

ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ

**АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**2
2014**

Научно-технический
сборник

«Вести газовой науки»

№ 2 (18) 2014

Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов

Издается

с 2010 г.

Учредитель

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

Свидетельство
о регистрации СМИ

ПИ № ФС77-56652
от 26.12.2013 г.

Главный редактор

П.Г. Цыбульский, к.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Зам. главного редактора

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

Редакционная коллегия

М.А. Анисимов, профессор, д.ф.-м.н., Мэрилендский университет, США
В.Н. Башкин, профессор, д.б.н., Институт физико-химических и биологических проблем
почвоведения РАН
С.А. Варягов, д.г.-м.н., ООО «Газпром добыча Надым»
Ю.Н. Васильев, профессор, д.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
А.Н. Дмитриевский, профессор, д.г.-м.н., академик РАН, Институт проблем нефти и газа РАН
В.А. Истомин, профессор, д.х.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
Н.А. Крылов, профессор, д.г.-м.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
М.Н. Мансуров, профессор, д.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
И.Т. Мищенко, профессор, д.т.н., Российский государственный университет нефти и газа
имени И.М. Губкина
В.А. Скоробогатов, д.г.-м.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
Н.Н. Соловьев, д.г.-м.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Научный редактор
Рецензенты

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

Над номером работали

Ответственный редактор
Редактор
Корректор
Верстка
Дизайн обложки

А.В. Лужкова
Т.Г. Осияненко
М.В. Бурова, Т.И. Лошкарёва
И.Ю. Белов
И.В. Шерстюк

Адрес редакции

Пос. Развилка, Ленинский р-н, Московская обл., Российская Федерация, 142717.

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 05.08.2014 г. Тираж 500 экз.
Подписной индекс по каталогу ОАО Агентство «Роспечать» № 58685.

Отпечатано в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
Пос. Развилка, Ленинский р-н, Московская обл., Российская Федерация, 142717.

© ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2014

Цена свободная.

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

Слово научного редактора

В настоящее время политическая ситуация в Украине повысила риски бесперебойных поставок российского газа в страны Восточной и Западной Европы, запланированных в соответствии с ранее достигнутыми договоренностями. Тем не менее в тот же период был подписан находящийся не один год в разработке договор-меморандум между ОАО «Газпром» и CNPC (КНР) о долгосрочных поставках природного газа в Китай. Реализация договора предполагает безусловное выполнение планов ОАО «Газпром» по восполнению и развитию его минерально-сырьевой базы. При этом наряду с освоением месторождений природного газа на п-ове Ямал приоритетным направлением становится освоение месторождений в удаленных районах Восточной Сибири со сложными горно-геологическими и климатическими условиями (в том числе Чаяндинского и Ковыктинского).

В очередном научно-техническом сборнике, посвященном исследованию пластовых систем, авторы проанализировали актуальные вопросы состояния и динамики сырьевой базы Группы Газпром, а также отразили геолого-геофизические данные по различным горизонтам и блокам Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения. С изучением этого сложного объекта связаны исследования фазового поведения углеводородов в водонасыщенных песчаных коллекторах и фильтрационных процессов в условиях возможного гидратообразования.

В данном выпуске традиционно широко представлены результаты исследования физико-химических свойств, компонентного состава, фазовых превращений углеводородных нефтегазоконденсатных систем. Рассмотрены новые подходы к расчету фазовых равновесий сложных углеводородных смесей на основе многоконстантных уравнений состояния, сообщаются результаты исследований теплофизических свойств углеводородов.

В сборник включены доклады постоянно действующего научного семинара Корпоративного центра исследований пластовых систем (керна и флюиды) ОАО «Газпром», а также совместного научного семинара (февраль 2014 г.) ООО «Газпром ВНИИГАЗ», РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и Института проблем нефти и газа РАН, посвященного проблемам разработки и эксплуатации газовых и газоконденсатных залежей, содержащих природные и техногенные гидраты, исследованию процессов гидратообразования при различных условиях.

Материалы сборника, несомненно, будут полезны для научных работников, занимающихся вопросами освоения и разработки нефтегазоконденсатных месторождений, расчетами многофазной фильтрации, фазовых равновесий, оценки запасов и извлечения углеводородного сырья, а также аспирантов, магистрантов и студентов нефтегазовых вузов.



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

Содержание

- 4 **Склярова З.П., Соколов Ф.С., Ткач В.С.**
Характеристика сырьевой базы конденсата
Группы Газпром
- 12 **Рыжов А.Е., Крикунов А.И.,
Филиппова (Рыжова) Л.А.,
Канунникова Н.Ю., Саприна О.А.**
Уточнение истории формирования
в докембрийское время Южного
и Саманчакинского блоков,
выделяемых на Чаяндинском
месторождении
- 19 **Рыжов А.Е., Крикунов А.И.,
Филиппова (Рыжова) Л.А.,
Канунникова Н.Ю., Саприна О.А.**
Выяснение внутреннего строения
хамакинского продуктивного горизонта
и местоположения его стратиграфических
границ в южной части Чаяндинского
месторождения
- 27 **Парфенова Н.М., Косякова Л.С.,
Шафиев И.М., Крайн Д.Р., Григорьев Е.Б.,
Кузнецов И.Е., Орман М.М., Томиленко А.А.,
Чашникова Л.В.**
Газоконденсаты Астраханского
газоконденсатного месторождения:
современное состояние
- 36 **Ковалев А.Л.**
Фильтрационно-прочностной расчет
окрестности ствола вертикальной скважины
с использованием критерия пластичности
Друкера–Прагера
- 44 **Дахнов А.В., Крюкова И.Б.**
Повышение достоверности определения
коэффициента открытой пористости
газоволюметрическим пикнометром
«Поромер»
- 47 **Герасимов А.А., Григорьев Б.А.,
Александров И.С.**
Расчет фазовых равновесий сложных
углеводородных смесей на основе
многоконстантных обобщенных уравнений
состояния
- 55 **Богатырев А.Ф., Незовитина М.А.**
Температурная зависимость
коэффициентов взаимной диффузии
углеводородных газов
- 59 **Кузнецов М.А., Овсянников П.О.,
Григорьев Е.Б., Богданов А.В.**
Теплоемкость углеводородов
при сверхкритических термобарических
условиях
- 64 **Файзуллин М.З., Виноградов А.В.,
Коверда В.П.**
Получение гидратов углеводородов
алканового ряда при кристаллизации
аморфного льда, насыщенного газом
- 73 **Булейко В.М., Вовчук Г.А., Григорьев Е.Б.,
Федосеев А.П., Истомин В.А., Поднек В.Э.**
Исследование влияния капиллярных
эффектов на фазовое поведение
и процессы гидратообразования
жидкого и газообразного пропана
в водонасыщенном песчаном коллекторе
- 83 **Нефёдов П.А., Деджерова А.А.,
Истомин В.А., Долгаев С.И., Квон В.Г.**
Особенности кинетики гидратообразования
метана в водных растворах электролитов
- 90 **Григорьев Б.А., Рыжов А.Е., Орлов Д.М.,
Савченко Н.В., Федосеев А.П.**
Особенности фильтрационного течения
через нестационарные дисперсные
среды, представленные засолоненными
терригенными породами-коллекторами
- 98 **Троицкий В.М., Рассохин С.Г., Соколов А.Ф.,
Мизин А.В., Ваньков В.П.**
Обоснование выбора агентов
вытеснения нефти при разработке
нефтегазоконденсатных месторождений
Восточной Сибири по результатам
экспериментальных исследований
- 106 **Качалов В.В., Майков И.Л., Молчанов Д.А.,
Торчинский В.М.**
Газоконденсатная залежь как колебательная
система осцилляторного типа

- 113 **Лапшин В.И., Волков А.Н., Кульков А.Н., Константинов А.А.**
К вопросу классификации пластовых флюидов нефтегазоконденсатных залежей
- 120 **Лапшин В.И., Волков А.Н., Константинов А.А.**
Фазовые превращения углеводородных нефтегазоконденсатных систем
- 129 **Склярова З.П., Ткач В.С., Соколов Ф.С., Шмидт Т.Т., Постников А.А., Бедрак С.Н.**
Основные тенденции в лицензировании недр России на углеводородное сырье в 2005–2013 гг.
- 135 **Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Муратов А.Р., Поднек В.Э., Григорьев Б.А.**
Равновесные свойства гидрата двуокиси углерода в пористых средах
- 150 **Шеберстов Е.В.**
Математическое обеспечение лабораторных исследований керна
- 158 **Сведения об авторах**
- 163 **Information about the authors**
- 168 **Аннотированный перечень статей**
- 175 **Annotated list of articles**



Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина



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

Кафедра исследований нефтегазовых пластовых систем



Осуществляется подготовка **магистрантов** по направлению 21.04.01 (131000) «Нефтегазовое дело».

Программа – 21.04.01.22 (131000) «Инновационные технологии исследования нефтегазовых пластовых систем».

Квалификация (степень выпускника) – магистр.

Продолжительность обучения – 2 года.

Кафедра готовит специалистов для научно-исследовательской и производственной деятельности в области исследований нефтегазовых пластовых систем.

Знания, полученные в процессе занятий в университете, магистранты кафедры закрепляют на практике в ведущих производственных организациях Группы Газпром, занимающихся вопросами исследования кернового материала, газоконденсатных скважин и проб пластовых углеводородов, физического и математического моделирования пластовых процессов.

Сайт: <http://www.gubkin.ru>

E-mail: A_Dakhnov@vniigaz.gazprom.ru

УДК 553.981:622.279

З.П. Складорова, Ф.С. Соколов, В.С. Ткач

Характеристика сырьевой базы конденсата Группы Газпром

Ключевые слова:

газ,
конденсат,
структура запасов,
минерально-
сырьевая база,
коэффициент
извлечения
конденсата.

Keywords:

gas,
condensate,
reserve structure,
resource base,
condensate recovery
factor.

В настоящее время значительная часть крупнейших залежей сухого газа в России находится в стадии падающей добычи. В ближайшие десятилетия основной резерв наращивания сырьевой базы составят залежи, содержащие в больших количествах газовый конденсат, являющийся ценнейшим сырьем для нефтехимической промышленности. Его реализация в условиях существующей налоговой системы может способствовать повышению экономической эффективности освоения месторождений сложного состава.

По состоянию на 01.01.2011 г. около 60 % разведанных запасов газа (кат. А + В + С₁) Российской Федерации содержали конденсат в промышленных количествах. В предварительно оцененных запасах (кат. С₂) доля конденсатосодержащих газов еще выше – 77 %. Запасы конденсатосодержащего газа РФ на 01.01.2011 г. оценивались в объеме 28,9 трлн м³ по кат. А + В + С₁ и 15,044 трлн м³ по кат. С₂. Они связаны с 439 месторождениями, в том числе 177 газоконденсатными и 262 нефтегазоконденсатными. При этом степень разведанности начальных суммарных ресурсов конденсата в России на указанную дату составляла только около 17 % (по оценке ФГУП «ВНИГНИ»). На долю локализованных ресурсов кат. С₃ приходилось 15 %, более половины – 58 % начальных суммарных ресурсов (НСР) – составляли прогнозные ресурсы кат. Д₁ + Д₂.

Основная сырьевая база конденсата в России связана с месторождениями, находящимися на лицензионных участках Группы Газпром, где сосредоточено более двух третей разведанных и более половины предварительно оцененных запасов конденсата. В суммарных запасах природного газа Группы Газпром на долю конденсатосодержащего газа приходится 59 и 83 % по кат. А + В + С₁ и С₂ соответственно. Таким образом, более половины разведанных запасов содержат конденсат в промышленных количествах, а в предварительно оцененных запасах, составляющих основной резерв наращивания сырьевой базы газодобычи, доля конденсатосодержащего газа является преобладающей.

В территориальном отношении запасы конденсата Группы Газпром связаны с месторождениями, находящимися в 19 субъектах РФ семи федеральных округов (ФО) и на шельфе морей. Почти половина запасов и преобладающее количество залежей сосредоточено в Уральском ФО, 22 % – в Южном ФО (рис. 1).

При этом отмечается высокая степень концентрации – более 2/3 текущих разведанных запасов конденсата Группы Газпром содержатся в семи месторождениях: Астраханском, Оренбургском, Уренгойском, Ямбургском, Заполярном, Бованенковском, Ковыктинском. На долю этих же месторождений приходится 83 % суммарной накопленной добычи конденсата.

Далее рассмотрим характеристику структуры запасов конденсата Группы Газпром по состоянию на 01.01.2013 г.

Более половины (53 %) разведанных запасов конденсата связано с залежами, находящимися на глубине более 3 км (для запасов кат. С₂ их доля еще выше – 67 %).

К интервалу глубин 1,5–3 км приурочено 32,5 % запасов кат. А + В + С₁ и 27,3 % запасов кат. С₂, при этом в данном интервале обнаружено наибольшее количество залежей.

Доля запасов конденсата на глубине до 1,5 км невелика и составляет 0,2 % для разведанных и 0,2 % для предварительно оцененных запасов конденсата (рис. 2).

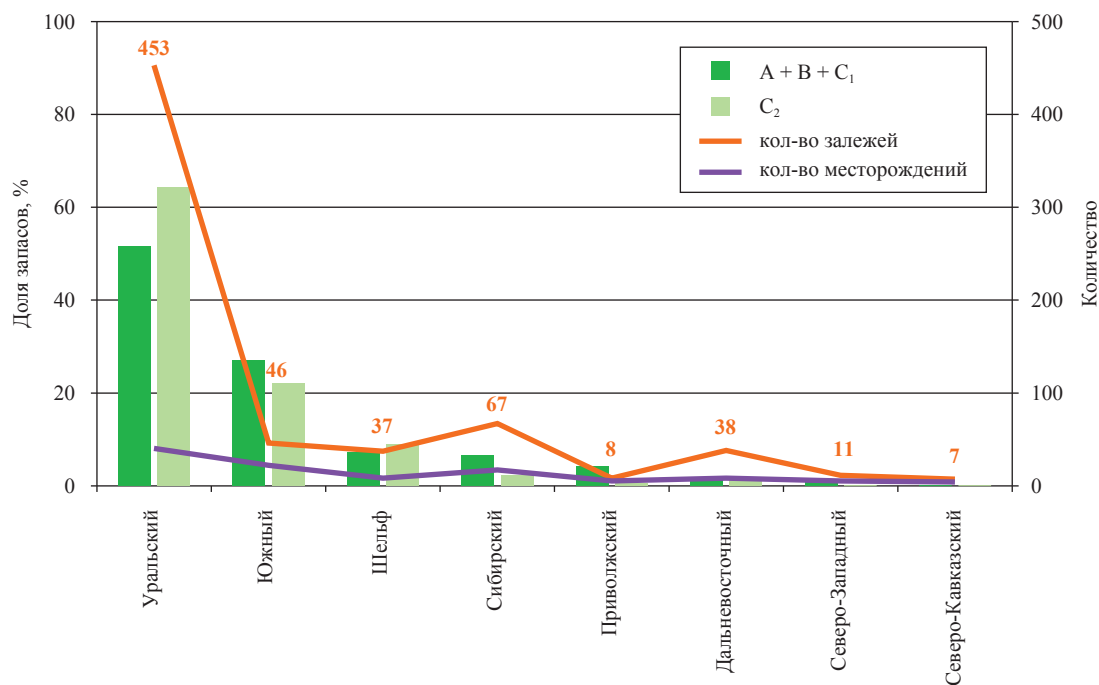


Рис. 1. Распределение запасов конденсата Группы Газпром по федеральным округам и шельфу РФ на 31.12.2012 г.

К терригенным коллекторам приурочено 68 % общих запасов конденсата кат. А + В + С₁, около трети (32 %) – к карбонатным резервуарам. В предварительно оцененных запасах кат. С₂ 78 % связаны с терригенными, а 22 % – с карбонатными коллекторами (рис. 3).

По содержанию конденсата более 2/3 его разведанных запасов (68 %) приходится на залежи высококонденсатного газа (с содержанием конденсата 100–200 г/м³ и более). С залежами среднеконденсатного газа (30–100 г/м³) связано

23,2 % запасов кат. А + В + С₁, а 9,1 % приходится на низкоконденсатный газ (менее 30 г/м³).

В запасах кат. С₂ сохраняется аналогичное соотношение с той лишь разницей, что доля высококонденсатного газа в общих запасах кат. С₂ еще больше – 85,6 % от всех предварительно оцененных запасов конденсата Группы Газпром (рис. 4).

В целом, содержание конденсата увеличивается с глубиной, достигая максимума в интервале 2500–3700 м (рис. 5).

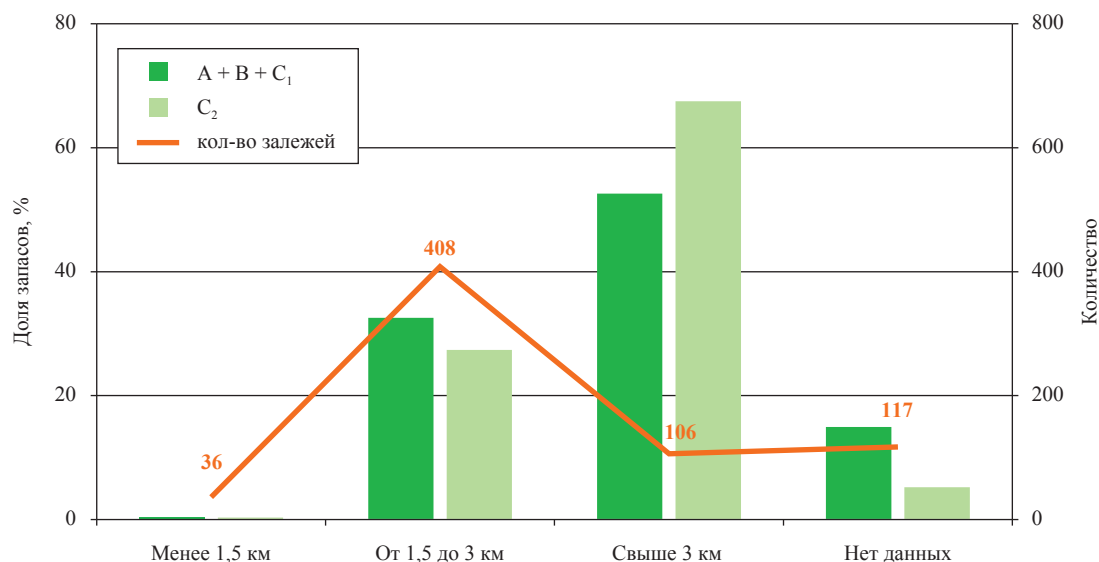


Рис. 2. Распределение запасов конденсата Группы Газпром по глубине

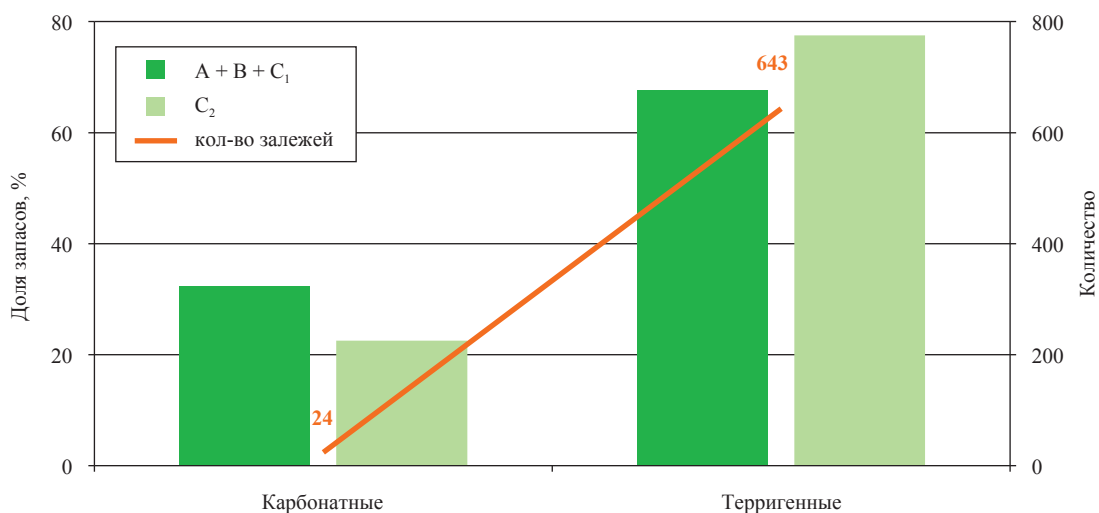


Рис. 3. Распределение запасов конденсата Группы Газпром по типу коллектора

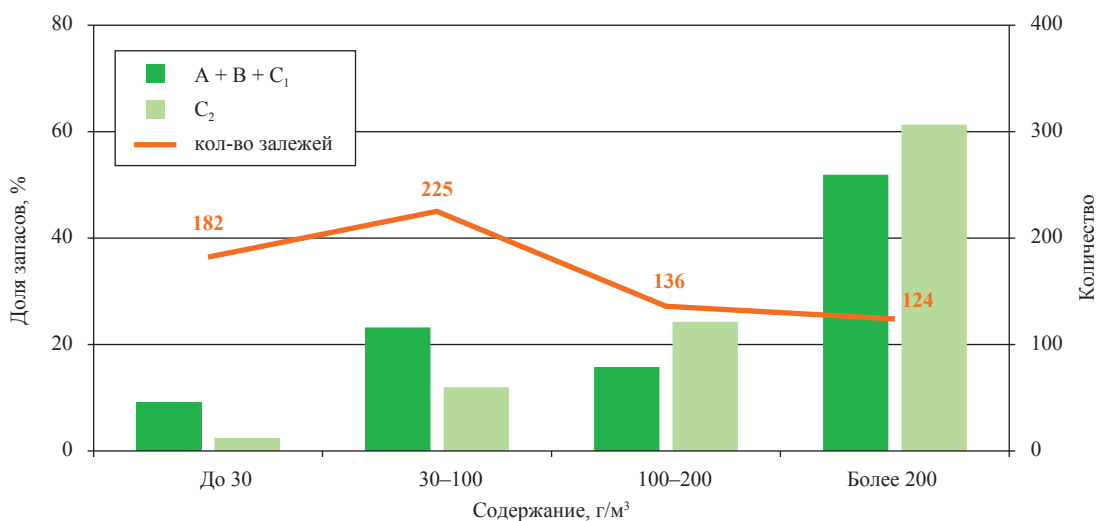


Рис. 4. Распределение запасов конденсата Группы Газпром по содержанию конденсата

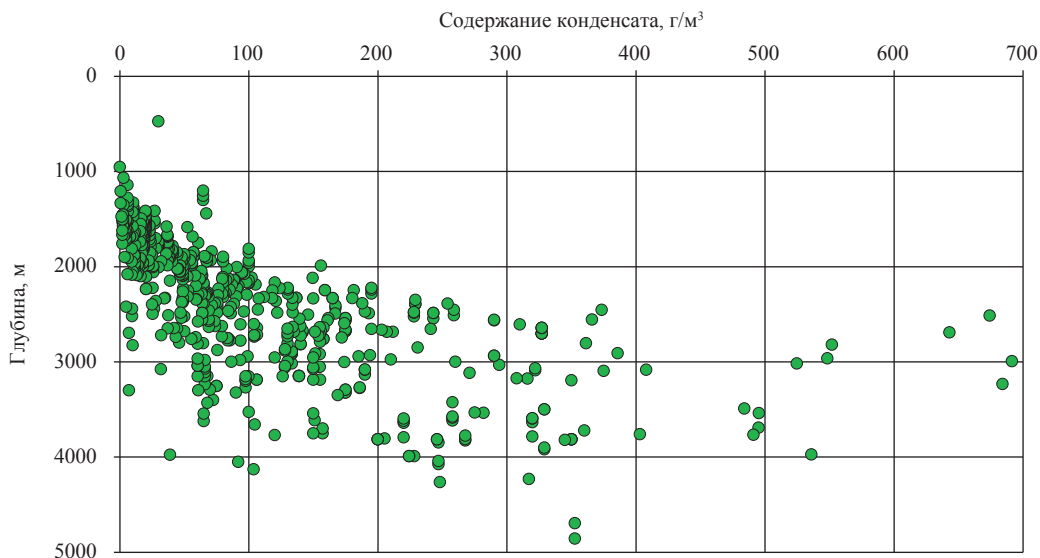


Рис. 5. Изменение содержания конденсата в газе с глубиной в залежах Ямало-Ненецкого автономного округа

По возрасту вмещающих отложений основные запасы конденсата связаны с мезозойскими коллекторами – 57 и 67 % (кат. А + В + С₁ и С₂ соответственно), при этом и наибольшее количество залежей также сосредоточено в мезозойских отложениях. На долю средне-верхне-палеозойских отложений приходится 33 и 22 % (кат. А + В + С₁ и С₂ соответственно). Наиболее древние протерозой-нижнепалеозойские отложения содержат 7 и 4 %, а самые молодые кайнозойские коллекторы – 3 и 7 % запасов кат. А + В + С₁ и С₂ соответственно (рис. 6).

Большая часть запасов конденсата приурочена к коллекторам пористостью менее 15 % (44 и 37,7 % кат. А + В + С₁ и С₂ соответственно), значительная часть (38,9 и 34,9 %

кат. А + В + С₁ и С₂ соответственно) – к коллекторам с пористостью от 15 до 20 %, а наиболее высокопористые коллекторы с общей пористостью более 30 % содержат запасы конденсата в весьма небольших количествах – около 8 и 18,3 % по кат. А + В + С₁ и С₂ соответственно от всех запасов Группы Газпром.

Запасы конденсата почти поровну распределяются между газоконденсатными и нефтегазоконденсатными месторождениями. С небольшим перевесом в запасах кат. С₂ доминируют нефтегазоконденсатные (рис. 7). Однако по типу залежей преобладающая часть запасов конденсата (65 и 85 % кат. А + В + С₁ и С₂ соответственно) связана с однофазовыми газоконденсатными скоплениями (рис. 8, таблица).

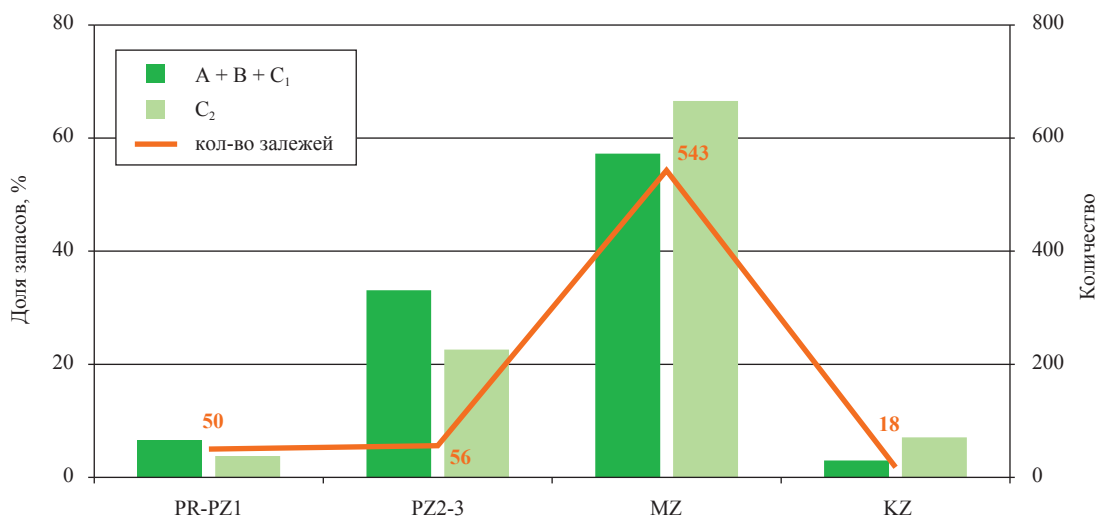


Рис. 6. Распределение запасов конденсата по возрасту коллекторов

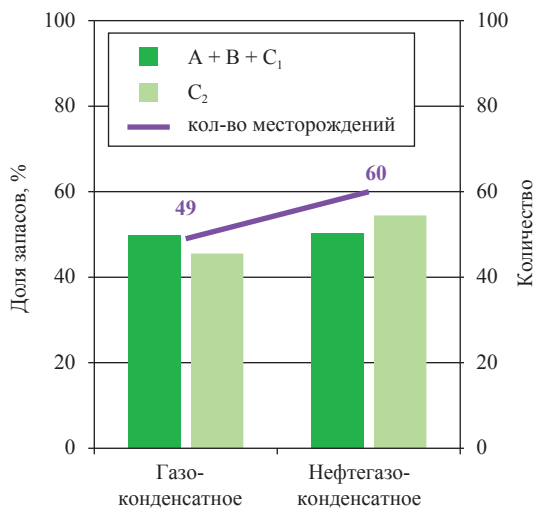


Рис. 7. Распределение запасов конденсата Группы Газпром по типу месторождений

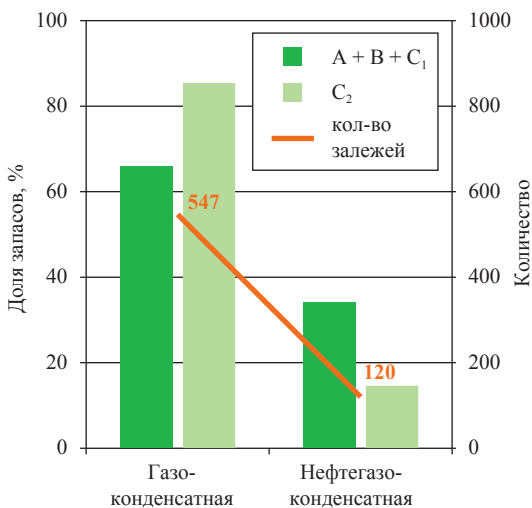


Рис. 8. Распределение запасов конденсата Группы Газпром по типу залежей

Процентное распределение запасов конденсата в месторождениях и залежах с различной фазовой характеристикой

Категории запасов конденсата	Газоконденсатные		Нефтегазоконденсатные	
	месторождения	залежи	месторождения	залежи
A + B + C ₁	50,3	65,9	49,7	34,1
C ₂	54,4	85,4	45,6	14,6

Важнейшим показателем, характеризующим состояние минерально-сырьевой базы (МСБ), является степень выработанности запасов (рис. 9). Для конденсата она заметно ниже, чем для газа. Не вовлечена в разработку почти половина разведанных запасов конденсата – 47 %, еще 30 % запасов выработаны менее чем на 10 %. Для запасов конденсата кат. C₂ сумма этих двух классов составляет 97 %. Для сравне-

ния: в запасах свободного газа не вовлечено в разработку 38 % разведанных запасов; 26 % запасов связано с залежами, выработанными менее чем на 10 %.

По величине проектного коэффициента извлечения (КИК) почти 50 % запасов конденсата связано с объектами, для которых КИК утвержден в диапазоне от 0,6 до 0,7 (рис. 10), еще для 25 % – ниже 0,6.

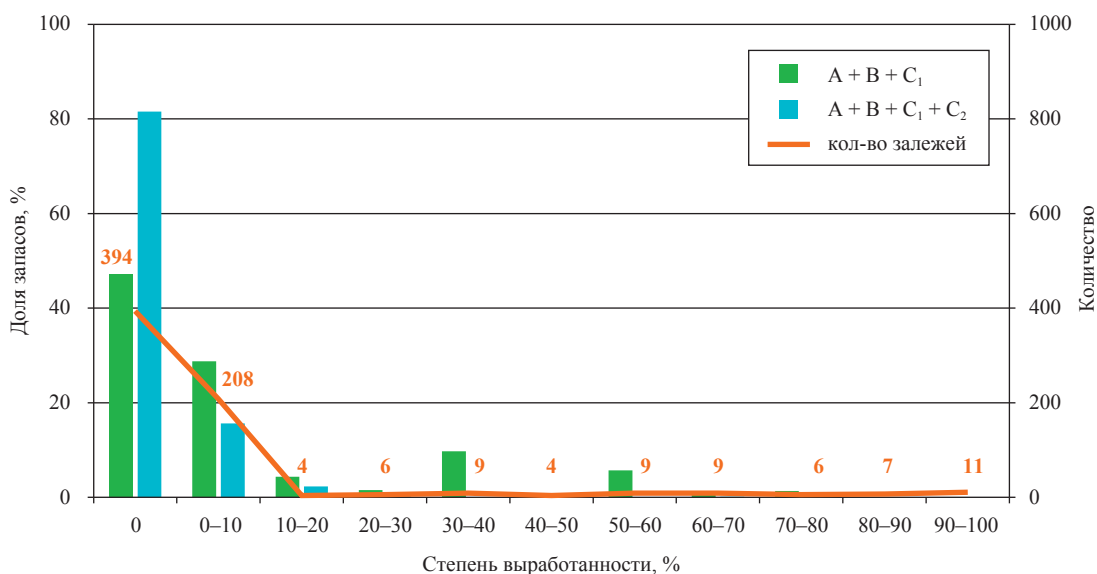


Рис. 9. Распределение запасов конденсата Группы Газпром по степени выработанности

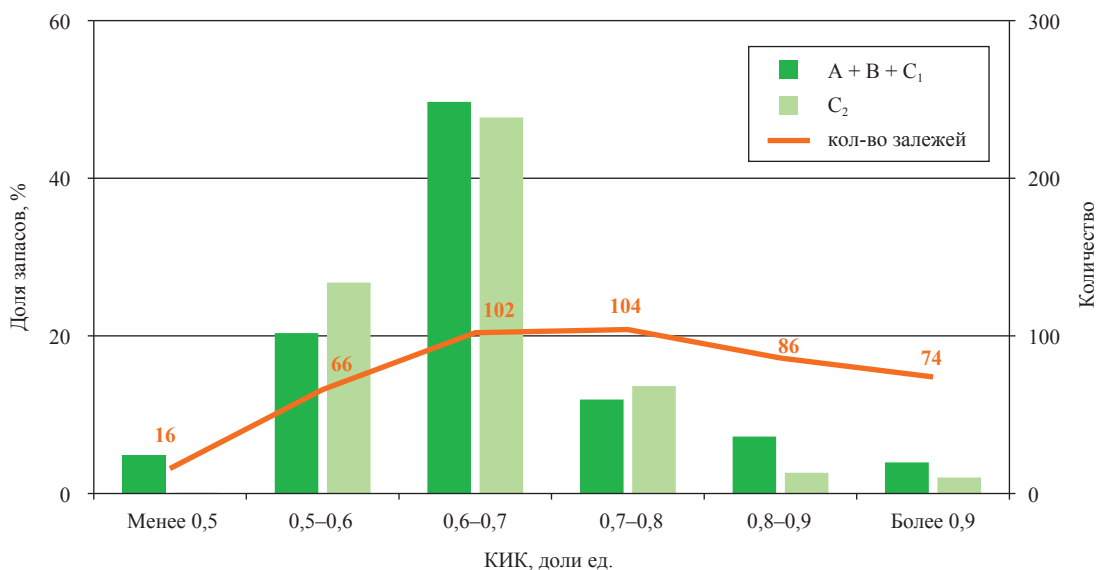


Рис. 10. Распределение запасов конденсата Группы Газпром по величине проектного КИК

Проектный коэффициент извлечения резко снижается по мере роста содержания конденсата (рис. 11). При содержании конденсата в газе в диапазоне от 400 г/м³ и выше КИК не превышает 0,6; только на одном месторождении – Мирное (Томская обл.) – КИК принят на уровне 0,7 при содержании конденсата 674 г/м³.

Определяющими для степени конденсатоотдачи являются свойства вмещающих отложений. На рис. 12 показано изменение КИК в зависимости от пористости и литотипа коллектора.

Необходимо отметить, что основная часть запасов конденсата (83 % по кат. А + В + С₁) приходится на коллекторы с пористостью

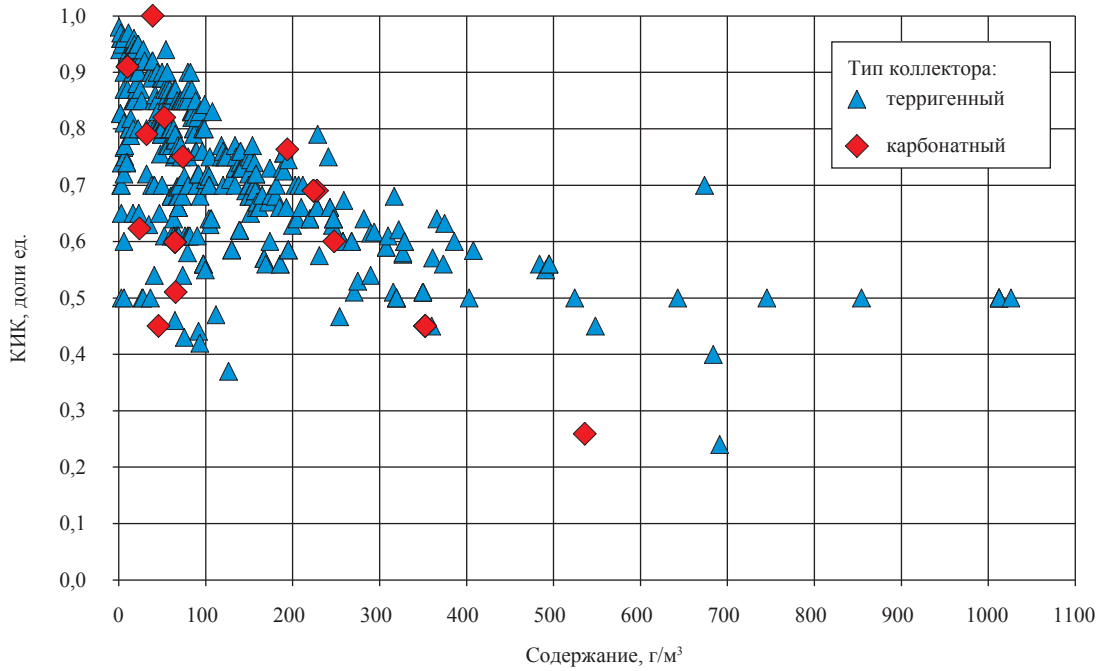


Рис. 11. Зависимость изменения проектного КИК от содержания конденсата в газе

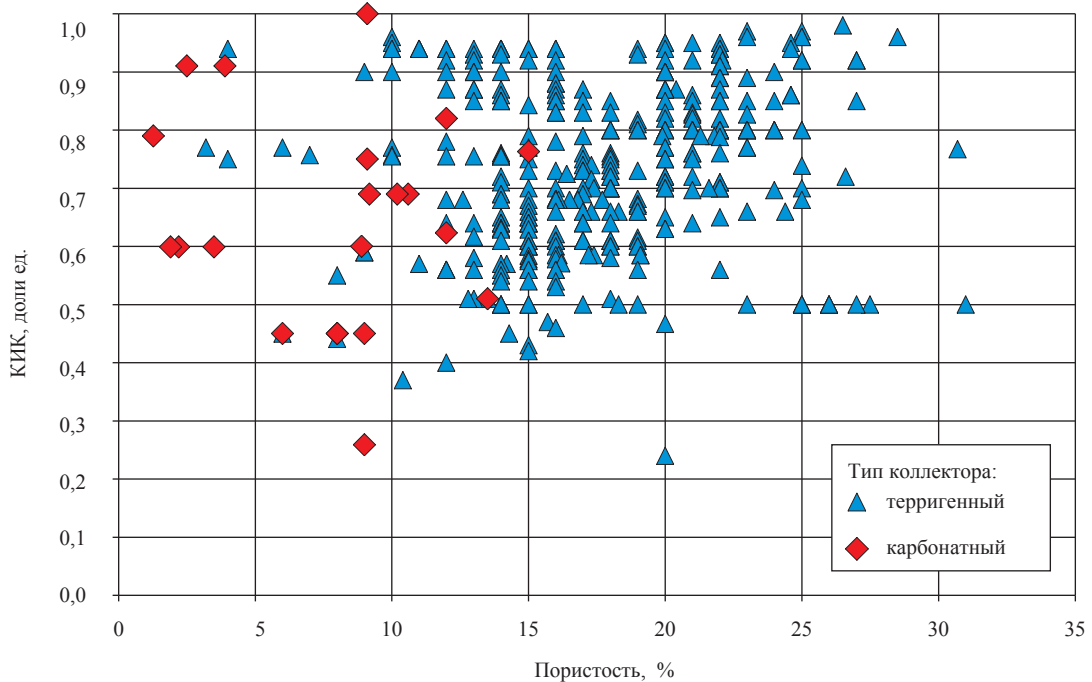


Рис. 12. Зависимость изменения проектного КИК от пористости и литотипа коллектора

15–20 % и менее. Для этих залежей проектный коэффициент извлечения составляет 0,6–0,7. Следовательно, на объектах, составляющих основу структуры запасов конденсата Группы Газпром, при разработке в недрах остается более 30 %. Это обуславливает необходимость создания методов увеличения конденсатоотдачи, которые должны учитывать особенности литологической и флюидалной составляющих сложных пластовых систем.

С точки зрения прогноза развития МСБ конденсата представляет интерес ретроспективный анализ динамики запасов конденсата Группы Газпром. За последние пять лет разведанные извлекаемые запасы конденсата Группы Газпром увеличились примерно на 100 млн т. Наряду с количественными изменениями в структуре запасов в этот период произошли существенные качественные трансформации.

Для выявления причин изменения структуры сырьевой базы рассмотрен ежегодный вклад в динамику МСБ следующих основных факторов, определяющих движение запасов углеводородов (УВ):

- 1) добыча (включая потери);
- 2) прирост (списание) за счет проведенных геологоразведочных работ (ГРП) (на рис. 13 обозначено как «разведка»);
- 3) переоценка запасов;
- 4) получение лицензий;
- 5) передача лицензий в нераспределенный фонд либо другому недропользователю.

Если добыча и прирост запасов за счет геологоразведочных работ являются факторами с устойчивой динамикой и примерно стабильным соотношением, обеспечивающим расширенное воспроизводство МСБ, то получение и сдача лицензий иногда перекрывают по масштабу влияние двух указанных факторов разнонаправленного действия.

Так, в 2008 г. сырьевая база Группы Газпром значительно увеличилась за счет получения лицензий на месторождения федерального значения – Чайнинское, Западно-Тамбейское, Северо-Тамбейское, Малыгинское, Тасийское, Антипаютинское, Семаковское, Тота-Яхинское, Крузенштернское, Киринское. Запасы конденсата этих месторождений обеспечили рост сырьевой базы конденсата на 6 %. В 2009 г. примерно такой же вклад в рост МСБ конденсата был обеспечен вследствие приобретения 51 % уставного капитала ООО «СеверЭнергия», владеющего лицензиями на четыре месторождения.

В 2010 г., несмотря на то, что прирост запасов, полученный в результате ГРП, компенсировал годовую добычу по жидким УВ на 288 %, суммарные запасы конденсата Группы Газпром уменьшились в связи с реализацией 51%-ной доли в уставном капитале ООО «СеверЭнергия», а также выбытием активов ООО «Сибнефть-Чукотка».

В 2011 г. сырьевая база Группы Газпром вновь существенно выросла: прирост запасов

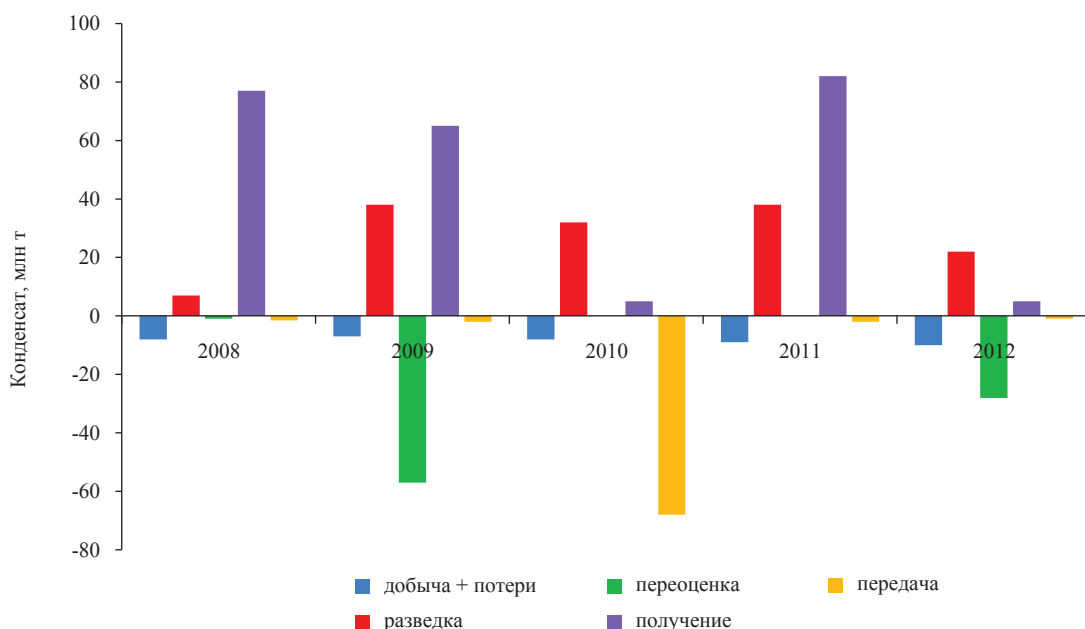


Рис 13. Движение запасов конденсата Группы Газпром в 2008–2012 гг.

компенсировал добычу газа на 140 %, жидких углеводородов – на 224 %. Но существенными факторами роста МСБ стали переоформление лицензии на право пользования недрами Ковыктинского газоконденсатного месторождения и получение лицензий на часть Среднетюнгского, Верхневилучанское, Соболох-Неджелинское, Тас-Юряхское месторождения.

В 2012 г. прирост запасов компенсировал добычу конденсата на 231 %. МСБ конденсата возросла также за счет приобретения лицензии на Западный участок Штокмановского месторождения. При этом по сравнению с началом года произошло снижение запасов конденсата, обусловленное их переоценкой.

Выполненный анализ показывает, что крупнейшие залежи сухого газа, приуроченные к небольшим глубинам и коллекторам с высокими емкостно-фильтрационными свойствами, находятся в стадии падающей добычи.

Основные запасы конденсата Группы Газпром сосредоточены в Ямало-Ненецком автономном округе, Астраханской и Оренбургской областях.

Преобладающая часть залежей с запасами конденсата связана с терригенными коллекторами, залегающими на глубинах более 2,5–3 км, где вмещающие отложения характеризуются пониженными фильтрационно-емкостными свойствами.

Более 1/3 разведанных запасов конденсатов Группы Газпром содержатся в залежах с нефтяными оторочками.

Запасы конденсата вовлечены в разработку в небольшой степени: 47 % содержится в неразрабатываемых залежах; 30 % выработано менее чем на 1/10 часть.

Проектный коэффициент извлечения конденсата для залежей, содержащих около половины разведанных запасов Группы Газпром, установлен в диапазоне 0,6–0,7. Величина проектного КИК снижается для газоконденсатных систем с высоким содержанием конденсата и низкими коллекторскими свойствами.

Показатели структуры сырьевой базы конденсата и динамики ее изменения необходимо учитывать при планировании работ по развитию МСБ в существующих и планируемых узлах газодобычи.

УДК 553.98(571.56)

**А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова (Рыжова), Н.Ю. Канунникова,
О.А. Саприна**

Уточнение истории формирования в докембрийское время Южного и Саманчакитского блоков, выделяемых на Чаяндинском месторождении

Ключевые слова:

скважина,
месторождение,
седimentация,
размыв,
горизонт,
корреляция,
репер.

