igorevich</i>	junior research associate of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: N_Gusev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Ibrahimoglu Beycan</i>	candidate of engineering, dr., professor at Ankara Science University (Turkey). E-mail: beycanibrahimoglu@yahoo.com
<i>Ibrahimoglu Beycan, jun.</i>	employee at the Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi (Turkey). E-mail: info@anadoluplazma.com
<i>Kallayev Suleyman Nurilislamovich</i>	doctor of physics and mathematics, deputy director on science of the Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS. E-mail: kallaev-s@rambler.ru
<i>Kanunnikova Nadezhda Yuryevna</i>	leading engineer of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: N_Kanunnikova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kasperovich Aleksandr Gennadyevich</i>	leading process engineer at the Engineering-technical center of the Gazprom Pererabotka LLC. E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru
<i>Khisimov Rais Salikhovich</i>	doctor of geology and mineralogy, professor, chief geologist – deputy general director of the Tatneft PJSC. E-mail: khisimov@tatneft.ru
<i>Kiyachenko Yuriy Fedorovich</i>	candidate of physics and mathematics, leading research associate at the Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: kiyatchenko@mail.ru
<i>Konstantinov Aleksandr Andreyevich</i>	research associate of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Konstantinov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kosobreyeva Aleksandra Aleksandrovna</i>	student of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. E-mail: akosobreeva@yandex.ru
<i>Krayn Dmitriy Rangoldovich</i>	deputy head of a laboratory in the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Krain@vniigaz.gazprom.ru
<i>Krikunov Anatoliy Ivanovich</i>	leading research associate of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Krikunov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kucherenko Mariya Aleksandrovna</i>	candidate of chemistry, assistant professor at the Smolensk Branch of National Research University “MPEI”. E-mail: Tfs209@yandex.ru
<i>Kucherov Vladimir Georgievich</i>	candidate of engineering, doctor of physics and mathematics, professor of National University of Oil and Gas «Gubkin University», professor of KTH Royal Institute of Technology (Stockholm). E-mail: vladimir.kutcherov@energy.kth.se
<i>Kulikov Vyacheslav Dmitriyevich</i>	candidate of physics and mathematics, senior research associate at the Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: kulikov@ogri.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>Loi Grace</i>	BEng (Honours), PhD student of the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: graceminyin.loi@student.adelaide.edu.au

<i>Makeyenkova Olga Andreyevna</i>	candidate of engineering, assistant tutor at the Smolensk Branch of National Research University “MPEI”. E-mail: fizmat@smolgu.ru
<i>Mamontova Yuliya Vladimirovna</i>	head of a laboratory at the Gazprom Nedra LLC. E-mail: MamontovaUV@tngg.ru
<i>Mikhalkina Olga Gennadyevna</i>	candidate of chemistry, deputy head of a laboratory 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>Muratov Andrey Rodesovich</i>	candidate of physics and mathematics, leading research associate at the Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: muratov@ogri.ru
<i>Murykhnych Natalya Aleksandrovna</i>	head of a laboratory in the Center for research of bedded systems (core and fluids) (Tyumen) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: N_Murykhnych@vniigaz.gazprom.ru
<i>Nedzvetskiy Maksim Yuryevich</i>	candidate of economics, general director of the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: M_Nedzvetskiy@vniigaz.gazprom.ru
<i>Nguyen Cuong</i>	BEng (Honours), PhD student of the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: cuong.nguyencao@student.adelaide.edu.au
<i>Nikishin Aleksy Anatolyevich</i>	chief technologist at a division of the Gazprom PJSC. E-mail: A.Nikishin@adm.gazprom.ru
<i>Nurmagomedov Malik Mugudinovich</i>	master's degree student of Dagestan State Technical University. E-mail: nmm888@yandex.ru
<i>Omarov Zairbek Musayevich</i>	senior research associate at the Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS. E-mail: omarov050@mail.ru
<i>Omelchenko Oleg Anatolyevich</i>	research associate in the Tyumen division of the Center for monitoring and field operation support at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: OmelchenkoOA@tngg.ru
<i>Plavich Andrey Yuryevich</i>	deputy dean at Kaliningrad State Technical University. E-mail: andrey.plavich@klgtu.ru
<i>Podnek Vitaliy Eduardovich</i>	candidate of physics and mathematics, leading research associate, head of a laboratory at the Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: podnek77@gmail.ru
<i>Ponomareva Yekaterina Alekseyevna</i>	leading research associate 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>Pushkareva Darye Andreyevna</i>	research associate of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Pushkareva@vniigaz.gazprom.ru
<i>Ramazanova Ada Enverovna</i>	candidate of engineering, leading 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: ada_ram@mail.ru
<i>Ramazanova Elvira Nazhmeddinovna</i>	candidate of engineering, senior tutor of Dagestan State Technical University. E-mail: oopr@mail.ru
<i>Razov Igor Olegovich</i>	candidate of engineering, docent, head of a chair at Tyumen Industrial University. E-mail: razovio@mail.ru
<i>Rychkov Dmitriy Aleksandrovich</i>	head of a laboratory in the Siberian scientific-technological center (Tyumen) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: Rychkov@tngg.ru
<i>Ryzhov Aleksy Yevgenyevich</i>	doctor of geology and mineralogy, deputy head of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Ryzhov@vniigaz.gazprom.ru