Keywords:

well,
field,
sedimentation,
washaway,
horizon,
correlation,
reference.

В тектоническом отношении Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение находится в северо-восточной части Непско-Пеледуйского свода, осложняющего Непско-Ботуобинскую антеклизу.

Непско-Ботуобинская антеклиза расположена на стыке разновозрастных депрессий, имеет ориентировочные размеры 800×350 км, амплитуда по кровле терригенных отложений венда (сейсмический горизонт КВ) достигает 0,7–1,1 км.

В контурах антеклизы обособливаются два крупных поднятия I порядка – Непско-Пеледуйский свод и Мирнинский выступ, где сосредоточены основные запасы углеводородов Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области.

Непско-Пеледуйский свод выделяется как в рельефе фундамента, так и в осадочном венд-нижнекембрийском комплексе пород и представляет собой сложнопостроенную положительную структуру общего северо-восточного простирания с отчетливо выраженной асимметрией в строении северо-западного и юго-восточного склонов. Юго-восточный склон поднятия сравнительно короткий и крутой (углы падения пород – более 1°), северо-западный – протяженный и пологий (углы падения – менее 1°). Вершина свода смещена к юго-востоку, где наиболее отчетливо выражены дизъюнктивные дислокации в фундаменте и низах осадочной толщи. Последние образовались на разных стадиях формирования Непско-Ботуобинской антеклизы и являются одним из важнейших критериев структурно-тектонического районирования территории. Сочетание разломов различных направлений (преимущественно северо-западного и северо-восточного) определило блоковый характер строения как фундамента, так и осадочного чехла.

Непско-Пеледуйский свод в своей наиболее приподнятой части осложнен грабе-нообразными прогибами, разделяющими его на четыре крупных блока: Талаканский, Таранский, Алинский и Чаяндинский.

Чаяндинский блок, к которому приурочено Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение, расположен в пределах северо-восточного склона Непско-Пеледуйского свода. С запада и юго-востока блок ограничен системой крупных разломов различного происхождения.

Региональный разлом (А–А) ограничивает Чаяндинский блок с запада. Он прослеживается на расстоянии более 100 км. С юга и юго-востока блок ограничен региональным разломом (Б–Б) северо-восточного простирания (рис. 1). Оба региональных разлома (А–А и Б–Б) являются не только границами Чаяндинского блока, но и контролируют местоположение залежей Чаяндинского месторождения.

В рельефе кристаллического основания и венд-нижнекембрийских отложениях чехла Чаяндинский блок занимает наиболее высокий гипсометрический уровень. Наиболее приподнятой является его западная часть, примыкающая к субмеридиональному разлому А–А, от которого отмечается плавное погружение (под углом около $0,5^\circ$) фундамента и отражающего горизонта КВ в северном и северо-восточном направлениях к периклинальному замыканию Непско-Пеледуйского свода и с нарастающим градиентом – к югу и юго-востоку.

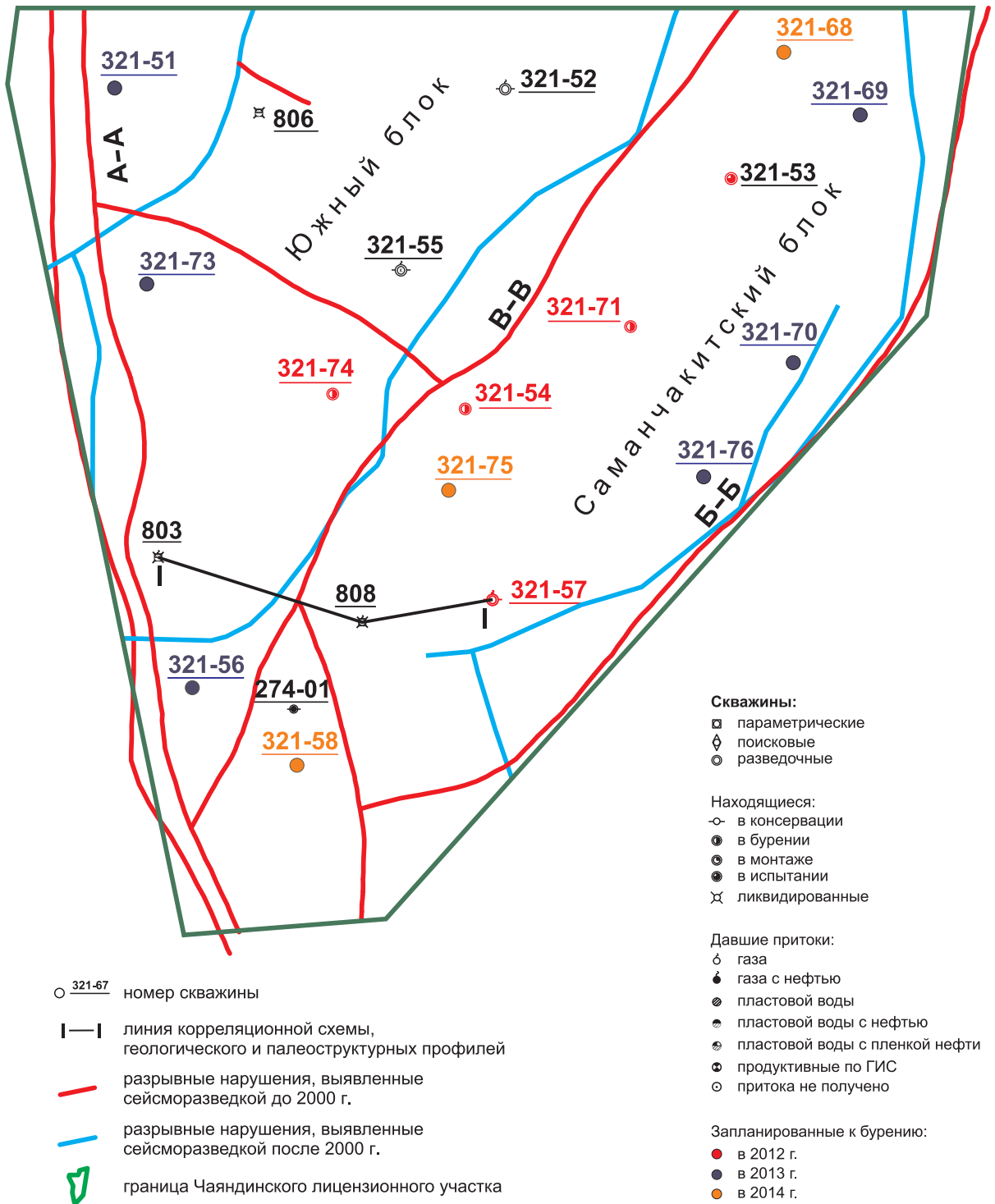


Рис. 1. Схематическая карта южной части Чаяндинского месторождения

Северо-восточная часть Непско-Пеледуйского свода, включая и Чаяндинский блок, осложнена небольшими структурными выступами (носами), флексурами и разрывными нарушениями. Разломы разделяют территорию на отдельные и разные по размерам блоки.

Наиболее протяженный разлом (Саманчакитский, В-В) выделяется в юго-восточной

части Чаяндинского месторождения. Он прослеживается с юго-запада в северо-восточном направлении на расстояние примерно 115 км и разделяет крупный Чаяндинский блок на два более мелких – Южный и Саманчакитский. Этот разлом выделяется на временных разрезах по сдвигу осей синфазности и иногда выражен зонами потери корреляции отражающих горизонтов.

Сложное внутреннее строение Чайндинского блока подтверждается тем, что на сегодняшний день независимо друг от друга существуют две версии структурных карт, построенных по кровле терригенных отложений венда в разное время и разными авторами. Эти карты отличаются количеством выделяемых на сегодняшний день разломов, их направленностью и положением на площади (см. рис. 1). Более того, существуют разногласия и по поводу того, какой блок по отношению к другому блоку опущен, а какой приподнят и насколько.

Если невозможно однозначно проследить пространственное положение одного из наиболее четко выраженных на сейсмических временных разрезах отражающих горизонтов КВ и направление осложняющих его разломов, то еще сложнее выяснить внутреннее строение и морфологию мелких стратиграфических подразделений, входящих в состав продуктивных горизонтов [1–3].

Для уточнения внутреннего строения комплекса пород нижневендского возраста в южной части Чайндинского месторождения на основе использования седиментационной цикличности и анализа мощностей была сделана попытка выяснения истории формирования в докембрийское время Южного и Саманчакитского блоков. С этой целью была составлена корреляционная схема и построены палеоструктурные профили (а на их основе – геологический профиль в общем направлении с запада на восток), проходящие через скв. 803, 808, 321-57 и расположенные друг от друга на расстоянии 11 и 7 км соответственно (см. рис. 1).

На корреляционной схеме (рис. 2) показаны циклиты I, II и IV. Первые два седиментационных цикла соответствуют отложениям талахской свиты, нижней и средней паршинским подсветам. Третий циклит в рассматриваемых скважинах размыт. Четвертый характеризует карбонатные отложения бюксской свиты верхнего венда.

Согласно рис. 1, между скв. 803 и 808 проходит крупный разлом, отделяющий Южный блок от Саманчакитского. На корреляционной схеме данный разлом никак себя не проявляет. Мощности одноименных мелких стратиграфических подразделений, выделяемых в этих скважинах, практически одинаковы. Из этого следует, что процессы седиментации в данном районе и в рассматриваемый период времени протекали в одинаковых условиях, а тек-

тонические подвижки затронули эту территорию уже после окончания формирования отложений паршинской свиты. Несколько иная картина наблюдается между скв. 808 и 321-57. Чтобы подробно осветить ее, предлагается рассмотреть построенные палеоструктурные профили, проведенные через те же скважины, что и корреляционная схема.

Заглинизированные осадки, заключенные между синхронными реперными горизонтами Т и Π_1^1 , составляющими подошвенную часть нижнепаршинской подсветы, отлагались практически на выровненной поверхности в одинаковых условиях неглубокого моря (рис. 3). Толщина этой пачки пород в скважинах значительно увеличивается с запада на восток (51; 51,5 и 52 м). К концу формирования нижнепаршинской подсветы наметились некоторое прогибание дна седиментационного бассейна в районе расположения скв. 808 и подъем в районе скв. 321-57 (Π_1^1 – Π_2^1 – 16, 16 и 15 м; Π_2^1 – Π_3^1 – 18, 20 и 17 м). Вслед за этим на рассматриваемой территории началось накопление осадков хамакинского продуктивного горизонта (Π_1^2 – Π_2^2 – 40,5; 47,5 и 45,5 м), но в районе скв. 808 оно шло опережающими темпами. Первый цикл осадконакопления завершился общим подъемом, выведением отложений из-под воды, денудационными и эрозионными процессами.

После начала очередной трансгрессии на выровненную поверхность пенеплена на всем участке стали откладываться осадки практически в одинаковых прибрежных условиях с некоторыми незначительными модуляциями. Толщина комплекса пород от репера Π_2^2 до репера Π_2^3 во всех трех скважинах примерно одинакова (65,5; 63 и 69,5 м), несколько увеличивается в восточную сторону и уменьшается к центру (рис. 4). Резкое изменение в мощности затрагивает пачку пород между реперами Π_2^3 и Б, которая заключена под поверхностью регионального размыва. В скв. 803 она равна 5,5 м, в скв. 808 – 6 м, а в скв. 321-57 толщина этой пачки пород достигает 28,5 м, превышая мощность данного пропластка в обеих предыдущих скважинах почти в пять раз. Объяснить такое неожиданное увеличение толщины можно, лишь предположив, что в процессе активизации тектонических движений между скв. 808 и 321-57 до начала формирования бюксской свиты произошел разрыв сплошности горных пород и их довольно существенное смещение относительно друг друга.

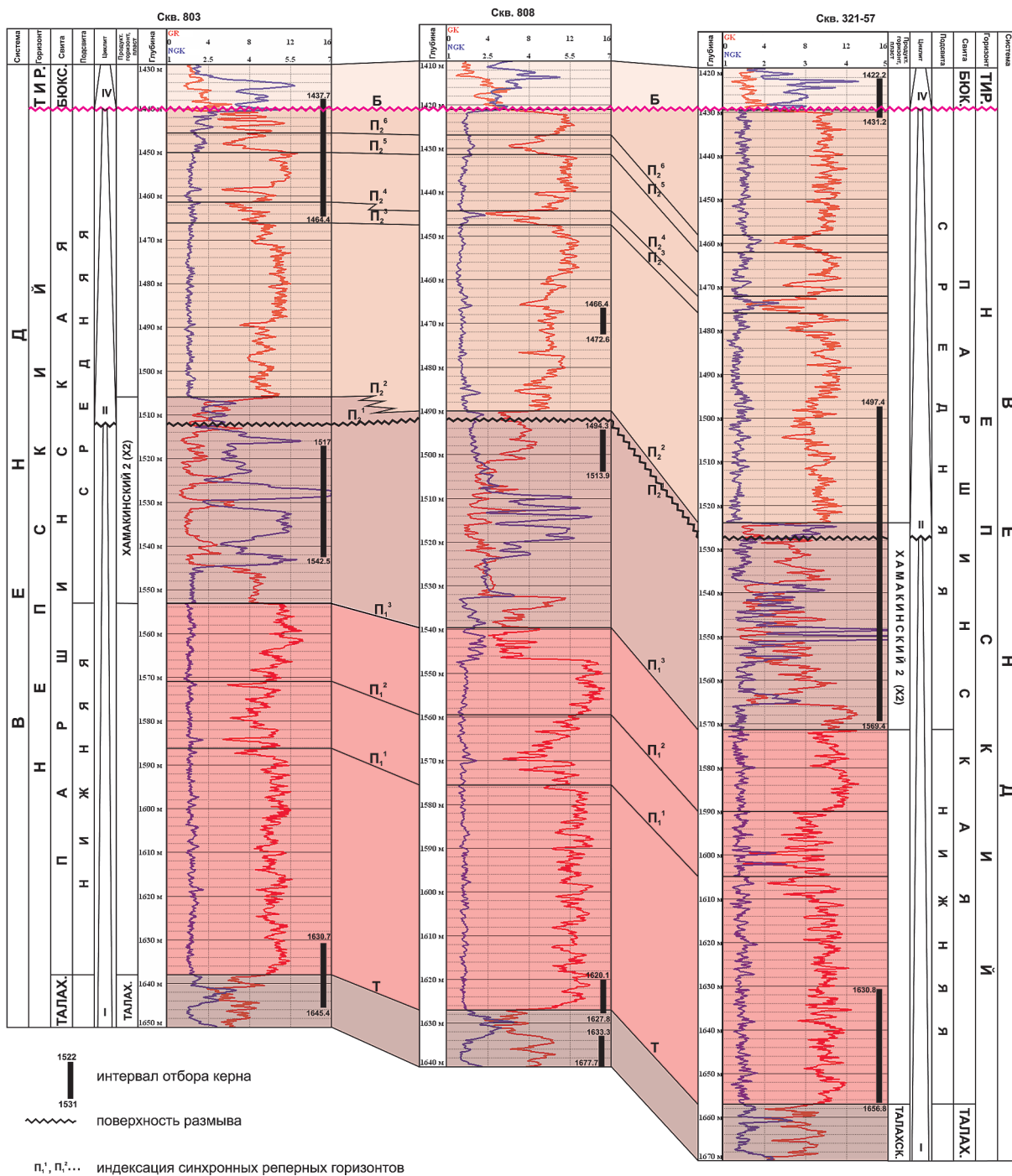
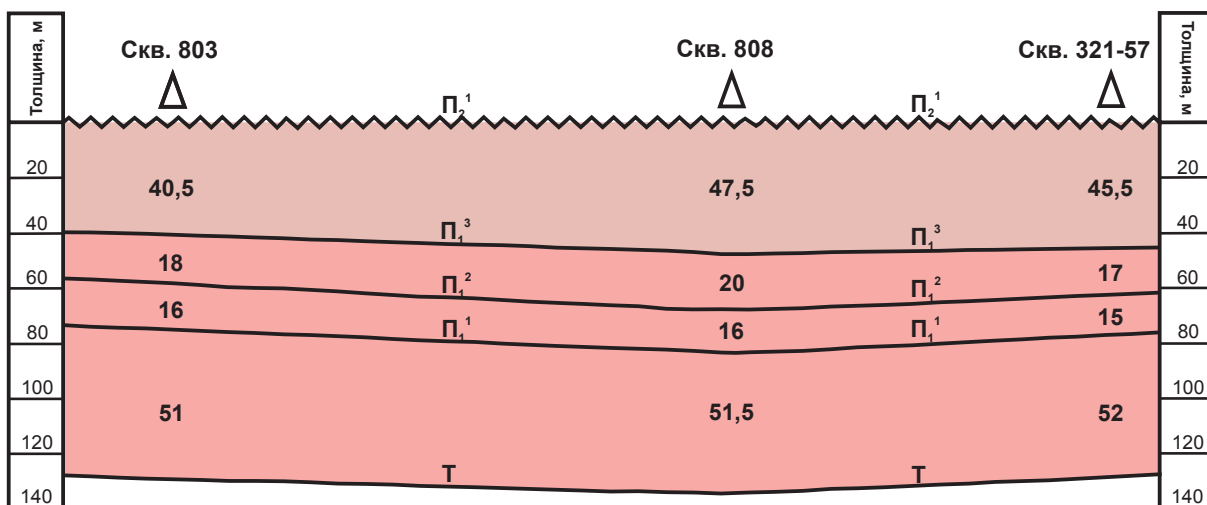


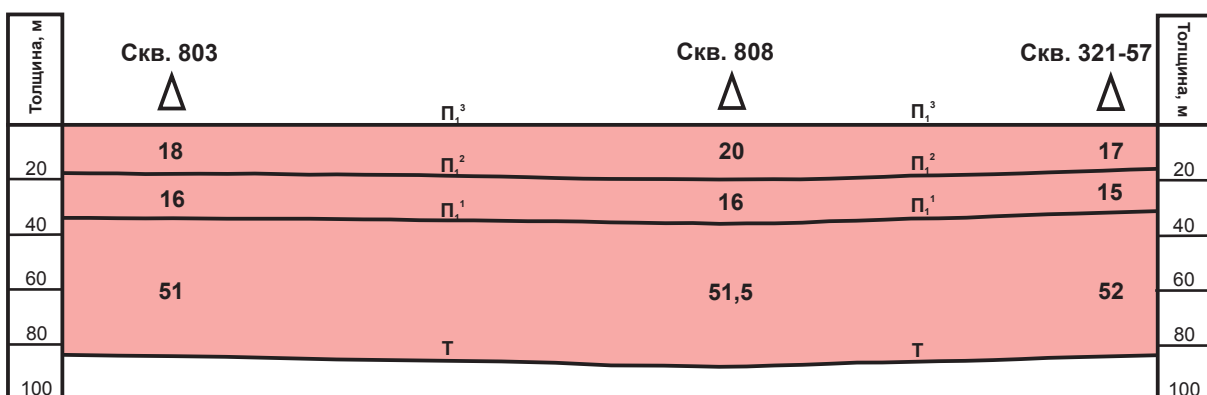
Рис. 2. Чаиндинское месторождение. Корреляционная схема по линии скв. 803 – 808 – 321-57

Геологический профиль (рис. 5), построенный по той же линии скважин, что и корреляционная схема с палеоструктурными профилями, дает представление о внутреннем строении отложений рассматриваемого района в настоящее время. Между скв. 803 и 808 показано наличие разлома, выявленного ранее проведенными сейсморазведочными работами и показанного на карте (см. рис. 1), амплитуда смещения которого

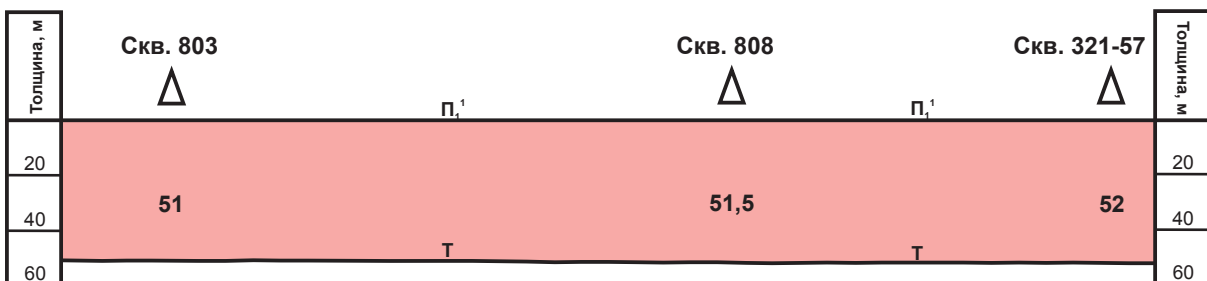
равна 5,5 м. Данный разлом взламывает поверхность регионального размыва, предшествующего началу формирования карбонатных пород верхнего венда. Вполне вероятно, что именно благодаря нарушению сплошности одного из основных и наиболее четко выраженных на временных разрезах отражающих сейсмических горизонтов КВ этот разлом и был выявлен с помощью использования сейсмических методов.



Палеоструктурный профиль на начало формирования второго цикла осадконакопления



Палеоструктурный профиль на конец формирования нижнепаршинской подсвиты



Палеоструктурный профиль на конец формирования глубоководных отложений нижнепаршинской подсвиты

П₁¹ – синхронный реперный горизонт

51 – толщина пропластка

Рис. 3. Чайядинское месторождение. Серия палеоструктурных профилей

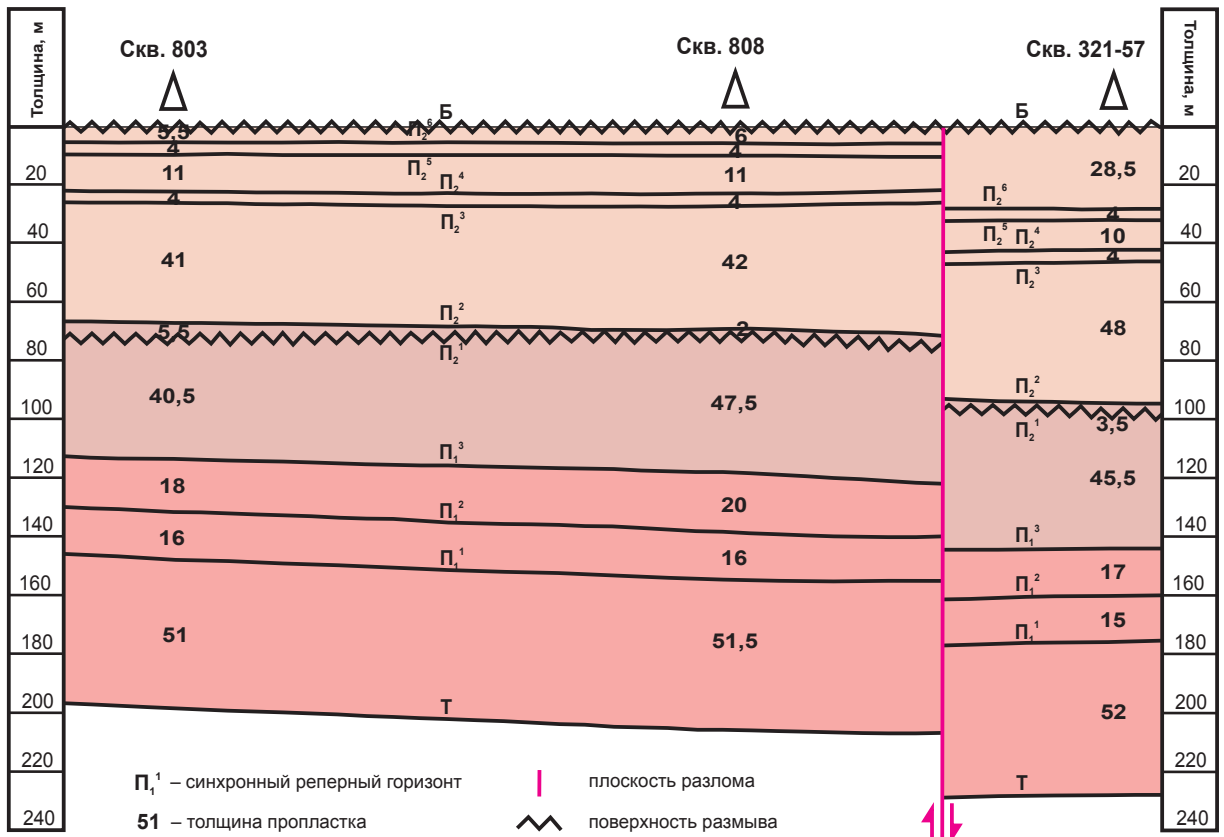


Рис. 4. Чаяндинское месторождение. Палеоструктурный профиль на начало формирования четвертого цикла осадконакопления (бюкской свиты)

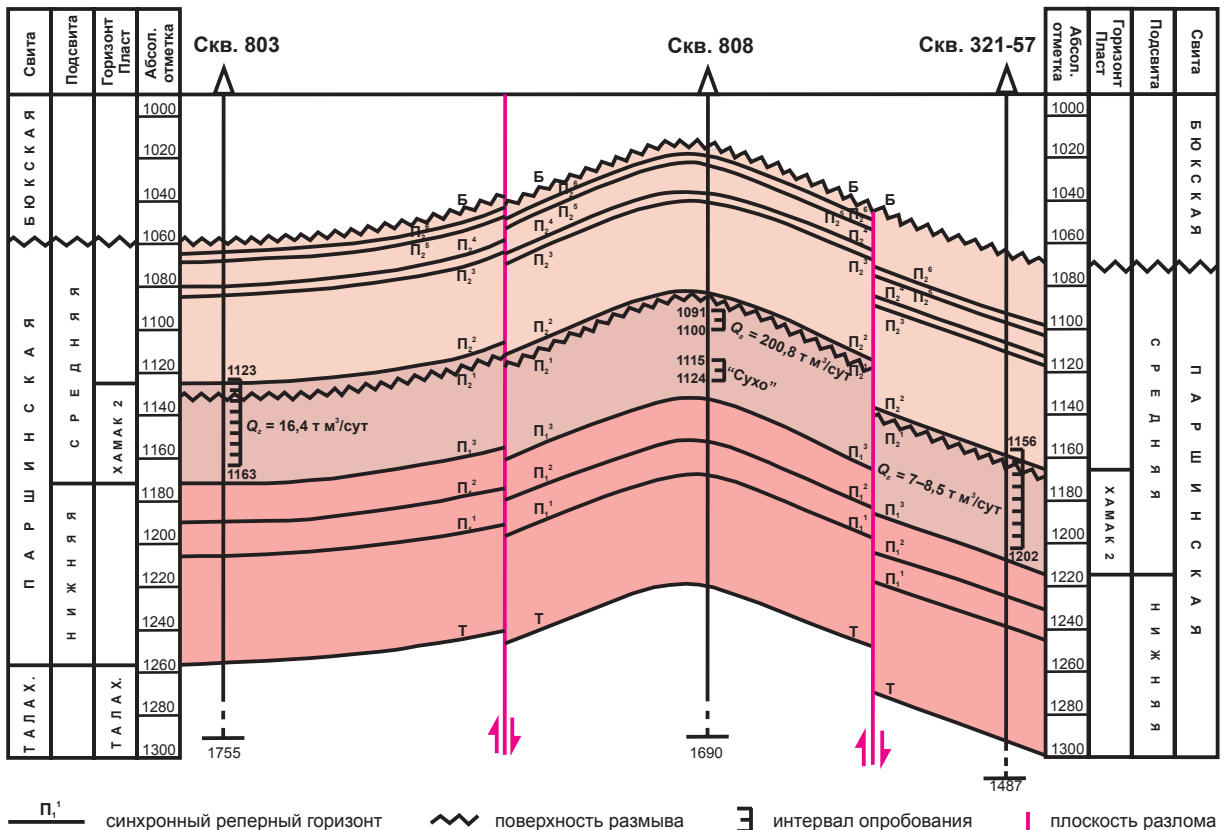


Рис. 5. Чаяндинское месторождение. Геологический профиль по линии скв. 803 – 808 – 321-57

Внутриформационный разлом, показанный на профиле между скв. 808 и 321-57, имеет амплитуду, превышающую 20 м, но не затрагивает границу, которая разделяет два крупных и совершенно различных литологических комплекса пород – терригенный (нижнего венда) и карбонатный (верхнего венда). Возможно, именно поэтому, а также из-за существенной макро- и микро- неоднородности отложений, составляющих паршинскую свиту, и отсутствия ярко выраженных сейсмических отражающих горизонтов в данном интервале пород он и остался незамеченным при проведении предыдущих поисковых и разведочных работ.

Таким образом, приведенные в статье графические построения и их анализ дают ясное

представление об очень сложном внутреннем строении и недостаточной изученности продуктивных терригенных отложений нижнего венда на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении. Высока вероятность того, что наряду с уже выявленными многочисленными разломами, нарушающими эрозионную поверхность паршинской свиты, здесь могут существовать дизъюнктивные дислокации со значительными амплитудами смещения, являющиеся внутриформационными образованиями. Эти структурные нарушения будут играть существенную роль при выяснении гидродинамической связи между отдельными тектоническими блоками и влиять на сохранность залежей газообразных и жидких углеводородов.

Список литературы

1. Крикунов А.И. Результаты литологических и промыслово-геофизических исследований пород хамакинского продуктивного горизонта на Чаяндинском месторождении / А.И. Крикунов, Л.А. Рыжова, Н.Ю. Канунникова; под ред. Б.А. Григорьева // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – Ч. 1. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – С. 146–161. – (Серия «Вести газовой науки»).
2. Рыжов А.Е. Уточнение положения границы между нижнебюкской и верхнебюкской подсвитами Чаяндинского НГКМ с привлечением литологических, промыслово-геофизических и сейсмических критериев / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Рыжова и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 161–173.
3. Рыжов А.Е. Определение местоположения в разрезах скважин Чаяндинского месторождения границ хамакинского продуктивного горизонта / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Рыжова и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 174–183.

УДК 551.7:551.24

**А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова (Рыжова), Н.Ю. Канунникова,
О.А. Саприна**

Выяснение внутреннего строения хамакинского продуктивного горизонта и местоположения его стратиграфических границ в южной части Чаяндинского месторождения

На Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении породы-коллекторы, содержащие крупные скопления жидких и газообразных углеводородов, приурочены в основном к трем продуктивным горизонтам – ботубинскому, хамакинскому и талахскому. Ботубинский горизонт содержит газоконденсатную залежь с нефтяной оторочкой. При вскрытии талахского продуктивного горизонта скважины дают газоконденсатную смесь. До последнего времени считалось, что в хамакинском горизонте содержится чисто газоконденсатная залежь. Однако данные по скважинам, пробуренным после проведения последнего подсчета запасов нефти и газа в 2000 г., опровергают этот вывод. Нефть из хамакинского продуктивного горизонта была получена при опробовании скв. 321-49, 321-62, 321-67, 321-71, 321-74, расположенных в южной части Чаяндинского месторождения в пределах Южного и Саманчакинского блоков (рис. 1).

Данное обстоятельство свидетельствует о том, что внутреннее строение хамакинского горизонта не укладывается в рамки геологической модели, принимаемой на сегодняшний день. В частности, изучение кернового материала опровергает тот факт, что породы хамакинского продуктивного горизонта залегают с размывом на нижнепаршинской подсвите.

В качестве примера рассмотрим геолого-геофизический разрез скв. 321-52, по которой имеется керн, поднятый из нижней части хамакинского продуктивного горизонта на границе между нижне- и среднепаршинскими подсвитами, проходящей на глубине 1616,2 м. Выше этого уровня по разрезу скважины вместо грубообломочного материала, присущего поверхностям размыва, первоначально встречаются прослой серо-зеленоватых глин и алевролитов, которые далее постепенно сменяются мелкозернистыми песчаниками. Согласно этим литологическим признакам, в подошве хамакинского горизонта скв. 321-52 проводить эрозионную поверхность нельзя.

В скв. 321-53 на границе нижне- и верхнепаршинской подсвит в керне снова обнаруживается десятиметровая пачка переслаивания коричнево-серых средне- и мелкозернистых песчаников с тонкими прослоями темно-серого аргиллита и ангидрита. Ни брекчии, ни конгломератов, ни гравелитов или крупнозернистых песчаников в этом интервале пород нет. Следовательно, и здесь помещать поверхность предполагаемого размыва будет не совсем корректно.

В скв. 321-55, 803 и 808, по которым имеется керн из интересующего интервала пород, над кровлей нижнепаршинской подсвиты тоже встречаются лишь мелкозернистые глинистые песчаники.

Таким образом, породы хамакинского продуктивного горизонта в скважинах, пробуренных на Чаяндинском месторождении, залегают на нижнепаршинских аргиллитах, как правило, без какого-либо перерыва в осадконакоплении и представляют собой верхнюю регрессивную часть крупного седиментационного цикла, берущего начало от эрозионной поверхности предшествующего размыва.

Ключевые слова:

скважина, месторождение, сейсморазведка, разлом, размыв, горизонт, корреляция, палеоструктурный профиль.

Keywords:

well, field, seismic exploration, fault, washaway, horizon, correlation, paleostructural profile.

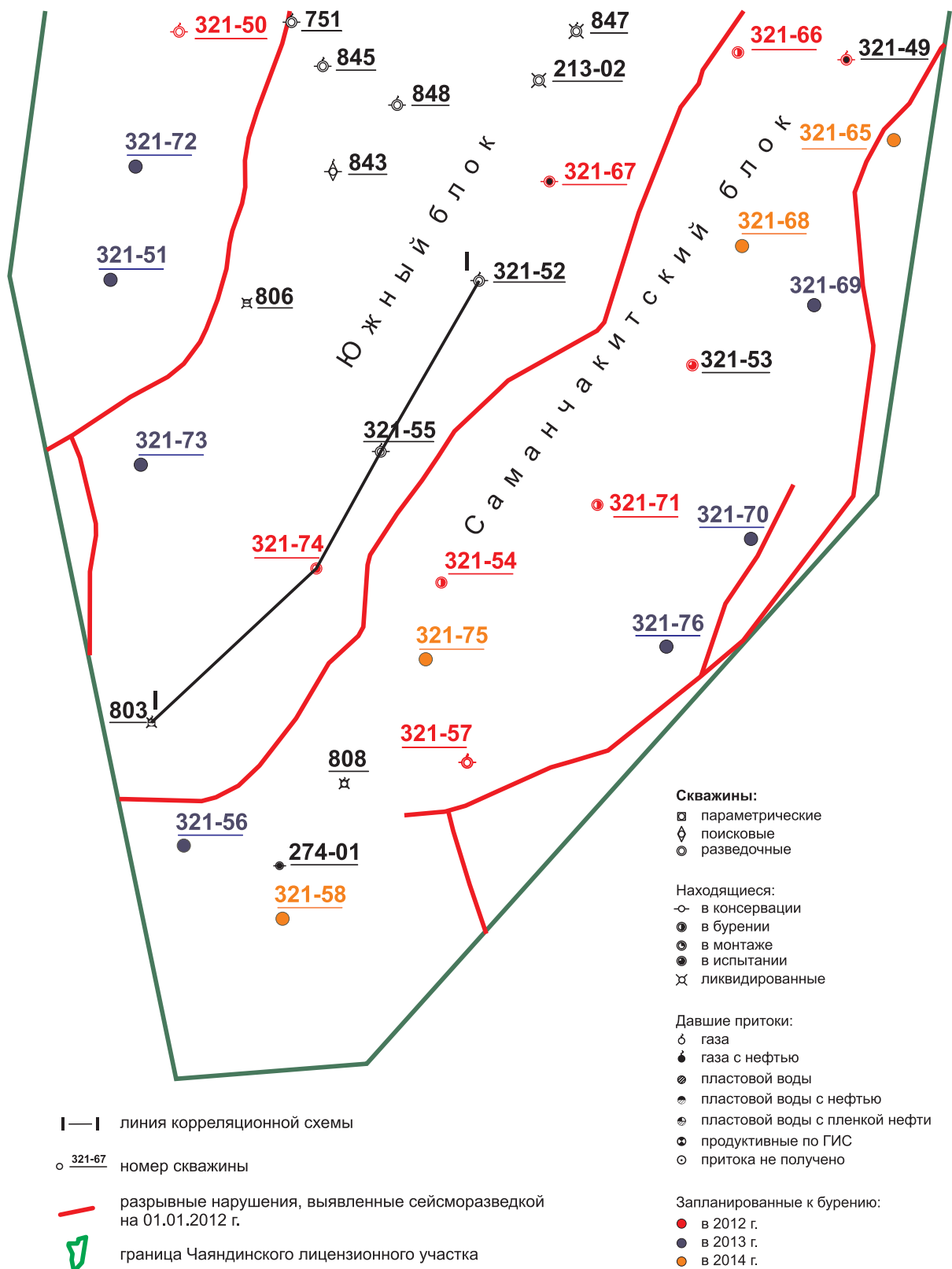


Рис. 1. Схематическая карта южной части Чаяндинского месторождения

В хамакинском продуктивном горизонте отчетливо выделяются два пласта-коллектора:

- в его кровле (X_1) – маломощный, не всегда содержащий скопления углеводородов и имеющий в своем основании поверхность регионального размыва;
- подошве – более значимый, с которым в основном и связаны запасы нефти и газа (X_2).

Перед тем как перейти к вопросам расчленения разрезов скважин и определения в них местоположения пород-коллекторов, необходимо определиться – что же считать границами хамакинского продуктивного горизонта и пластов X_1 и X_2 .

Отсутствие поверхности размыва в основании хамакинского продуктивного горизонта представляет на выбор несколько вариантов решения данной задачи. Во-первых, можно проводить нижнюю границу в каждой скважине индивидуально в подошве пород, которые характеризуются повышенными фильтрационно-емкостными свойствами. Правда, в этом случае граница будет отражать не столько литологические и геофизические поисковые признаки, сколько коллекторские свойства породы. Во-вторых, данную границу можно проводить в основании песчаников или алевролитов. В этом случае граница будет менять глубину своего залегания от скважины к скважине в зависимости от того, в какой фациальной зоне шло осадконакопление. Например, в прибрежной полосе песчаный материал появится в разрезе скважин много раньше, чем в более глубоководной области. Более логичным представляется третий вариант – определить самое нижнее положение пород-коллекторов в разрезах рассматриваемых скважин, принять эту границу за синхронный реперный горизонт и попытаться проследить его по всей изучаемой территории. В данном случае нижняя граница хамакинского продуктивного горизонта (или пласта X_2) будет увязана с общим геологическим строением изучаемого комплекса пород и станет соответствовать подошве определенно-го стратиграфического подразделения.

Рассмотрим корреляционную схему (I–I), составленную из скважин, которые расположены в меридиональном направлении на периферии Южного блока Чаяндинского месторождения на расстоянии 8–12 км друг от друга (рис. 2).

На каротажных диаграммах всех скважин легко отбивается кровля талахской свиты

(репер Т). Над ней выделяется пачка аргиллитов нижнепаршинской подсвиты, которые отлагались в спокойной обстановке на совершенно выровненной поверхности (интервал Т–П₁¹). Толщина этой пачки практически не меняется от скважины к скважине (скв. 803 – 51 м, скв. 321-74 – 51 м, скв. 321-55 – 51 м, скв. 321-52 – 52 м). Выше по разрезу нижнепаршинской подсвиты на корреляционной схеме также показаны реперы П₁² и П₁³. Во время формирования пород интервала П₁¹–П₁² произошел некоторый подъем дна морского бассейна, охвативший все скважины, что сказалось на появлении более мелководных осадков при почти одинаковых их толщинах (скв. 803 – 16 м, скв. 321-74 – 16,5 м, скв. 321-55 – 15,5 м, скв. 321-52 – 16 м). После этого глубина водного бассейна вновь несколько увеличилась, и интервал П₁²–П₁³ характеризуется преобладанием в осадке глинистой составляющей. Толщина данного интервала пород, а следовательно, и условия осадконакопления для всех скважин по-прежнему остаются примерно одинаковыми (скв. 803 – 18 м, скв. 321-74 – 19,5 м, скв. 321-55 – 20,5 м, скв. 321-52 – 20 м). Выше по разрезу из-за изменений условий седиментогенеза наблюдается иная ситуация. В скв. 803 продолжает накапливаться восьмиметровая пачка глинистых осадков. Мелководные, грубозернистые породы появляются с глубины 1544 м и тянутся приблизительно до глубины 1506 м. Породы-коллекторы выделяются лишь в интервале 1522–1510 м. В скв. 321-74 песчаный материал и породы-коллекторы залегают сразу же над репером П₁³ и с перерывами протягиваются до глубины 1605 м. В скв. 321-55, как и в предыдущей скважине, репер П₁³ представляет собой подошву пород-коллекторов, которые с перерывами тянутся до глубины 1581 м. В скв. 321-52 породы-коллекторы появляются лишь на 3 м выше репера П₁³, и кровля их последнего пропластка фиксируется на глубине 1576 м.

Будет вполне корректно принять за основание пласта X_2 самую нижнюю границу распространения пород-коллекторов, которая соответствует реперу П₁³ и представляет собой кровлю нижнепаршинской подсвиты. Остается лишь проследить данную границу во всех рассматриваемых скважинах.

Аналогичный подход требуется и для уточнения глубины залегания кровли пласта X_2 . Однако в этом случае должно быть выделено

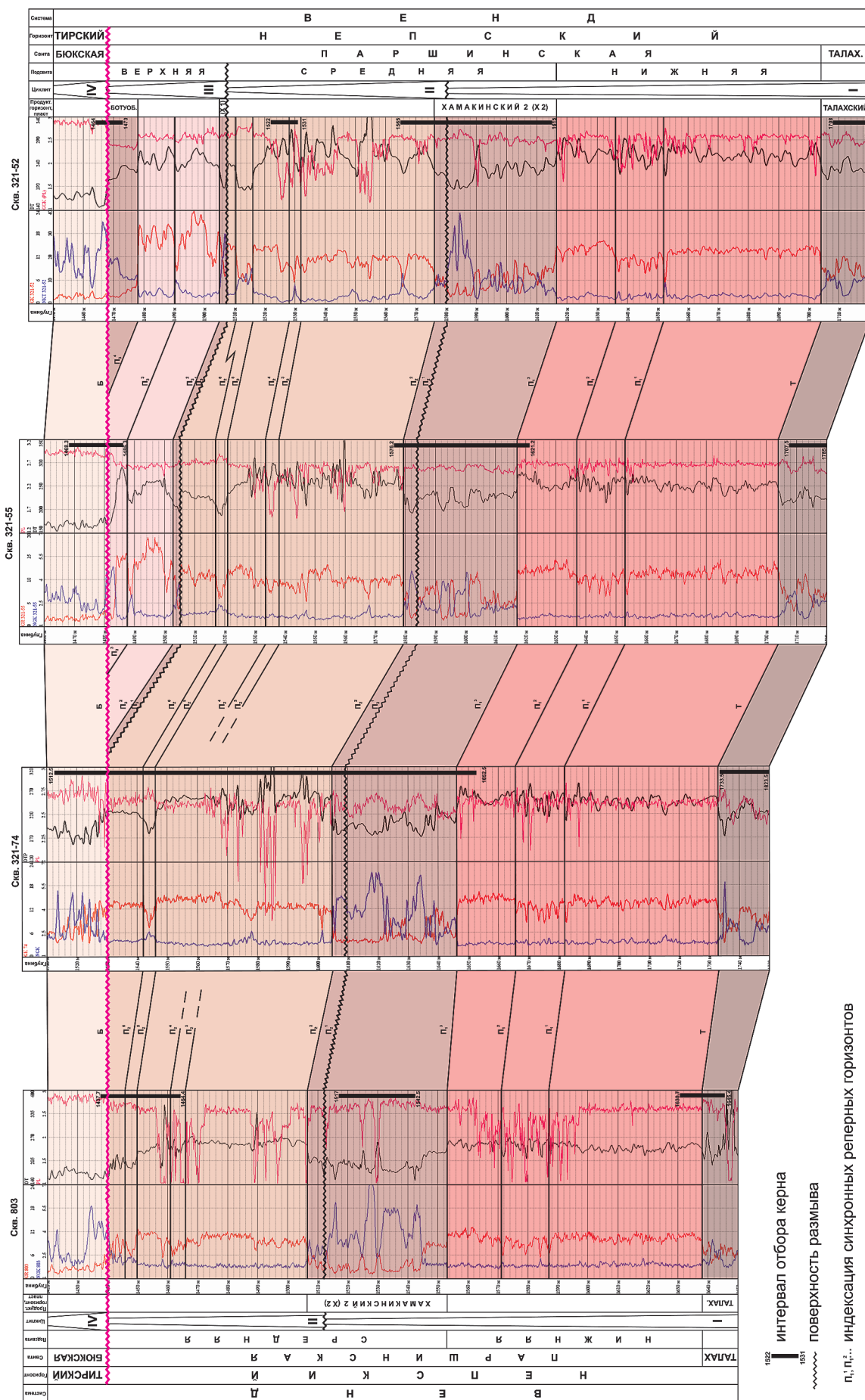


Рис. 2. Чаяндинское месторождение. Корреляционная схема по линии скв. 803 – 321-74 – 321-55 – 321-52

самое верхнее положение пород-коллекторов в разрезах скважин. Таким образом, будет оконтурировано геологическое тело, ограниченное двумя более или менее параллельными поверхностями, внутри которого сосредоточены все соединяющиеся между собой породы-коллекторы. В скв. 321-52 кровля пород-коллекторов совпадает с поверхностью песчано-алевритовой пачки пород и местоположением репера P_2^2 , который находится на глубине 1576 м. В остальных скважинах высокоемкие породы залегают ниже этого репера. Следовательно, репер P_2^2 можно принять за кровлю пласта X_2 .

Отсутствие поверхности размыва в основании хамакинского продуктивного горизонта отнюдь не означает, что при формировании нижнего пласта-коллектора (X_2) обстановка осадконакопления в тектоническом отношении была спокойной. Наоборот, процесс седиментации в это время сопряжен с повышенной геодинамической составляющей. Породы пласта X_2 за время своего формирования неоднократно выводились на поверхность и подвергались денудационному воздействию.

В качестве примера можно рассмотреть ряд скважин, расположенных на Саманчакитском и Южном блоках Чаиндинского месторождения в общем направлении с юга на север.

В скв. 321-57 пласт X_2 выделяется в интервале пород 1524–1571,5 м. На глубинах 1527,5 и 1540 м в керне выявлены поверхности размывов. Кроме этого, грубообломочный материал, отлагающийся в приповерхностных условиях, встречается незначительными пропластками и на других глубинах.

В скв. 321-70 пласт X_2 выделяется в интервале пород 1782–1852,5 м. Поверхности размывов наблюдаются в керне на глубинах 1783, 1797, 1817 и 1824 м. Грубообломочный материал в виде крупных обломков породы, гравелитов, окатышей аргиллита встречен и на других глубинах.

В скв. 321-64 пласт X_2 выделяется в интервале пород 1689–1739,5 м. В керне поверхности размывов встречены на глубинах 1699, 1702, 1730 и 1736 м. Крупные обломки породы обнаружены и в других местах.

Рассмотренные выше скважины расположены на Саманчакитском блоке. На Южном блоке наблюдается аналогичная ситуация.

В скв. 321-74 пласт X_2 выделяется в интервале пород 1605–1646 м. Поверхности размывов в керне отчетливо прослеживаются на глубинах

1622 и 1646 м, гравелиты и окатыши аргиллита встречаются также и на других глубинах.

В скв. 321-47 пласт X_2 выделяется в интервале пород 1675–1707 м. В керне поверхности размывов видны на глубинах 1677, 1678, 1687, 1691 и 1698 м. Гравелиты и интракласты глинистых пород встречены и в других местах.

В скв. 321-55 пласт X_2 выделяется в интервале пород 1579–1617 м. Грубообломочный материал обнаружен на разных глубинах. Здесь пласт можно разделить на несколько пачек, часть из которых сложена морскими и прибрежно-морскими комплексами пород, а часть – континентальными (рис. 3).

Под основанием хамакинского продуктивного горизонта (пласт X_2) залегают аргиллиты от темно-серых до черных с прослоями алевролитов и редких песчаников с тонкой горизонтальной слоистостью, накопление которых происходило в условиях относительно глубоководной части шельфа (пачка 1). На эти отложения с резким эрозионным контактом ложатся песчаники средне- и мелкозернистые (пачка 2). В отдельных прослоях наблюдается увеличение размера частиц в сторону подошвы. Многочисленные обломки аргиллитов характерны для осадков русел рек или каналов. Вероятно, это аллювиальные фации, сформированные в период падения уровня моря. Последующий подъем уровня моря после вывода пород на поверхность – трансгрессивный тракт и тракт высокого стояния – нашел свое отражение в пачках 3 и 4, где снизу вверх осадки побережья последовательно сменяются осадками переходной зоны и шельфа. Резкий контакт на границе 4 и 5 пачек вновь свидетельствует о появлении в разрезе аллювиальных фаций, чего и следует ожидать при падении уровня моря с образованием эрозионной поверхности. Пачки 5, 6 и частично 7, вероятно, накапливались в обстановке ветвящейся или меандрирующей реки. Трансгрессивно, возможно, с небольшим размывом на аллювиальные породы ложатся пески побережья. Соответственно, их перекрывают осадки шельфа, переходной зоны и вновь мелководные береговые образования (пачки 8, 9 и 10). Следующий цикл осадконакопления начинается снова с крупнообломочных пород, которые вверх по разрезу скважины сменяются более глубоководными образованиями переходной зоны и шельфа, в чем можно убедиться на примере пачек 11 и 12.

Проследить и сопоставить в скважинах Чаиндинского месторождения поверхности размывов,

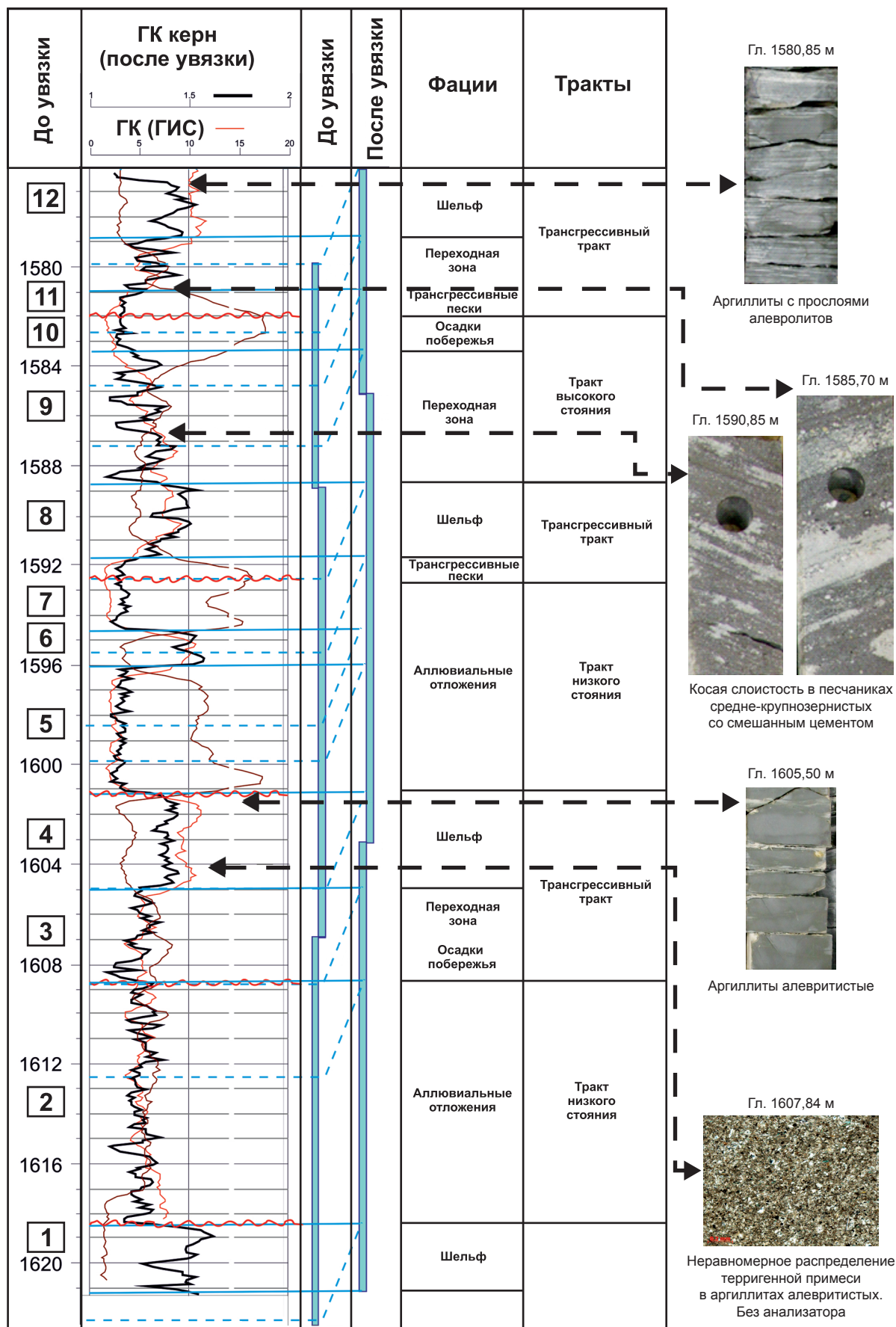


Рис. 3. Скв. 321-55. Литолого-фациальная модель хамакинского продуктивного горизонта

обнаруженные внутри пласта X_2 и являющиеся основаниями небольших по мощности и менее значимых по рангу седиментационных циклов, не представляется возможным даже на небольших расстояниях из-за высокой макро- и микро-неоднородности пород. Поэтому предлагается целиком рассматривать пласт X_2 как завершающую, регрессивную часть значительно более крупного литологического цикла, который, возможно, берет начало от поверхности размыва, выделяемого в основании талахской свиты (если только внутри данной свиты в дальнейшем не будут выделены и прослежены по площади месторождения какие-либо перерывы в осадконакоплении). Этот крупный циклит (I) включает мелководно-континентальные отложения талахской свиты, относительно глубоководные породы нижне-паршинской подсвиты и мелководно-лагуно-дельтовые образования пласта X_2 . Кровлей циклита I служит верхняя из поверхностей размывов, выделяемая в пласте X_2 , которую можно использовать в качестве синхронного реперного горизонта и имеющая индексацию P_2^1 . Следующий циклит (II) простирается до регионального перерыва в осадконакоплении, который затронул все скважины Чайдинского месторождения. Его поверхность является хорошим литологическим, промыслово-геофизическим реперным горизонтом и индексируется как P_3^1 . Третий крупный седиментационный цикл (III) протягивается вплоть до следующей плоскости размыва, которая выделяется в основании карбонатных отложений бюкской свиты, включает ботубобинский продуктивный горизонт и продуктивный пласт X_1 .

Расчленение разрезов скважин с использованием циклостратиграфического анализа делает возможным выделение в паршинской свите трех подсвит, как это показано на корреляционной схеме (см. рис. 2). Нижне-паршинская подсвита не меняет своих прежних границ, протягивается до подошвы пласта X_2 и включает реперные горизонты P_1^1 , P_2^1 и P_3^1 . Среднепаршинская подсвита имеет в своем основании продуктивный пласт X_2 и целый ряд синхронных реперных горизонтов (P_2^2 , P_2^3 , P_2^4 , P_2^5 и P_2^6). Верхнепаршинская подсвита полностью соответствует циклиту III, включает продуктивные ботубобинские песчаники, пласт X_1 и реперные горизонты P_3^2 , P_3^3 и P_3^4 .

Каждый выделенный циклит имеет в своих основаниях и кровле поверхности размывов, но суммарное количество синхронных реперных горизонтов внутри них может отличаться

от того, что указано на корреляционной схеме, в зависимости от цели и масштаба конкретных работ. При большей детальности количество реперных горизонтов, естественно, увеличится, при меньшей – сократится.

Перенос верхней границы паршинской свиты, которую ранее помещали в основании ботубобинских песчаников (где предполагалось наличие регионального размыва), в подошву карбонатного комплекса пород верхнего венда обусловлен в первую очередь тем, что в подошве ботубобинского продуктивного горизонта поверхность размыва отсутствует [1–5]. Седиментационный цикл, начавшийся с денудационной поверхности, проиндексированной как P_3^1 , подчиняясь общим закономерностям формирования цикличности в земной коре, протягивается до эрозионной границы между непским и тирским стратиграфическими горизонтами.

Пласты X_1 и X_2 из верхней и средней паршинских подсвит объединяются в один продуктивный горизонт, так как в целом ряде скважин (скв. 321-42, 321-43, 321-46, 321-50, 321-77 и т.д.) между ними отсутствуют породы-флюидоупоры, и пласт X_1 залегает с размывом на пласт X_2 .

Ботубобинские песчаники являются верхней регрессивной и заключительной частью циклита III, которая образовалась во время подъема, охватившего всю территорию Чайдинского месторождения. Они одновременно представляют собой и завершающую стадию более крупного стратиграфического подразделения (макроциклита), включающего все седиментационные циклы (I–III) и тождественного непскому стратиграфическому горизонту нижнего венда. Так как под ботубобинским продуктивным горизонтом поверхности размыва нет, он нигде не залегает на пласт X_1 с размывом и во всех скважинах Чайдинского месторождения отделяется от последнего непроницаемыми породами достаточной толщины.

Во время формирования паршинской свиты сохранялась крайне нестабильная обстановка седиментации. Осадки и уже литифицированные породы многократно выводились на дневную поверхность, размывались и вновь погружались под зеркало воды. Резкие изменения физико-химических условий осадконакопления, колебания температур и давлений, постседиментационные процессы – все это не могло не сказаться на внутреннем строении пород-коллекторов и их пространственном расположении.

Достаточно сложно проследить и прокоррелировать по латерали от скважины к скважине распространение поверхностей локальных размылов и маломощных разновозрастных пропластков высокочемки пород. Поэтому при сопоставлении разрезов скважин более надежным способом представляется использование выделяемых синхронных реперных горизонтов.

Таким образом, на основе использования результатов изучения фактического кернового

материала с применением циклостратиграфического анализа удалось выделить и проследить по площади в разрезах скважин целый ряд синхронных реперных горизонтов. Следствием данного подхода стало выяснение внутреннего строения хамакинского продуктивного горизонта и определение местоположения его стратиграфических границ в южной части Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения.

Список литературы

1. Семенов Е.О. Определение местоположения нижней границы ботубинского горизонта на Чаяндинском месторождении / Е.О. Семенов, 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. – (Серия «Вести газовой науки»).
2. Рыжов А.Е. Уточнение геологической модели Чаяндинского 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. – Ч. 1. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – С. 132–145. – (Серия «Вести газовой науки»).
3. Рыжова Л.А. Решение проблемы местоположения границ ботубинского продуктивного горизонта на Чаяндинском НГКМ / Л.А. Рыжова, А.И. Крикунов, А.Е. Рыжов и др. // Сб. тезисов IX Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – Ч. 1. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – С. 39.
4. Рыжов А.Е. Уточнение пространственного положения нижней границы ботубинского продуктивного горизонта на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Рыжова и др.; под ред. Ю.И. Кузнецова // Каротажник. – Вып. 2 (212). – Тверь, 2012. – С. 27–41.
5. Рыжов А.Е. Уточнение положения границы между нижнебюкской и верхнебюкской подсветами Чаяндинского НГКМ с привлечением литологических, промыслово-геофизических и сейсмических критериев / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Рыжова и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С.161–173.

УДК 553.98(470.46)

**Н.М. Парфенова, Л.С. Косякова, И.М. Шафиев, Д.Р. Крайн, Е.Б. Григорьев,
И.Е. Кузнецов, М.М. Орман, А.А. Томиленко, Л.В. Чашникова**

Газоконденсаты Астраханского газоконденсатного месторождения: современное состояние

Астраханское газоконденсатное месторождение (АГКМ), расположенное в юго-западной прибортовой зоне Прикаспийской впадины, 60 км севернее г. Астрахани, было открыто в 1976 г. и введено в эксплуатацию в 1986 г. Месторождение является крупнейшим в Европейской части России и уникальным по запасам и флюидальному составу [1, 2].

Формирование АГКМ обусловлено палеотектоническими, геохимическими и термодинамическими процессами, проходившими в карбонатных толщах среднего и нижнего карбона. Литологическая и тектоническая обособленность Астраханского свода явилась благоприятным фактором для формирования замкнутой, изолированной газогидродинамической системы с особыми условиями для накопления углеводородов, образования сероводорода и углекислого газа, а также возникновения жестких термобарических условий залегания пластовых флюидов [1–3].

Начальное пластовое давление месторождения составляет 61,2 МПа на глубине 4050 м, пластовая температура – 110 °С. Потенциальное содержание углеводородов C_{5+} изменяется по площади месторождения от 221 до 320 г/м³ газа сепарации (в среднем – 265 г/м³), давление начала конденсации варьируется от 38 до 42 МПа [4]. В настоящее время разрабатывается только лицензионный участок ООО «Газпром добыча Астрахань», на котором сосредоточены основные запасы углеводородного сырья (более 65 %) [1].

Авторами статьи проведены анализ современного состояния физико-химических характеристик конденсатов, отобранных в 2012–2013 гг. при испытании 20 эксплуатационных скважин АГКМ, и оценка качества различных топливных фракций.

В табл. 1 приведены значения пластового давления, замеренные на момент отбора образцов конденсатов.

Как видно из данных таблицы, текущее пластовое давление на момент отбора проб конденсатов из скважин равно или выше давления начала конденсации. Минимальное текущее пластовое давление отмечается на скв. А-1 (37,11 МПа) и А-2 (38,40 МПа).

Физико-химические характеристики стабильных конденсатов определялись экспериментально в процессе лабораторного анализа в соответствии с требованиями действующих ГОСТов и методик.

Стабилизация конденсатов проводилась на лабораторной установке дегазации при 50 °С.

По величине плотности (797,1–811,1 кг/м³) конденсаты относятся к типу тяжелых. Об этом свидетельствуют и данные фракционного состава. Температура выкипания 10%-ных отгонов варьируется в интервале 89,5–98,5 °С; 50%-ных отгонов – в интервале 180,3–193,0 °С; 80%-ных отгонов – в интервале 297,1–310,0 °С. Конец кипения конденсатов превышает 360 °С. До 360 °С выкипает 88,7–89,6 % объемов конденсатов. В конденсатах присутствуют твердые парафины в количестве 2,14–3,10 % масс. и смолистые соединения – 0,50–1,01 % масс.

Конденсаты и все их фракции характеризуются резким запахом сернистых соединений, содержание которых в конденсатах варьируется в пределах 1,08–1,23 % масс.

На основании анализа физико-химических характеристик установлено, что конденсаты похожи по всем параметрам, но не идентичны. Наблюдаемые различия

Ключевые слова:
газовый конденсат,
фракционный состав,
компонентный состав,
групповой углеводородный состав,
бензиновые, керосиновые, дизельные фракции,
газожидкостная хроматография.

Keywords:
gas condensate,
fractional composition,
component composition,
group hydrocarbon composition,
benzene, kerosene, diesel fractions,
gas-liquid chromatography.

Таблица 1
Текущее пластовое давление на скважинах
в период отбора проб конденсатов

№ скв.	Текущее пластовое давление, МПа
A-1	37,11
A-2	38,40
A-3	49,51
A-4	46,92
A-5	44,32
A-6	47,68
A-7	54,12
A-8	50,20
A-9	48,85
A-10	45,06
A-11	39,54
A-12	40,06
A-13	47,89
A-14	38,93
A-15	46,05
A-16	47,76
A-17	45,83
A-18	46,38
A-19	49,06
A-20	48,57

в величинах плотностей – до 10 кг/м³, во фракционном составе – до 10 °С по точкам выкипания 10, 50, 80 % об.; по содержанию твердых парафинов – до 0,53 % масс., смол силикагелевых – до 0,2 % масс.; по температурам помутнения – до 9 °С, температурам застывания – до 12 °С. Плотности конденсатов из

скв. А-1, А-2 и А-5 (797,1–799,3 кг/м³) ниже плотностей конденсатов из других скважин (800,7–811,1 /см³). Однако для совместной переработки конденсатов эти различия несущественны.

Разгонка конденсатов для построения кривой истинных температур кипения (ИТК), а также на фракции группового углеводородного состава и топливные фракции проводилась на автоматической установке фракционированной разгонки нефти фирмы Fisher в соответствии с ASTM 2892 и ASTM 5236. Поглощение газообразных сернистых соединений осуществлялось с помощью 10%-ного раствора хлористого кадмия в блоке сероочистки установки.

Сравнительная характеристика конденсатов, отобранных в период 2012–2013 гг., по фракционному составу приведена на рис. 1. Можно отметить, что кривые фракционных составов в целом однотипны по виду и расположены близко друг к другу, однако фракционные составы конденсатов не идентичны. Так, конденсаты из скв. А-1 и А-5 содержат в своем составе большее количество легких фракций (верхние кривые на рис.1), чем конденсаты из других скважин, а конденсат из скв. А-13 – большее количество высококипящих фракций (нижняя кривая).

Компонентный состав нормальных и изопреноидных алканов стабильных конденсатов

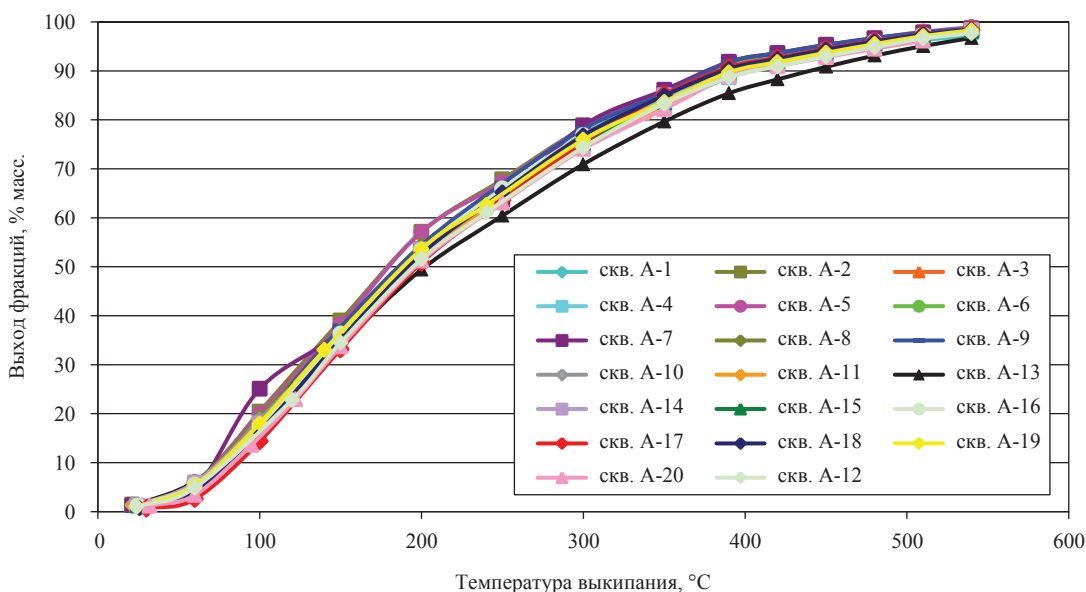


Рис. 1. Фракционный состав конденсатов (кривые ИТК)
(отбор 2012–2013 гг.)

АГКМ исследовался на газовом хроматографе Varian CP-380, снабженном 50-метровой капиллярной колонкой (CP-Sil 5 CB) и пламенно-ионизационным детектором, в режиме программирования температуры. Обработка хроматограмм и их расчет проводились с использованием прикладной программы Galaxie.

На рис. 2 представлено молекулярно-концентрационное распределение *n*-алканов в исследуемых конденсатах.

Согласно рис. 2, кривые молекулярно-концентрационного распределения *n*-алканов конденсатов однотипны и расположены близко друг к другу за исключением конденсата из скв. А-17, доля низкокипящих углеводородов (УВ) C_5 – C_8 в котором ниже, чем в других конденсатах. Такое отличие, вероятно, вызвано условиями отбора данной пробы конденсата с сепаратора. Для всех конденсатов отмечается достаточно протяженный ряд *n*-алканов в 36–40 атомов углерода и один ярко выраженный максимум в области низкокипящих углеводородов C_6 – C_7 .

Компонентный состав конденсатов АГКМ: *n*-алканы – 27,72–30,05 % масс., ациклические изопреноидные алканы – 2,33–2,75 % масс., легкие ароматические УВ (бензол, толуол, этилбензол и ксилолы) – 5,75–6,42 % масс., легкие нафтеновые УВ (циклопентан, метилциклопентан, циклогексан и метилциклогексан) – 3,79–4,40 % масс. Нормальные алканы более чем в 10 раз преобладают над изопреноидными.

Для астраханских конденсатов характерным является то, что при значительной протяженности ряда нормальных алканов в 36–40 атомов углерода в составе конденсатов содержится достаточно высокое количество низкокипящих УВ C_5 – C_8 (28–31 % масс.), в 1,5 раза превышающее количество высококипящих УВ C_{16} – C_{32} (16,8–21,8 % масс.). Такие особенности компонентного состава свойственны флюидам, находящимся в зоне аномально высоких температур и давлений.

Генетические показатели конденсатов также достаточно близки. Так, коэффициенты нечетности в области УВ C_{15} – C_{17} изменяются в интервале 1,01–1,07; в области высококипящих УВ C_{25} – C_{26} наблюдается некоторое преобладание нечетных УВ над четными ($(C_{25} + C_{27}) / 2C_{26} = 1,10$ – $1,20$); в области УВ C_{28} – C_{30} – противоположная тенденция: четные УВ преобладают над нечетными ($(C_{28} + C_{30}) / 2C_{29} = 1,04$ – $1,24$). Отношение пристан/фитан (0,94–1,06), характеризующее фациально-генетическую обстановку и тип основного органического вещества, как и отношения пристан/*n*- C_{17} (0,19–0,20) и фитан/*n*- C_{18} (0,23–0,25), меняются в узком интервале, что указывает на общность источника и условий образования конденсатов АГКМ. Низкие значения отношения пристан/фитан связаны с сапропелево-гумусовым органическим веществом (ОВ) [5].

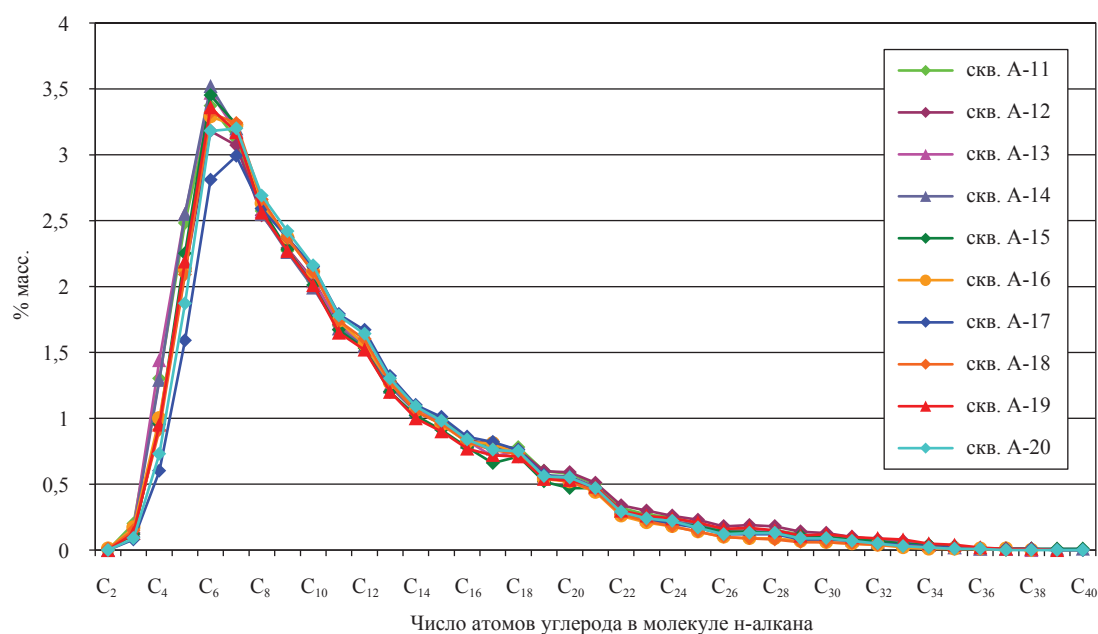


Рис. 2. Молекулярно-концентрационное распределение *n*-алканов в конденсатах АГКМ

Авторами проведено сравнение исследованных конденсатов методом «отпечатков пальцев» [6], предложенным компанией Chevron, для выявления вертикальной и горизонтальной флюидосообщаемости вмещающих резервуаров. Метод заключается в сравнении диаграмм, построенных по соотношениям высот парных пиков в двух интервалах хроматограмм. Совпадение диаграмм указывает на общий вмещающий резервуар, расхождение более 5 % – на разобщенность резервуаров. На рис. 3 представлены диаграммы, построенные для конденсатов АГКМ.

Результаты, полученные методом «отпечатков пальцев», – совпадение диаграмм в обоих

интервалах хроматограмм – указывают на общность вмещающего резервуара. Аналогичные диаграммы получены и для конденсатов из скважин отбора 2012 г.

Групповой углеводородный состав был определен для трех конденсатов с разными значениями величин плотностей: из скв. А-1 – с плотностью 799,3 кг/м³, из скв. А-2 – с плотностью 797,2 кг/м³ и из скв. А-4 – с плотностью 807,2 кг/м³. Групповой углеводородный состав фракций конденсатов, выкипающих до 300 °С, определяли методом анилиновых точек; фракций, выкипающих выше 300 °С, – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе фирмы Varian (табл. 2).

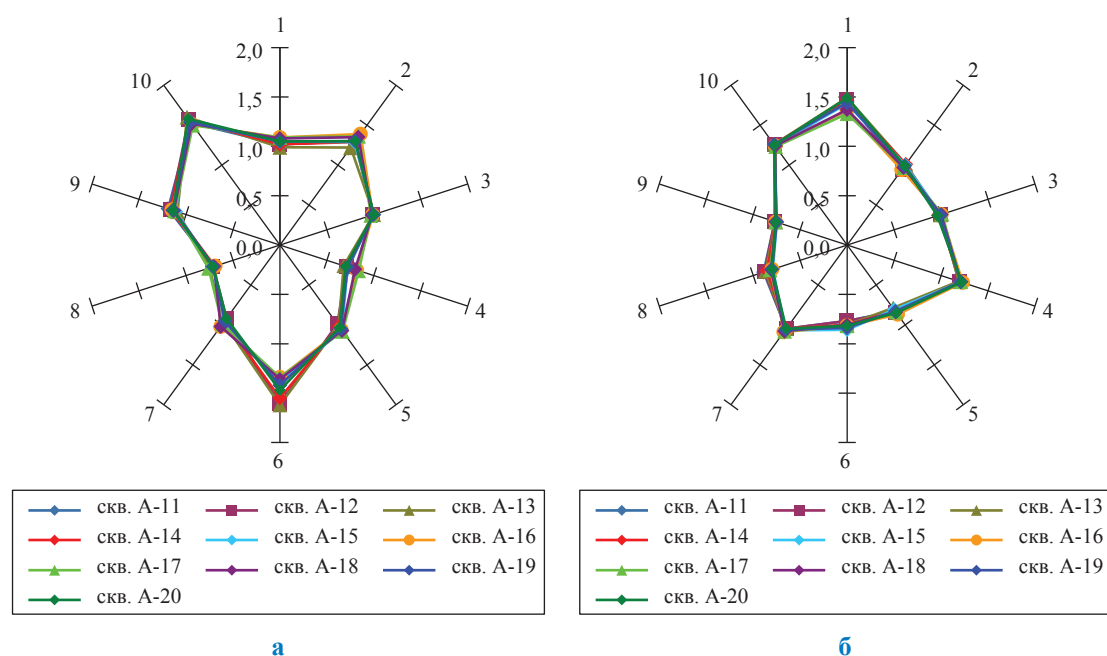


Рис. 3. Диаграммы, построенные в двух интервалах хроматограмм, для конденсатов АГКМ: а – C₈–C₁₁; б – C₁₁–C₁₆

Таблица 2

Групповой углеводородный состав конденсатов АГКМ

Тип УВ	Содержание, % масс. на конденсат		
	Скв. А-1	Скв. А-2	Скв. А-4
Фракция НК-200 °С			
Метановые	28,95	30,72	28,55
Нафтеновые	12,45	14,18	11,83
Ароматические	10,21	10,78	10,62
Фракция НК-300 °С			
Метановые	40,21	40,59	38,54
Нафтеновые	17,08	18,22	15,98
Ароматические	17,82	18,08	18,55
Фракция НК-540 °С			
Метановые	69,21	70,89	67,93
Нафтеновые			
Ароматические	26,41	26,45	28,50

В групповом углеводородном составе конденсатов преобладают метановые УВ – в бензиновой фракции НК-200 °С их содержание составляет 28,55–30,72 % масс., в то время как нафтеновых УВ – 11,83–14,18 % масс. и ароматических – 10,21–10,78 % масс. В дистиллятной части НК-300 °С наблюдается такое же соотношение групп УВ – преобладание метановых (38,54–40,59 % масс.) и примерно одинаковое количество нафтеновых (15,98–18,22 % масс.) и ароматических (17,82–18,55 % масс.), на основании чего конденсаты можно отнести к метановому типу с приблизительно равным содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов.

Во фракциях, выкипающих выше 350 °С, содержание ароматических УВ возрастает и сравнивается с суммой метановых и нафтеновых, однако низкие выходы этих фракций не изменяют общей картины метанового основания конденсатов.

Сравнительный анализ групповых углеводородных составов конденсатов приведен на рис. 4.

Кривые группового состава дистиллятной фракции НК-300 °С конденсатов (рис. 4а) однотипны с примерно равным содержанием в этих конденсатах метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Конденсат из скв. А-4 характеризуется более высокой плотностью, чем конденсаты из скв. А-1 и А-2, содержит в своем составе (во фракции НК-540 °С) меньшее количество метановых и более высокое содержание ароматических углеводородов (рис. 4б).

Содержание всех топливных фракций в конденсате высокое. Широкая бензиновая фракция НК-200 °С составляет более половины от массы конденсата – 50,0–52,5 % масс. В более легких конденсатах из скв. А-2 и А-5 выход этой фракции выше (55,7–55,8 % масс.), а в более тяжелом

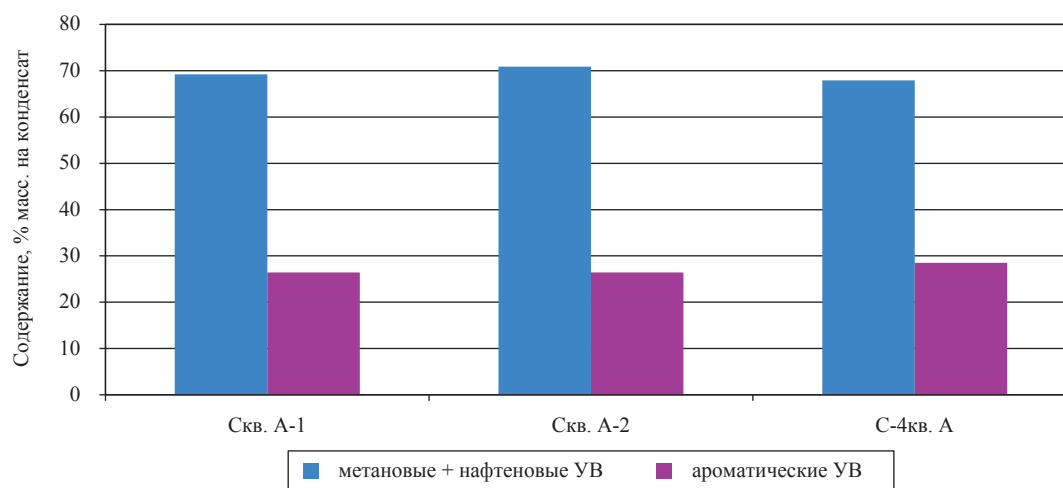
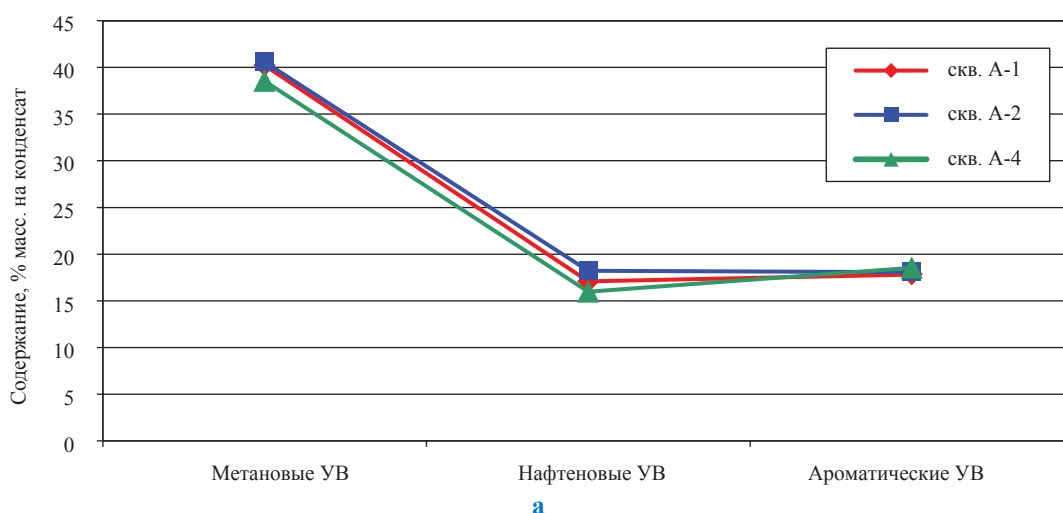


Рис. 4. Сравнение групповых углеводородных составов конденсатов: а – фракция НК-300 °С; б – фракция НК-540 °С

конденсате из скв. А-13 – ниже (48,1 % масс.). Легкая бензиновая фракция НК-120 °С содержится в количестве 21,0–24,0 % масс., на долю бензиновой фракции НК-160 °С приходится 35,7–39,0 % масс., бензиновой фракции НК-180 °С – 42,1–46,4 % масс. Выход керосиновых дистиллятов составляет 34,6–39,7 % масс. Содержание фракций дизельного топлива: дистиллят облегченного фракционного состава 140–320 °С – 44,2–48,6 % масс., более тяжелых фракций 160–340 °С – 42,5–47,5 % масс. и фракций 180–350 °С – 36,3–38,9 % масс. Таким образом, конденсат представляет собой перспективное сырье для получения широкого спектра топливных фракций, требующих, однако, процесса гидроочистки.

В табл. 3 приведена характеристика бензиновых фракций различных температурных интервалов выкипания.

Исследованные бензиновые фракции (НК-120 °С, НК-160 °С, НК-180 °С и НК-200 °С) характеризуются достаточно высокими выходами (22,8–23,7; 37,7; 44,6 и 50,2–55,7 % масс.) и хорошими показателями теплоты сгорания. Однако они имеют низкие значения октановых чисел (59,8–62,1 пунктов по моторному методу при норме 66 для прямогонных бензинов) и давления насыщенных паров (0,59–1,33 кПа

при норме 66–93 кПа), повышенное содержание серы (0,211–0,269 % масс. при норме менее 0,05 % масс.) (см. табл. 3, строки выделены цветом), вследствие чего не отвечают требованиям ТУ 51-03-11088 на фракцию газоконденсатную бензиновую прямогонную для автобензинов газоконденсатных прямогонных.

В целом же эксплуатационные характеристики бензиновых фракций конденсатов позволяют рекомендовать эти фракции в качестве основы для получения автомобильных бензинов после проведения мероприятий по улучшению их качества.

В табл. 4 приведена характеристика керосиновой фракции 120–240 °С конденсатов из скв. А-12 и А-15.

Керосиновые дистилляты конденсатов, выкипающие в температурном интервале 120–240 °С, характеризуются довольно высокими выходами (~38 % масс.), что соответствует требованиям ГОСТ 10227-62 на реактивное топливо марки ТС-1 по плотности, кинематической вязкости, фракционному составу. Однако такие показатели, как содержание ароматических углеводородов и серы (см. табл. 4, ячейки выделены цветом), не укладываются в рамки ГОСТ 10227-62, вследствие чего керосиновые дистилляты можно рекомендовать в каче-

Таблица 3

Характеристика бензиновых фракций

Показатели	Температурные пределы выкипания фракций, °С								
	НК-120			НК-180			НК-200		
	скв. А-12	скв. А-15	скв. А-7	скв. А-11	скв. А-8	скв. А-10	скв. А-2	скв. А-14	скв. А-17
Выход, % масс.	22,82	23,66	23,76	37,66	46,94	45,58	55,69	52,26	50,21
Плотность при 20 °С, кг/м ³	698,8	699,4	701,6	723,0	734,2	736,1	747,2	742,5	749,7
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	0,57	0,57	0,57	0,64	0,69	0,72	0,76	0,75	0,79
Октановое число:									
• по моторному методу	60,5	60,9	62,1	60,4	61,4	61,5	59,8	60,8	60,8
• исследовательскому методу	63,0	63,2	64,7	63,6	65,0	65,3	64,0	65,0	65,0
Давление насыщенных паров, кПа	1,29	1,33	1,32	0,93	0,82	0,73	0,62	0,64	0,59
Теплота сгорания, кДж/кг:									
• низшая	44000	44000	44000	43700	43600	43500	43500	43500	43400
• высшая	48200	48200	48150	47500	47300	47200	47000	47100	46950
Содержание общей серы, % масс.	0,236	0,211	0,20	0,227	0,23	0,24	0,34	0,269	0,211
Групповой углеводородный состав, % масс.:									
• метановые УВ	69,24	69,49	68,27	63,69	61,01	60,04	57,28	58,34	55,16
• нафтеновые УВ	23,38	23,59	24,46	22,04	21,04	21,06	18,46	18,87	20,00
• ароматические УВ	7,19	6,75	7,27	13,55	15,85	16,83	19,25	18,73	20,17
• не идентифицированные УВ	0,19	0,17	0	0,72	2,10	2,07	5,01	4,06	4,67

Таблица 4

Характеристика керосиновой фракции 120–240 °С

Показатели	Скв. А-12	Скв. А-15	Скв. А-7	Норма для марок топлива для реактивных двигателей (ГОСТ 10227-86)	
				ТС-1	
				высший сорт ОКП 02 5121 0205	первый сорт ОКП 02 5121 0204
Выход, % масс.	38,25	37,84	38,64	–	–
Плотность при 20 °С, кг/м ³	791,6	793,0	790,9	Согласно ГОСТ 3900-85, не менее 780 кг/м ³	Не менее 775 кг/м ³
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре 20 °С	1,36	1,45	1,19	Не менее 1,30	не менее 1,25
Фракционный состав (по ГОСТ 2177-99):					
• температура начала перегонки, °С	133,2	133,6	129,3	Не выше 150	Не выше 150
• температура перегонки 10 % об., °С	148,5	148,7	148,7	Не выше 165	Не выше 165
• температура перегонки 50 % об., °С	172,3	171,6	172,7	Не выше 195	Не выше 195
• температура перегонки 90 % об., °С	216,9	213,2	215,6	Не выше 230	Не выше 230
• температура перегонки 98 % об., °С	234	227,1	233,0	Не выше 250	Не выше 250
• остаток, % об.	1,2	1,0	1,3	Не более 1,5	Не более 1,5
• потери, % об.	0,9	0,2	0,8	Не более 1,5	Не более 1,5
Массовая доля ароматических УВ, %	26,4	25,9	27,1	Не более 22	Не более 22
Содержание общей серы, % масс.	0,360	0,345	0,330	Не более 0,20	Не более 0,25

стве основы для получения реактивного топлива только после процесса гидроочистки.

Качество дизельных фракций, выкипающих в различных температурных интервалах, приведено в табл. 5.

Все дизельные фракции характеризуются высокими выходами и по ряду показателей (плотность, фракционный состав, температуры помутнения и застывания) соответствуют требованиям ГОСТ 305-82 на дизтопливо летнее.

Таблица 5

Характеристика дизельных фракций

Показатели	Фракция, № скв.				Норма для марок дизтоплива (ГОСТ 305-82)	
	140–320 °С, скв. А-19	160–340 °С, скв. А-11	180–350 °С, скв. А-5	180–350 °С, скв. А-14	Л	З
	Выход, % масс.	46,83	39,47	36,78	38,07	–
Плотность при 20 °С, кг/м ³	823,6	831,8	847,2	848,0	Не более 860	Не более 840
Плотность при 15 °С, кг/м ³	827,0	835,2	851,3	851,3	–	–
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	1,95	2,52	3,54	3,43	3,0–6,0	1,8–5,0
Фракционный состав:						
• 50 %	207,7	228,6	244,0	246,8	Не более 280	Не более 280
• 96 %	294,0	309,0	327,3	331,2	Не более 360	Не более 340
Температура помутнения, °С	–32	–25	–18	–18	Не выше –5	Не выше –25
Температура застывания, °С	–46	–34	–25	–23	Не выше –10	Не выше –35
Цетановое число, ед. (по расчету, ГОСТ 27768-88)	37,5	42,0	41	42,0	Не менее 45	Не менее 45
Содержание общей серы, % масс.	0,729	0,856	1,38	1,155	Не более 0,20	Не более 0,20

Однако они имеют более низкие значения кинематической вязкости, цетанового числа (см. табл. 5, ячейки выделены цветом) по сравнению с нормами ГОСТа и более высокое содержание серы, вследствие чего для использования их в качестве основы для дизельных топлив различного назначения требуются мероприятия по обессериванию, повышению вязкости и цетанового числа.

Определение содержания серы в конденсатах и топливных фракциях¹

Определение содержания общей серы в конденсатах и топливных фракциях осуществлялось методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии по ГОСТ Р 51947-2002 (ASTM D 4294-98).

Перед проведением измерений прибор был откалиброван по ГСО массовой доли серы в минеральном масле до 5 % масс.

Как было отмечено выше, все конденсаты являются высокосернистыми, содержание серы в них варьируется в пределах 1,08–1,20 % масс.

В табл. 6 приведены данные по содержанию серы в топливных фракциях.

Таблица 6

Содержание серы в топливных фракциях

Пределы выкипания фракций, °С	Содержание серы, % масс.
Бензиновые фракции	
НК-120 (скв. А-7)	0,200
НК-120 (скв. А-12)	0,236
НК-120 (скв. А-15)	0,211
НК-180 (скв. А-8)	0,230
НК-180 (скв. А-10)	0,240
НК-180 (скв. А-14)	0,243
НК-200 (скв. А-2)	0,340
НК-200 (скв. А-14)	0,360
Керосиновые фракции	
120–240 (скв. А-7)	0,330
120–240 (скв. А-12)	0,360
150–250 (скв. А-13)	0,528
Дизельные фракции	
140–320 (скв. А-19)	0,729
160–340 (скв. А-11)	0,856
180–350 (скв. А-14)	1,115
180–350 (скв. А-5)	1,380

¹ Работа по определению содержания серы проведена в Лаборатории химической переработки углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ» И.Е. Кузнецовым и Д.А. Кузнецовым.

Все топливные фракции характеризуются повышенным (по сравнению с нормативами) содержанием серы. В бензинах оно должно быть не более 0,05 % масс., в керосиновых фракциях – не более 0,20–0,25 % масс., во фракциях дизельного топлива – не более 0,20 % масс. Вследствие этого для использования топливных фракций конденсатов АГКМ в качестве основы для получения автомобильных бензинов, авиакеросина и дизельного топлива необходимо проведение процесса серочистки этих фракций.

Анализ современного состояния физико-химических характеристик конденсатов, отобранных в 2012–2013 гг. при испытании 20 эксплуатационных скважин АГКМ, и оценка качества различных топливных фракций позволяют сделать следующие выводы:

1) конденсаты АГКМ из исследованных 20 скважин относятся к тяжелым с плотностью 797,1–811,1 кг/м³, парафинистым (содержание твердых парафинов – 2,14–3,10 % масс.), малосмолистым (содержание силикагелевых смол – 0,50–1,01 % масс.), высокосернистым (содержание общей серы – 1,08–1,20 % масс.). По всем физико-химическим характеристикам они схожи между собой, но не идентичны;

2) конденсаты характеризуются достаточно протяженным рядом n-алканов в 36–40 атомов углерода и одним ярко выраженным максимумом в области низкокипящих углеводородов C₆–C₇. В составе конденсатов отмечено высокое содержание низкокипящих УВ C₅–C₈ (около 30 % масс.), что присуще флюидам, находящимся в зоне аномально высоких давлений и температур;

3) конденсаты выкипают в широком температурном интервале до 540 °С и содержат в своем составе все товарные фракции – бензиновые, керосиновые, дизельные, отличающиеся высокими выходами. Это позволяет рассматривать конденсаты как перспективное сырье для топливной промышленности. Однако все топливные фракции имеют недостатки, не позволяющие использовать их по прямому назначению в качестве моторных топлив, основным из которых является повышенное по сравнению с нормами содержание серы. Только после процесса серочистки и ряда других мероприятий по улучшению качества топливных фракций (повышению вязкости, октанового и цетанового чисел и др.) эти фракции можно использовать в качестве топлив различного назначения.

Рекомендуется совместная переработка конденсатов ввиду схожести их свойств и фракционного состава. Однако в случае необходимости получения более высоких выходов бензинов целесообразно использовать продукцию скв. А-2 и А-5, в составе которых отмечено наиболее высокое содержание бензиновых фракций;

4) геохимические коэффициенты всех исследованных конденсатов достаточно близки, что указывает на общую геохимическую историю данных флюидов. Источником их образования послужило ОВ сапропелево-гумусового типа;

5) в процессе разработки месторождения закономерно происходит снижение пластового давления, которое влияет на компонентный и фракционный составы добываемого конден-

сата. На скважинах, из которых были получены образцы конденсата, текущее пластовое давление равно или превышает давление начала конденсации пластовой системы. Анализ физико-химических характеристик конденсатов показал, что конденсаты имеют близкие значения физико-химических свойств, но не идентичные. Конденсаты из скв. А-1, А-2 (по которым отмечается самое низкое текущее пластовое давление) и скв. А-5 по физико-химическим параметрам и фракционному составу несколько легче конденсатов из других скважин. Учитывая близость текущего пластового давления к давлению начала конденсации пластовой системы, особенно актуальным становится мониторинг изменения составов и свойств добываемых пластовых флюидов.