<i>Safarov Javid</i>	dr., employee of the Institute of Technical Thermodynamics at University of Rostock (Germany). E-mail: javid.safarov@uni-rostok.de
<i>Sharipov Albert Faritovich</i>	leading engineer of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Sharipov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Sirota Aleksandr Sergeyevich</i>	deputy head of a division at the Gazprom PJSC. E-mail: A.Sirota@adm.gazprom.ru
<i>Sklyarova Zoya Pavlovna</i>	deputy head of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: Z_Sklyarova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Sokolov Vladimir Grigoryevich</i>	doctor of engineering, docent, professor at Tyumen Industrial University. E-mail: sokolovvg@tyuiu.ru
<i>Tokarev Denis Konstantinovich</i>	deputy head of a laboratory in the Siberian scientific-technological center (Tyumen) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: d.tokarev@nedra.gazprom.ru
<i>Tsybul'skiy Sergey Pavlovich</i>	research associate of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: S_Tsybul'skiy@vniigaz.gazprom.ru
<i>Volkov Dmitriy Pavlovich</i>	candidate of engineering, doctor of physics and mathematics, professor, assistant professor of ITMO University. E-mail: dp-lv@yandex.ru
<i>Volynets Igor Grigoryevich</i>	candidate of engineering, chief engineer of the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: I_Volynets@vniigaz.gazprom.ru
<i>Volynets Svyatoslav Igorevich</i>	assistant tutor at Tyumen Industrial University. E-mail: Volynec-s@bk.ru
<i>Yudin Igor Kronidovich</i>	candidate of engineering, leading research associate at the Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences. E-mail: yudin@photocor.com
<i>Zanochuyev Sergey Anatolyevich</i>	candidate of engineering, head of a division at the Tyumen oil scientific center LLC. E-mail: sazanochuev@tnc.rosneft.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
<i>Zeinijahromi Abbas</i>	PhD, senior lecturer at the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: abbas.zeinijahromi@adelaide.edu.au

В 38

Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 1 (46): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – 228 с. – ISSN 2306-8949.

Статьи сборника (26 шт.) подготовлены по итогам III Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы исследования пластовых систем» (SPRS-2020). Традиционно освещается внедрение новых технологий отбора и анализа кернового материала и проб пластовых флюидов, физических и математических моделей нефтегазовых систем, современного лабораторного и промышленного оборудования. Большое внимание уделено нетрадиционным коллекторам, а также нормативно-методическому обеспечению работ.

Материалы предназначены для разработчиков углеводородных месторождений, а также создателей программного обеспечения для моделирования фазовых равновесий, фильтрационных и тепло- и массообменных процессов в условиях пласта, скважины, промысловых устройств.

Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 1(46): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, 228 pp. ISSN 2306-8949. (Russ.).

Materials of this collected book (26 articles) summarize the output of the 3rd International scientific conference “Studies of Petroleum Reservoir Systems: Challenges & Prospects” (SPRS-2020). As is customary, the book highlights implementation of the state-of-art techniques for selection and analysis of core and in-situ fluid samples, physical and math models of embedded hydrocarbon systems, introduction of modern lab and field measuring instruments. Much attention is paid to unconventional reservoirs, as well as to standards and methodical guidelines.

Revealed information could be interesting for a wide range of specialists occupied with exploration and development of hydrocarbon fields, creation of 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.