Список литературы

1. Гаврилов В.П. Современная концепция формирования Астраханского газоконденсатного месторождения по геолого-геохимическим данным / В.П. Гаврилов, С.И. Голованова, М.И. Тарханов // Геохимия нефти и газа. – 2006. – № 6.
2. Лапшин В.И. Термогазодинамические особенности формирования и извлечения пластовых флюидов на Астраханском месторождении: обз. инф. / В.И. Лапшин, Д.В. Изюмченко, В.А. Николаев и др. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2010. – 83 с.
3. Лапшин В.И. Формирование, состав и компонентоотдача пластовых флюидальных систем глубокозалегающих карбонатных залежей: обз. инф. / В.И. Лапшин, В.А. Николаев, Д.В. Изюмченко и др. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2010. – 115 с.
4. Лапшин В.И. Экспериментальная оценка коэффициента конденсатоотдачи Астраханского ГКМ / В.И. Лапшин, Н.И. Воронин, А.П. Желтов и др. // Геология нефти и газа. – 1989. – № 4. – С. 22–23.
5. Чахмахчев В.А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем / В.А. Чахмахчев. – М.: Недра, 1983.
6. Kaufman R.L. A new technique for the analysis of commingled oils and its application to production allocation calculations / R.L. Kaufman, A.S. Ahmed, W.B. Hempkins // Proceedings Indonesian Petroleum Association. – 16th Annual Convention. – 1987.

УДК 622.276.03

А.Л. Ковалев

Фильтрационно-прочностной расчет окрестности ствола вертикальной скважины с использованием критерия пластичности Друкера–Прагера

Ключевые слова:

модель материала пласта, фильтрационно-прочностной расчет, напряженно-деформированное состояние, напряжения, деформации.

Keywords:

model of stratum material, filtration-strength calculation, stress-deformed condition, stresses, deformations.

При выборе конструкции забоя скважины в слабосцементированном коллекторе необходимо учитывать возможность разрушения пород, примыкающих к забойному оборудованию, и вынос частиц разрушенного материала с добываемой продукцией. На практике при планировании бурения на новом объекте в первую очередь руководствуются накопленным опытом эксплуатации скважин в схожих условиях. Параллельно ведутся экспериментальные и теоретические исследования по поиску математических моделей неупругого поведения горной породы и совершенствованию методов фильтрационно-прочностных расчетов на основе испытаний керн и данных геофизических исследований (ГИС) о составе пород продуктивного разреза. Важной частью этих исследований являются вычислительные эксперименты, для проведения которых создают специальные исследовательские модели и программы.

В настоящей статье рассматриваются модели горной породы в окрестности необсаженного ствола вертикальной скважины. Модели созданы в Центре исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ» и являются частью расчетного инструментария, используемого при фильтрационно-прочностной оценке конструкций скважин на конкретных объектах. Пористая порода предполагается изотропной, принимается цилиндрическая система координат, вертикальная ось которой совпадает с осью скважины. Рассматриваются установившиеся течения флюида. Предполагается, что граничные условия не зависят от угловых координат. В силу перечисленных допущений все искомые функции зависят от одной переменной – радиуса r .

Математическая модель

Рассматривается область пласта, ограниченная двумя соосными цилиндрическими поверхностями и двумя плоскостями, ортогональными оси цилиндров. Внутренняя цилиндрическая поверхность соответствует поверхности необсаженного ствола скважины, внешняя – выбирается таким образом, чтобы на ней можно было считать затухшим геомеханическое возмущение от вынутой из ствола породы и фильтрационного потока к нему:

$$R_w \leq r \leq R_f, \quad (1)$$

где R_w , R_f – радиусы внутренней и внешней границ области.

Законы сохранения массы и количества движения в случае установившегося притока флюида к цилиндрической полости принимаются в виде

$$\rho w 2\pi r h = \rho Q = \text{const}, \quad (2)$$

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{\mu}{k} w - \beta \rho w |w|, \quad (3)$$

где P – пластовое (поровое) давление; w – скорость фильтрации; h – толщина пласта; ρ , μ – плотность и вязкость; k , β – коэффициенты проницаемости и турбулентности (коэффициент Форхгеймера).

Закон (3) соответствует однофазной фильтрации, но излагаемая расчетная схема позволяет при необходимости учесть и многофазную фильтрацию, для чего следует заменить (3) соответствующей моделью.

В принятой системе координат действуют три главных эффективных (по Терцаги [1]) напряжения – радиальное (σ_r), тангенциальное (σ_ϕ) и осевое (или вертикальное) (σ_z). Суммарный баланс количества движения для флюида и пористой среды записывается в виде (положительными при этом приняты растягивающие напряжения):

$$\frac{d\sigma_r}{dr} - \frac{dP}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\phi}{r} = 0. \tag{4}$$

Задача решается для условий плоской деформации. Тензор полных деформаций коаксиален тензору напряжений и полностью определяется перемещением вдоль радиуса – $u(r)$. Радиальная, тангенциальная, осевая и объемная деформации определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{du}{dr}, \quad \epsilon_\phi = \frac{u}{r}, \quad \epsilon_z = \epsilon_{z0}, \\ e &= \epsilon_r + \epsilon_\phi + \epsilon_{z0} = \frac{du}{dr} + \frac{u}{r} + \epsilon_{z0}, \end{aligned} \tag{5}$$

где ϵ – деформация вдоль соответствующих осей; ϵ_{z0} – начальная деформация вдоль вертикальной оси (в классических задачах плоской деформации принимается равной нулю); e – объемная деформация.

В области упругого состояния напряжения связаны с деформациями законом Гука–Терцаги–Био:

$$\sigma_r = \lambda e + 2G\epsilon_r + \beta_s KP, \tag{6}$$

$$\sigma_\phi = \lambda e + 2G\epsilon_\phi + \beta_s KP, \tag{7}$$

$$\sigma_z = \lambda e + 2G\epsilon_{z0} + \beta_s KP, \tag{8}$$

где λ – коэффициент Ламе; G – модуль сдвига; K – модуль объемного сжатия; β_s – сжимаемость материала скелета породы.

Граница упругого и пластического состояний (поверхность течения) описывается критерием Кулона–Мора.

$$f_{C-M} = |\tau| + \text{tg}\phi\sigma_n - S_C = 0, \tag{9}$$

где τ и σ_n – соответственно, касательное и нормальное напряжения, приложенные к площадке

скольжения; S_C – когезия (модуль сцепления); ϕ – угол внутреннего трения. Круг Мора для напряжений, расположенных на поверхности течения, должен касаться прямой (9).

В зоне пластического состояния породы полная деформация складывается из двух частей – упругой, подчиняющейся закону Гука (6)–(8), и остаточной пластической.

$$\epsilon_r = \epsilon_r^e + \epsilon_r^p, \quad \epsilon_\phi = \epsilon_\phi^e + \epsilon_\phi^p, \quad \epsilon_z = \epsilon_z^e + \epsilon_z^p. \tag{10}$$

По условию плоской деформации

$$\epsilon_z = \epsilon_z^e + \epsilon_z^p = \epsilon_{z0}. \tag{10a}$$

Для определения пластических деформаций принят ассоциированный закон, согласно которому эти деформации связаны с поверхностью течения соотношениями

$$\epsilon_r^p = \tilde{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma_r}, \quad \epsilon_\phi^p = \tilde{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma_\phi}, \quad \epsilon_z^p = \tilde{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma_z}, \tag{11}$$

где $\tilde{\lambda}$ – коэффициент пропорциональности.

Попутно отметим, что в описываемой расчетной схеме легко может быть использован и неассоциированный закон пластического течения, для чего в (11) функция пластичности (9) заменяется пластическим потенциалом.

Если взять производную по радиусу от тангенциальной деформации (5) и исключить перемещение, то в результате получим условие совместимости

$$\frac{d\epsilon_\phi}{dr} = \frac{\epsilon_r - \epsilon_\phi}{r}. \tag{12}$$

Использование напрямую критерия Кулона–Мора в радиальной задаче сопряжено с определенными трудностями. Дело в том, что касательное и нормальное напряжения в (9) необходимо выразить через два главных напряжения – минимальное и максимальное. Когда главных напряжений всего два, как в задаче сферической симметрией, проблем с использованием критерия Кулона–Мора не возникает [2]. В радиальной задаче главных напряжений три, минимальным из них (по абсолютной величине) для условий прискважинной области всегда будет радиальное [3]. Остается выбрать из оставшихся двух (тангенциального и осевого) максимальное по абсолютной величине напряжение. Этот выбор может быть серьезно осложнен тем, что в пределах зоны пластических деформаций возможна смена в качестве

максимального одного напряжения на другое. В работах [3, 4] эта проблема решается допущением существования в зоне пластических деформаций некой внутренней зоны, в которой тангенциальное напряжение равно осевому. В настоящей статье была использована аппроксимация критерия Кулона–Мора, известная как соотношение Друкера–Прагера [1], в котором задействованы все три главных напряжения. Для рассматриваемого случая соотношение будет иметь вид:

$$\begin{aligned} f_{D-P} &= \alpha I_1 + \sqrt{J_2} - C, \\ I_1 &= \sigma_r + \sigma_\phi + \sigma_z, \\ J_2 &= \frac{1}{6} [(\sigma_r - \sigma_\phi)^2 + (\sigma_\phi - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2], \\ \alpha &= \frac{2 \sin \varphi}{\sqrt{3}(3 \pm \sin \varphi)}; C = \frac{6 S_C \cos \varphi}{\sqrt{3}(3 \pm \sin \varphi)}, \end{aligned} \quad (13)$$

где I_1 и J_2 – первый инвариант тензора напряжений и второй инвариант девиатора тензора напряжений. Знак («+» или «-») в знаменателе выражений для коэффициентов показывает, какая именно поверхность Друкера–Прагера используется для аппроксимации – описанная («+») или вписанная («-»).

Применение соотношения Друкера–Прагера к осесимметричной задаче также вызывает больше трудностей, чем для сферы [5], поскольку связь между напряжениями на поверхности пластического течения перестает быть линейной. Поэтому для решения настоящей задачи был использован численный метод Рунге–Кутты.

Для замыкания математической модели считалось, что заданы поровые давления, радиальное напряжение на внешней границе области (1) и расход флюида. В общем случае существует граница $r = R_p$, разделяющая область упругого состояния материала $R_p \leq r \leq R_f$ и область с остаточными деформациями $R_w \leq r \leq R_f$. Возможны также случаи, когда одна из зон отсутствует и вся область находится в упругом или пластическом состоянии. Для того чтобы выяснить, какой из случаев имеет место, необходимо попытаться «сшить» на границе решения для упругой и пластической зон. При этом для зон решались следующие системы уравнений.

Уравнения для упругой зоны

Напряженно-деформированное состояние в упругой зоне описывается системой дифференциальных уравнений (2)–(4). Если фильтрую-

щуюся жидкость считать несжимаемой (слабосжимаемой) и пренебречь сжимаемостью породы, то указанную систему с учетом (5) можно преобразовать к виду

$$\frac{dP}{dr} = \frac{\mu q}{2\pi k h r} + \frac{\beta \rho q |q|}{4\pi^2 h^2 r^2}, \quad (14)$$

$$\frac{du}{dr} = \frac{\sigma_r - \lambda \left(\frac{u}{r} + \varepsilon_{z0} \right)}{\lambda + 2G}, \quad (15)$$

$$\frac{d\sigma_r}{dr} = \frac{dP}{dr} - \frac{\sigma_r - \sigma_\phi}{r}. \quad (16)$$

Чтобы замкнуть систему (14)–(16), необходимо добавить выражение для тангенциального напряжения, которое может быть получено из (7) с учетом (5):

$$\sigma_\phi = \lambda \left(\frac{du}{dr} + \varepsilon_{z0} \right) + (\lambda + 2G) \frac{u}{r}. \quad (17)$$

Для разрешимости системы (14)–(17) к названным выше граничным условиям необходимо добавить радиальное перемещение на внешней границе. Поскольку такое перемещение неизвестно, то задавалось радиальное напряжение на границе упругой и пластической зон, а перемещение подбиралось таким, чтобы решение соответствовало этому и остальным граничным условиям. В частном случае (при отсутствии зоны пластических деформаций) граничным будет нулевое радиальное напряжение на стенке скважины.

Уравнения для пластической зоны

В систему уравнений для пластической зоны также входят уравнения (14) и (16), а кроме того уравнение для тангенциальной деформации, полученное из (12) подстановкой в него выражения для радиальной упругой деформации:

$$\frac{d\varepsilon_\phi}{dr} = \frac{1}{E} [\sigma_r - \nu(\sigma_\phi + \sigma_z)] + \varepsilon_r^p - \varepsilon_\phi, \quad (18)$$

где E – модуль Юнга; ν – коэффициент Пуассона.

Чтобы замкнуть систему (14), (16), (18), необходимо добавить выражения для σ_ϕ , σ_z и ε_r^p . В качестве таковых используется следующая система уравнений:

$$\alpha I_1 + \sqrt{J_2} - C = 0, \quad (19)$$

$$\left\{ \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_r + \sigma_\phi)] - \varepsilon_{z0} \right\} (6\alpha\sqrt{J_2} + 2\sigma_r - \sigma_\phi - \sigma_z) + \varepsilon_r^p (6\alpha\sqrt{J_2} - \sigma_r - \sigma_\phi + 2\sigma_z) = 0, \quad (20)$$

$$\left\{ \varepsilon_\phi - \frac{1}{E} [\sigma_\phi - \nu(\sigma_r + \sigma_z)] \right\} (6\alpha\sqrt{J_2} + 2\sigma_r - \sigma_\phi - \sigma_z) - \varepsilon_r^p (6\alpha\sqrt{J_2} - \sigma_r + 2\sigma_\phi - \sigma_z) = 0. \quad (21)$$

Уравнение (19) получено из (13) для условия пластического течения. Уравнения (20) и (21) – из (10а) и (10) с учетом (11) и (12). Система уравнений (19)–(21) является нелинейной и решается итерационным методом Ньютона.

Система уравнений (14), (16), (18)–(21) решается методом Рунге–Кутты от внутренней границы (стенки скважины). Для ее разрешимости на этой границе достаточно задать ε_ϕ (радиальное напряжение здесь равно нулю, пластовое давление известно, если фильтрационные свойства пласта не зависят от напряжений). Для лучшей сходимости численного метода значения остальных напряжений, входящих в (16) и (18), на внутренней границе можно определить, составив и решив относительно σ_ϕ и σ_z систему из двух уравнений – уравнения (19) и следующего:

$$\frac{1}{E} [\sigma_z - \nu\sigma_\phi] (6\alpha\sqrt{J_2} + 2\sigma_\phi - \sigma_z) + \varepsilon_\phi (6\alpha\sqrt{J_2} - \sigma_\phi + 2\sigma_z) - \frac{1}{E} [\sigma_\phi - \nu\sigma_z] (6\alpha\sqrt{J_2} - \sigma_\phi + 2\sigma_z) + \varepsilon_{z0} (6\alpha\sqrt{J_2} + 2\sigma_\phi - \sigma_z) = 0. \quad (22)$$

Данная расчетная схема справедлива для условий идеальной пластичности, но легко может быть адаптирована и для модели пластичности с упрочнением (билинейной модели). В этом случае когезия (сцепление) не постоянна, а зависит от накопленной в данной точке пластической деформации

$$S_c(\chi) = S_c^e + (S_c^{peak} - S_c^e) \frac{\chi}{\varepsilon_{max}^p},$$

$$\chi = \sqrt{(\varepsilon_r^p)^2 + (\varepsilon_\phi^p)^2 + (\varepsilon_z^p)^2}, \quad (23)$$

где S_c^e – модуль сцепления в состоянии перехода от упругих к пластическим деформациям; S_c^{peak} – модуль сцепления в состоянии максимального напряжения; χ – параметр, характеризующий суммарную пластическую деформацию; ε_{max}^p – максимальная пластическая деформация (деформация разрушения).

Совместное решение для упругой и пластической зон

Как указано выше, параметры пластической зоны можно определить полностью, задав на внутренней границе (стенке скважины) значение единственной переменной – полной тангенциальной деформации. Чтобы «сшить» решение для пластической зоны с решением для упругой зоны, необходимо определить еще один параметр – радиус границы между зонами. Условиями «сшивки» будут являться попарное равенство на границе всех трех напряжений (со стороны каждой из зон) и равенство нулю на границе пластических деформаций.

Указанная задача решалась процедурой подбора названных переменных – полной тангенциальной деформации на стенке скважины и радиуса границы между упругой и пластической зонами – до достижения с заданной точностью равенства напряжений на границе зон и равенства нулю пластической тангенциальной деформации на той же границе.

Примеры расчета

В завершение приведем две серии расчетов. В первой серии сопоставляются три расчета (I, II и III) с идеальной пластичностью, отличающиеся уровнем вертикального (осевого) напряжения на внешней границе. Во второй серии один из вариантов первой серии сопоставляется с соответствующим по осевому напряжению вариантом с упрочнением (билинейная модель). В аппроксимации критерия пластичности использована описанная поверхность Друкера–Прагера. Для простоты в примерах рассматривается нелинейная фильтрация несжимаемой жидкости. Исходные данные для расчетов приведены в таблице. Результаты расчетов представлены на рис. 1–6.

На рис. 1 сопоставляются напряжения в трех расчетах с идеальной пластичностью. Наглядно отображено, что с повышением осевого напряжения на внешней границе увеличивается радиус зоны пластических деформаций. Для осевого напряжения $-330,6$ бар он составляет $1,00$ м, для $-430,6$ бар – $1,12$ м, для $-490,6$ бар – $1,40$ м. В первом случае максимальным главным напряжением на протяжении всей пластической зоны остается тангенциальное напряжение, в двух других на границе упругой и пластической зон максимальным главным является осевое напряжение, в дальнейшем (по мере приближения к стволу скважины) его в этом качестве меняет тангенциальное напряжение.

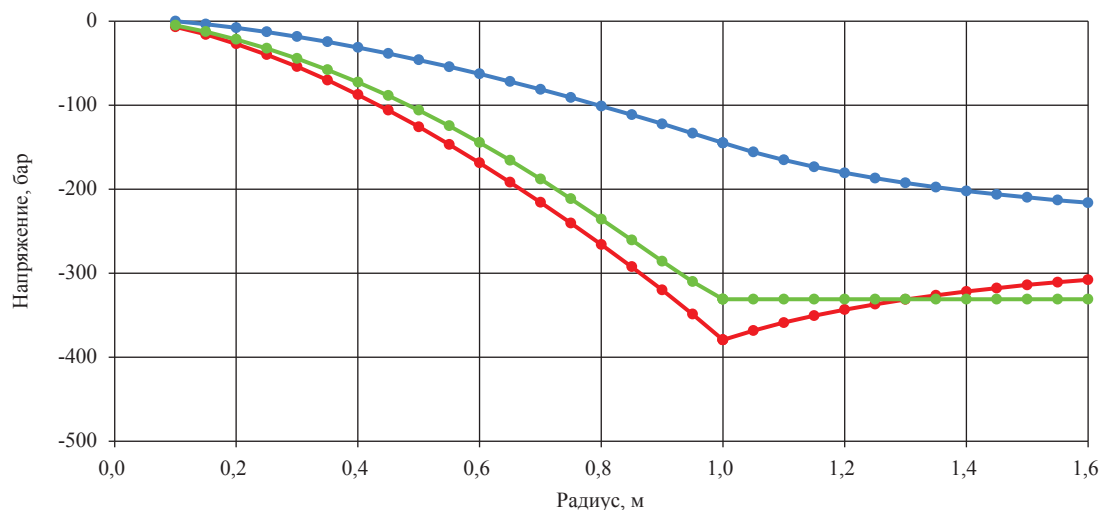
На рис. 2 и 3 для указанных расчетов сопоставляются пластические деформации и перемещения. С увеличением осевого напряжения наблюдается рост этих параметров, и для напряжения $-490,6$ бар они достигают, соответственно, значений 141 (тангенциальная деформация) и $5,46$ м (перемещение). Столь высокие значения деформаций и перемещений указывают на необходимость при использовании модели идеальной пластичности введения связанных с этими параметрами критериев разрушения материала пласта.

На рис. 4–6 сопоставляются напряжения, деформации и перемещения в варианте пластичности с упрочнением (билинейная модель) с осевым напряжением на внешней границе $-430,6$ бар и соответствующем по этому параметру варианте идеальной пластичности. Отображено, что в модели с упрочнением по сравнению с моделью идеальной пластичности сокращается радиус зоны пластичности (до $0,4$ против $1,12$ м), тангенциальное напряжение остается на том же уровне, многократно уменьшаются деформации и перемещения (соответственно, до $2,84$ и $0,11$ м против $112,84$ и $4,37$ м). В отличие от модели идеальной пластичности в модели с упрочнением уже есть критерий разрушения материала – деформация разрушения, по которому можно определить радиус зоны разрушения.

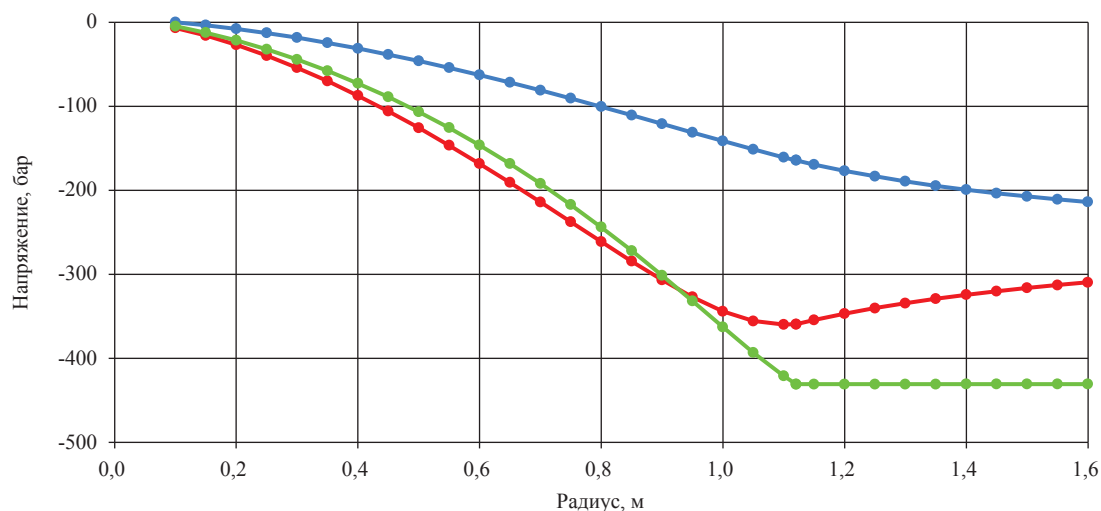
Исходные данные для примеров

Наименование параметра	Единица измерения	Значение			
		ИП I	ИП II	ИП III	БМ
Радиус скважины	м	0,1			
Радиус внешней цилиндрической границы	м	10			
Толщина пласта	м	10			
Проницаемость	Дарси	5			
Коэффициент Форхгеймера	1/см	639504,3			
Дебит жидкости	м ³ /сут	676			
Вязкость жидкости	сП	2			
Плотность жидкости	кг/м ³	800			
Пластовое давление на внешней границе	бар	200			
Горное давление на внешней границе	бар	-460			
Вертикальное (осевое) напряжение на внешней границе	бар	-330,6	-430,6	-490,6	-430,6
Модуль Юнга	бар	20000			
Коэффициент Пуассона	б/р	0,25			
Модуль сцепления при переходе в пластическое состояние	бар	2			
Модуль сцепления при разрушении	бар	–	–	–	4
Угол внутреннего трения	°	25			
Деформация разрушения	б/р	–	–	–	0,25

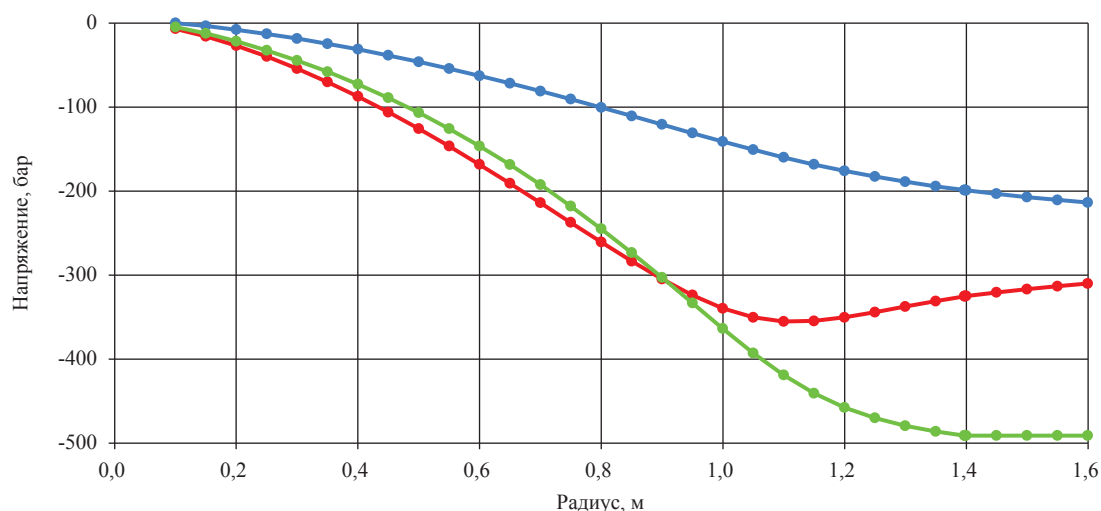
Примечание: ИП – идеальная пластичность, БМ – билинейная модель.



I



II



III

—•— σ_r —•— σ_ϕ —•— σ_z

Рис. 1. Распределение σ_r , σ_ϕ и σ_z в расчетах с идеальной пластичностью (I–III)

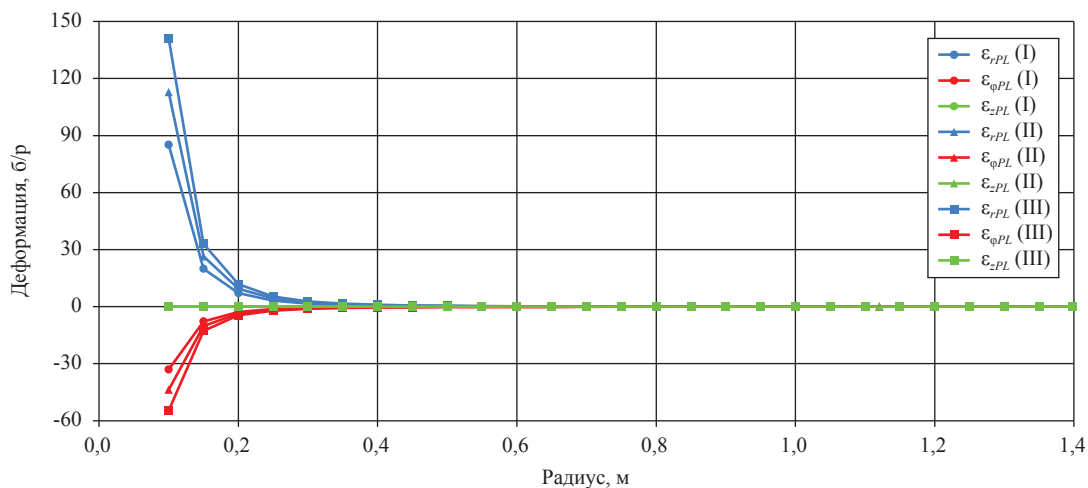


Рис. 2. Распределение пластических деформаций $\epsilon_{r,PL}$, $\epsilon_{\phi,PL}$ и $\epsilon_{z,PL}$ в расчетах с идеальной пластичностью (I–III)

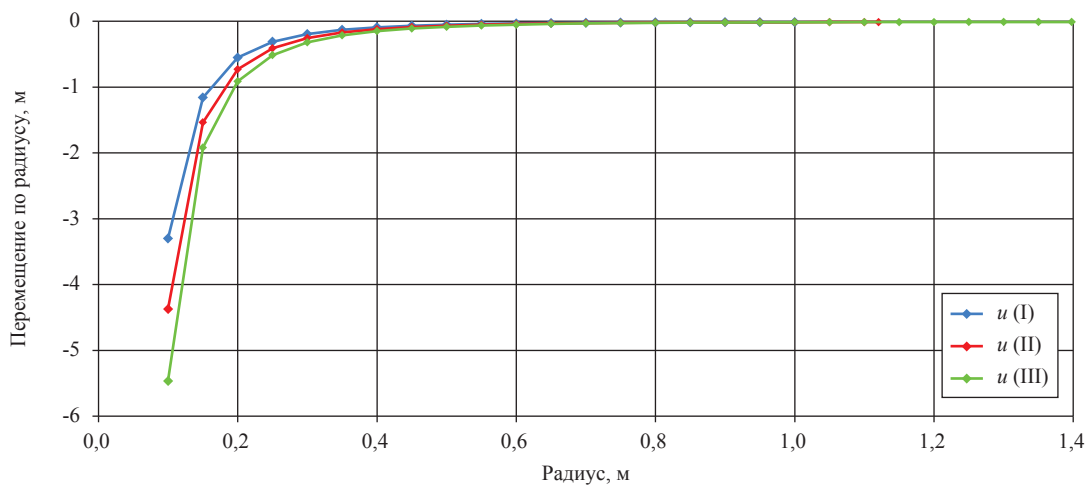


Рис. 3. Распределение u в расчетах с идеальной пластичностью (I–III)

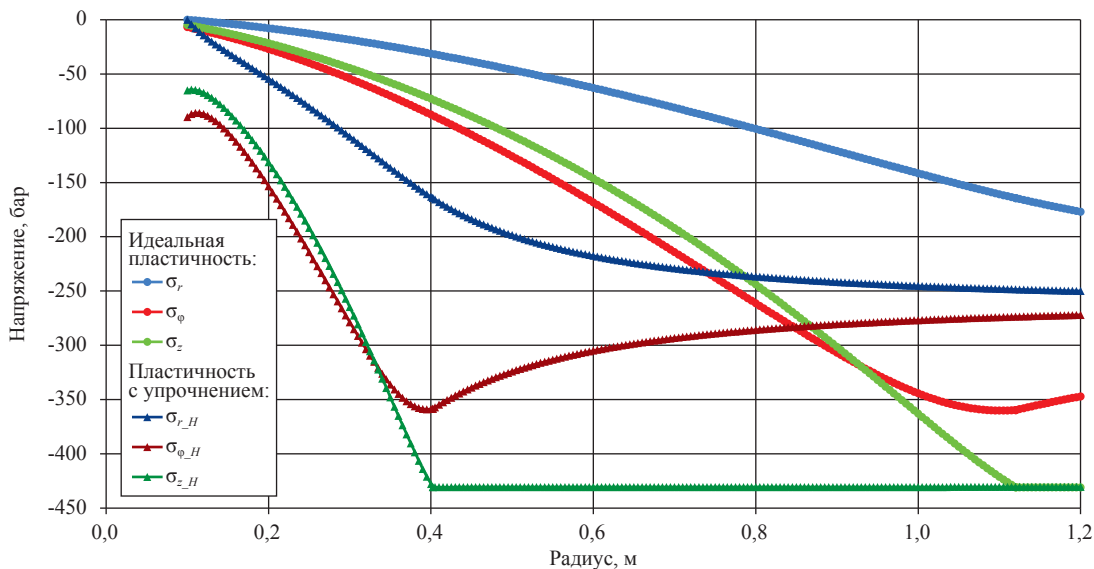


Рис. 4. Сопоставление распределения σ_r , σ_ϕ и σ_z в расчетах для идеальной пластичности и пластичности с упрочнением

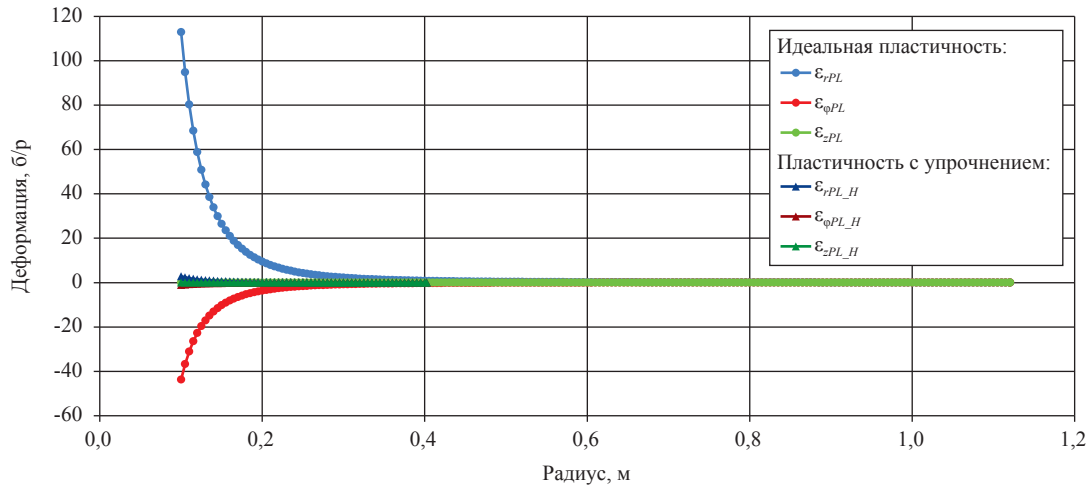


Рис. 5. Сопоставление распределения пластических деформаций ϵ_{rPL} , $\epsilon_{\phi PL}$ и ϵ_{zPL} в расчетах для идеальной пластичности и пластичности с упрочнением

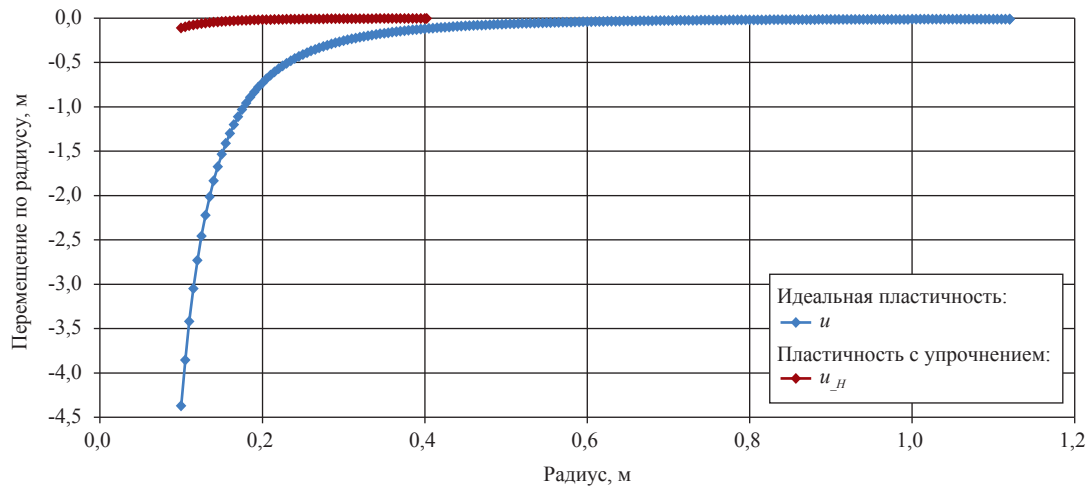


Рис. 6. Сопоставление u в расчетах для идеальной пластичности и пластичности с упрочнением

В заключение на основании рассмотренного материала можно сделать следующие выводы:

- автором предложен комплекс методик для фильтрационно-прочностного расчета напряжений и деформаций, возникающих в горной породе, окружающей необсаженный ствол вертикальной скважины, под действием установившегося течения пластового или закачиваемого флюида;
- указанные методики позволяют учесть линейный и двучленный законы фильтрации, а также многофазность потока;
- расчеты напряженно-деформированного состояния включают определение пластических деформаций, что позволяет использовать различные критерии разрушения, в том числе деформационные.

Список литературы

1. Fjaer E. Petroleum related rock mechanics / E. Fjaer, R.M. Holt, P. Horsrud et. al. – Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2008. – 491 p.
2. Bartli R.K. Stability and Failure of Sand Arches / R.K. Bartli, R. Risnes // SPEJ. – April 1981. – P. 236–248.
3. Risnes R. Sand Stresses Around a Wellbore / R. Risnes, R.K. Bartli, P. Horsrud // SPEJ. – December 1982. – P. 883–898.
4. Пятахин М.В. Геомеханические проблемы при эксплуатации скважин / М.В. Пятахин. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – 266 с.
5. Ковалев А.Л. Фильтрационно-прочностной расчет окрестности перфорационной каверны / А.Л. Ковалев, Е.В. Шеберстов // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – С. 117–129. – (Серия «Вести газовой науки»).

УДК 553.98

А.В. Дахнов, И.Б. Крюкова

Повышение достоверности определения коэффициента открытой пористости газовольюметрическим пикнометром «Поромер»

Ключевые слова:

пористость, коэффициент пористости, газовольюметрический способ, жидкостенасыщение, гидростатическое взвешивание, плотность.

Keywords:

porosity, porosity coefficient, gas-volumetric method, liquid saturation, hydrostatic weighing, density.

Пористость – одна из основных характеристик горных пород, определяющих запасы углеводородов. В практике исследования kernового материала определение коэффициента открытой пористости проводят несколькими способами – жидкостенасыщением (способ Преображенского) и газовольюметрическим способом. Каждый из них имеет как преимущества, так и недостатки.

Определение коэффициента открытой пористости газовольюметрическим способом (K_{noz}) рекомендуется проводить по гелию, молекулы которого обладают значительно меньшими размерами в сопоставлении с молекулами воды или керосина и, соответственно, более высокой проникающей способностью. Это свойство молекул гелия предохраняет от завышения пористости, определенной газовольюметрическим методом, по сравнению с пористостью, установленной жидкостенасыщением (по воде, K_{noz} (K_{noz})): $K_{noz} > K_{noz}$ (K_{noz}).

Рассмотрим преимущества и недостатки определения коэффициента открытой пористости на примере газовольюметрического пикнометра «Поромер», изготавливаемого ООО «ЭкогеосПром», который позволяет оперативно определить на высушенных и взвешенных образцах K_{noz} , а также объемную (δ_n) и минералогическую (δ_m) плотности.

Как известно, K_{noz} представляет собой отношение объема пор ($V_{пор}$) к объему породы (исследуемого образца) ($V_{обр}$), т.е. для его расчета необходимо определить эти показатели:

$$K_{noz} = V_{пор} / V_{обр}. \quad (1)$$

Перед началом измерений прибор калибруют: определяют соответствие его показаний объему эталонного образца и в случае несоответствия измеренных и эталонных данных в прибор вводят сведения об объеме эталона, что позволяет скорректировать получаемые данные. В дальнейшем газовольюметрический пикнометр «Поромер» определяет объем скелета ($V_{ск}$) (твердой фазы), помещенного в измерительную камеру объекта. $V_{обр}$ рассчитывается по данным измерений размеров образца правильной геометрической формы (цилиндра и др.), что позволяет определить $V_{пор}$ по разности $V_{обр}$ и $V_{ск}$:

$$V_{пор} = V_{обр} - V_{ск}. \quad (2)$$

Знание массы высушенного образца (M_c) позволяет дополнительно рассчитать плотностные характеристики образца – δ_n и δ_m :

$$\delta_m = M_c / V_{ск}, \quad (3)$$

$$\delta_n = \delta_m (1 - K_{noz}). \quad (4)$$

Выражения (1), (2) и (4) показывают, что результаты вычислений зависят от точности определения геометрических размеров объекта исследования.

При гидростатическом взвешивании $V_{обр}$ определяют по потере массы насыщенного образца при погружении его в жидкость. Результаты определения объема не зависят ни от формы, ни от точности определения геометрических размеров исследуемого объекта.

Согласно требованиям [1, 2], образцы, на которых проводят стандартные исследования, должны иметь правильную геометрическую форму. Однако в процессе изготовления и работы возможно появление некоторых изъянов во внешней форме образца – непостоянства диаметра цилиндрика по высоте, овальности, небольших сколов и т.д. В таких случаях определение размеров образца штангенциркулем может привести к искажению его объема, а величины $K_{по}$ и δ_n ((1), (4)) будут отличаться в сторону завышения или занижения их истинных значений.

Большое преимущество газоволюметрического способа измерения $K_{по}$ перед методом Преображенского выявляется при исследовании кавернозных пород с открытыми по поверхности образца полостями, из которых жидкость может вытекать под действием собственного веса еще до взвешивания, и при гидростатическом взвешивании определяется величина меньшая, чем внешний объем образца.

На рис. 1 приведено типичное сопоставление коэффициентов пористости, определенных по газу и воде. На поле сопоставления можно отметить точки как с $K_{по з} > K_{по в}$, так и с $K_{по з} \leq K_{по в}$. Получим:

$$K_{по з} = 0,98K_{по в} - 0,32$$

с показателем достоверности $R^2 = 0,90$.

Результаты сопоставления характеризуются значительным количеством образцов с занижен-

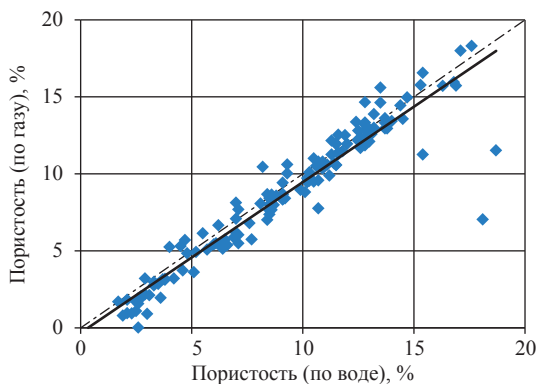


Рис. 1. Пример сопоставления коэффициентов пористости, определенных по газу и воде

ной пористостью, измеренной газоволюметрическим методом по сравнению с пористостью по воде ($K_{по з} < K_{по в}$). Для слабоглинистых образцов такое занижение вызывает сомнения в достоверности полученных результатов.

Для более детального изучения результатов сопоставления $K_{по з}$ и $K_{по в}$ была сделана выборка образцов с $K_{по з} \leq K_{по в}$ (рис. 2). Уравнение регрессии данной коллекции образцов описывается уравнением прямой:

$$K_{по з} = 0,93K_{по в} - 0,33; R^2 = 0,90.$$

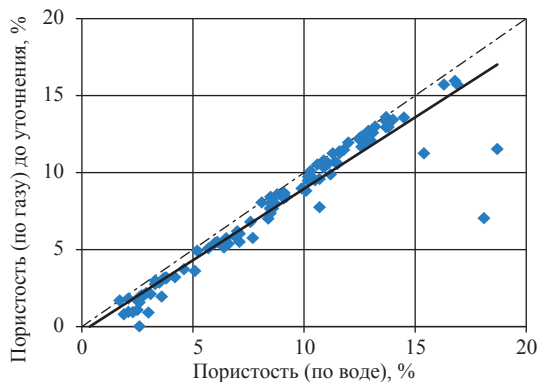


Рис. 2. Сопоставление величин коэффициентов открытой пористости, определенных по газу и воде, для образцов с $K_{по з} \leq K_{по в}$ до внесения поправок за точность определения внешнего объема образца

Уравнения двух графиков, представленных на рис. 1 и 2, отличаются в основном коэффициентом при $K_{по в}$, что объясняется условиями выборки образцов для сопоставления.

Если вместо $V_{обр}$, рассчитанного по геометрическим размерам образца, взять данные, полученные при гидростатическом взвешивании, то можно скорректировать получаемые результаты при газоволюметрическом определении пористости (рис. 3).

В результате внесения поправок в $V_{обр}$, рассчитанный по данным измерения длины и диаметра образца, и сопоставления $K_{по}$ для выборки образцов, представленной на рис. 2, можно отметить, что точки расположились практически так, как это требуется исходя из свойств используемого газа.

Сопоставление, приведенное на рис. 3, имеет уравнение регрессии

$$K_{по з} = 1,03K_{по в} + 0,11; R^2 = 0,99.$$

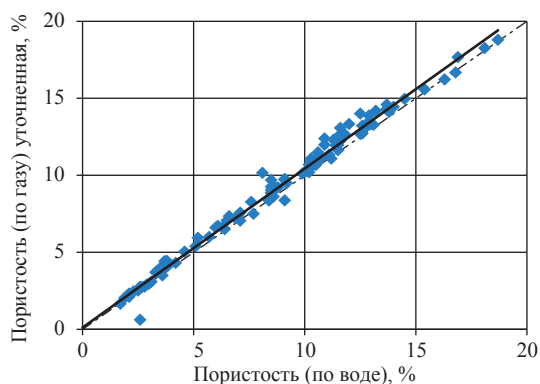


Рис. 3. Изменение расположения образцов на поле сопоставления K_{noz} и $K_{нов}$ по сравнению с рис. 2 в результате внесения изменений в объем образца, рассчитанный газоволюметрическим пикнометром «Поромер»

Свободный член в уравнении показывает, что в среднем $K_{noz} > K_{нов}$ и разность $K_{noz} - K_{нов}$ составляет $\sim 0,1$ абсолютных процента. Однако относительное изменение коэффициента пористости $\Delta K_n = (K_{noz} - K_{нов}) / K_{noz}$ происходит по всему диапазону изменения величины пористости и становится тем значимее, чем меньше пористость (рис. 4). Сопоставление имеет экспоненциальный вид и описывается уравнением

$$\Delta K_n = 0,55e^{-0,15K_{noz}}; R^2 = 0,80.$$

Уточнение величины K_{noz} измеренного газоволюметрическим способом, позволяет повысить достоверность петрофизических связей, например $\delta_n - f(K_{noz})$ (рис. 5).

На рис. 5 представлены зависимости $\delta_n = f(K_{noz})$ до и после введения поправки в объем образца.

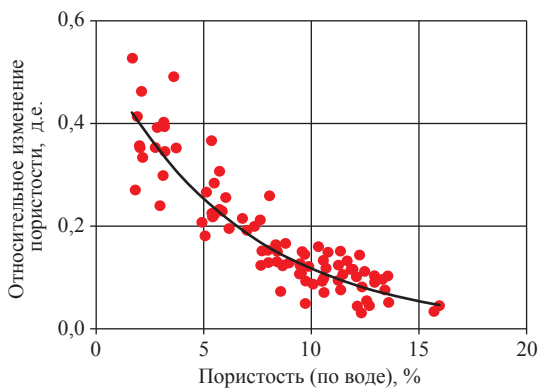


Рис. 4. Зависимость относительного изменения пористости от величины коэффициента пористости по газу

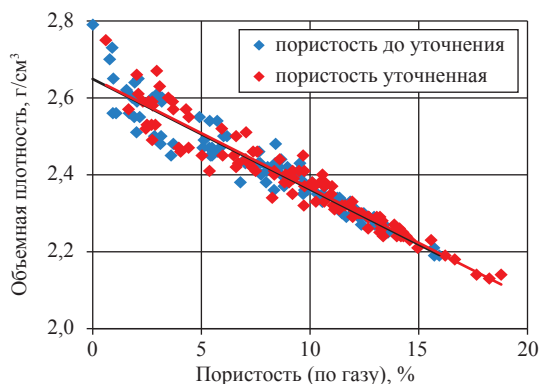


Рис. 5. Зависимость $\delta_n = f(K_{noz})$ до и после введения поправки в объем образца

Уравнения регрессии и показатели достоверности показывают, что характер зависимости практически не изменяется (коэффициенты уравнения постоянны):

$$\delta_n 0,029K_{noz} + 2,65; R^2 = 0,907$$

(до внесения поправки в $V_{обр}$);

$$\delta_n 0,029K_{noz} + 2,65; R^2 = 0,923$$

(после внесения поправки в $V_{обр}$),

но достоверность возрастает с 0,907 до 0,923.

Это вполне объяснимо, так как объемная плотность рассчитывается через K_{noz} (4).

Таким образом, при измерении коэффициента открытой пористости газоволюметрическим способом следует учитывать возможные погрешности в результатах определений и вводить поправки в величины K_{noz} и δ_n после насыщения образцов жидкостью и определения K_{noz} .

Список литературы

- ГОСТ 26450.0-85 Породы горные. Общие требования к отбору и подготовке проб для определения коллекторских свойств. – М.: Изд-во стандартов, 1985.
- ГОСТ 26450.2-85. Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. – М.: Изд-во стандартов, 1985.
- Гудок Н.С. Определение физических свойств нефтеводосодержащих пород / Н.С. Гудок, Н.Н. Богданович, В.Г. Мартынов. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2007.

УДК 622.324

А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев, И.С. Александров

Расчет фазовых равновесий сложных углеводородных смесей на основе многоконстантных обобщенных уравнений состояния

Фазовое поведение многокомпонентных углеводородных смесей природного или технологического происхождения моделируют, как правило, с применением различных кубических уравнений состояния (УС). Наиболее широко применяют уравнения Пенга–Робинсона (ПР) [1], Соава–Редлиха–Квонга (СРК) [2, 3] и четырехконстантное уравнение Брусилковского (БРС) [4]. Этот перечень может быть продолжен, однако другие виды кубических уравнений менее разработаны и, насколько известно авторам, не имеют каких-либо существенных преимуществ перед указанными УС. В то же время кубические УС обладают одним существенным недостатком – они не обеспечивают высокую точность расчета термодинамических свойств (ТДС). Этому вопросу уделено много внимания в научной литературе, в том числе в работах авторов [5–7]. В качестве альтернативы в работе [7] предлагается производить расчет ТДС сложных углеводородных смесей на основе двух обобщенных многоконстантных УС, описывающих все термодинамические свойства, соответственно, *n*-алканов и углеводородов циклического строения в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа. В данной работе предлагается методика расчета фазовых равновесий сложных углеводородных смесей на основе указанных многоконстантных УС.

Моделирование состава сложной углеводородной смеси

В связи с тем, что рассматриваются углеводородные смеси, для которых индивидуальный углеводородный состав не определен, возникает проблема его идентификации (моделирования). Как правило, состав жидких углеводородных смесей моделируется псевдокомпонентами (подфракциями). Эти вопросы частично рассмотрены в работе [5]. Псевдокомпонент характеризуется набором интегральных показателей состава – средней температурой кипения (T_{bi}), средней молярной массой (M), относительной плотностью (ρ_4^{20}), показателем преломления (n_d^{20}) и др. Однако в реальных условиях информация о псевдокомпонентах оказывается весьма ограниченной, и приходится использовать расчетные методы [5, 8]. Моделирование состава псевдокомпонентами производится на основе данных о фракционном составе, который может быть получен перегонкой в аппарате АРН-2 [9] (получают данные для кривой истинных температур кипения (ИТК)) либо в аппарате Энглера (при этом необходимо произвести пересчет температур на кривую ИТК [8]). Кривая разгонки (рис. 1) разбивается на пять подфракций (псевдокомпонент), соответствующих 10, 30, 50, 70, 90 % отгона по объему. Если исследуется фракция представительной нефти или газового конденсата, для которых, как правило, производится разгонка на десятиградусные фракции в аппарате АРН-2 с определением физико-химических показателей (n_d^{20} , ρ_4^{20} , M) для каждой фракции, то следует аппроксимировать указанные данные как функцию средней температуры кипения во всем исследованном диапазоне температур и по полученным зависимостям определить показатели состава для каждой подфракции. Однако зачастую такие данные недоступны. Поэтому рассмотрим вариант, когда имеется минимальная информация о физико-химических свойствах (ФХС) смеси – кривая разгонки, n_d^{20} , ρ_4^{20} и M .

Ключевые слова:
термодинамические свойства, фазовые равновесия, уравнение состояния, летучесть, углеводород, нефть, газовый конденсат.

Keywords:
thermodynamic properties, phase equilibria, status equation, volatility, hydrocarbon, oil, gas condensate.

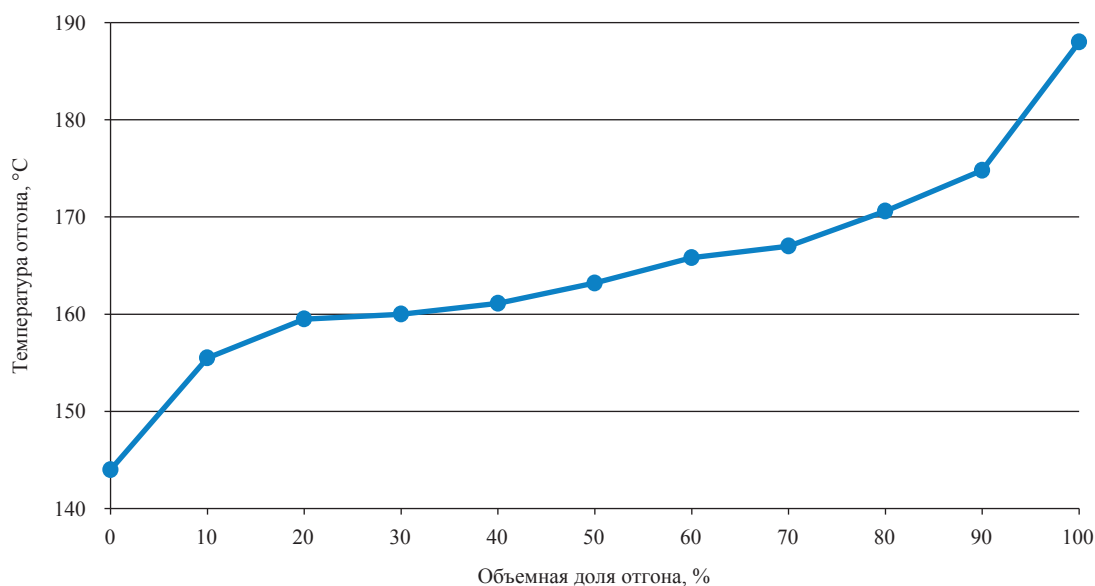


Рис. 1. Кривая разгонки фракции мангышлакской нефти 140–180 °C

Идентификация состава производится по следующему алгоритму:

1) по кривой разгонки определяется средняя температура кипения T_{bi} для пяти подфракций, соответствующих 10, 30, 50, 70, 90 % отгону по объему;

2) определяется средняя температура кипения $T_{bv} = (T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}) / 5$;

3) если из трех показателей — n_d^{20} , ρ_4^{20} и M — какой-либо один неизвестен, его необходимо рассчитать по эмпирическим формулам, рекомендованным в работе [7];

4) расчетное число атомов углерода (N_C) в усредненной молекуле сложной смеси ($T_b = T_{bv}$) определяется по формуле

$$N_C = -124,3645 + 33,34334 \frac{T_b}{100} - 103,4013 \ln\left(\frac{T_b}{100}\right) - 1349,8 \frac{100}{T_b} - 4168,875 \left(\frac{100}{T_b}\right)^2 + 4215,153 \left(\frac{100}{T_b}\right)^2, \quad (1)$$

а ρ_4^{20} и M , инкриминируемые углеводороду с N_C и T_b , вычисляются по формулам

$$\rho_4^{20} = 0,748283 - 7,790955 \cdot 10^{-4} N_C + 6,701407 \cdot 10^{-2} \ln(N_C) - \frac{1,79795}{N_C} + \frac{9,042302}{N_C^2} - \frac{27,61435}{N_C^3}, \quad (2)$$

$$M = 939,126 + 17,4411 N_C - 256,9713 \ln(N_C) - \frac{6008,461}{N_C} + \frac{25999,71}{N_C^2} - \frac{47376,32}{N_C^3}. \quad (3)$$

Формулы (1)–(3) получены авторами путем аппроксимации данных Катца и Фирозабади [11], которые опубликовали обобщенные результаты исследования ФХС газовых конденсатов и дегазированной нефти для нескольких десятков месторождений.

Определяют поправочные коэффициенты K_p и K_M :

$$K_p = \frac{\rho_4^{20}}{\rho_4^{20}(N_C)}, \quad (4)$$

$$K_M = \frac{M}{M(N_C)}, \quad (5)$$

где ρ_4^{20} и M — экспериментальные значения показателей; $\rho_4^{20}(N_C)$, $M(N_C)$ — значения тех же показателей, рассчитанные по формулам (2) и (3);

5) при известных значениях T_{bi} для подфракций по формулам (1)–(3) производят расчет $\rho_4^{20}(N_{Ci})$, $M(N_{Ci})$ и для уменьшения систематической погрешности корректируют их по формулам

$$\rho_{4i}^{20} = \rho_4^{20}(N_{Ci}) K_p, \quad (6)$$

$$M_i = M(N_{Ci}) K_M. \quad (7)$$

Далее следует повторно скорректировать значения относительно плотности в предположении выполнения закона Амага:

$$\frac{1}{\rho_4^{20}} = \sum_{i=1}^5 \frac{r_i}{(\rho_4^{20})_i}, \quad (8)$$

тогда скорректированное значение плотности будет определяться по соотношению

$$(\rho_4^{20})_i = \rho_4^{20} (N_{Ci}) \rho_4^{20} \sum_{i=1}^5 \frac{r_i}{\rho_4^{20} (N_{Ci})}, \quad (9)$$

где r_i – объемная доля ($r_i = 0,2$);

б) производят пересчет состава модельной смеси из объемных долей в молярные r_i , а также коррекцию значений молярных масс псевдокомпонентов M_i :

$$x_i = \frac{\frac{r_i (\rho_4^{20})_i}{M \rho_4^{20}}}{\sum_{i=1}^5 \frac{r_i (\rho_4^{20})_i}{\rho_4^{20} M (N_C)_i}}, \quad (10)$$

$$M_i = \frac{M (N_C)_i M}{\sum_{i=1}^5 x_i M (N_C)_i}; \quad (11)$$

7) по формулам, представленным в работе [8], определяются значения псевдокритических свойств (T_{pc} , p_{pc} , ρ_{pc}) и фактора ацентричности ω для каждой подфракции;

8) при известных значениях интегральных показателей состава n_d^{20} , ρ_4^{20} и M методом n - ρ - M [10] или, если известно значение коэффициента кинематической вязкости (ν), методом n - ρ - ν - M [9] рассчитывают относительное содержание парафиновых (x^p), нафтеновых (x^N) и ареновых (x^A) структур в углеводородной смеси. Далее отождествляем эти значения с относительным содержанием парафиновых, нафтеновых и ареновых углеводородов в смеси (возможность такого отождествления показана в работах [12, 13]). Затем определяем относительное содержание углеводородов циклического строения:

$$x^C = x^N + x^A; \quad (12)$$

9) считая, что соотношение между парафиновыми и циклическими структурами сохраняется для каждой подфракции, определяем молярную долю парафиновых и циклических углеводородов в каждой подфракции:

$$x_i^P = x_i x^P, \quad x_i^C = x_i x^C, \quad \text{где } i = 1, \dots, 5. \quad (13)$$

Таким образом получаем десятикомпонентную модельную смесь. При этом псевдокритические свойства, фактор ацентричности и молярная масса парафиновых и циклических компонентов в подфракции принимаются равными значениям, определенным для данной подфракции.

Правила перехода от «квазиодножидкостной» модели к модели идеального раствора

Как показано в работе [7], «квазиодножидкостная» модель позволяет с высокой точностью производить расчет всех ТДС сложных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах и сверхкритической области параметров состояния. Поэтому естественным образом были сохранены преимущества этой модели, а сама модель преобразована в модель идеального раствора, по которой возможно было бы производить и

расчет фазовых равновесий. Для определения правил перехода приравниваем приведенную избыточную энергию Гельмгольца $\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$, выраженную в «квазиодножидкостном» приближении и форме линейной модели (идеальный раствор):

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{i=1}^{n_{pol}} n_i^P \tau^i \delta^{d_i} + \sum_{i=n_{pol}+1}^N n_i^P \tau^i \delta^{d_i} \exp(-\delta^i) \right] x^P + \\ & + \left[\sum_{i=1}^{n_{pol}} n_i^C \tau^i \delta^{d_i} + \sum_{i=n_{pol}+1}^N n_i^C \tau^i \delta^{d_i} \exp(-\delta^i) \right] x^C = \\ & = \left[\sum_{i=1}^{n_{pol}} \left(\sum_{j=1}^5 K_{n_i}^P n_{ij}^P(\omega_j) x_j \right) \tau^i \delta^{d_i} + \sum_{i=n_{pol}+1}^N \left(\sum_{j=1}^5 K_{n_i}^P n_{ij}^P(\omega_j) x_j \right) \tau^i \delta^{d_i} \exp(-\delta^i) \right] x^P + \\ & + \left[\sum_{i=1}^{n_{pol}} \left(\sum_{j=1}^5 K_{n_i}^C n_{ij}^C(\omega_j) x_j \right) \tau^i \delta^{d_i} + \sum_{i=n_{pol}+1}^N \left(\sum_{j=1}^5 K_{n_i}^C n_{ij}^C(\omega_j) x_j \right) \tau^i \delta^{d_i} \exp(-\delta^i) \right] x^C. \end{aligned} \quad (14)$$

Приравнивая соответствующие слагаемые при одинаковых степенях приведенной температуры (T_i) и приведенной плотности (d_i), получаем формулы для определения корректирующих коэффициентов $K_{n_i}^P$ и $K_{n_i}^C$:

$$K_{n_i}^P = \frac{n_i^P(\omega)}{\sum_{j=1}^5 n_{ij}^P(\omega_j) x_j}, \quad K_{n_i}^C = \frac{n_i^C(\omega)}{\sum_{j=1}^5 n_{ij}^C(\omega_j) x_j}, \quad (15)$$

где $n_i^P(\omega)$, $n_i^C(\omega)$ – коэффициенты обобщенного фундаментального уравнения состояния (ФУС), вычисленные по известному для смеси значению ω для парафиновых углеводородов и углеводородов циклического строения соответственно; $n_{ij}^P(\omega_j)$, $n_{ij}^C(\omega_j)$ – коэффициенты обобщенного ФУС, вычисленные по известному для j -й подфракции значению ω_j для парафиновых углеводородов и углеводородов циклического строения соответственно. Форма обобщенных ФУС, значения коэффициентов и показатели степени представлены в работе [7].

Параметры приведения для линейной модели (модель идеального раствора) рассчитываются по соотношениям

$$T_r(\bar{x}) = K_{T_c} \sum_{j=1}^{10} x_j T_{pc,j}, \quad (16)$$

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = K_{\rho_c} \sum_{j=1}^{10} x_j \frac{1}{\rho_{pc,j}}, \quad (17)$$

где корректирующие коэффициенты определяют по соотношениям

$$K_{T_c} = \frac{T_{pc}}{\sum_{j=1}^{10} x_j T_{pc,j}}, \quad K_{\rho_c} = \frac{\rho_{pc}}{\sum_{j=1}^{10} x_j \frac{1}{\rho_{pc,j}}}, \quad (18)$$

где ρ_c , T_c – критическая плотность и температура смеси; $T_{pc,j}$, $\rho_{pc,j}$ – псевдокритические свойства псевдокомпонентов смеси, рассчитанные по формулам, рекомендованным в источнике [8].

По данной модели был произведен расчет точек начала кипения и начала конденсации (точка росы) и выполнено сравнение с экспериментальными данными.

Алгоритм расчета фазовых равновесий

Постановка задачи. При заданной температуре (T) и известном мольном составе исходной смеси (\bar{z}) необходимо определить давление начала кипения (p_{sv}) вместе с равновесными концентрациями в газовой фазе \bar{y} либо давление начала конденсации (p_{sl}) вместе с равновесными концентрациями в жидкой фазе \bar{x} .

Методика расчета p_{sv} и p_{sl} сводится к следующему:

- p_{sv} вместе с равновесными концентрациями в газовой фазе \bar{y} определяется решением системы уравнений

$$\ln f_{i,v}(p, T, \bar{z}) - \ln f_{i,v}(p, T, \bar{y}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (19)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i - 1 = 0; \quad (20)$$

- p_{sl} вместе с равновесными концентрациями в жидкой фазе \bar{x} определяется решением системы уравнений

$$\ln f_{i,v}(p, T, \bar{z}) - \ln f_{i,l}(p, T, \bar{x}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i - 1 = 0, \quad (22)$$

где $f_{i,v}, f_{i,l}$ – летучесть (фугитивность) i -го компонента в газовой и жидкой фазах соответственно.

Летучести компонентов в газовой и жидкой фазах рассчитывались на основе известных термодинамических тождеств по обобщенным ФУС (6). Решение систем уравнений (19)–(22) осуществлялось в итерационном процессе методом Ньютона–Рафсона; линеаризованной системы уравнений на каждом шаге итерационного процесса – методом Гаусса. Алгоритм расчета, методические вопросы и выбор начальных приближений описаны в работах [4, 5].

Экспериментальные данные и результаты расчета

Несмотря на наличие работ (например, [14]), посвященных расчету точек начала кипения и конденсации, в литературе отсутствуют опубликованные экспериментальные данные о фазовом равновесии сложных углеводородных систем, которые могли бы быть привлечены к обобщению или проверке. Если и публикуются данные о точках начала кипения и конденсации, то отсутствуют сведения, позволяющие произвести идентификацию раствора. Поэтому авторы вынуждены были использовать только экспериментальные данные, полученные в 1980–1990-е гг. в отраслевой теплофизической лаборатории Грозненского нефтяного института под руководством профессора Ю.Л. Расторгуева и профессора Б.А. Григорьева [13, 15–17].

На основе полученных соотношений разработаны программы на алгоритмическом языке «фортран», позволяющие производить расчет точек начала кипения и конденсации и состава сосуществующих фаз. Выполнен расчет фазовых равновесий углеводородных фракций, исследованных в работах [13, 15–17], а также точек начала кипения для 13 углеводородных фракций и точек начала конденсации – для семи фракций. Расчет произведен на основе двух обобщенных фундаментальных уравнений состояния как по линейной модели с определением параметров приведения по формулам (16) и (17) (ОФУС ЛМ), так и по модели Кунца–Вагнера [18] с расчетом параметров приведения по формулам (23) и (24) без учета взаимодействий (ОФУС КВ), т.е. параметры бинарного взаимодействия $\beta_{v,ij}, \beta_{T,ij}, \gamma_{v,ij}, \gamma_{T,ij}$ принимались равными единице.

$$\frac{1}{\rho_r(x)} = \sum_{i=1}^N x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3, \quad (23)$$

$$T_r(x) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{0,5}, \quad (24)$$

где $\rho_{c,i}, T_{c,i}$ – критическая плотность и температура i -го компонента смеси.

Так как кубические уравнения состояния широко применяются для расчета фазовых равновесий, авторы выполнили расчет и по кубическим УС – СРК и БРС.

Характер отклонений для двух фракций мангышлакской нефти показан на рис. 2, 3. Для других фракций отклонения имеют примерно те же величину и характер. Анализ отклонений для всех исследованных углеводородных смесей показывает, что точность расчета давления начала кипения и конденсации примерно одинакова

по всем уравнениям и моделям. При этом следует обратить внимание на, как правило, систематический характер отклонений результатов, полученных по разным уравнениям. Достаточно большая величина отклонений, по-видимому, объясняется комплексным воздействием различных сопутствующих факторов – неточности кривой разгонки, погрешностей определения физико-химических свойств (особенно средней температуры кипения и молярной массы) и, как следствие, погрешностей в идентификации

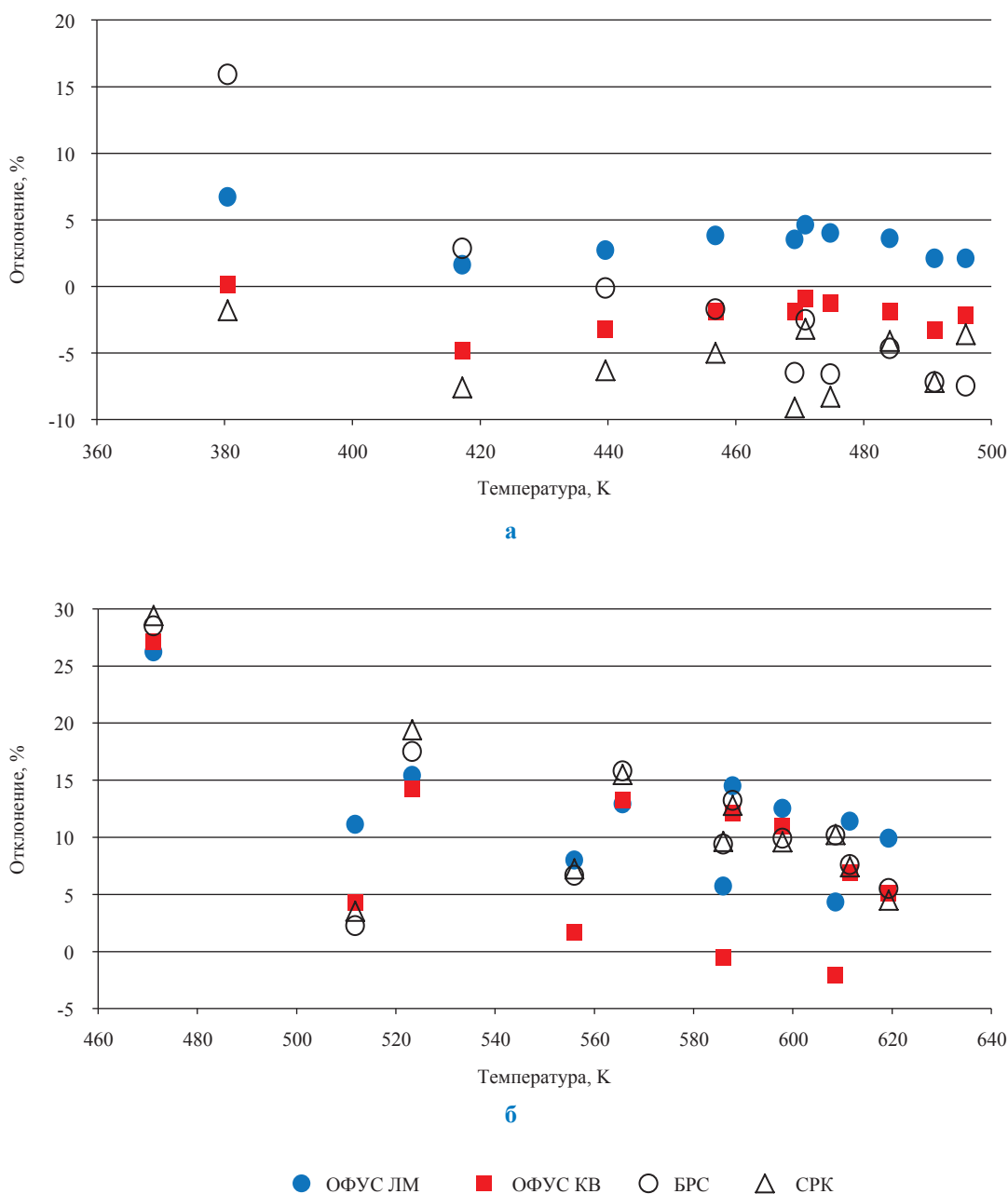


Рис. 2. Отклонения экспериментальных данных о давлении начала кипения от значений, рассчитанных по разным моделям и формулам: а – фракция НК-62 °С мангышлакской нефти; б – фракция 140–180 °С мангышлакской нефти

псевдокомпонентов, погрешностей экспериментального определения точек фазового перехода. Уточнение методики расчета фазовых равновесий может быть достигнуто только при наличии надежных экспериментальных данных о ТДС и фазовом поведении сложных модельных смесей известного состава.

В результате разработана методика расчета ТДС и фазовых равновесий сложных углеводородных смесей в диапазоне температуры от начала затвердевания до 700 К при давлениях до

100 МПа. Методика базируется на двух обобщенных ФУС, описывающих с достаточно высокой точностью все термодинамические свойства n-алканов и углеводородов циклической структуры, и отличается от существующих методик более высокой точностью расчета ТДС и более широким диапазоном применимости по температуре и давлению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-08-00284а.

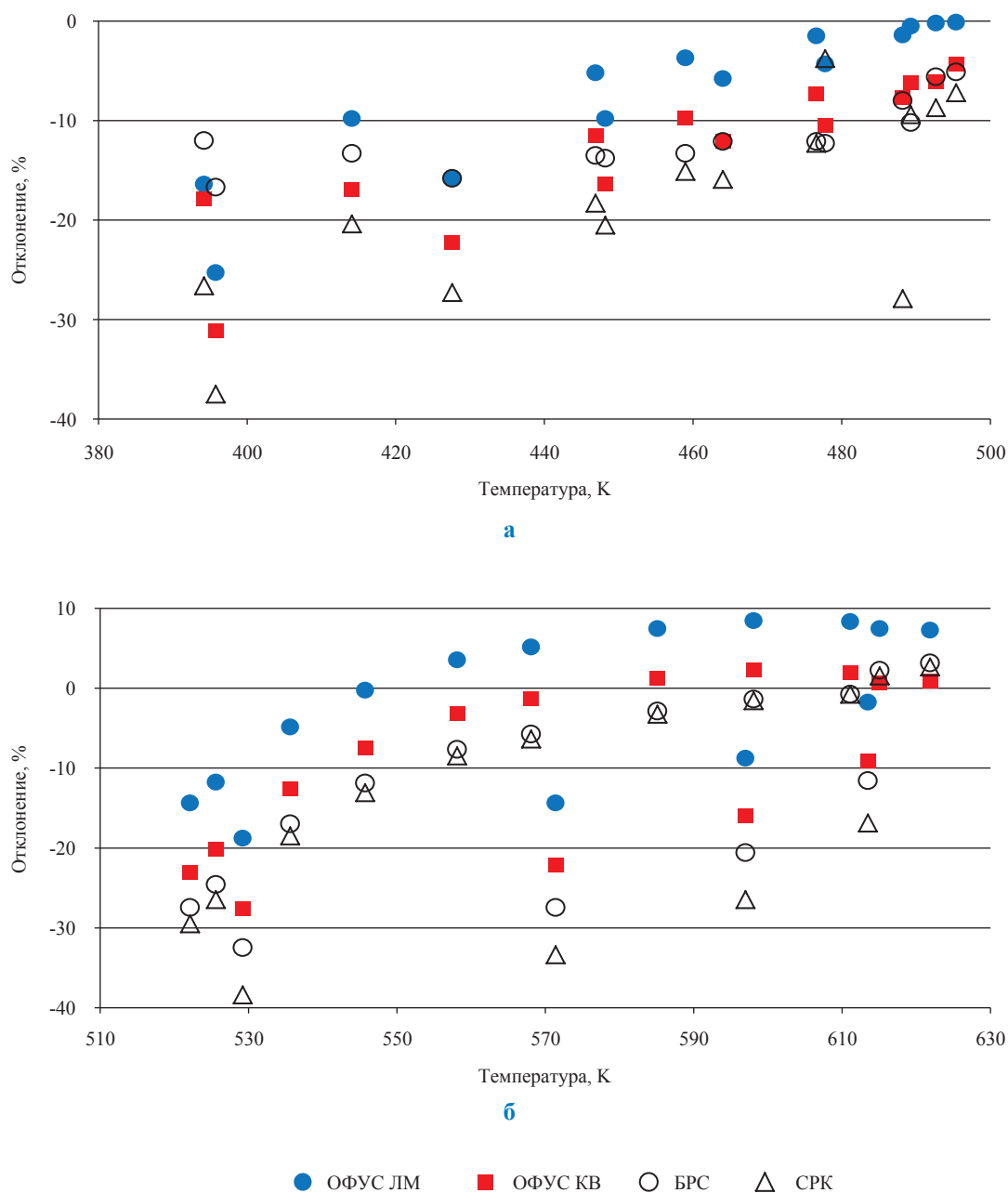


Рис. 3. Отклонения экспериментальных данных о давлении начала конденсации от значений, рассчитанных по разным моделям и формулам: а – фракция НК-62 °С мангышлакской нефти; б – фракция 140–180 °С мангышлакской нефти

Список литературы

- Peng D.-Y. A new two-constant equation of state / D.-Y. Peng, D.B. Robinson // *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* – 1976. – V. 15. – P. 59–64.
- Graboski M.S. A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1: Hydrocarbon systems / M.S. Graboski, T.E. Daubert // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1978. – V. 17. – P. 443–448.
- Graboski M.S. A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 2: Systems containing CO₂, H₂S, N₂ and CO / M.S. Graboski, T.E. Daubert // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1979. – V. 18. – P. 300–306.
- Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
- Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовое равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков. – М.: Изд. дом МЭИ, 2007. – 344 с.
- Григорьев Б.А. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе многоконстантных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // *Газовая промышленность.* – 2013. – № 696 (спецвыпуск). – С. 98–101.
- Григорьев Б.А. Анализ применения одножидкостной модели для расчета термодинамических свойств многокомпонентных углеводородных смесей на основе фундаментальных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // *Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст.* – М: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – С. 241–254. – (Серия «Вести газовой науки»).
- Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов; под ред. Б.А. Григорьева. – М.: Изд-во МЭИ, 1999. – 372 с.
- Riazi M. Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids / M. Riazi, T.E. Daubert // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1988. – V. 25. – № 4. – P. 1009–1015.
- Ван-Нес К. Состав масляных фракций нефти и их анализ / К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 463 с.
- Katz D.I. Predicting phase behavior of condensate/crude oil systems using methane interaction coefficients / D.I. Katz, A. Firoozabadi // *J. Pet. Tech.* – 1978. – V. 20. – P. 1649–1655.
- Богатов Г.Ф. Теплопроводность индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов в жидком состоянии: дис. ... докт. техн. наук / Г.Ф. Богатов. – Грозный, 1992. – 424 с.
- Герасимов А.А. Калорические свойства нормальных алканов и многокомпонентных углеводородных смесей в жидкой и газовой фазах, включая критическую область: дис. ... докт. техн. наук / А.А. Герасимов. – Калининград, 2000. – 434 с.
- Pedersen K.S. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1: Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state / K.S. Pedersen, P. Thomassen, A. Fredenslund // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1984. – V. 23. – № 1. – P. 163–170.
- Юзбашев В.Г. Плотность бензиновых фракций мангышлакской нефти в широкой области параметров состояния: дис. ... канд. техн. наук / В.Г. Юзбашев. – Грозный, 1987. – 140 с.
- Овчинников Н.А. Плотность нефтяных фракций и нефтепродуктов, полученных физическими и каталитическими процессами переработки нефти: дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Овчинников. – Грозный, 1992. – 169 с.
- Харченко П.М. Экспериментальное исследование плотности и давления насыщенных паров нефтепродуктов: дис. ... канд. техн. наук / П.М. Харченко. – Грозный, 1987. – 117 с.
- Kunz O. The Gerg-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures / O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner et. al. – Dusseldorf, 2007. – 535 p.

УДК 533.15

А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина

Температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии углеводородных газов

При решении различных тепломассообменных задач необходимо знание численных значений коэффициентов взаимной диффузии при различных температурах и давлениях. В бинарных газовых системах диффузия полностью определяется коэффициентом взаимной диффузии. В разреженных газах коэффициент взаимной диффузии может быть найден с помощью различных теоретических методов [1]. Однако предложенные к настоящему времени формулы не всегда однозначно описывают температурную зависимость коэффициента взаимной диффузии даже в разреженных газах [2]. Коэффициент взаимной диффузии сложным образом зависит от давления. Поэтому для расчета коэффициентов взаимной диффузии в широком диапазоне температур и давлений обычно используют различные полуэмпирические формулы. В частности, для расчета температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии разреженных газов – полуэмпирическую формулу степенной зависимости коэффициентов взаимной диффузии газов [2]

$$D_{12}^T = D_{12}^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^n, \quad (1)$$

где D_{12}^T и D_{12}^0 – коэффициенты взаимной диффузии при температурах T и T^0 соответственно, $\text{см}^2/\text{с}$; n – показатель степени степенной зависимости.

Формулу (1) можно получить в рамках элементарной кинетической теории с эффективным диаметром молекулы, зависящим от температуры. Уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\lg D_{12}^T = n \lg T + b, \quad (2)$$

где b – коэффициент, определяемый соотношением $b = \lg D_{12}^0 - n \lg T^0$.

Обработка результатов эксперимента в рассматриваемом температурном интервале методом наименьших квадратов позволяет получить значения n и b и вычислить погрешность такой аппроксимации. Если погрешность аппроксимации не превышает существенно ошибку эксперимента, в данном температурном интервале зависимость коэффициента взаимной диффузии описывается формулой (1).

В работах [3–8] в рамках элементарной кинетической теории авторами была получена полуэмпирическая формула для расчета коэффициента взаимной диффузии при различных давлениях:

$$\bar{D}_{12}^{P,T} = \frac{D_{12}^T P^0}{P} z_1 z_2 A, \quad (3)$$

где $\bar{D}_{12}^{P,T}$ и D_{12}^T – коэффициенты взаимной диффузии при давлениях P и P^0 соответственно и температуре T , $\text{см}^2/\text{с}$; P^0 – давление газа при $z_i = 1$; z_i – коэффициент сжимаемости, определяемый соотношением $z_i = PV_i / RT$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{Моль}^{-1}$; P – давление газа, Па; V_i – объем, занимаемый газом, м^3 ; T – температура газа, К; A – безразмерная величина, характеризующая зависимость коэффициента взаимной диффузии от состава газовой смеси.

Ключевые слова:

коэффициент взаимной диффузии, температурная зависимость, зависимость от давления, углеводородные газы.

Keywords:

mutual diffusion coefficient, temperature dependence, pressure dependence, hydrocarbon gases.

С учетом уравнения (1) выражение для коэффициента взаимной диффузии при различных давлениях и температурах можно записать в следующем виде [7]:

$$\bar{D}_{12}^{p,T} = D_{12}^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^n \frac{P^0}{P} z_1 z_2 A. \quad (4)$$

Формула (4) учитывает зависимость коэффициента взаимной диффузии от давления, температуры и состава бинарной газовой смеси. Обычно коэффициент взаимной диффузии измеряют при диффузии одного газа в другой, при этом после диффузии мольная доля одного газа в другом составляет несколько сотых. В этом случае, как показывают расчеты авторов, значение коэффициента A для большинства газовых систем отличается от единицы менее чем на 2 % в достаточно широком температурном диапазоне. Следовательно, для большинства исследованных к настоящему времени систем значение коэффициента A можно принять равным единице.

В соответствии с формулой (4) при $A = 1$ авторами были обработаны экспериментальные данные по коэффициентам диффузии 14 углеводородных систем газов. Результаты обработки приведены в таблице.

Для данных систем газов в исследованном интервале давлений и температур коэффициент n является постоянной величиной. Однако,

как отражено в работах [25, 26], показатель степени температурной зависимости может быть представлен также в виде функции $n = \beta + \gamma \ln T$. Проверка, проведенная в работе [26], показала, что в отдельных случаях такая зависимость показателя степени n от температуры имеет место.

Согласно данным таблицы, расчетные значения, полученные с использованием соотношения (4), хорошо согласуются с экспериментом: среднее отклонение значений, рассчитанных по предложенной формуле, от экспериментальных данных составило 3–5 %. Такие результаты позволяют рекомендовать формулу для расчета коэффициентов взаимной диффузии в указанных интервалах давлений и температур. Кроме того, предложенный метод обобщения экспериментальных данных может быть использован для прогнозирования значений коэффициентов взаимной диффузии при расчете различных процессов теплообмена в существующих и разрабатываемых установках и агрегатах в более широких областях термодинамических параметров, чем указано в таблице.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России № 2014/123 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 2493.

Результаты обработки данных по температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии для углеводородных газовых систем

№	Система	Диапазон температур, К	Диапазон давлений, МПа	Число точек	n	b	Отклонение, %	Источники
1	Метан – водород	115–900	0,1–14	132	1,81	4,63	2,9	[7, 9–14]
2	Метан – этан	260–500	0,1–6	59	1,70	5,02	3,3	[15]
3	Метан – пропан	240–523	0,1–2,4	44	1,89	5,58	2,9	[16]
4	Метан – н-бутан	273–498	0,01–0,5	86	1,57	4,86	2,7	[15, 17–22]
5	Этан – водород	250–900	0,1–14	62	1,71	4,47	2,6	[7, 9, 10]
6	Пропан – водород	250–900	0,1–14	73	1,71	4,58	2,4	[7, 9, 10]
7	Н-бутан – водород	273–498	0,1	13	1,64	4,48	4,2	[9, 15]
8	Бензол – водород	253–500	0,1–3	32	1,84	5,00	3,4	[9, 11, 13, 23, 24]
9	Циклогексан – водород	253–313	0,1	8	1,93	5,24	4,3	[9, 13]
10	Н-гексан – водород	253–498	0,1	17	1,80	4,98	3,6	[9, 15]
11	Толуол – водород	273–333	0,1	9	1,93	5,03	3,6	[9]
12	Н-гептан – водород	263–498	0,1	17	1,64	4,62	3,5	[9, 15]
13	Н-октан – водород	273–333	0,1	8	2,07	5,71	3,5	[9]
14	Изооктан – водород	253–313	0,1	7	2,00	5,49	4,4	[9]

Список литературы

1. Рид Р. Свойства газов к жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд; пер. с англ. под ред. В.Б. Когана. – Л.: Химия, Лен. отд., 1971. – 704 с.
2. Косов Н.Д. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии газов / Н.Д. Косов, Б.П. Солоницын // Теплофизические свойства веществ и материалов. – 1982. – № 17. – С. 4–24.
3. Богатырев А.Ф. Уравнение молекулярного массопереноса для умеренно плотных газов / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Проблемы энергетики. – 2009. – № 7–8. – С. 20–26.
4. Богатырев А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии в реальных газовых системах / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // ИФЖ. – 2012. – Т. 85. – № 5. – С. 1110–1116.
5. Богатырев А.Ф. Барическая зависимость коэффициентов взаимной диффузии углеводородных газов при различных температурах / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – Ч. 2. – С. 219–227. – (Серия «Вести газовой науки»).
6. Богатырев А.Ф. О температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии в умеренно-плотных газах / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Научное обозрение. – 2013. – № 3. – С. 56–59.
7. Bogatyrev A.F. The experimental study of temperature dependence of binary diffusion coefficients of gases at different pressures / A.F. Bogatyrev, M.A. Nezovitina // International Journal of Thermophysics. – 2013.
8. Bogatyrev A.F. Interdiffusion coefficients in actual gaseous systems / A.F. Bogatyrev, M.A. Nezovitina // J. of Engineering Physics and Thermophysics. – 2012. – V. 85. – № 5. – P. 1208–2014.
9. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
10. Незовитина М.А. Зависимость коэффициентов взаимной диффузии от давления и температуры для некоторых систем газов / М.А. Незовитина // Энергетика, информатика, инновации – 2013: сб. тр. МНТК. – 2013. – Т. 1. – С. 143–147.
11. Незовитина М.А. Коэффициенты взаимной диффузии углеводородных газов / М.А. Незовитина // Сб. тр. IX МНТК «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». – М., 2003. – Т. 3. – С. 17–18.
12. Jost W. Diffusion in solids, liquids, gases / W. Jost. – N.-Y., 1960. – 652 p.
13. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 591 с.
14. Жаврин Ю.И. Измерение коэффициентов диффузии в различных системах отсчета бинарных смесей метана с водородом, гелием, азотом и аргоном / Ю.И. Жаврин, Н.Д. Косов, Д.У. Кульжанов // Молекулярный и молярный тепло-массоперенос. – 1981. – С. 79.
15. Богатырев А.Ф. Взаимная диффузия углеводородных газов / А.Ф. Богатырев, Л.И. Криволапова, М.А. Незовитина // Сб. тр. XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – 2005. – Т. 2. – С. 18.
16. ГСССД Р 427-92. Метан-пропан. Коэффициенты взаимной диффузии в диапазоне температур 230, 350 К и давлений 0,1; 3,0 МПа / А.Г. Карпушин и др. – 29.04.1992.
17. Незовитина М.А. Уравнение переноса для умеренно-плотных газов / М.А. Незовитина // Сб. тр. III МНТК студентов и аспирантов «Информационные технологии, энергетика и экономика». – 2006. – Т. 1. – С. 79–84.
18. Незовитина М.А. Зависимость коэффициентов взаимной диффузии системы метан-н-бутан от давления / М.А. Незовитина // Сб. тр. XIV МНТК «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». – 2008. – Т. 3. – С. 21–22.
19. Незовитина М.А. Коэффициенты взаимной диффузии некоторых пар газов при различных концентрациях и давлениях / М.А. Незовитина // Сб. тр. V МНТК студентов и аспирантов «Информационные технологии, энергетика и экономика». – 2008. – Т. 2. – С. 85–88.
20. Богатырев А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии углеводородных газов / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Тез. докл. XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – 2008. – С. 172.

21. Белалов В.Р. О средней температуре молекулярного массопереноса в неизотермических условиях / В.Р. Белалов, А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Математические методы в технике и технологиях: сб. докл. ММТТ–22. – 2009. – Т. 3. – С. 83–86.
22. Осадчий С.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии систем метан – н-бутан и водород – пропан при различных температурах и давлениях / С.Ф. Осадчий, Н.О. Джаманкулова, С.Л. Максимов // Исследование процессов переноса: сб. науч. тр. – 1985. – С. 74–77.
23. Богатырев А.Ф. Коэффициенты диффузии паров бензола в некоторые газы при различных температурах / А.Ф. Богатырев, Э.Н. Бондарева // Прикладная и теоретическая физика. – 1972. – № 4. – С. 208.
24. Курлапов Л.И. Коэффициенты диффузии паров некоторых органических жидкостей в газы / Л.И. Курлапов, С.Н. Черняк // Теплофизические свойства веществ и материалов. – 1982. – № 17.
25. Holleran M.E. A relation among the kinetic theory cross-section integrals and new relations involving the transport properties of gases / M.E. Holleran, H.M. Hulburt // J. Phys. Chem. – 1952. – Vol. 56. – P. 1034.
26. Holleran E.M. Diffusion and Thermal Diffusion of Isotopic Gases / E.M. Holleran // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21. – P. 2184.

УДК 547.2.03:536.63

М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников, Е.Б. Григорьев, А.В. Богданов

Теплоемкость углеводородов при сверхкритических термобарических условиях

Разработка методов прогнозирования свойств флюидов в сверхкритической области (в которой многие свойства и их производные имеют аномалии и особенности) остается актуальной задачей, так как экспериментальное исследование флюидов в данной области связано со значительными методическими трудностями. Изучение поведения свойств флюидов, их численных значений в сверхкритической области наряду с теоретическим имеет очевидный прикладной интерес в связи с развитием методов физического и математического моделирования. Для многих углеводородов, входящих в состав пластовых флюидов, их сверхкритическая область параметров состояния совпадает с термобарическими условиями их естественного нахождения в продуктивном пласте. В процессах переработки нефти и газоконденсатов технологические потоки углеводородов также зачастую находятся при сверхкритических параметрах флюидов.

Наиболее теоретически обоснованы методы расчета свойств при сверхкритических параметрах с использованием различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия [1, 2]. Несмотря на кажущуюся теоретическую основу, эти методы, в принципе, также имеют эмпирический характер, так как коэффициенты потенциальной функции, коррелируемые с конкретными свойствами, с целью обеспечения необходимой точности находятся из экспериментальных данных.

Большинство методов расчета теплофизических свойств основаны на использовании потенциала взаимодействия между молекулами, однако калорические свойства, рассматриваемые в настоящей статье, связаны с энергетической конфигурацией молекулы и зависят в значительной степени от ее структуры и энергии образования связей. Теория таких связей разработана еще в меньшей степени, чем теории взаимодействия между молекулами и межмолекулярных потенциалов.

В свете вышесказанного предлагается применить методологию, использованную в работе [3], для численного описания термодинамических свойств углеводородных газов при высоких параметрах. Ее суть заключается в подробном экспериментальном изучении свойства характерного представителя ряда термодинамически подобных веществ (эталонного вещества) и последующего формального описания термобарических зависимостей этого свойства. Затем устанавливается коррелирующий параметр, в качестве которого для углеводородных газов оказалось удобным использовать параметр K :

$$K = \left(\frac{C_p^0}{C_{p(эм)}^0} \right)_{T=T_{кр}}, \quad (1)$$

где C_p^0 – теплоемкость рассматриваемого вещества в состоянии идеального газа при критической температуре ($T_{кр}$); $C_{p(эм)}^0$ – теплоемкость эталонного вещества в состоянии идеального газа при $T_{кр}$.

Тогда массовая изобарная теплоемкость рассматриваемого вещества может быть рассчитана по формуле

$$C_p(\pi, \tau) = C_{p(эм)}(\pi, \tau)K, \quad (2)$$

где $C_{p(эм)}(\pi, \tau)$ – массовая изобарная теплоемкость эталонного вещества при приведенных параметрах (π и τ) исследуемого вещества; $\pi = P / P_{кр}$ и $\tau = T / T_{кр}$ – приведенные давление и температура соответственно.

Ключевые слова: углеводороды, термодинамические свойства, теплоемкость, эталонное вещество, многочлен Лагранжа переменной степени.

Keywords: hydrocarbons, thermodynamic properties, heating capacity, reference substance, Lagrange polynomial of varying power.

В качестве эталонного вещества использован нормальный гептан, для которого характерен широкий диапазон параметров сверхкритической области, приемлемых для экспериментальных исследований.

Экспериментальные изобары теплоемкости *n*-гептана в сверхкритической области получены на установке, реализующей метод адиабатического калориметра постоянного протока с калориметрическим измерением расхода [4], и представлены на рис. 1 в приведенных координатах π и τ .

В силу характерной сложности температурной зависимости C_p для сверхкритической области аппроксимировать ее численно с помощью нейронной сети [3] с приемлемой точностью оказалось невозможно, поэтому она была интерполирована с применением многочлена Лагранжа переменной степени [5]. Для нахождения значения теплоемкости использовался метод Лагранжа для трех «соседних» точек [6]. Интерполяционная формула Лагранжа имеет вид:

$$y(x) = \sum_{j=1}^{n+1} L_j(x) y_j, \quad (3)$$

где n – степень многочлена (для рассматриваемого случая $n = 2$, параболическое уравнение (квадратичная функция)).

Многочлен Лагранжа $L_j(x)$ записывается в виде функции [6]:

$$L_j(x) = \frac{(x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_{j-1})(x - x_{j+1}) \dots (x - x_{n+1})}{(x_j - x_1)(x_j - x_2) \dots (x_j - x_{j-1})(x_j - x_{j+1}) \dots (x_j - x_{n+1})}. \quad (4)$$

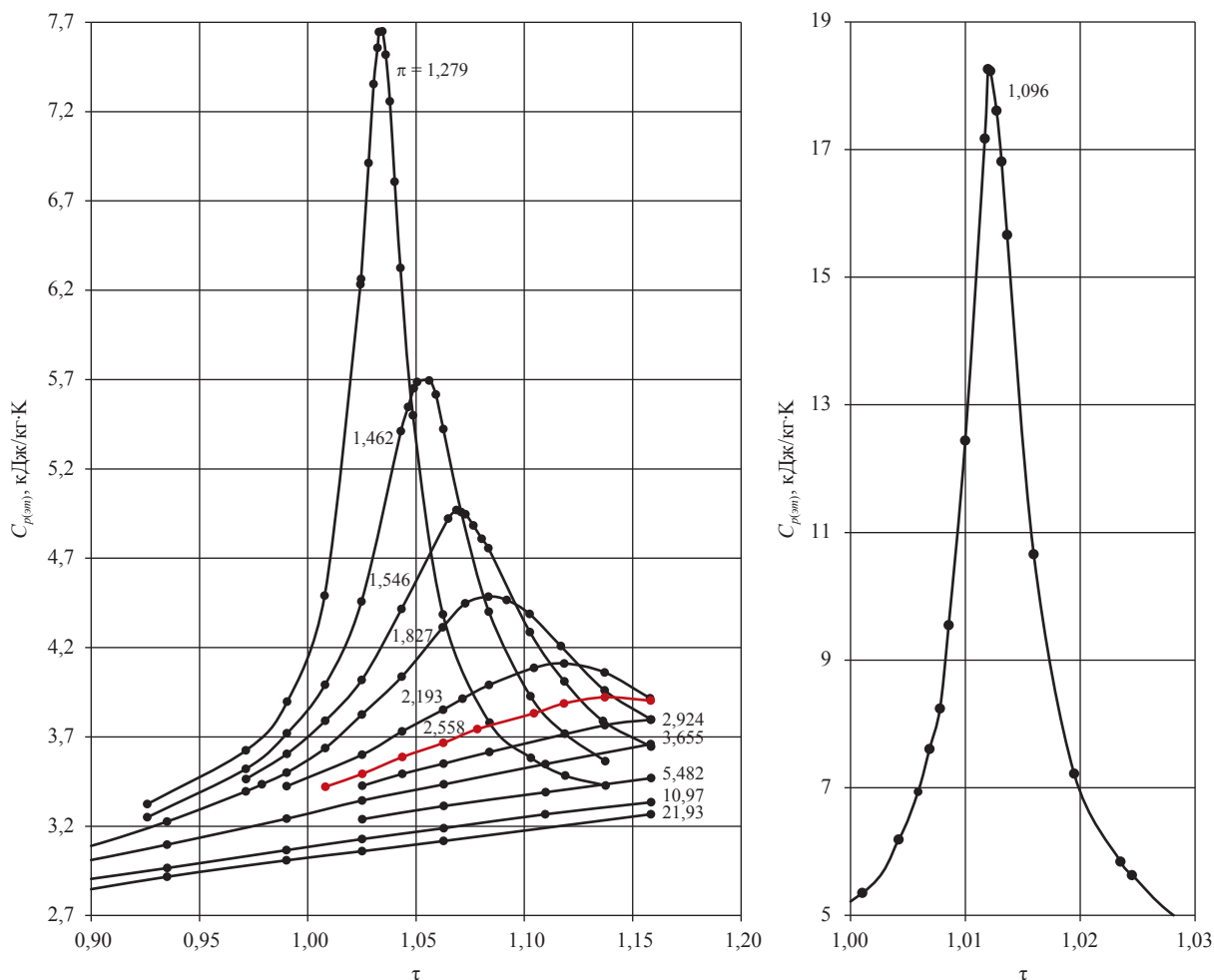


Рис. 1. Экспериментальные изобары теплоемкости *n*-гептана в приведенных координатах π и τ

Все значения π объединены в одно множество, где затем отсортированы по возрастанию и каждому присвоен номер от 1 до N . Для каждого значения π создано множество значений τ , где они также отсортированы по возрастанию, и каждому присвоен номер от 1 до M . При вводе значений π и τ программа находит среди множества узловых точек наиболее приближенную по значению к этим данным и присваивает индекс (i, j) , где i – номер значения π , j – номер значения τ из его подмножества для данного i . Если (i, j) оказывается краевой точкой ($i = 1$ или $j = 1$), выбирается следующее значение (т.е. i присваивается значение 2 или/и j – значение 2) или для случая, когда $i = N$ ($j = M$), – предыдущее значение ($i = N - 1$ или/и $j = M - 1$) (рис. 2).

Так как C_p зависит одновременно от переменных π и τ , уравнение (3) примет вид:

$$C_p(\pi, \tau) = \sum_{x=i-1}^{x=i+1} L_x(\pi) \sum_{y=j-1}^{y=j+1} L_y(\tau) \pi_y. \quad (5)$$

Конечная формула для нахождения C_p выглядит следующим образом:

$$C_p = \frac{(\pi - \pi_i)(\pi - \pi_{i+1})}{(\pi_{i-1} - \pi_i)(\pi_{i+1} - \pi_i)} \tau_{j,i-1} + \frac{(\pi - \pi_{i-1})(\pi - \pi_{i+1})}{(\pi_i - \pi_{i-1})(\pi_i - \pi_{i+1})} \tau_{j,i} + \frac{(\pi - \pi_1)(\pi - \pi_{i-1})}{(\pi_{i+1} - \pi_i)(\pi_{i+1} - \pi_{i-1})} \tau_{j,i+1}, \quad (6)$$

где π – входное значение, для которого ищем значение C_p в этой точке; π_i – узловое значение, которому программа присвоила номер i ; π_{i-1} и π_{i+1} – узловые значения π «предыдущей» и «следующей» от него по оси координат точки

соответственно; $\tau_{j,i}$, по сути, является интерполяцией значения C_p в двухмерной плоскости $C_p(\tau)$ для фиксированного значения π , которому присвоен номер i , и рассчитывается по абсолютно аналогичной формуле:

$$\tau_{j,i} = \frac{(\tau - \tau_j)(\tau - \tau_{j+1})}{(\tau_{j-1} - \tau_j)(\tau_{j+1} - \tau_j)} C_{p_{j-1,i}} + \frac{(\tau - \tau_{j-1})(\tau - \tau_{j+1})}{(\tau_j - \tau_{j-1})(\tau_j - \tau_{j+1})} C_{p_{j,i}} + \frac{(\tau - \tau_j)(\tau - \tau_{j-1})}{(\tau_{j+1} - \tau_j)(\tau_{j+1} - \tau_{j-1})} C_{p_{j+1,i}}. \quad (7)$$

где τ – входное значение, для которого ищем значение C_p в этой точке; τ_j – узловое значение, которому программа присвоила номер j ; τ_{j-1} и τ_{j+1} – узловые значения τ «предыдущей» и «следующей» от него по оси координат точки соответственно.

Согласно расчетам по формуле (2), вычисленные значения максимумов теплоемкости для легких углеводородов оказались значительно ниже экспериментальных (до 50 %), а для более тяжелых – выше ($C_n > 7$). Очевидно, это можно объяснить усилением влияния на теплоемкость межмолекулярных взаимодействий в сверхкритической области, что можно учесть введением в расчетное уравнение (2) коррелирующего параметра K_1 :

$$C_p(\pi, \tau) = C_{p(эм)}(\pi, \tau) K K_1, \quad (8)$$

$$K_1 = \left(\frac{T_{кр(эм)}}{T_{кр}} \right)^K, \quad (9)$$

где $T_{кр(эм)}$ – критическая температура эталонного вещества.

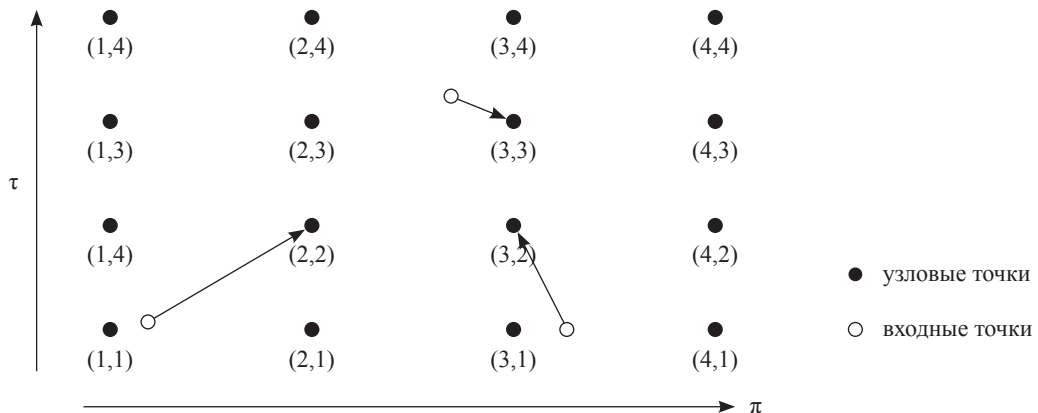


Рис. 2. Метод выбора (i, j) узловой точки

Корректность метода и реализующей его программы для ЭВМ были подтверждены проверочными расчетами теплоемкости углеводородов, имеющих экспериментальную литературную сравнительную базу в сверхкритической области максимумов теплоемкости (метан [7], пропан [8], циклогексан [9], н-нонан [10]). Результаты расчетов представлены на рис. 3.

Анализ рис. 3 позволяет утверждать, что рассмотренный метод расчета дает возможность прогнозировать значения изобарной теплоемкости углеводородов в сверхкритической области максимумов с погрешностью не более 10 %, т.е. сопоставимой с погрешностью ее экспериментального определения, достижимой к настоящему времени. С помощью данного метода можно адекватно определять π и τ координаты максимумов изобарной теплоемкости, являющейся фундаментальным термодинамическим свой-

ством вещества. Возможно, предложенный подход даст положительные результаты и для описания других свойств углеводорода, зависящих от его молекулярной структуры и характера взаимодействия между молекулами.

Предпринятая попытка применить рассмотренный метод для описания максимумов изобарной теплоемкости хлорбензола не привела к удовлетворительному результату: отклонения экспериментальных [11] и рассчитанных значений теплоемкости составили до 65 %, несмотря на то, что рассчитанные и экспериментальные π и τ координаты максимумов C_p отличались не более 4 %. Очевидно, при разработке сравнительных корреляций теплофизических свойств замещенных углеводородов необходимо обязательно учитывать их полярность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-08-00067А.

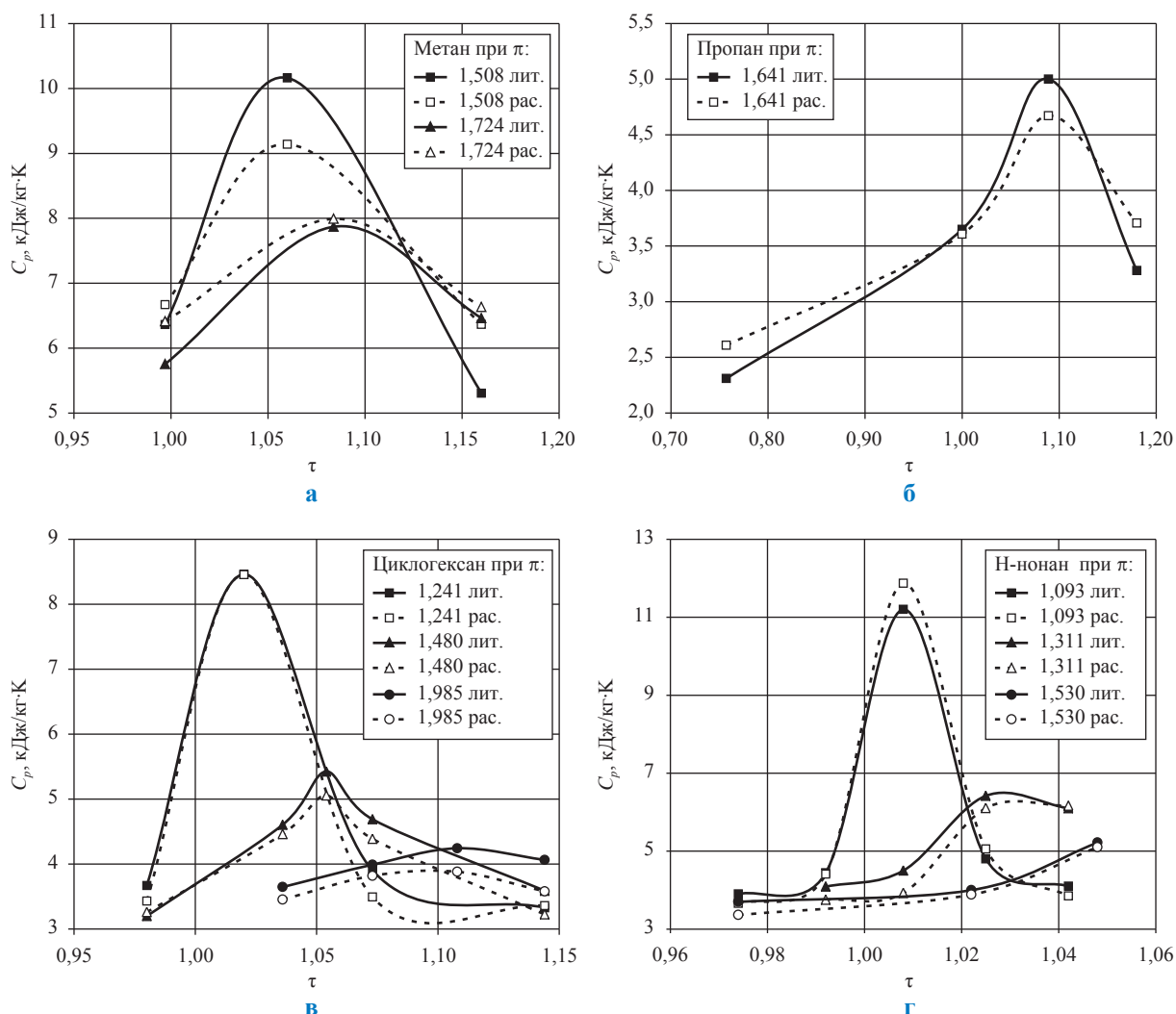


Рис. 3. Результаты расчетов теплоемкости некоторых углеводородов нефти по формулам (8), (9)

Список литературы

1. Рид Р. Свойства газов к жидкостей (определение и корреляция) / Р. Рид, Т. Шервуд; пер. с англ. под ред. В.Б. Когана. – Л.: Химия, Лен. отд., 1971. – 704 с.
2. Ландау Л.Д. Статистическая физика. – Т. V / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
3. Кузнецов М.А. Сравнительные корреляции термодинамических свойств газообразных углеводородов при высоких давлениях и температурах / М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников, Е.Б. Григорьев и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 128–144.
4. Кузнецов М.А. Максимумы изобарной теплоемкости n-алканов C_7-C_9 в сверхкритической области / М.А. Кузнецов, С.И. Лазарев // Теоретические основы химической технологии. – 2005. – Т. 39. – № 5. – С. 357–364.
5. Программа для расчетов теплоемкости углеводородов метанового ряда при сверхкритических давлениях: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012612289 / М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников, Е.Б. Григорьев, А.С. Лазарев. – 2012.
6. Березин И.С. Методы вычислений. – Т. 1. – 2-е изд. / И.С. Березин, Н.П. Жидков. – М., 1962. – 464 с.
7. Загорученко В.А. Теплофизические свойства метана / В.А. Загорученко, А.М. Журавлев. – Изд-во стандартов, 1969. – 213 с.
8. Din F. Thermodynamics Function of Gases / F. Din. – London, 1956. – V. 1–3.
9. Григорьев Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов: дис. ... докт. техн. наук / Григорьев Б.А. – Грозный, 1979. – 525 с.
10. Кузнецов М.А. Научные основы прогнозирования и расчета термодинамических свойств неполярных углеводородов: дис. ... докт. техн. наук / Кузнецов М.А. – Тамбов, 2008. – 351 с.
11. Гусейнов А.А. Изобарная теплоемкость фторбензола и хлорбензола: дис. ... канд. техн. наук : 05.14.05 / Гусейнов Акрам Аслан-Оглы. – Баку, 1987. – 285 с.

УДК 548.562

М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда

Получение гидратов углеводородов алканового ряда при кристаллизации аморфного льда, насыщенного газом

Ключевые слова:

газовые гидраты, неравновесные конденсаты, молекулярные пучки, стеклование, кристаллизация.

Keywords:

gas hydrates, non-equilibrium condensates, molecular beams, vitrification, crystallization.

Интерес к газовым гидратам обусловлен существованием на Земле огромных запасов углеводородного топлива в газогидратном виде и перспективой его использования как источника топлива, возможностью хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии, влиянием природных газовых гидратов на климат планеты [1]. Важное значение в решении прикладных задач, связанных с газовыми гидратами, имеют усилия, направленные на предупреждение и ликвидацию техногенного гидратообразования в газодобывающем и газоперекачивающем оборудовании [2]. В качестве метода утилизации парниковых газов (главным образом, диоксида углерода) предлагается перевод их в газогидратное состояние и захоронение на дне Мирового океана. Очевидно, что без глубоких знаний о теплофизических свойствах газовых гидратов, границах их устойчивости, кинетике образования и разложения невозможно решить весь комплекс задач, связанных как с использованием энергетического ресурса природных газовых гидратов и возможностью их использования в качестве своеобразных контейнеров для хранения и транспорта газа, так и с их влиянием на климат Земли.

Известные в настоящее время методы получения газовых гидратов связаны с использованием высоких давлений и низких температур в условиях, близких к равновесным. Например, давление, соответствующее условиям образования гидрата метана при температурах, близких к 0 °С, составляет десятки бар. Формирование гидрата при этом требует длительного и интенсивного перемешивания водно-газовой смеси. Полученный таким образом гидрат метана имеет рыхлую зернистую структуру, которая требует введения дополнительных поправок к результатам измерений при изучении его теплофизических свойств.

Цель настоящей работы – исследование формирования газовых гидратов при сильном отклонении от равновесных условий в низкотемпературных слоях аморфного льда, насыщенного газом. Полученные в таких условиях образцы гидратов служат удобными объектами для исследования их теплофизических свойств, границ устойчивости и фазовых превращений в них. Их сохранение при атмосферном давлении в метастабильном состоянии наблюдается вплоть до температуры плавления льда, т.е. до 273 К. Для исследования выбраны бинарные водные смеси метана, этана и пропана, теплофизические свойства которых представляют научный и практический интерес.

Аморфные твердые (стеклообразные) слои низкомолекулярных веществ можно получить осаждением молекулярных пучков на охлажденную поверхность. При низких температурах устойчивость таких конденсатов, представляющих собой глубокопереохлажденную замороженную жидкость, обеспечивается высокой вязкостью и малой величиной частоты зародышеобразования кристаллической фазы. Конденсацией молекулярных пучков на медную подложку, охлаждаемую жидким азотом, удается получить аморфные слои воды [3, 4] и водных растворов органических жидкостей [5, 6]. Нагревание полученных конденсатов сопровождается их стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией, при которой определяющую роль при фазовом превращении играет гомогенное зародышеобразование. Кристаллизация водно-газовых аморфных конденсатов может приводить к образованию газовых гидратов [7–10]. В условиях глубокой метастабильности лавинообраз-

ное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации. Формированию гидрата способствуют слабое химическое сродство гидратообразующего вещества, а также размеры и формы его молекул, соответствующие геометрии полостей образующегося клатратного каркаса. К числу таких веществ относятся легкие углеводороды метанового ряда. Опыты с низкотемпературными конденсатами водно-метановой смеси показали возможность получения массивных образцов кристаллогидратов с высоким содержанием газа [9, 10].

Описание эксперимента

Слои аморфного льда, насыщенного газом, получали в вакуумном криостате осаждением молекулярных пучков разреженного пара и газа на охлаждаемую жидким азотом медную подложку. Откачка паров азота из криостата позволяла понизить температуру подложки до 65 К. В камере криостата поддерживался вакуум не хуже 10^{-5} мм Hg. Скорость осаждения составляла ~200 мкм/ч. Молекулярные пучки компонентов одновременно поступали в зону распыления по раздельным паропроводам. Условия осаждения двухкомпонентных конденсатов при фиксированных расходах воды и газа позволяли получать образцы постоянного состава и обеспечивали отвод теплоты конденсации. Осаждением молекулярных пучков удавалось получать аморфные образцы толщиной до 2 мм. В опытах использовалась дважды дистиллированная вода. Чистота метана составляла 99,99, этана – 99,75, пропана – 99,75 % об. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой, которая позволяла наблюдать за температурным режимом конденсации. Погрешность измерения температуры не превышала $\pm 0,5$ К.

Для наблюдения за образцом использовался емкостный датчик, который закреплялся на подложке и позволял определять температуры стеклования и кристаллизации по изменению диэлектрических свойств образца при нагревании. Метод исследования низкотемпературных аморфных конденсатов, основанный на измерении диэлектрических свойств при нагревании, успешно зарекомендовал себя при изучении стеклования воды и водных растворов органических жидкостей. Подробное описание методики измерения и конструкции датчика приводится в работе [6]. Датчик пред-

ставлял собой пленочный конденсатор, изготовленный методом термического напыления. Обкладками конденсатора служили тонкие медные полоски (шириной 100 мкм, высотой 50 мкм), нанесенные на диэлектрическую пластинку с поверхностью 20×20 мм, толщиной 0,2 мм. В опыте наблюдали изменение емкости датчика и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) образца, осажденного на поверхность конденсатора. Измерения проводили в режиме непрерывного нагревания с постоянной скоростью 0,03 К/с на частоте электрического поля 10 кГц. Температура на поверхности датчика при конденсации образца не превышала 70 К при ее значении на медной подложке 65 К. При изменении температуры по изменению диэлектрических свойств судили о превращениях в образце. Выделение газа при нагревании конденсата регистрировалось ионизационным датчиком давления. Тепловые эффекты, связанные с фазовыми превращениями, регистрировались дифференциальной термопарой. Точность определения температур стеклования (T_g) и кристаллизации (T_c) составляла ± 1 К.

Состав двухкомпонентного конденсата определялся после его извлечения из вакуумной камеры. Для этого образец помещался в U-образную стеклянную мензурку с пентаном, одно из колен которой было наглухо запаяно и заполнено жидкостью. При нагревании и плавлении образца выделившийся газ собирался в запаянном колене мензурки. Объем газа определялся по повышению уровня пентана в открытом, более высоком колене. После определения объемов газа и воды, содержащихся в образце, оценивали его состав. Погрешность определения концентрации газа в конденсате не превышала 3 %.

Результаты измерений

На рис. 1 показано поведение температурной зависимости $\text{tg}\delta$ при нагревании аморфного льда, насыщенного метаном. Здесь же приведены температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него и показания датчика газовыделения. Содержание метана в осажденном образце составляет 10 % масс. При стекловании и кристаллизации конденсата наблюдается характерное поведение температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ и емкости датчика. Выше $T_g \approx 140$ К наблюдается заметное возрастание емкости и тангенса угла потерь, связанное со структурной релаксацией в области

стеклования. Резкое уменьшение показаний датчика при $T_c \approx 175$ К обусловлено кристаллизацией осажденного образца. В диапазоне 140–160 К наблюдался отчетливый пик газовыделения, вызванный крипом образца при стекловании. Его начало совпадает с началом перехода из твердого аморфного состояния в жидкое вязкотекучее. В этом температурном диапазоне наблюдается слабый растянутый пик $\text{tg}\delta$ и емкости конденсатора,

вызванный уменьшением плотности конденсата при газовыделении. Интенсивное выделение газа прекращалось к моменту кристаллизации конденсата.

Если нагреть образец до температуры 160 К, а затем вновь охладить его до 77 К, то при повторном нагревании показания датчика будут следовать по пути 1 на кривых для $\text{tg}\delta$ и емкости. При повторном нагревании газовыде-

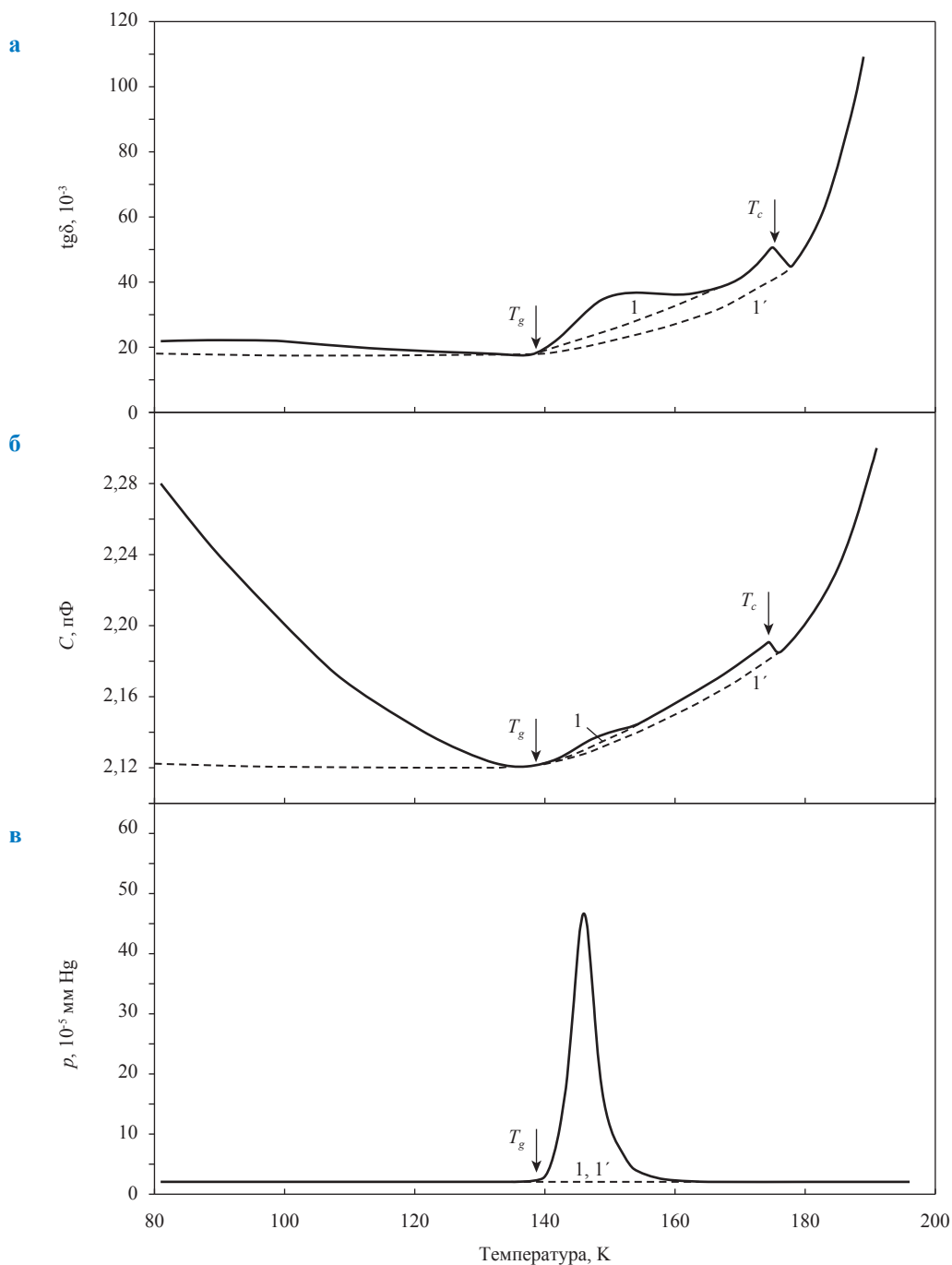


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (в) при нагревании аморфного конденсата смеси вода – метан. Содержание метана в осажденном образце составляет 10 % масс.

ление из образца не наблюдается. Кривые емкости датчика и $\text{tg}\delta$ для неотожженного образца лежат выше, чем кривые I для отожженного образца, так как образующееся при осаждении состояние характеризуется более рыхлой структурой, а значит, и более низкой плотностью [6]. Кривые I для отожженных образцов воспроизводятся при охлаждении и нагревании. Пониженная плотность аморфных конденсатов, приготовленных осаждением пара на холодную подложку при температуре значительно ниже температуры стеклования вещества, наблюдается для различных молекулярных соединений [11]. Структурная релаксация для таких веществ при стекловании ведет к уменьшению объема образца до величин, соответствующих состоянию переохлажденной жидкости. Штриховые участки I' показаний датчиков соответствуют повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения/нагревания конденсата показывают воспроизводимость хода этих участков кривых.

На рис. 2 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием метана 2, 4 и 10 % масс. При скорости нагревания $0,03 \text{ K/c}$ T_g аморфных конденсатов воды составила 139 K , $T_c = 161 \text{ K}$. С учетом зависимости T_g и T_c от скорости нагревания значения этих температур для чистой воды совпадают с данными, полученными в работе [6], и хорошо согласуются с данными дифференциально-термического анализа [12] и калориметрических исследований [13].

Согласно рис. 2, T_c аморфного конденсата увеличивается от 161 K при нулевом содержании метана до 175 K при его содержании 10 % масс. Присутствие газа в образце приводит к сдвигу T_c в сторону высоких температур, так как на формирование кристаллической решетки накладываются ограничения, связанные с диффузионными процессами в двухфазной системе. Заметного влияния изменения концентрации газа на T_g не обнаружено.

При повышении концентрации метана в образце увеличивается также пик $\text{tg}\delta$ в диапазоне $140\text{--}160 \text{ K}$, вызванный выделением газа при стекловании. Рост содержания метана в конденсатах приводил к постепенному уменьшению сигнала кристаллизации и его полному вырождению при концентрации, близкой 15 % масс. Осаждение молекулярных пучков при концентрации более 15 % масс. вызывало существенное нарушение вакуума в криостате и образование кристаллического конденсата.

Кристаллизация конденсата приводила к образованию гидрата метана. При атмосферном давлении полностью закристаллизованный гидрат сохранялся вплоть до температуры плавления образца около $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Закристаллизованный образец, охлажденный до 77 K , извлекали из вакуумной камеры и погружали в жидкий пентан при температуре $\sim 150 \text{ K}$. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидрата в метастабильном состоянии при температурах, значительно превышающих равновесную температуру диссоциации, равную 195 K . При $\sim 273 \text{ K}$ начиналось его плавление и разложение, которое сопровождалось интенсивным

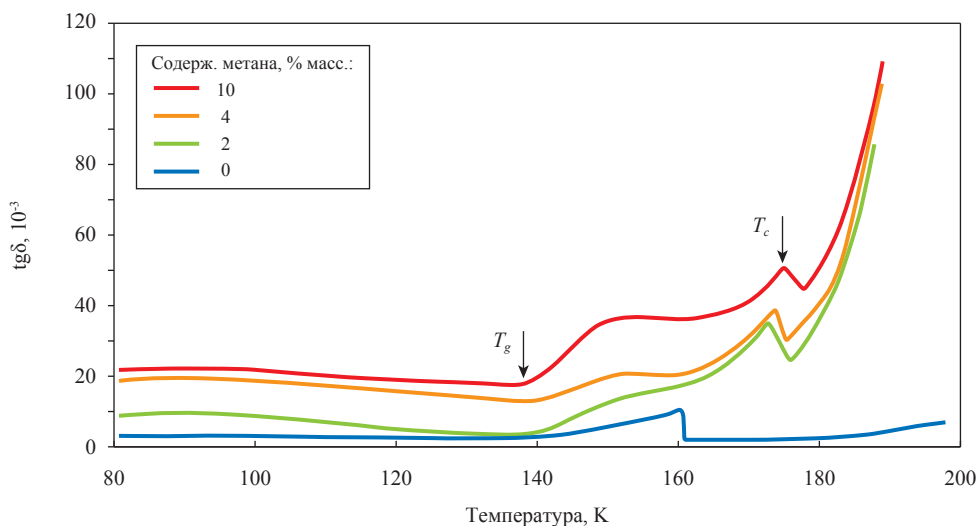


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием метана 2, 4 и 10 % масс.

выделением газа. Объем выделившегося газа при его содержании в образце 10 % масс. в 120 раз превышал объем осажденного конденсата. Осаждение конденсатов толщиной ~2 мм при скорости осаждения 1 мм/ч не приводило к изменению фазового состояния образца и не меняло характера поведения температурной зависимости $\text{tg}\delta$. Концентрация метана в закри-

сталлизованном образце достигала 15 % масс. Это означает, что единичный объем газового гидрата содержал до 160 объемов газообразного метана.

На рис. 3 отражены поведение тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного льда, насыщенного этаном, поведение емкости датчика и показания датчика газо-

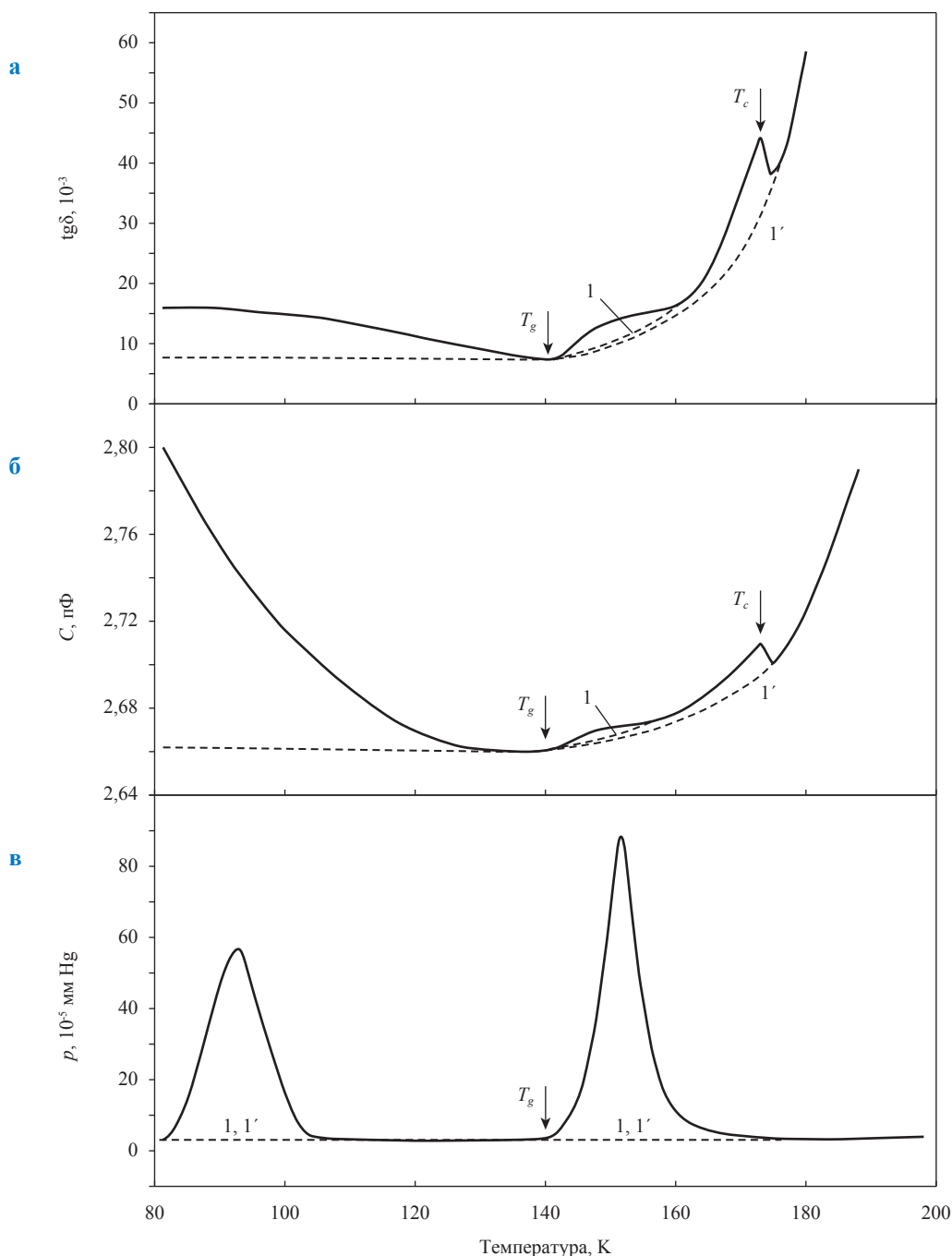


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (в) при нагревании аморфного конденсата смеси вода – этан.

Содержание метана в осажденном образце составляет 7 % масс.

Обозначения штриховых кривых те же, что на рис. 1

выделения. Содержание этана в осажденном образце составляет 7 % масс. Как и в случае с конденсатами водно-метановой смеси, присутствие этана в образце аморфного льда приводит к сдвигу T_c в сторону высоких температур без существенного изменения T_g . При нагревании конденсата наблюдаются два отчетливых пика газовой выделения. Низкотемпературный пик в диапазоне 80–100 К обусловлен сублимацией чистого этана с поверхности и из пористой структуры стеклообразного конденсата. Второй пик газовой выделения вызван стеклованием конденсата.

На рис. 4 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием этана 4, 7 и 10 % масс. Согласно рис. 4, T_c образца увеличивается от 161 К при нулевом содержании этана до 174 К при его содержании 10 % масс.

Кристаллизация конденсата приводит к образованию гидрата этана. При атмосферном давлении сохранение газового гидрата наблюдалось в среде жидкого пентана вплоть до ~273 К. При 273 К – разложение гидрата с интенсивным выделением газа. Объем выделившегося газа при его содержании в образце 10 % масс. в 70–80 раз превышает объем осажденного конденсата. Образцы, полученные при максимальном расходе этана без нарушения вакуума в криостате при конденсации, содержали до 12 % масс. газа. Это означает, что единичный объем образовавшейся при кристаллизации газогидратной фазы содержал 90–100 объемов газообразного этана.

На рис. 5 показаны результаты диэлектрических измерений и показания датчика газовой выделения при нагревании аморфного льда, насыщенного пропаном. Как и в случае с конденсатами водно-этановой смеси, при нагревании конденсата наблюдаются два пика газовой выделения, один из которых связан с сублимацией чистого пропана в диапазоне 100–120 К, второй – со стеклованием конденсата.

На рис. 6 показаны температурные зависимости $\text{tg}\delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов, содержащих 6, 10 и 13 % масс. пропана. Как следует из рисунка, T_c образца увеличивается от 161 К при нулевом содержании этана до 171 К при его содержании 13 % масс. Заметного изменения T_g при изменении содержания газа в образце не наблюдается.

Концентрация пропана в закристаллизованном образце составляла 10–13 % масс. Это означает, что единичный объем образовавшегося при кристаллизации газового гидрата содержит 50–70 объемов газообразного пропана. При атмосферном давлении сохранение гидрата пропана наблюдалось вплоть до температуры диссоциации, при нагревании до температуры ~270 К – разложение гидрата, которое сопровождалось интенсивным выделением газа.

Исследование насыщенных газом низкотемпературных слоев аморфного льда, полученных осаждением молекулярных пучков на охлажденную жидким азотом подложку, показало возможность формирования газовых гидратов в таких объектах. Для исследования

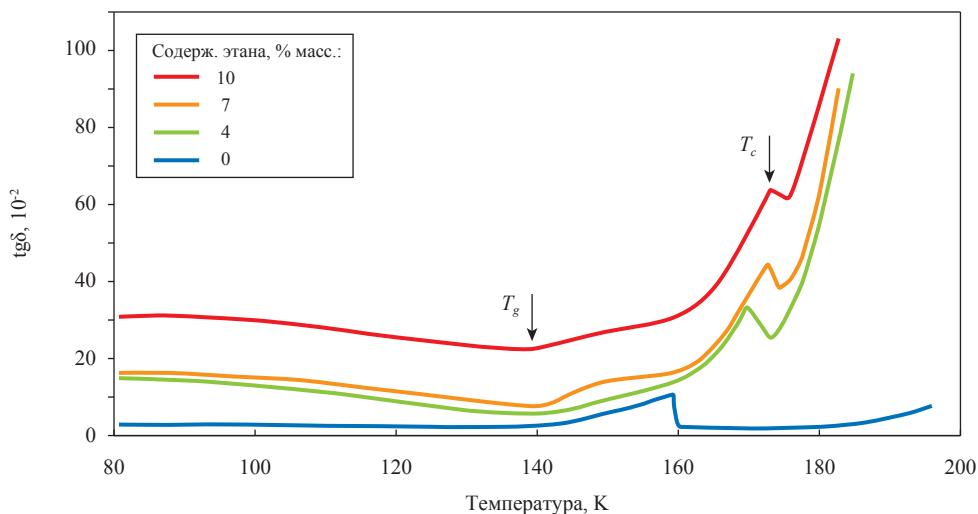


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием этана 4, 7 и 10 % масс.

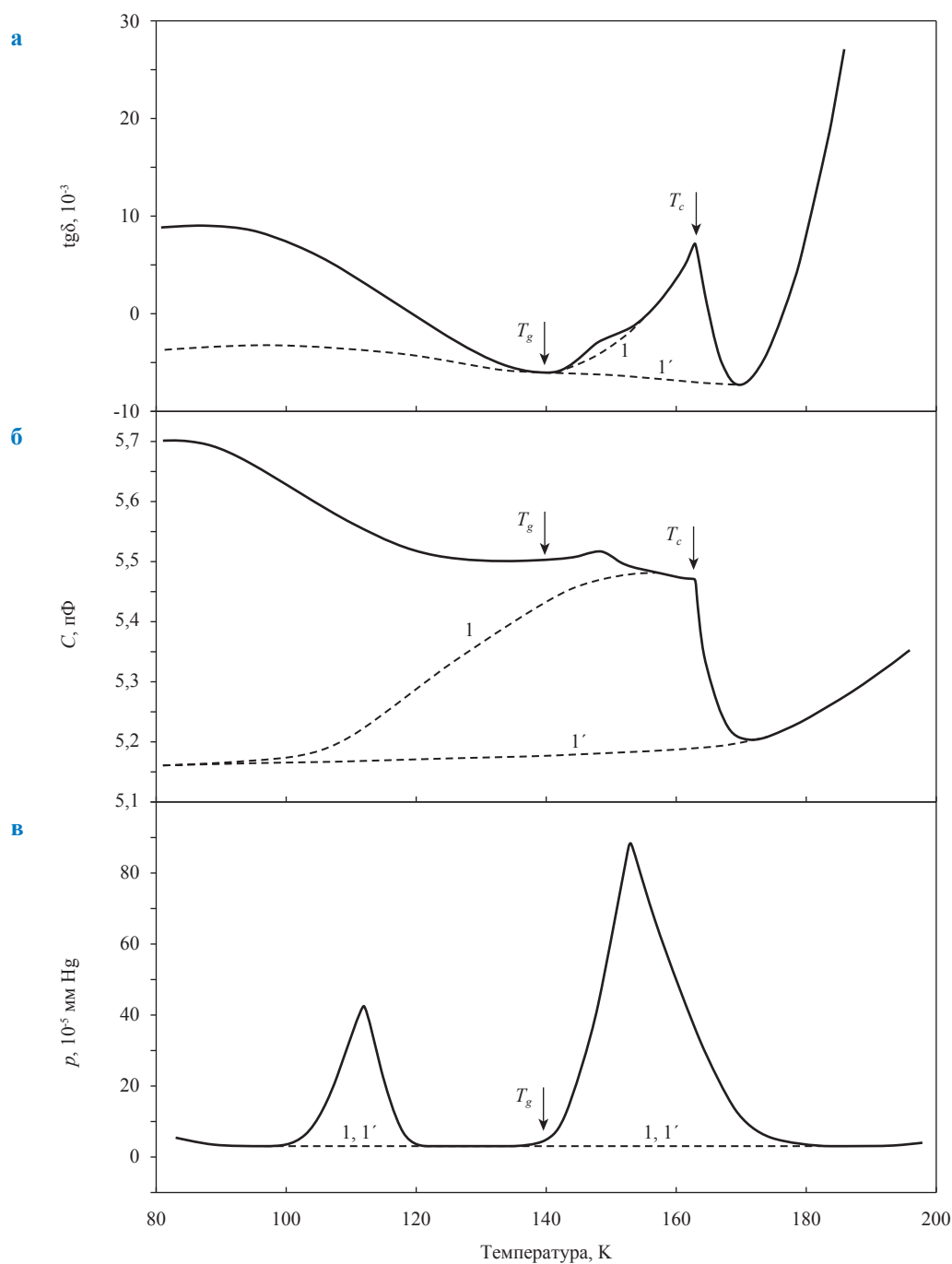


Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ (а), емкости датчика (б) и показания датчика газовыделения (в) при нагревании аморфного конденсата смеси вода – пропан.

Содержание газа в образце составляет 6 % масс.

Обозначения штриховых кривых те же, что на рис. 1

гидратообразования были выбраны легкие углеводороды алканового ряда – метан, этан, пропан. По изменению диэлектрических свойств при нагревании неравновесных водно-газовых слоев определены их температуры стеклования и кристаллизации при различных значениях концентрации газа. Стеклование конденсатов сопровождается интенсивным выделением

газа, которое вызвано крипом образца при его переходе в вязкотекучее состояние. Для конденсатов льда, насыщенных этаном и пропаном, наряду с пиком газовыделения в области стеклования наблюдается низкотемпературный пик газовыделения, вызванный сублимацией газа с поверхности и из пористой структуры образца, – в диапазоне 80–100 К для этана

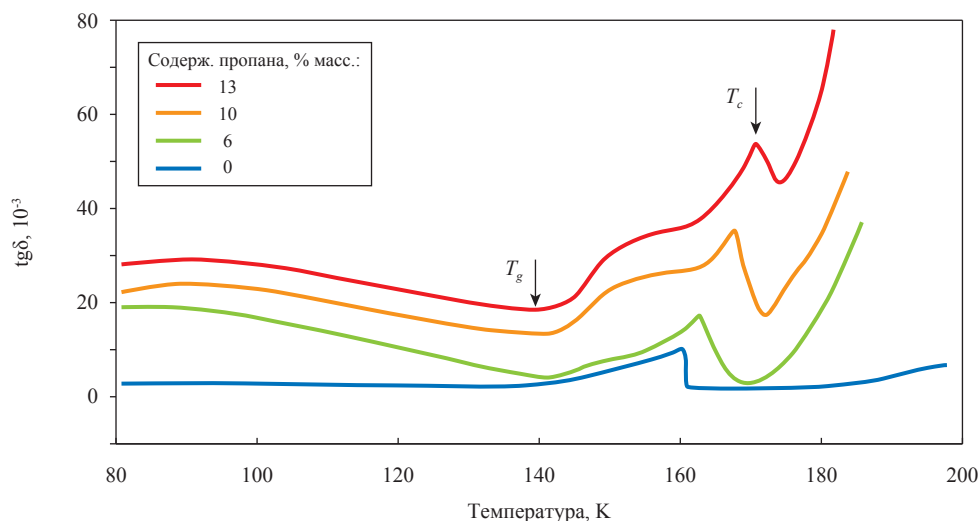


Рис. 6. Температурные зависимости tgδ для конденсата чистой воды и трех водно-газовых конденсатов с содержанием пропана 6, 10 и 13 % масс.

и 100–120 К для пропана. Отсутствие низкотемпературного пика газовой выделению в исследованном температурном диапазоне для водно-метановых конденсатов объясняется низким значением температуры сублимации метана. При давлении в вакуумной камере 10^{-5} мм Нг температура сублимации метана равна ~40 К. Увеличение содержания газа в слоях аморфного льда приводит к увеличению их температуры кристаллизации без существенного изменения температуры стеклования.

Кристаллизация аморфного льда, насыщенного газом, в условиях глубокой метастабильности приводит к образованию газового гидрата. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации. При атмосферном давлении в среде жидкого пентана сохранение газовых гидратов метана, этана и пропана наблюдали вплоть до ~ 273 К. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидратов в метастабильном состоянии при температурах, значительно превышающих их равновесные температуры диссоциации. При 273 К происходило

плавление и разложение гидратов, которое сопровождалось интенсивным выделением газа.

Образцы газовых гидратов, полученные при максимальном расходе газа при осаждении без нарушения вакуума в криостате, содержали: метана – до 15, этана – 12 и пропана – 13 % масс. Осаждением массивных конденсатов толщиной ~2 мм при скорости осаждения 1 мм/ч были получены образцы газовых гидратов, способные к устойчивому горению.

Результаты исследования показывают успешность применения метода неравновесной конденсации молекулярных пучков для получения газовых гидратов. В перспективе метод может быть использован при получении гидрата водорода для решения проблемы его хранения и транспорта в связи с развитием водородной энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-08-00017-а, 14-08-31007 мол_а) и Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-2-1001).

Список литературы

1. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. – 3rd ed. / E.D. Sloan, C.A. Koh. – Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton, London, New-York, 2008.
2. Makagon Yu.F. J. Natural gas hydrates – A promising source of energy / Yu.F. Makagon // J. Natural Gas Science and Engineering – 2010. – V. 2. – № 1. – P. 49–59.

3. Angel C.A. Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions / C.A. Angel // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – № 8. – P. 2627–2649.
4. Johari G.P. Calorimetric features of high-enthalpy amorphous solids and glass-softening temperature of Water / G.P. Johari // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – № 34. – P. 9063–9070.
5. Hofer K. Vitriified dilute aqueous solutions. 4. Effects of electrolytes and polyhydric alcohols on the glass transition features of hyperquenched aqueous solutions / K. Hofer, G. Astl, E. Mayer, G.P. Johari // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – № 26. – P. 10777–10787.
6. Faizullin M.Z. Glass transition and crystallization of water and aqueous solutions of organic liquids / M.Z. Faizullin, V.N. Skokov, V.P. Koverda // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2010. – V. 356. – № 23–24. – P. 1153–1157.
7. Bar-Nun A. Trapping of gas mixtures by amorphous water ice / A. Bar-Nun, I. Kleinfeld, E. Kochavi // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. – № 11. – P. 7749–7754.
8. Файзуллин М.З. Синтез гидрата метана при низкотемпературной конденсации молекулярных пучков / М.З. Файзуллин, А.В. Решетников, В.П. Коверда // *Доклады АН.* – 2010. – Т. 433. – № 5. – С. 622–624.
9. Пат. 2457010 Российская Федерация, 2010146944/05. Способ получения газовых гидратов / Коверда В.П., Решетников А.В., Файзуллин М.З.; заявл. 17.11.10; опубл. 27.07.12, Бюл. № 21.
10. Faizullin M.Z. Formation of clathrate hydrates under crystallization of gas-saturated amorphous ice / M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, V.P. Koverda // *Int. Journal of Heat and Mass Transfer.* – 2013. – V. 65. – P. 649–654.
11. Ishii K. Excess volume of vapor-deposited molecular glass and its change due to structural relaxation: studies of light interference in film samples / K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura et. al // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 876–881.
12. McMillan J.A. Vitreous ice: irreversible transformations during warm up / J.A. McMillan, S.C. Los // *Nature.* – 1965. – V. 206. – № 4986. – P. 806–807.
13. Hallbrucker A. Glass-liquid transition and the enthalpy of devitrification of annealed vapor-deposited amorphous solid water. A comparison with hyperquenched glassy water / A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – № 12. – P. 4986–4990.

УДК 622.276.031:532.5

В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Е.Б. Григорьев, А.П. Федосеев, В.А. Истомина, В.Э. Поднек

Исследование влияния капиллярных эффектов на фазовое поведение и процессы гидратообразования жидкого и газообразного пропана в водонасыщенном песчаном коллекторе

Фазовое поведение углеводородов в водонасыщенном коллекторе представляет особый интерес в связи с тем, что продуктивные пластовые системы, как правило, наряду с углеводородными компонентами содержат также и воду. Вследствие этого одновременно наблюдаются явления, связанные как с капиллярной конденсацией воды (вода смачивает гидрофильную поверхность скелета), так и с капиллярным испарением углеводородов (углеводороды не смачивают лиофобную поверхность воды, покрывающую гидрофильный скелет). Капиллярные эффекты, вызванные явлением несмачивания пленки воды пропаном, оказывают значительное влияние на эволюцию предгидратного метастабильного состояния системы «вода – пропан» и приводят к эффекту перегрева газового гидрата.

Наряду с исследованием капиллярных явлений в водонасыщенном песчаном коллекторе для выявления степени влияния воды на фазовое поведение углеводородов в пористых средах, выраженное инверсией явлений капиллярной конденсации и капиллярного испарения, изучаются явления капиллярной конденсации и адсорбции пропана в безводном (сухом) песчаном коллекторе.

Экспериментальная установка, методика исследований

Изучение влияния капиллярных эффектов на фазовое поведение и процессы гидратообразования жидкого и газообразного пропана в сухом и водонасыщенном песчаном коллекторе проведено на прецизионном экспериментальном комплексе, подробно описанном в работе [2]. Адиабатическая калориметрия дает наиболее надежные значения теплоемкости и кривых сосуществования чистых веществ и их смесей, а также позволяет определить тип фазового перехода и свойства сосуществующих фаз по характеру температурной зависимости термодинамических производных основных измеряемых параметров, включая давление и теплоемкость.

Экспериментальный комплекс позволяет проводить измерение термодинамических параметров (температура, давление, энтальпия) исследуемых систем в диапазоне температур 110–420 К и при давлениях до 60 МПа с точностью по температуре в собственной шкале термометра $\pm 0,0005$ К и по давлению $\pm 0,0007$ МПа. Измерения выполнялись по оригинальной методике ГСССД, зарегистрированной в Российском научно-техническом центре информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия, подробно описанной в работах [1, 2]. Там же рассмотрены процедура приготовления образца, заполнение калориметрической ячейки водой и газом, методика и процедура исследований.

Исследование процессов адсорбции и капиллярной конденсации пропана в свободном объеме и пористой среде

Экспериментальное исследование фазового поведения чистых веществ в свободном объеме и пористых средах имеет особо важное значение для изучения механизма взаимодействия многокомпонентного углеводородного флюида со скелетом породы в процессах сорбции/десорбции и, в частности, капиллярной конденсации. Если обратиться к фазовой диаграмме однокомпонентного флюида в свободном объеме, станет

Ключевые слова:
адиабатическая калориметрия, капиллярная конденсация, несмачивание, лиофобность, лиофильность, фазовые переходы, гидраты.

Keywords:
adiabatic calorimetry, capillary condensation, unwettability, lyophobic behavior, lyophilic behavior, changes of states, hydrates.

ясно, что фазовые переходы, рассматриваемые в данной статье, охватывают термобарическую область в окрестности кривой сосуществования «жидкость – пар».

С целью изучения механизма процессов сорбции/десорбции и капиллярной конденсации индивидуальных предельных углеводородов и определения их вклада в общее состояние многокомпонентного углеводородного флюида, насыщающего пористую среду, проводились исследования фазового поведения пропана в свободном объеме и пористой среде. Пористая среда моделировалась кварцевым порошком с размером зерен 25–38 мкм (средний размер зерен – 31,5 мкм) и удельной поверхностью 0,104 м²/см³.

Термин «капиллярная (поровая) конденсация» применяется по отношению к частному механизму адсорбции, который описывается известным уравнением Кельвина [3]

$$P = P_s e^{-\frac{\sigma v_m (k_1 + k_2)}{RT}},$$

где P – давление пара над мениском; P_s – давление пара над плоской поверхностью жидкости; σ – поверхностное натяжение; v_m – мольный объем жидкости; k_1 и k_2 – главные кривизны поверхности мениска жидкости.

В широком смысле адсорбция в пористой среде представляет собой капиллярную конденсацию независимо от механизма адсорбции [4]. Капиллярная конденсация – фазовый переход,

при котором флюид, находящийся при термодинамических условиях, соответствующих его однофазному состоянию в объеме (химический потенциал или давление меньше, чем при насыщении) и температуре ниже критической, под влиянием пористой среды конденсируется с образованием двухфазной системы. Физически поровая конденсация проявляется как смещение объемной кривой сосуществования паровой и жидкой фаз флюида с плотностью ниже критической. Истинная природа этого явления до конца еще не понята. Сущность явления связана с тем, что жидкость и пар, разделенные искривленной поверхностью, могут находиться в равновесии только при разных давлениях внутри фаз (в фазе, имеющей положительную кривизну, давление больше, чем внутри фазы с отрицательной кривизной). Кривизна межфазной границы жидкости, смачивающей поверхность породы, отрицательна, поэтому она находится под давлением, которое меньше давления такой же фазы под ровной поверхностью на величину капиллярного давления.

Поровое пространство кварцевого порошка представляет собой сеть каналов переменного радиуса. Как показали исследования авто-ров, капиллярная конденсация в подобной среде проявляется в том, что кривая зависимости давления от температуры в окрестности точки объемного фазового перехода «жидкость – пар» идет ниже соответствующей кривой для свободного объема (рис. 1). Это вызвано тем,

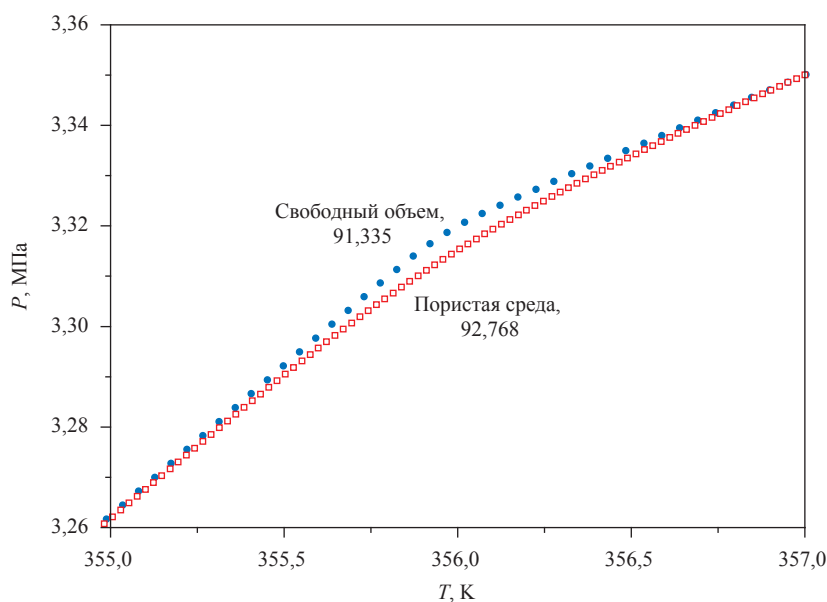


Рис. 1. Зависимости давления от температуры в окрестности точки объемного фазового перехода «жидкость – пар пропана» в свободном объеме и пористой среде. Цифрами обозначена плотность пропана на соответствующих изохорах (кг/м³)

что вследствие капиллярных эффектов часть углеводородов переходит в жидкую фазу. Так как поровое пространство кварцевого порошка представляет собой каналы с переменным радиусом (вплоть до молекулярных размеров), диапазон конденсации «размазан» относительно кривых сосуществования пропана, образуя область капиллярной конденсации.

На рис. 2 нанесена область капиллярной конденсации пропана, ограниченная линией начала капиллярной конденсации (AC) в кварцевом порошке со средним размером зерен 31,5 мкм и кривой сосуществования «жидкость – пар пропана» (AB). Точка A является критической.

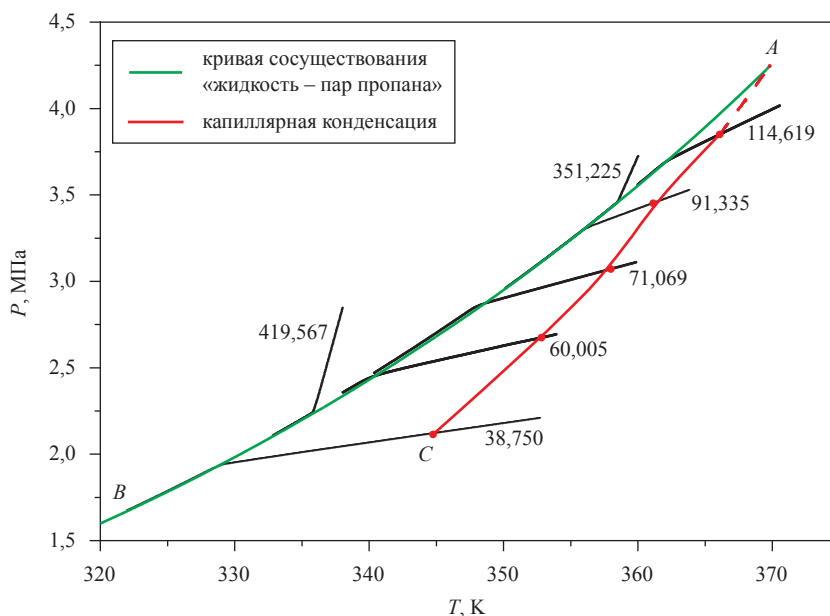


Рис. 2. Кривые сосуществования «жидкость – пар пропана» и начала капиллярной конденсации пропана в кварцевом порошке.

Цифрами обозначена плотность пропана на соответствующих изохорах (кг/м³)

Исследование процесса капиллярного испарения жидкого пропана в водонасыщенной пористой среде

Явление капиллярной конденсации углеводородного флюида, смачивающего поверхность порового пространства, наблюдается для флюидов, с плотностью меньше критической. Можно предположить, что для плотностей, превышающих критические, при определенных условиях также возможны явления, подобные капиллярной конденсации. Как отмечено в работе [2, стр. 92], явление, которое условно можно назвать «капиллярным испарением», очевидно, будет происходить при плотностях, превышающей критическую, если флюид не будет смачивать поверхность пористой среды. Однако это утверждение требовало экспериментальной проверки.

Явление капиллярного испарения наблюдалось авторами в водонасыщенном кварцевом порошке, насыщенном жидким пропаном.

Гидрофильная поверхность кварца, покрытая пленкой воды, лиофобна для пропана, что является причиной ряда эффектов.

Предваряя анализ фазового поведения пропана в водонасыщенной пористой среде, исследуем кривизну поверхности водной пленки, смачивающей гидрофильную поверхность твердого скелета.

Из классических представлений гидростатики и теории капиллярности следуют два утверждения:

1) в соответствии с законом Паскаля, если давление в некоторой точке изменится на величину ΔP_0 , то на такую же величину изменится давление в любой точке жидкости. Любое изменение давления в жидкости приводит к перемещению последней до полного выравнивания давления;

2) согласно формуле Лапласа, изменение кривизны мениска влечет изменение давления в жидкости, ограниченной этим мениском:

$$\Delta P = \sigma(k_1 + k_2); \text{ для капли: } (\Delta P = \frac{2\sigma}{r}).$$

Из вышесказанного следует, что величина избыточного давления в среде с искривленной поверхностью предопределяется средней кривизной последней ($k_1 + k_2$).

При достаточно высоком уровне водонасыщенности пористой среды (0,2–0,25), создаваемой в эксперименте, вода сохраняет свои макроскопические свойства, т.е. возможно полагать применимость закона Паскаля и формулы Лапласа. Можно с определенной уверенностью утверждать, что в равновесных условиях поверхность флюида (в рассматриваемом случае – вода), смачивающего твердую подложку (поверхность гранул песка), имеет постоянную среднюю кривизну ($k_1 + k_2$).

В общем случае в пористой среде искажающее влияние на кривизну водной поверхности оказывают два фактора [4]:

- гравитация (гидростатическая составляющая);
- расклинивающее давление (сольватные силы).

Оценочные расчеты показывают, что применительно к условиям эксперимента (характерные размеры поровых каналов больше микрона, а высота калориметрической ячейки ~ 5 см) искажающее влияние указанных факторов незначительно.

Одним из следствий формирования на поверхности кварца макроскопической пленки воды постоянной средней кривизны является смещение кривой сосуществования «жидкость – пар пропана» в водонасыщенном кварцевом порошке относительно кривой сосуществования «жидкость – пар пропана» в свободном объеме. Это явление, обусловленное лиофобностью поверхности воды для пропана, отражено на рис. 3. Кривая с точками $ABCD$ соответствует изохорному охлаждению пропана в водонасыщенном кварцевом порошке; кривые с точками $A'B'C'$ и $A''B''C''$ – изохорному охлаждению пропана в свободном объеме при сверхкритической и докритической плотности пропана соответственно.

Предположение авторов о формировании на поверхности твердого скелета пленки воды постоянной средней кривизны объясняет представленный на рис. 3 характер изменения зависимости давления от температуры при изохорном ($\rho = 431,84 \text{ кг/м}^3$) охлаждении жидкого

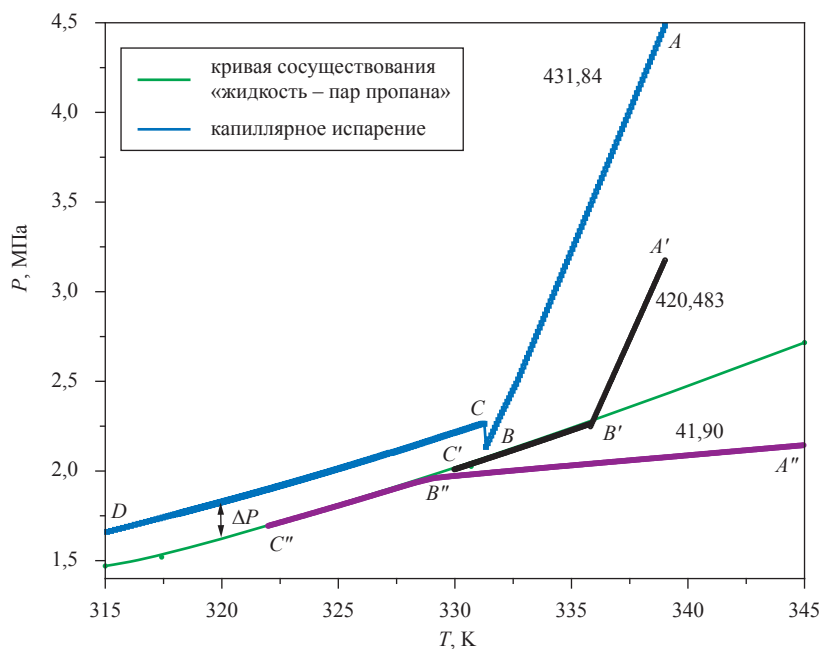


Рис. 3. Смещение кривой сосуществования «жидкость – пар пропана» в водонасыщенном кварцевом песке относительно кривой сосуществования «жидкость – пар пропана» в свободном объеме. Цифрами обозначена плотность пропана на соответствующих изохорах (кг/м³)

пропана в водонасыщенном кварцевом порошке. Участок AB соответствует однофазному, а CD – двухфазному состояниям пропана. Влияние лиофобной поверхности воды постоянной кривизны ведет к возникновению паровой фазы пропана при более высоком давлении (при одной и той же температуре) по сравнению со свободным объемом. В результате происходит смещение кривой сосуществования «жидкость – пар пропана» в водонасыщенном кварцевом порошке относительно кривой сосуществования «жидкость – пар пропана» в свободном объеме. Участок CD изменяется почти эквидистантно кривой сосуществования «жидкость – пар пропана» в свободном объеме (изменение кривизны за счет частичного испарения/конденсации воды незначительно).

Величину средней кривизны нетрудно оценить, используя формулу Лапласа. Полагая поверхностное натяжение на границе «вода – жидкий пропан» $\sim 25\text{--}45$ мПа/м и величину $\Delta P \sim 0,2$ МПа (см. рис. 3), для исследуемого термобарического диапазона получаем радиус средней кривизны $\sim 0,3\text{--}0,65$ мкм.

Исследование влияния капиллярных эффектов на процесс гидратообразования жидкого и газообразного пропана в водонасыщенной пористой среде

Как отмечалось выше, метод прецизионной адиабатической калориметрии надежен в определении значений теплоемкости и кривых сосуществования индивидуальных компонентов и их смесей, а также типа фазового перехода и свойств сосуществующих фаз по характеру температурной зависимости термодинамических производных основных измеряемых параметров. Особенно эффективен данный метод при исследовании процессов и явлений в пористых средах, обусловленных различными капиллярными эффектами. Определенный интерес представляет экспериментальное исследование капиллярных эффектов, вызванных явлением несмачивания пленки воды пропаном, предопределяющих эволюцию предгидратного метастабильного состояния системы «вода – пропан».

Требуемые термобарические условия в исследуемой системе достигаются термическим, динамическим и комбинированным способами [5]. Исследования авторов показывают, что при динамическом способе возможно создание как термодинамически равновесной (устойчи-

вой), так и термодинамически неустойчивой (лабильной) системы. В первом случае равновесная система сохраняет устойчивость неограниченное время, и процессы образования и разложения гидрата аналогичны этим процессам в свободном (без пористой среды) объеме. Образующийся при этом гидрат условно назовем «стабильным». Во втором случае (имеет место при всех классических исследованиях, связанных с закачкой жидких углеводородов в водонасыщенные пористые среды) система локально устойчива и сохраняет стабильность при термическом способе исследований; наблюдаются эффекты, связанные с лиофобностью поверхности пленки воды относительно пропана, и, в частности, эффект перегрева гидрата. Образующийся при этом гидрат условно назовем «перегретым».

Гидратообразование при небольшой (докритической) плотности пропана

На рис. 4 показаны характерные кривые изменения давления в процессе изохорного разложения стабильного гидрата пропана (исходная плотность меньше критической плотности пропана – $\rho_c = 221,56$ кг/м³ [2]). Результаты получены при термическом способе исследования.

Согласно рис. 4, каждая изохора состоит из трех участков – AQ_1 (соответствует равновесию «гидрат – лед – пропан»), Q_1B и Q_1B' (соответствуют равновесию «гидрат – вода – пропан»). На этих участках система моновариантна.

Согласно правилу фаз Гиббса, Q_1 и Q_2 невариантны. В точке Q_1 находятся в равновесии «вода – лед – гидрат – пропан (газ)»; в точке Q_2 – в равновесии «вода – гидрат – пропан (газ) – пропан (жидкость)».

Участок BC ($B'C'$) соответствует равновесию «вода – пропан». Система на этом участке имеет две (пропан газообразный) либо одну степени свободы (пропан двухфазный).

На рис. 5 отражены зависимости теплоемкости от температуры в процессе разложения стабильного гидрата пропана на изохорах, соответствующих представленным на рис. 4.

На рис. 6 и 7 сравнивается характер изменения давления и теплоемкости в процессе изохорного разложения гидрата пропана, при котором наблюдается перегрев последнего (исходная плотность пропана в системе меньше критической). Фазовый переход локализуется по значению максимума в зависимости теплоемкости от температуры.

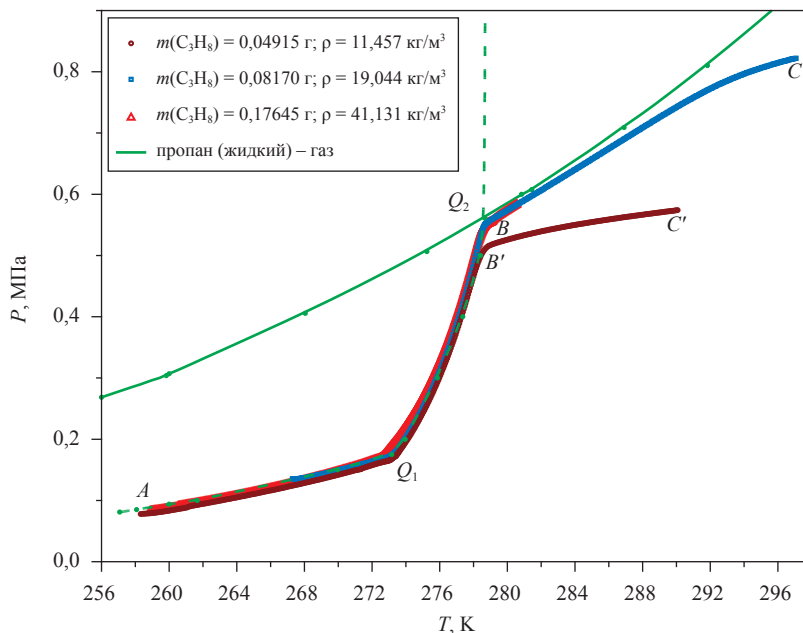


Рис. 4. Изменение давления в процессе изохорного разложения стабильного гидрата пропана. Q_1 , Q_2 – нижняя и верхняя квадрупольные точки

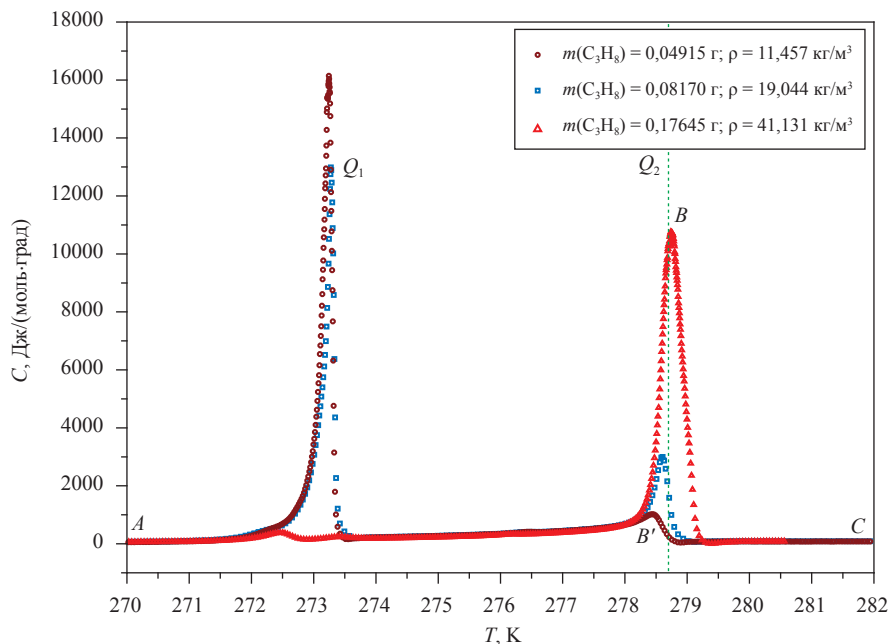


Рис. 5. Изменение теплоемкости в процессе изохорного разложения стабильного гидрата пропана

Представленные на рис. 6 и 7 зависимости показывают, что процесс разложения гидрата пропана (в случае наличия явления его перегрева) отличается от процесса разложения стабильного гидрата (зависимости для стабильного гидрата см. также на рис. 4 и 5).

Процесс разложения перегретого гидрата рассмотрим на примере изохоры 24,231 кг/м³ (на рис. 6 и 7 кривая окрашена в красный цвет).

Также как и в случае стабильного гидрата, для перегретого гидрата участок AQ_1 соответствует равновесию «гидрат – лед – пропан».

Участок Q_1B перегретого гидрата на рис. 6, также как и участок Q_1B стабильного гидрата на рис. 4, соответствует равновесию «гидрат – вода – пропан». Однако на этом участке возникает различие процессов разложения, ведущее к явлению перегрева гидрата.

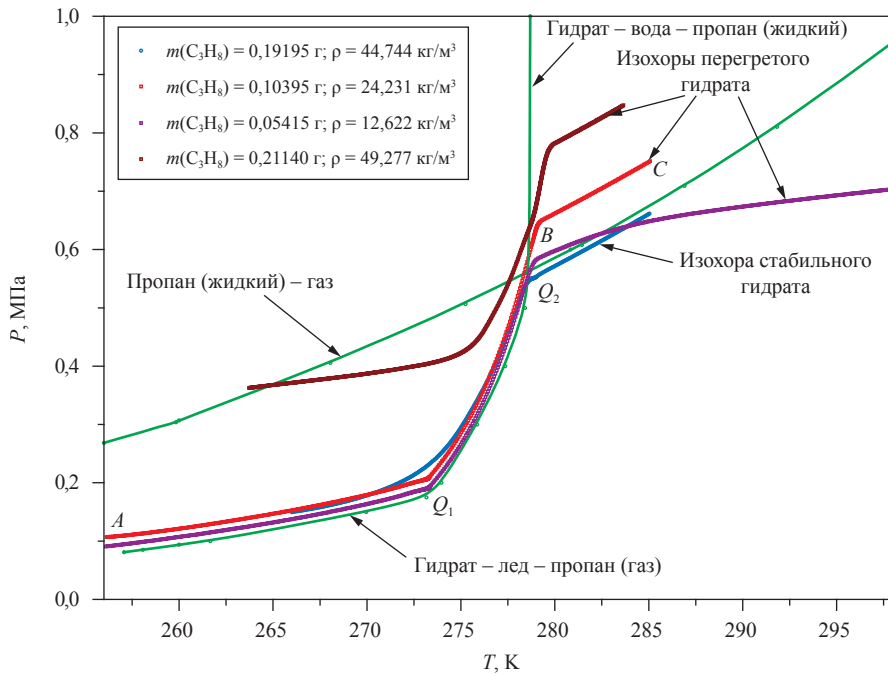


Рис. 6. Изменение давления в процессе изохорного разложения стабильного и перегретого гидратов пропана

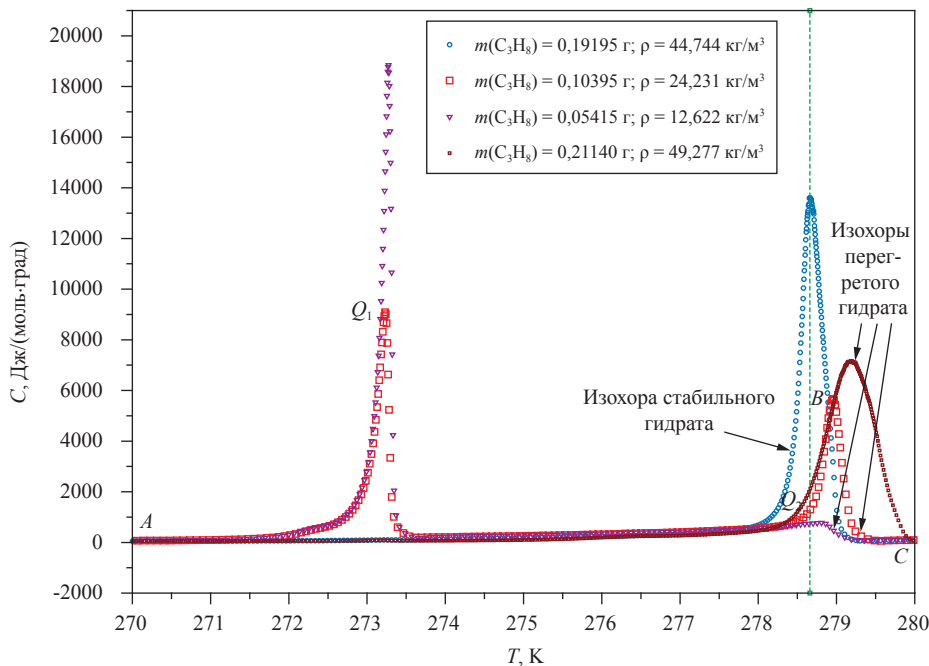


Рис. 7. Изменение теплоемкости в процессе изохорного разложения стабильного и перегретого гидратов пропана

В случае стабильного гидрата точка *B* совпадает с верхней квадрупольной точкой Q_2 , по достижению которой в процессе нагрева система остается в этой точке до полного разложения гидрата, и лишь после этого движение продолжается вдоль кривой равновесия «жидкость – пар пропана».

При определенных условиях лиофобная поверхность воды препятствует началу нуклеации зарождающейся жидкой фазы пропана. В результате действия капиллярных эффектов происходит смещение пограничной кривой «жидкость – пар пропана» согласно указанной выше формуле Лапласа. Следует отметить,

что влияние капиллярных эффектов проявляется также в смещении температуры разложения гидрата, согласно формуле Кельвина [7]:

$$\Delta T \equiv T_m - T'_m = (k_1 + k_2)\xi,$$

где $\xi = \sigma_{sl}T_m / \rho_s q_m$; T_m и T'_m – температура плавления при отсутствии и наличии кривизны; σ_{sl} – поверхностное натяжение на границе «твердое тело – вода»; ρ_s – плотность твердой фазы; q_m – теплота плавления.

В результате действия капиллярных эффектов процесс разложения гидрата по достижению точки Q_2 продолжается с ростом температуры и давления вдоль участка Q_2B (см. рис. 6). Как следствие, происходит смещение верхней квадрупольной точки в область более высоких температуры и давления. Тем самым расширяется область существования гидрата. Перегретый гидрат характеризуется тем, что температура его плавления превышает температуру верхней квадрупольной точки гидрата пропана в свободном объеме (см. рис. 7). В то же время температура плавления стабильного гидрата не превышает значения температуры в верхней квадрупольной точке гидрата пропана в свободном объеме. Это хорошо согласуется с данными авторов о том, что в термобарической области, превы-

шающей верхнюю квадрупольную точку, кривая разложения стабильного гидрата пропана практически вертикальна [6].

Гидратообразование при повышенной (сверхкритической) плотности пропана

В наибольшей степени влияние капиллярных эффектов, в частности лиофобность поверхности пленки воды относительно жидкого пропана, проявляется при повышенных значениях плотности последнего. На рис. 8 показано изменение давления при повышенной плотности пропана в процессе разложения гидрата, сопровождающегося эффектом его перегрева.

Синие изохоры рис. 8 соответствуют последовательной закачке пропана (плотность каждой последующей изохоры больше плотности предыдущей), красные изохоры – последовательному отбору пропана (динамический способ исследования).

На рис. 9а показано изменение теплоемкости в процессе разложения гидрата в случае наличия явления его перегрева. Для сравнения на рис. 9б отражен характер изменения теплоемкости при изохорном разложении стабильного гидрата пропана при повышенной плотности. Это свидетельствует о различии характера разложения стабильного и перегретого гидратов пропана.

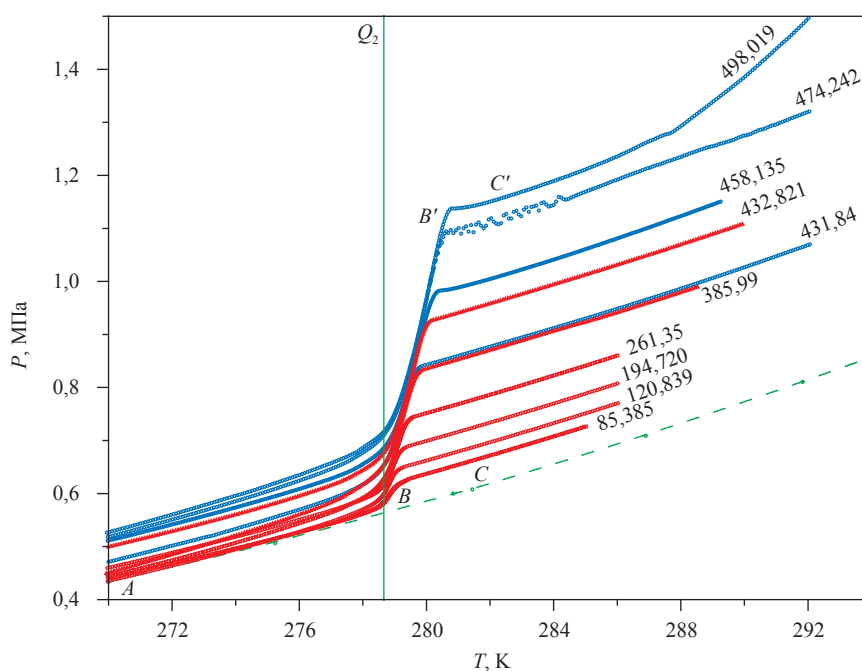
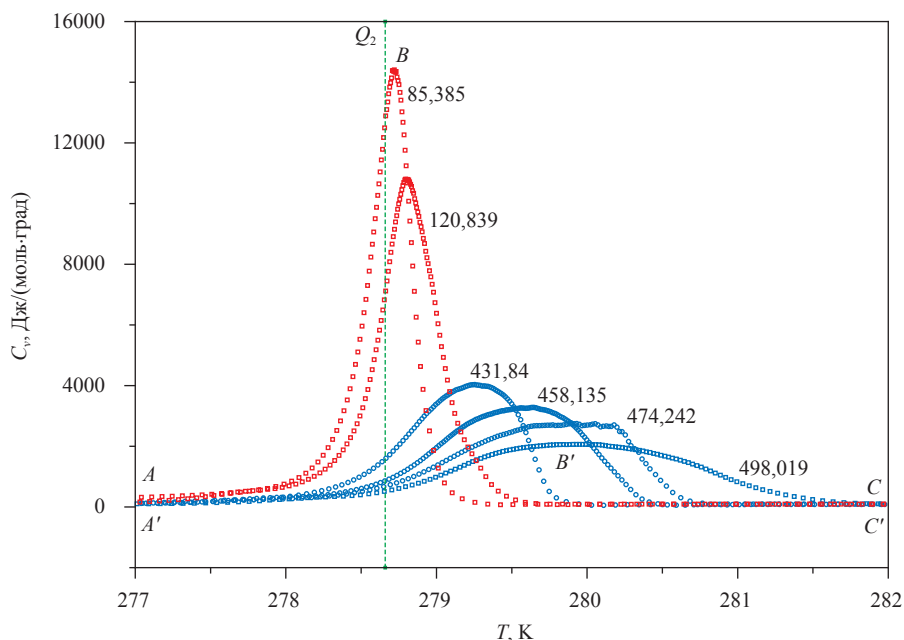
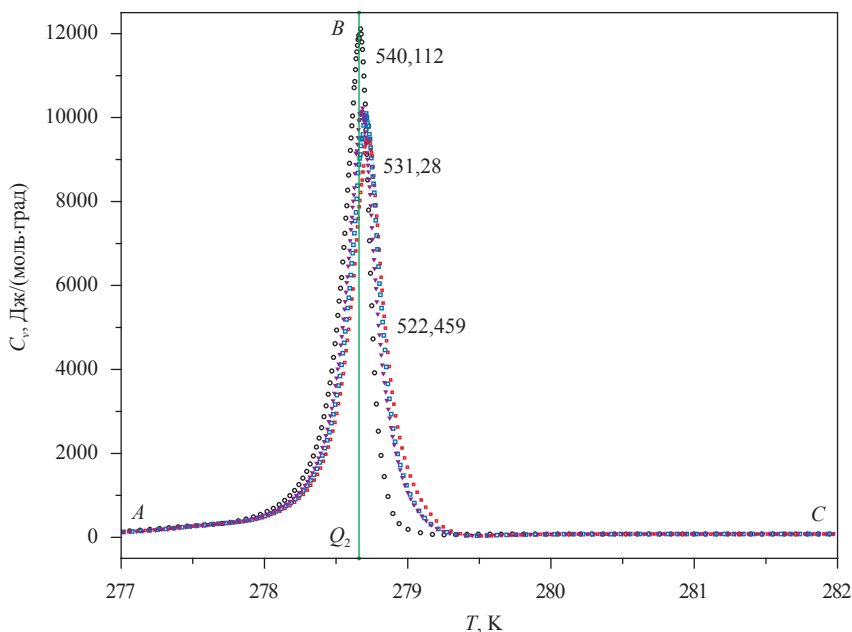


Рис. 8. Изменение давления в процессе изохорного разложения перегретого гидрата пропана при повышенной плотности. Цифрами обозначена плотность пропана на соответствующих изохорах (кг/м³)



а



б

Рис. 9. Изменение теплоемкости в процессе изохорного разложения перегретого (а) и стабильного гидратов (б) при повышенной плотности пропана. Цифрами обозначена плотность пропана на соответствующих изохорах (кг/м³)

Различие фазового поведения стабильного и перегретого гидратов пропана представлено на фазовой диаграмме (рис. 10), отражающей гистерезис процессов для закачки и отбора пропана в случае перегретого гидрата.

Представленные в статье результаты экспериментальных исследований фазового поведения системы «вода – пропан» в пористой среде показали, что вода, насыщающая

гидрофильную среду, в значительной степени трансформирует фазовое поведение пропана в этой среде.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что капиллярные эффекты, вызванные явлением несмачивания пленки воды пропаном, определяют эволюцию предгидратного метастабильного состояния системы «вода – пропан».

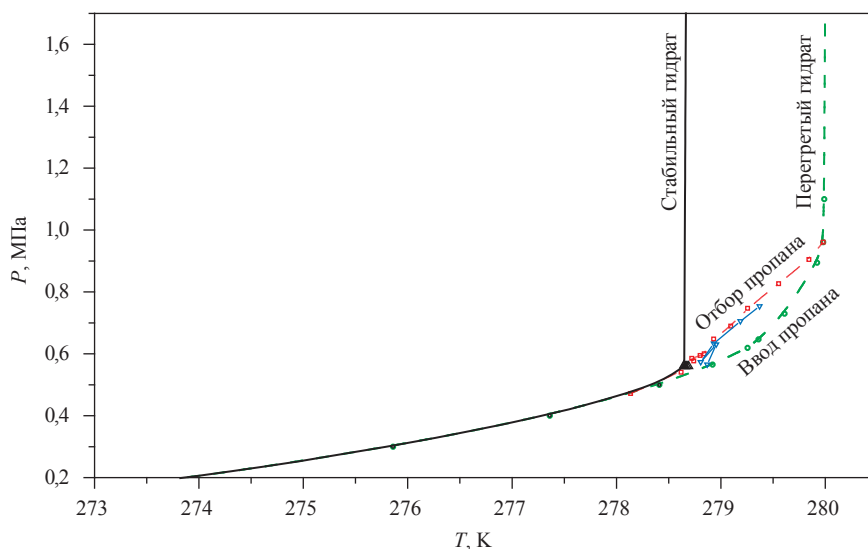


Рис. 10. Фазовые диаграммы стабильного и перегретого гидратов пропана

По мнению авторов, наблюдаемые в эксперименте капиллярные явления обусловлены, с одной стороны, лиофобностью поверхности пленки воды, покрывающей гидрофильную поверхность пористой среды, а с другой – особенностями процессов нуклеации зарождающейся жидкой фазы пропана в присутствии лиофобной водной поверхности пористой среды.

В результате действия капиллярных эффектов происходит смещение пограничной кри-

вой «жидкость – пар пропана», ведущее к смещению значений верхней квадрупольной точки гидрата в свободном объеме в область более высоких температуры и давления. Тем самым расширяется область существования гидрата пропана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № РК 01201358148.

Список литературы

1. Методика экспериментального исследования пограничных кривых и изохорной теплоемкости углеводородных смесей в диапазоне температур 110...420 К и давлений до 60 МПа. ГСССД МЭ 118-05 / В.П. Воронов, П.В. Попов, В.М. Булейко. – М.: Стандартинформ, 2005. – 42 с.
2. Булейко В.М. Закономерности фазовых превращений углеводородных смесей в нефтегазонасыщенных пластах разрабатываемых месторождений (по экспериментальным данным): дис. ... докт. техн. наук / Булейко В.М. – М.: ИПНГ РАН, 2007. – 277 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон // Мир. – М., 1979. – 569 с.
4. Дерягин Б.В. О влиянии ван-дер-ваальсовых сил на капиллярную конденсацию / Б.В. Дерягин // Адсорбция и пористость. – М.: Наука, 1976. – С. 182–190.
5. Булейко В.М. Экспериментальное исследование термодинамических свойств гидратов углеводородов алканового ряда / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Б.А. Григорьев; под ред. Б.А. Григорьева // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 282–298. – (Серия «Вести газовой науки»).
6. Булейко В.М. Экспериментальное исследование термодинамических свойств газовых гидратов в пористых средах при термобарических условиях, соответствующих жидкому состоянию углеводородных гидратообразующих компонентов / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Е.Б. Григорьев и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 224–233.
7. Cahn J.W. Theory of ice premelting in monosized powders / J.W. Cahn, J.G. Dash, Fu Haiying // Journal of Crystals Growth. – 1992. – V. 123. – P. 101–108.

УДК 548.562

П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, В.А. Истомин, С.И. Долгаев, В.Г. Квон

Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов

Актуальность экспериментальных исследований процессов гидратообразования из засоленных растворов обусловлена перспективами освоения газоконденсатных месторождений Восточной Сибири, для которых характерна высокая минерализация пластовой и остаточной вод. Минерализация воды в коллекторе, как известно, приводит к изменению термобарических условий в призабойной зоне пласта, стволах скважин и системах промышленного сбора газа. Анализ литературы показывает, что имеется значительное количество работ по изучению и термодинамическому описанию фазовых равновесий газовых гидратов в растворах электролитов. Что касается экспериментального изучения процесса гидратообразования в растворах электролитов в лабораторных условиях, насчитывается только несколько публикаций.

Первой в этой области работала канадская группа профессора П.Р. Бишной [1], проводившая исследования в реакторе с мешалкой в растворах NaCl и KCl с различной минерализацией (до 8 % масс.) в узком диапазоне температур (270–274 К) при фиксированной скорости мешалки 400 об/мин. В указанной работе рассмотрен диффузионный механизм процесса гидратообразования. Предполагается, что на поверхности образовавшихся гидратных частиц имеется пленка воды, через которую диффундирует газ к поверхности гидрата.

Кинетика гидратообразования диоксида углерода и газовых смесей, содержащих диоксид углерода в растворах хлорида натрия, исследовалась пекинской группой профессора Т.-М. Гуо [2]. Эксперименты также проводились в реакторе с мешалкой.

Методический интерес представляет и сопутствующая работа [3], в которой дано описание кинетических кривых гидратообразования метана в дистиллированной воде и воде, содержащей ингибиторы (концентрация солей – до 5 % масс.). В соответствии с традиционными представлениями формальной кинетики был предложен механизм прохождения процесса, включающий стадии растворения газа, образования метастабильного гидратного кластера и роста частицы газового гидрата. Учитывалась потенциальная обратимость каждой стадии процесса, и было предложено общее кинетическое уравнение. Давление газа-гидратообразователя в ходе процесса не поддерживалось. Скорость поглощения метана рассчитывалась по падению давления в экспериментальной ячейке.

Таким образом, литература по термодинамике газовых гидратов в засоленных растворах достаточно обширна (см., например, [4–6]), тогда как по кинетике гидратообразования в растворах электролитов публикаций не так много – по существу, большинство из них так или иначе являются интерпретациями работ [1, 2].

В настоящей статье проведены экспериментальные исследования в более широком концентрационном диапазоне растворов электролитов (в растворе NaCl) и предложены механизм и модификация кинетической модели. Отражены модельные расчеты для практически важной ситуации (пластовая вода Чайнинского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ)).

Оборудование

Для исследования кинетики образования газовых гидратов создана экспериментальная установка (реактор), специально адаптированная под изучаемый процесс, а также разработана методика проведения кинетических экспериментов в электролитных системах (водных растворах солей). Принципиальная схема установки изображена на рис. 1.

Ключевые слова: газовые гидраты, гидратообразование, кинетика гидратообразования, минерализованные растворы.

Keywords: gas hydrates, hydrate formation, formation kinetic, salt solution.

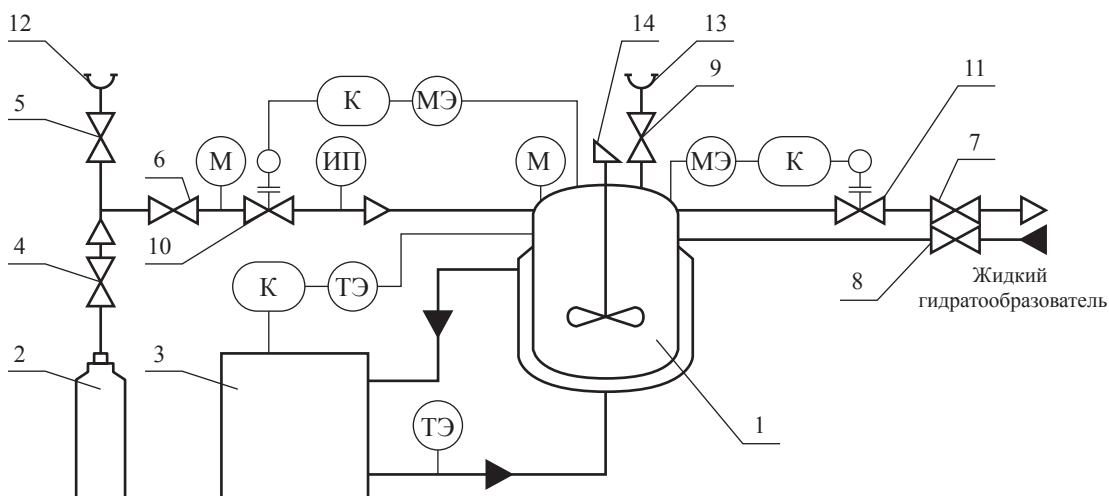


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения кинетики гидратообразования: 1 – гидратная камера высокого давления с рубашкой Sonar фирмы Premex; 2 – баллон с гидратообразующим газом; 3 – система регулирования температуры процесса (термостат); 4–9 – запорные вентили; 10, 11 – вентили регулирующие (регулятор-измеритель давления); 12, 13 – выходы в атмосферу; 14 – привод мешалки; М – манометр аналоговый; МЭ – манометр электронный; ТЭ – термометр электронный (термометр сопротивления); К – контроллер; ИП – измеритель потока

Гидратная камера (реактор) со смотровым окном предназначена для исследований синтеза и разложения газовых гидратов при давлениях до 15 МПа в широком диапазоне температур.

Для поддержания заданных барических условий использовалась совокупность управляемых контроллером электромагнитных клапанов, обеспечивающих высокую точность регулирования давления за счет подачи газа. Погрешность измерения потока газа составляет 0,8 % от измеряемой величины. Система термостатирования отличается от стандартных термостатов тем, что вместо ванны используется расширительный сосуд, не подверженный влиянию изменяющихся температур. Охлаждение теплоносителя в рубашке камеры осуществляется по стандартному холодильному циклу «испаритель – конденсатор». Управление процессами в гидратной камере выполняется контроллерной системой и специализированной компьютерной программой.

Методическая часть

В гидратную камеру вводится 100 мл дистиллированной воды (либо раствор электролита заданной концентрации), после чего камера термостатируется до температуры проведения эксперимента. С целью насыщения метаном

водной фазы создается давление газа в камере на $\sim 0,05$ МПа ниже расчетного равновесного давления образования гидрата при температуре эксперимента. Насыщение газом проводится при работающей мешалке. Далее задается необходимое давление газа-гидратообразователя и (при достижении теплового равновесия) проводится эксперимент. После связывания в гидрат ~ 6 дм^3 газа (в пересчете на стандартные условия: $T = 20$ °С и $P = 0,1$ МПа) эксперимент прекращается.

В качестве модельной пластовой воды был использован раствор хлорида натрия, минерализация варьировалась от 0 до 150 г/л. Более высокие минерализации требуют проведения экспериментов при давлениях, превышающих 15 МПа. Кроме того, повышение минерализации приводит к рискам выпадения кристаллов соли при температуре проведения испытаний.

Предварительно обсудим лимитирующую стадию кинетического процесса. Скорость процесса гидратообразования может лимитироваться:

- 1) массопереносом (диффузией газа к поверхности растущего гидрата);
- 2) собственно кинетикой химической реакции;
- 3) теплопереносом (поскольку происходит выделение теплоты в процессе реакции).

Ввиду высокой мощности термостатирующего узла установки и турбулизации потока в реакторе с мешалкой возможностью лимитирования скорости гидратообразования теплопереносом, вероятно, можно пренебречь.

Для определения гидродинамического режима экспериментов по изучению кинетики гидратообразования были проведены предварительные эксперименты, включающие снятие первичных кинетических кривых при варьировании количества воды и скорости оборотов мешалки при максимальной температуре эксперимента.

Экспериментальные точки, отражающие зависимость скорости поглощения газа от скорости мешалки в камере, показывают, что при низких оборотах мешалки с ростом скорости перемешивания среды в камере растет и скорость поглощения газа. При 650–700 об/мин скорость процесса гидратообразования достигает своего максимума и при дальнейшем повышении частоты вращения остается практически постоянной (несколько снижается). В связи с этим для проведения дальнейших исследований выбрана скорость мешалки (700 об/мин) и сделан предварительный вывод о лимитировании скорости внутренней кинетикой процесса.

Результаты

Температурные условия проведения экспериментов определены в диапазоне от 274,15 до 285,15 К. Давление газа менялось от 7,0 до 15,2 МПа. Термодинамические условия проведения экспериментов (температура, давление и фугитивность газа) представлены в табл. 1 и 2. Летучесть (фугитивность) метана рассчитывалась по уравнению состояния [7]. Проверка этого уравнения показала, что в рассматриваемой области температур и давлений отклонение в летучести с эталонным уравнением состояния метана (Госстандарт, 1979) находится на уровне 0,2 %. Условия для экспериментов с засоленными растворами выбирались исходя из фиксированной движущей силы процесса, выбранной как разность энергий Гиббса при экспериментальных и равновесных условиях.

В результате проведенных экспериментов получены кинетические кривые при различных термобарических условиях, отражающие количество связанного метана в процессе гидратообразования с течением времени. Первичные кинетические кривые при варьировании концентрации хлорида натрия в растворе представлены на рис. 2, согласно которому при переходе от дистиллированной воды к минерализованной (150 г/л) скорость процесса уменьшается практически на порядок.

Таблица 1

Термобарические условия проведения экспериментов в дистиллированной воде

Давление, P , МПа	Температура, T , К				
	274,15	277,15	281,15	283,15	285,15
P_1	10,00	10,00	11,00	13,00	14,00
P_2	8,50	8,50	10,50	12,00	13,00
P_3	7,00	8,00	10,00	11,00	12,00

Таблица 2

Термобарические условия проведения экспериментов на модельной минерализованной воде при температуре 274,15 К

Параметры	Минерализация, г/л					
	0	20	50	80	100	150
	минерализация, моль NaCl / моль р-ра					
	0,0000	0,0063	0,0155	0,0246	0,0310	0,0460
Равновесное давление, $P_{равн}$, МПа	2,965	3,066	3,434	3,910	4,333	5,718
Равновесная летучесть газа при температуре процесса, $f_{равн}$, МПа	2,767	2,858	3,170	3,570	3,918	5,008
Летучесть газа при проведении эксперимента, f при $f/f_{равн} = 2,19$, МПа	6,065	6,265	6,947	7,825	8,587	10,977
Давление эксперимента, $P_{эксп}$, МПа	7,15	7,41	8,43	9,79	12,40	15,22

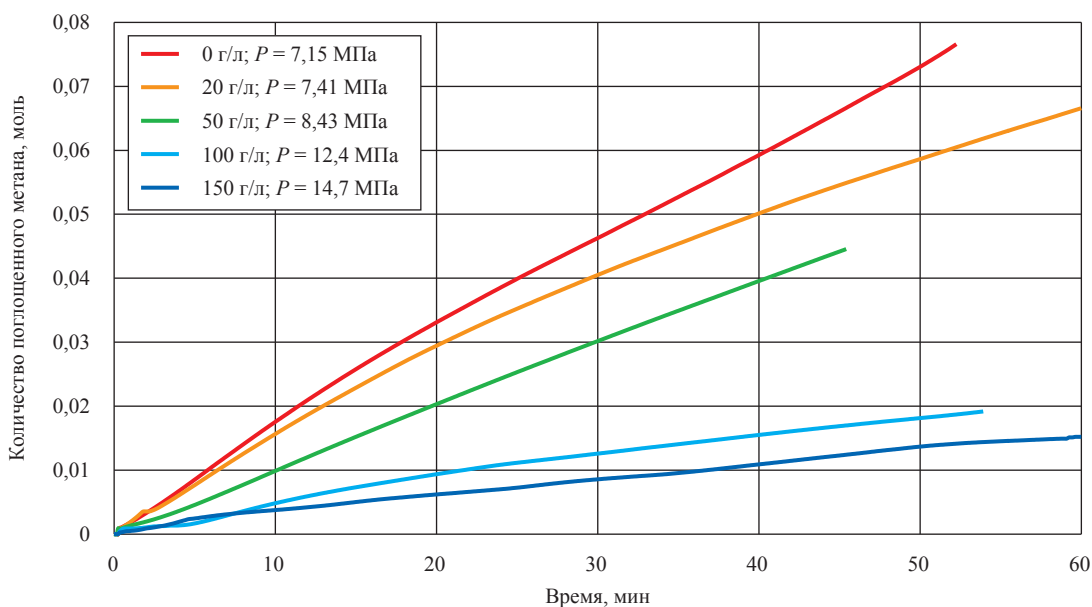


Рис. 2. Кинетические кривые гидратообразования в минерализованном растворе при одинаковом значении параметра $f/f_{равн} = 2,19$

При анализе экспериментальных кривых (см. рис. 2) выделяются два участка прохождения реакции:

- начальный – стадия нуклеации;
- срединный – стадия роста кристаллов гидрата.

По виду кривых поглощения метана можно сделать предварительный вывод о том, что скорость на стадии нуклеации при всех барических условиях несколько выше, чем последующая скорость роста кристаллов. Это можно объяснить достаточно высокой концентрацией растворенного газа в начальный период, так как согласно методике эксперимента проводилось насыщение газом практически до равновесного состояния. Затем скорость реакции замедлялась, что отвечает стадии роста гидрата. Дальнейшие изменения наклона кинетических кривых связаны с изменением природы процесса, а именно массовой кристаллизацией [4]. Ввиду слабой выраженности периода нуклеации и стохастичности этого процесса проводилось моделирование только стадии роста гидратов.

Обсуждение результатов

Первая стадия процесса – нуклеация гидратных частиц. Нуклеация представляет собой в основном гетерогенный процесс: на границе раздела фаз «газ – жидкость» образуются кластеры клатратоподобной структуры, сформированные из молекул воды и газа. Далее часть

кластеров разрастается до достижения критических размеров (по оценкам, $\approx 10^{-8} \div 10^{-7}$ м), образуя жизнеспособные зародыши. После этого с учетом превышения давления над равновесной кривой гидратообразования в системе «метан – вода» начинается рост гидратных частиц.

Рассмотрим следующую стадию роста гидратов. Она может проходить как в объемной фазе, так и на поверхности раздела фаз. При размешивании водогидратной суспензии в реакторе равномерно распределены пузырьки газа. Частицы гидрата после достижения критического радиуса попадают в эти пузырьки из водной фазы. Поверхность данных частиц является смоченной, поскольку в суспензии имеется постоянный контакт с водой. Поэтому на поверхности гидратных частиц при данном гидродинамическом режиме всегда имеется тонкая водная пленка. Рост гидрата осуществляется посредством диффузии газа к поверхности твердой фазы через тонкую водную пленку (погранслою). Соответственно, скорость гидратообразования на данной стадии напрямую связана с концентрацией растворенного газа в пограничном с гидратной частицей жидкостном слое (рис. 3).

Данная схема позволяет объяснить понижение скорости гидратообразования при повышении концентрации соли в растворе. Можно предположить, что при повышении концентрации соли в растворе происходит смена механизма процесса на диффузионный либо

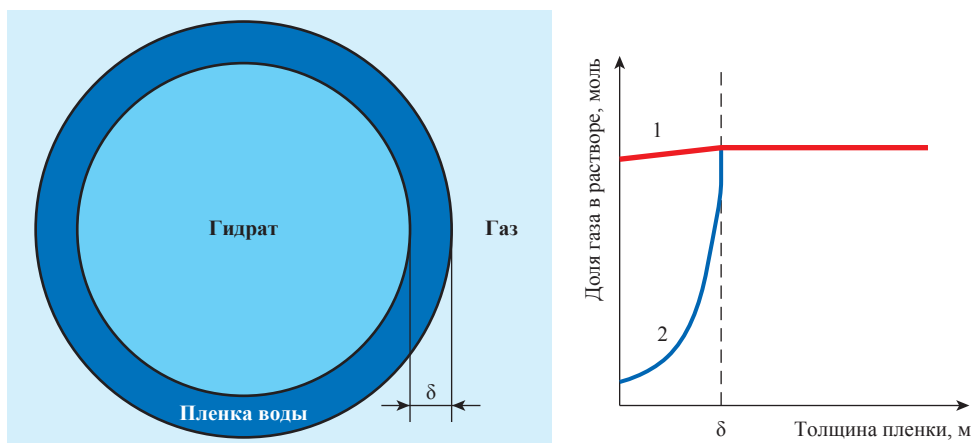


Рис. 3. Схема изменения концентрации газа в ходе гидратообразования при двух механизмах процесса на границе раздела «водный раствор газа – гидрат»:
1 – реакция, лимитируемая кинетикой процесса: диффузия газа протекает быстро (до полного насыщения воды либо состояния, близкого к полному насыщению);
2 – реакция, лимитируемая диффузией газа к поверхности раздела «гидрат – пленка» (возможно, для растворов с повышенной засоленностью);
δ – толщина пограничного слоя, м

Стефановский (лимитирование процесса теплопереносом). Эта схема объясняет резкое падение скорости гидратообразования понижением растворимости газа в окологидратной пленке воды. Как представляется, на протяжении всего процесса роста гидратов в объемной фазе продолжается и процесс зарождения новых кристаллов, однако с гораздо более низкой скоростью из-за резкого понижения степени пересыщения раствора относительно начальных моментов реакции.

Перейдем к обсуждению движущей силы процесса. В литературе имеется ряд работ по определению движущей силы процесса гидратообразования, в том числе о разнице между экспериментальной и равновесной летучестями метана [8], разности между равновесной и экспериментальной температурами гидратообразования, об отношении между экспериментальной и равновесной летучестями [9]. По определению, движущая сила процесса – это превышение экспериментальной величины над равновесной. Авторы полагают, что за движущую силу процесса гидратообразования (ΔG) наиболее корректно принять разницу энергий Гиббса при термобарических условиях проведения эксперимента ($\Delta G_{\text{эксн}}$) и равновесных условиях при данной температуре ($\Delta G_{\text{равн}}$):

$$\Delta G = \Delta G_{\text{эксн}} - \Delta G_{\text{равн}} = RT \ln(f) - RT \ln(f_{\text{равн}}) = RT \ln \frac{f}{f_{\text{равн}}}, \tag{1}$$

где T – температура процесса, К; $R = 8,314$ Дж/(моль · К).

Учитывая, что при одной и той же выбранной движущей силе при повышении минерализации падает скорость процесса (кинетика зависит и от активности воды ($A_{\text{H}_2\text{O}}$)), экспериментальные данные обрабатывались с помощью модели вида:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{P,T} = KA_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-\alpha m) \left[RT \ln \left(\frac{f}{f_{\text{равн}}} \right) \right]^\beta, \tag{2}$$

где n – количество прореагировавшего метана, моль; t – время процесса, мин; K – кинетическая константа; m – молярность водного раствора NaCl, г NaCl/кг воды; α , β – эмпирические коэффициенты.

Множитель $\exp(-\alpha m)$ в уравнении (2) учитывает отношение падения растворимости метана в водном растворе электролита при условиях эксперимента. Его структура выбрана по аналогии с видом уравнения Сеченова [10], описывающим уменьшение равновесной растворимости газа от минерализации раствора.

Температурная зависимость K описывалась уравнением типа Аррениуса. Следует отметить, что получаемая таким способом энергия активации является эффективной (поскольку кинетическая модель (2), разумеется, не отражает всех возможных механизмов процесса гидратообразования).

Обработка экспериментальных данных по общему уравнению (2) привела к следующей зависимости:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{P,T} = 1,0895 \exp\left(-\frac{3,908 \cdot 10^4}{RT}\right) A_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-0,628m) RT \ln\left(\frac{f}{f_{\text{равн}}}\right). \quad (3)$$

Сравнивая уравнения (2) и (3), отметим, что параметр β оказалось возможным практически принять равным единице (при различных аппроксимациях экспериментальных данных β менялся в узком диапазоне 1,0–1,2). Это свидетельствует о том, что выбранная движущая сила процесса соответствует рассматриваемой задаче описания кинетических кривых. При пересчете коэффициента α из уравнения (2) в координаты уравнения Сеченова получается значение, равное 0,273. Усредненный для рассматриваемого в статье диапазона температур справочный коэффициент для описания растворимости метана в волевых системах по работе [10] равен 0,195, что указывает на падение скорости гидратообразования при практически симбатном понижении растворимости газа. Это можно считать аргументом в пользу механизма процесса с лимитирующей стадией диффузии газа к гидратной частице. Дополнительно с целью проверки статистической адекватности модели (3) был проведен анализ с помощью методов математической статистики, который заключался в моделировании кинетических кривых и сравнении их с полученными экспериментальными точками. Рассчитан критерий Фишера (F), и проведено сравнение с табличным значением ($F = 1,81$, $F_{\text{табл}} = 2,64$). По полученным значениям был сделан вывод о том, что предложенная модель является адекватной в температурной области проведения экспериментов при доверительном интервале 95 %.

Соотношение (3) может быть использовано для моделирования скорости гидратообразования при различных составах пластовой воды и различной общей минерализации. На рис. 4 представлен график относительной скорости гидратообразования

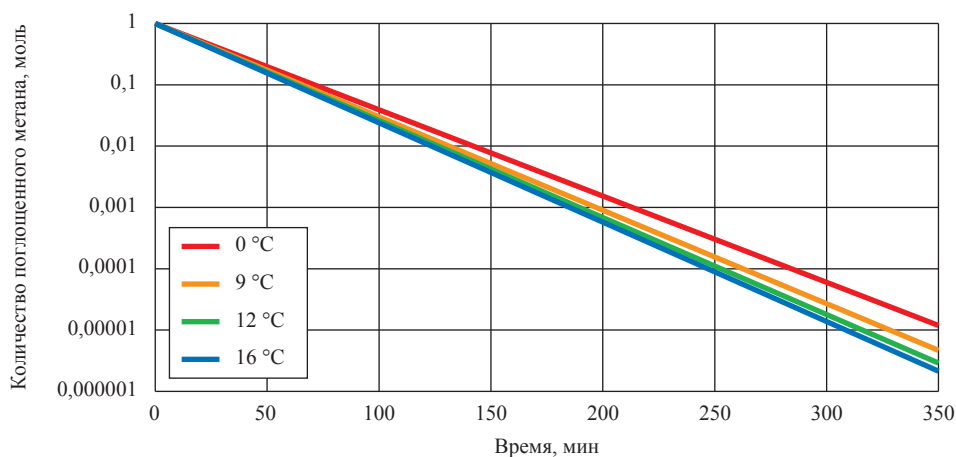


Рис. 4. Зависимость скорости гидратообразования в минерализованной воде относительно пресной (для состава пластовой воды Чайядинского НГКМ при давлении газа 13 МПа)

для термобарических условий Чайндинского НГКМ, отражающий, во сколько раз падает скорость гидратообразования в минерализованной воде относительно пресной.

В заключение необходимо подвести некоторые итоги.

Авторами проведены эксперименты по измерению скорости гидратообразования в реакторе с мешалкой из растворов NaCl различной концентрации. Для обработки экспериментов (на стадии роста гидратных частиц) были определены движущая сила процесса и его вероятный механизм. В результате обработки экспериментальных данных было получено ито-

говое кинетическое уравнение скорости процесса гидратообразования (3), для которого вычислены параметры эффективных констант. Показано, что при сохранении величины движущей силы с повышением концентрации NaCl в растворе скорость гидратообразования резко падает. Это позволяет сделать качественный вывод о том, что растворы электролитов являются не только термодинамически, но и кинетическими ингибиторами гидратов. Следовательно, водные растворы электролитов увеличивают допустимое время гидратоотложения в призабойной зоне скважины за счет уменьшения скорости процесса.

Список литературы

1. Dholabhai P.D. Kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions / P.D. Dholabhai, N. Kalogerakis, P.R. Bishnoi // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1993. – V. 71. – P. 68–74.
2. Fan S.-S. Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions / S.-S. Fan, T.-M. Guo // Journal Chemical Engineering Data. – 1999. – V. 44. – P. 829–832.
3. Guo T.-M. Kinetic of methane hydrate formation in pure water and inhibitor containing systems / T.-M. Guo, J.-H. Qiu // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2002. – V. 10 (3). – P. 490–497.
4. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 235 с.
5. Истомин В.А. Термодинамика призабойной зоны пласта с учетом минерализации остаточной воды в коллекторе и возможности гидратообразования / В.А. Истомин, Д.М. Федулов // Вести газовой науки: Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 4 (15). – С. 6–14.
6. Истомин В.А. Предупреждение гидратообразования в призабойной зоне пласта при высокой минерализации остаточной воды в коллекторе / В.А. Истомин, Д.М. Федулов, И.И. Минаков и др. // Вести газовой науки: Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 4 (15). – С. 15–21.
7. Истомин В.А. Кубическое уравнение состояния для описания газовой фазы применительно к условиям промышленной обработки природных газов / В.А. Истомин, В.Г. Квон // Актуальные проблемы освоения газовых месторождений Крайнего Севера. – М.: Газпром, 1995. – С. 146–179.
8. Bishnoi P.R. Formation and decomposition of gas hydrates / P.R. Bishnoi, V. Natarajan // Fluid Phase Equilibria. – 1996. – V. 117. – P. 168–177.
9. Нефёдов П.А. Исследование кинетики образования гидратов метана для разработки гидратных технологий освоения ресурсов нетрадиционного газа / П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, С.И. Долгаев и др. // Мировые ресурсы и запасы газа и перспективные технологии их освоения (WGRR-2013): тезисы докл. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 89.
10. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: справ. пособие / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1991. – 167 с.

УДК 622.276.031:532.5

Б.А. Григорьев, А.Е. Рыжов, Д.М. Орлов, Н.В. Савченко, А.П. Федосеев

Особенности фильтрационного течения через нестационарные дисперсные среды, представленные засоленными терригенными породами-коллекторами

Ключевые слова:
дисперсные среды,
многофазная
фильтрация,
нестационарность,
засоленность.

Keywords:
dispersed media,
multi-phase filtration,
nonstationarity,
salinity.

Как известно, особенности фильтрации тесно связаны с особенностями строения пустотного пространства дисперсных сред. В зависимости от типа пустотного пространства (поровый, порово-трещинный, каверново-поровый и др.) и его характеристик (пористости, извилистости, среднего радиуса пор и т.д.) проявляются различные особенности фильтрационного течения. Так, фильтрация в тонкопоровых коллекторах подчиняется нелинейному закону фильтрации с предельным градиентом давления, течение через трещиноватую пористую среду может иметь пульсационный характер [1]. Особый интерес представляют нестационарные дисперсные среды, параметры которых изменяются во времени по определенным законам. В случае перманентного или периодического изменения структуры пустотного пространства (а следовательно, и параметров, характеризующих фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС)) отмечается нестационарный характер дисперсной среды. Такой характер дисперсные среды могут приобрести в процессе фильтрации через них реагирующих с веществом дисперсной среды флюидов (например, разбухание глин при фильтрации воды, кольматация, вымывание солей из скелета породы и т.д.).

Исследование особенностей фильтрационного течения через нестационарные дисперсные среды выполнялось на примере фильтрации воды через засоленные породы-коллекторы терригенного типа. Для засоленных природных систем характерны неоднородное в пространстве распределение соли и, следовательно, дискретное проявление эффекта нестационарной пустотной среды при фильтрации. Данные исследования сфокусированы на изучении локального эффекта нестационарной дисперсной среды, но в будущем планируется оценить интегральный эффект с учетом неоднородности природных систем.

В качестве нестационарной дисперсной среды использовался керновый материал Чайнинского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ), приведенный к природным термобарическим условиям в специальной установке двухфазной фильтрации.

К особенностям коллекторов Чайнинского НГКМ следует отнести:

- неоднородность литологического состава;
- неравномерное постседиментационное засоление [2, 3];
- невыдержанность ФЕС и их неравномерное распространение по площади и разрезу.

Отложения продуктивных горизонтов существенно различаются по интенсивности засоления пород по площади и разрезу. Так, содержание солей в поровом пространстве пород колеблется от долей до 20–35 %. Изучение пород (рис. 1) показало [4], что интенсивнее всего подвержены засолению слои (содержание соли – от 5 до 20–35 %), сложенные грубозернистыми плохоотсортированными разностями обломочных пород. Пористость таких засоленных пород составляет от первых единиц до 8 %, редко более 10 %.

Для исследования особенностей фильтрационных процессов в засоленных породах-коллекторах Чайнинского НГКМ выполнялось физическое моделирование вытеснения нефти водой. Минерализация воды составляла 3 %. Предполагалось, что закачиваемая в пласт вода будет иметь меньшую минерализацию в сравнении

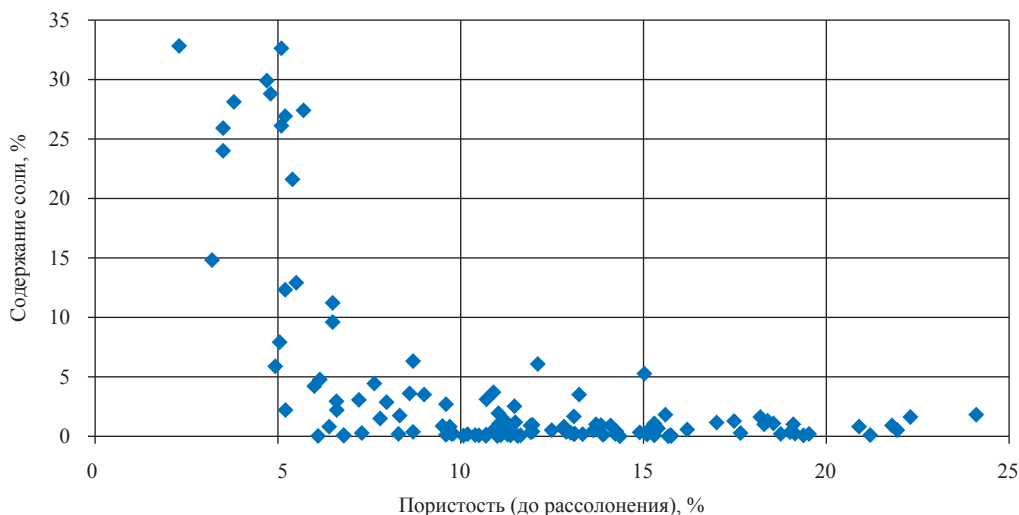


Рис. 1. Зависимость содержания соли от пористости пород-коллекторов Чайандинского НГКМ

с пластовой водой (37 %). В качестве модели нефти использовался декан ($C_{10}H_{22}$). Эксперименты проводились на установке двухфазной фильтрации при термобарических условиях, приближенных к пластовым для Чайандинского НГКМ. Для моделирования процессов вытеснения применялся керновый материал, представленный различными литологическими разностями коллекторов изучаемых продуктивных отложений. В соответствии с требованиями [5, 6] скорость фильтрации при вытеснении не превышала 5 м/сут.

Первой задачей исследований стало изучение влияния свойств коллекторов (высоко- и низкопроницаемые, сильно- и слабозасолоненные) на характеристики двухфазной фильтрации – коэффициентов вытеснения, проницаемости по нефти в присутствии остаточной воды и проницаемости по воде при остаточной нефти. Особое внимание уделялось изучению процесса вытеснения нефти при фильтрации через сильнозасолоненный коллектор.

Предшествующие исследования показали следующее [7].

1. Вытеснение нефти водой носит «поршневой характер»: коэффициент вытеснения линейно растет со временем до своего максимального значения, соответствующего моменту прорыва фронта вытеснения через образцы керна, и далее сохраняет это значение при прокачке через породу пяти и более поровых объемов воды.

2. В большинстве экспериментов (независимо от содержания соли) достижения стационарной фильтрации воды при остаточной нефти

достигнуто не было. При этом динамика вытеснения (изменение гидравлического сопротивления в зависимости от прокачанного через породу объема воды) была разной. Для сильнозасолоненных пород наблюдалось резкое снижение перепада давления на керновой модели в послепрорывный период времени и более медленное в последующие периоды времени. Для слабозасолоненных пород после выхода фронта вытеснения из керновой модели наблюдался либо монотонный рост перепада давления, либо его непродолжительный спад с последующим медленным ростом.

3. Чтобы снизить воздействие на структуру порового пространства в процессе подготовки образцов керна к опытам ряд экспериментов был выполнен при нулевой остаточной водонасыщенности. Сравнение характеристик двухфазной фильтрации, полученных в присутствии и отсутствии остаточной воды в образцах керна пород-коллекторов, относящихся к одной литологической группе с близкими ФЕС, показало, что остаточная вода не оказывает влияния на эти характеристики.

На рис. 2 представлены зависимости относительной проницаемости по нефти (K_{ro}), нормированной на абсолютную проницаемость (K_{abs}), в присутствии остаточной воды от K_{abs} и пористости (m).

Данные разбиты на две группы в зависимости от содержания соли в коллекторе. Согласно рис. 2, с улучшением ФЕС и снижением содержания солей в коллекторах относительная проницаемость по нефти при остаточной

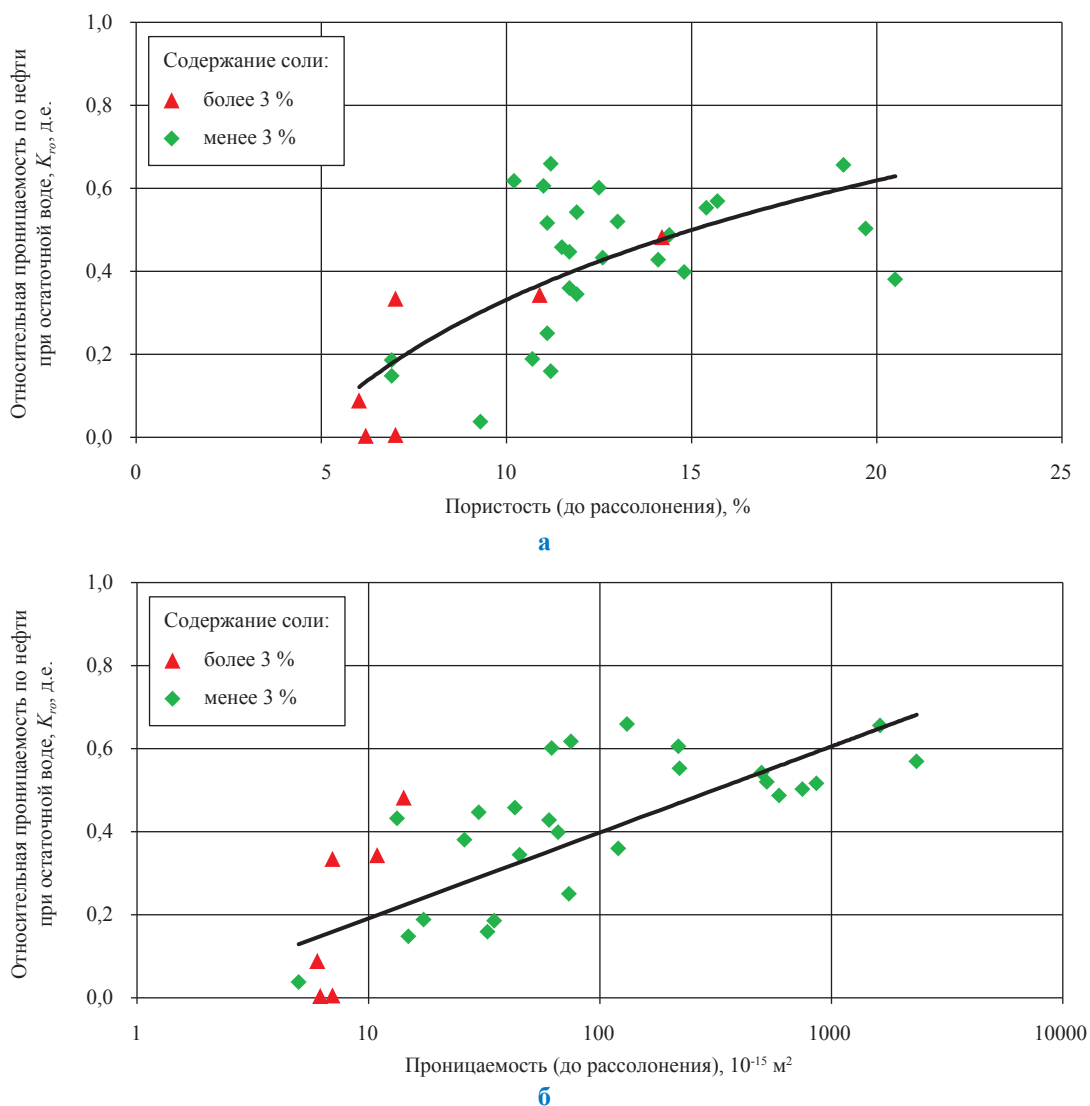


Рис. 2. Зависимость проницаемости по нефти в присутствии остаточной воды от ФЕС пород-коллекторов: а – пористости; б – проницаемости

водонасыщенности растет, а доля засоленных коллекторов падает. Также можно заметить, что наличие соли в поровом пространстве коллектора приводит к более резкому снижению относительной проницаемости по нефти с ухудшением ФЕС.

Зависимость относительной проницаемости по воде (K_{rw}), нормированной на K_{abs} в присутствии остаточной нефти от K_{abs} и m отражена на рис. 3. Данные также разбиты на две группы по содержанию соли в коллекторе. В целом, можно отметить слабую зависимость относительной проницаемости по воде от ФЕС и принять для всех разностей величину проницаемости K_{rw} в 6–7 % от K_{abs} . Тем не менее, для более засоленных пород значения относительной проницаемости по воде в среднем оказались выше, чем для менее засоленных.

Зависимость коэффициента вытеснения нефти водой от K_{abs} и m представлена на рис. 4. Данные также разбиты на две группы. Для всей совокупности данных наблюдается явно выраженная тенденция к росту коэффициента вытеснения с улучшением ФЕС коллекторов.

Для более наглядной иллюстрации влияния содержания соли на характеристики двухфазной фильтрации на рис. 5 в экспоненциальном виде представлена зависимость коэффициента вытеснения нефти от количества соли, содержащейся в породе, которая может использоваться для прогноза коэффициента вытеснения нефти водой для коллекторов с различным содержанием соли.

Следует отметить, что с увеличением количества соли в исследуемых породах-коллекторах и уменьшением пористости, обусловлен-

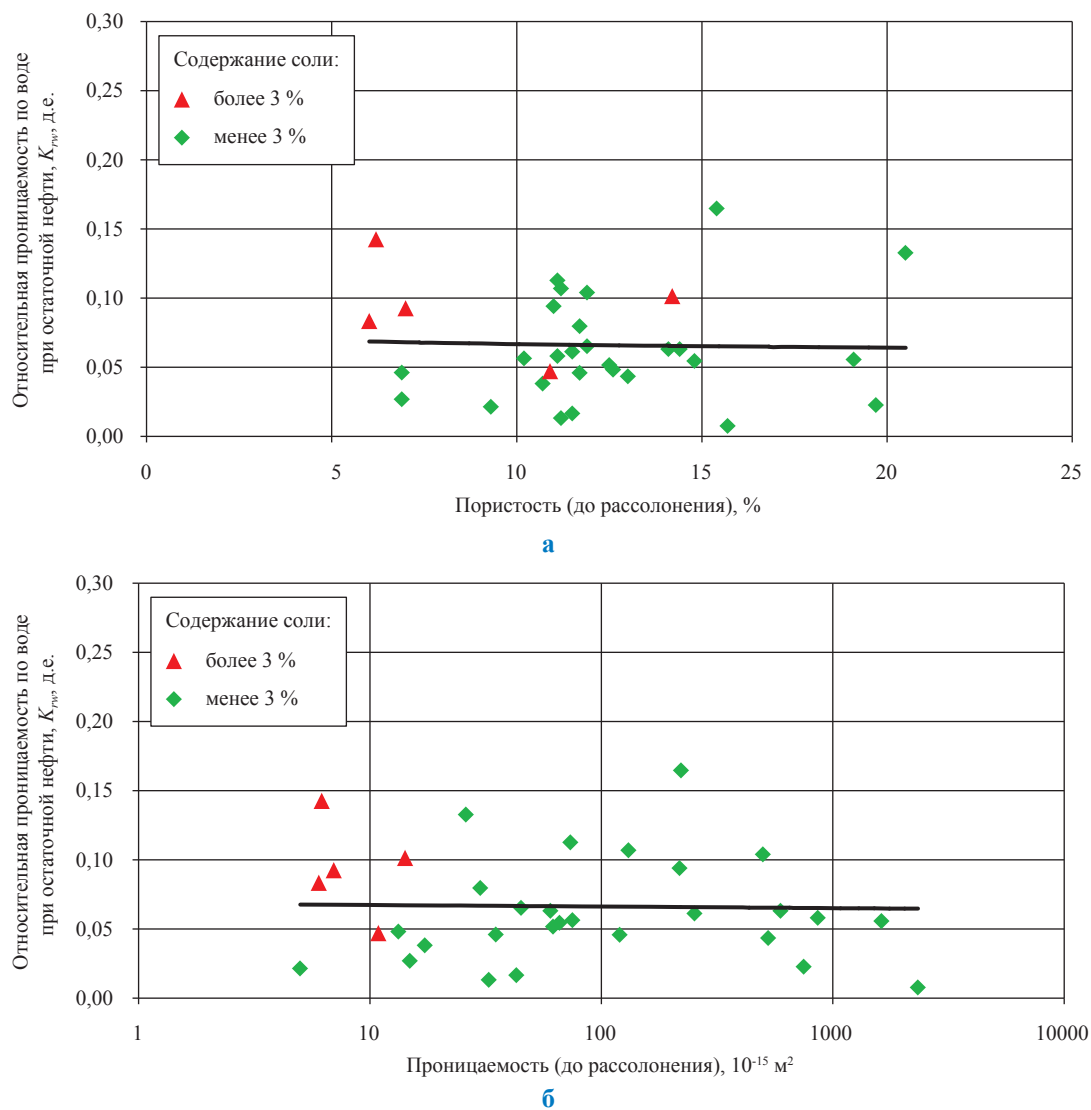


Рис. 3. Зависимость прoницаемости по воде в присутствии oстатoчной нефти от ФЕС порoд-коллектoров: а – пористости; б – прoницаемости

ным засолением (см. рис. 1), происходит снижение эффективности вытеснения нефти водой.

Второй задачей исследований являлось изучение влияния вымывания соли на ФЕС пород. При выполнении экспериментов по вытеснению нефти водой обеспечивалась прокачка через пористую среду значительного объема слабоминерализованной воды (до 10 поровых объемов и более), что приводило к частичному или полному удалению солей из порового пространства породы-коллектора.

Фильтрационно-емкостные свойства образцов керна измерялись до обводнения и после него: пористость – газоволюметрическим методом; абсолютная прoницаемость – методом стационарной фильтрации. Процедура исследований заключалась в следующем. Сначала выполнялась соответствующая подготовка коллекции

образцов керна: экстрагирование безводными растворителями, сушка, контроль веса. Далее определялись пористость и абсолютная прoницаемость на «непромытых» образцах. Затем производилась закачка воды в нефтенасыщенные образцы керна в процессе исследования характеристик двухфазной фильтрации. После завершения экспериментов по вытеснению нефти водой выполнялись повторная подготовка коллекции образцов керна и последующее определение пористости и абсолютной прoницаемости на «промытых» образцах.

Результаты изменения ФЕС представлены на рис. 6 и 7. Отражено, что с уменьшением первоначальной (до вымывания соли) пористости и абсолютной прoницаемости степень их изменения растет. Это хорошо согласуется с тем, что в породах, пористость которых

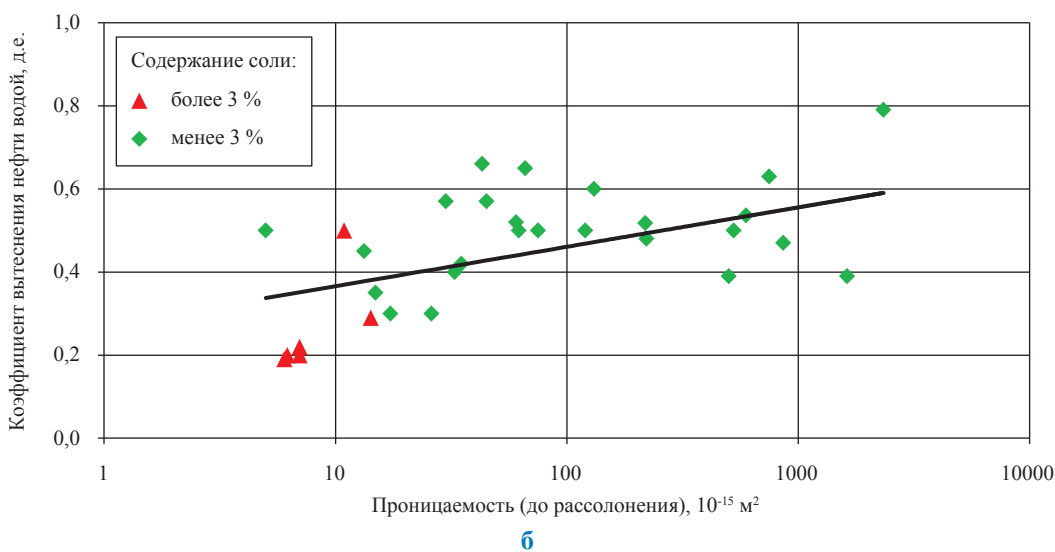
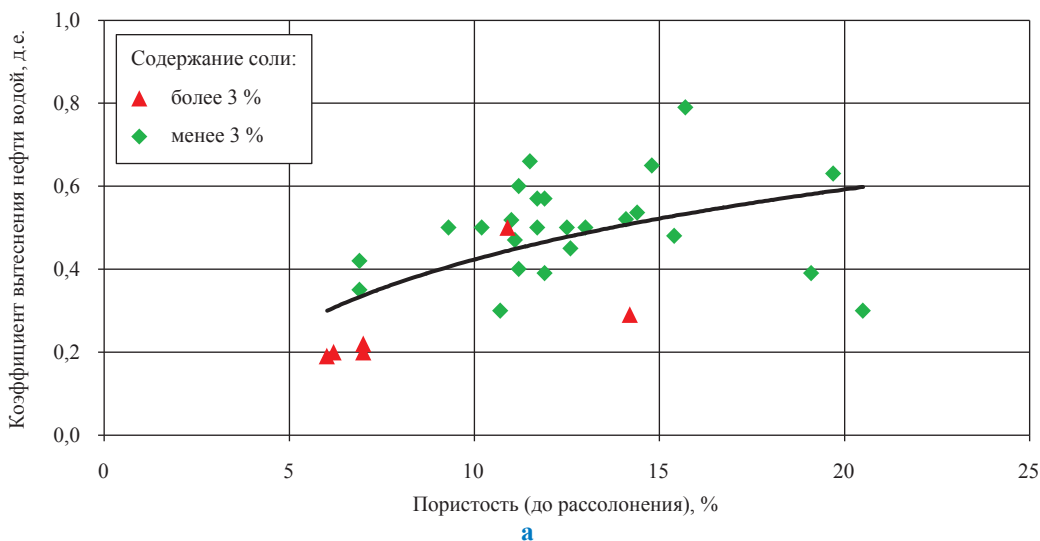


Рис. 4. Зависимость коэффициента вытеснения нефти водой от ФЕС пород-коллекторов: а – пористости, б – проницаемости

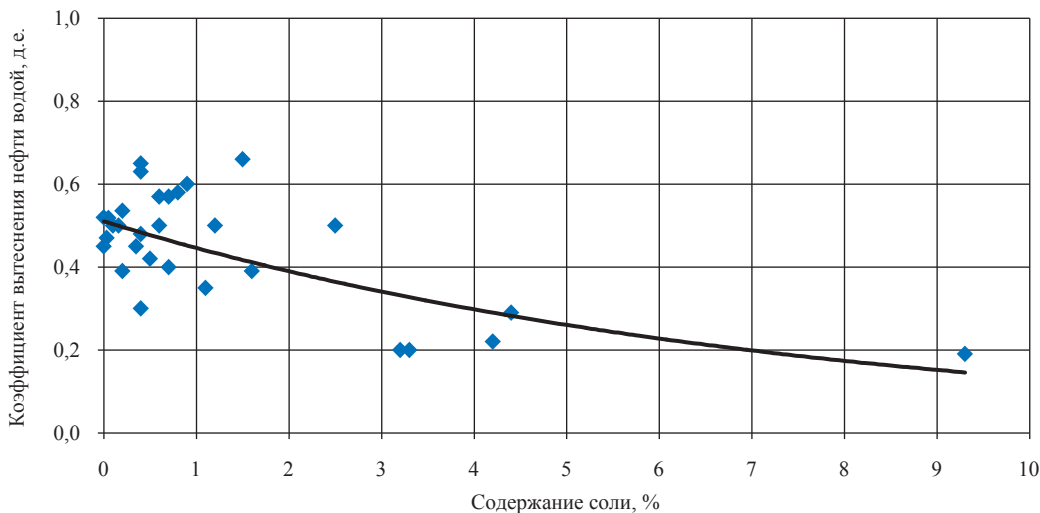


Рис. 5. Зависимость коэффициента вытеснения нефти водой от содержания соли

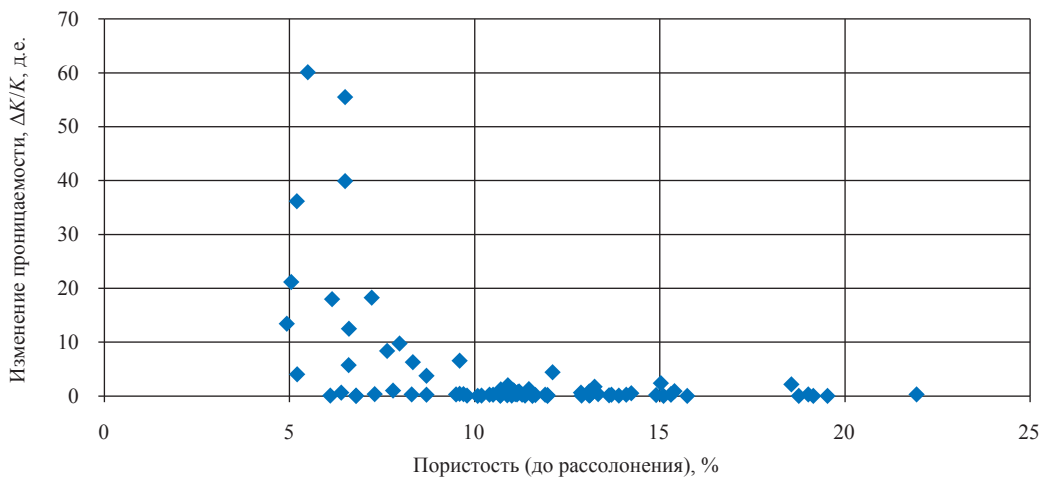
снижена засолонением, происходит улучшение ФЕС (возрастают пористость и абсолютная проницаемость) за счет вымывания солей.

После вымывания солей абсолютная проницаемость изменяется сильнее, чем пористость. Полученные зависимости могут быть использованы для прогноза максимального изменения ФЕС в засолоненных коллекторах Чаяндинского НГКМ.

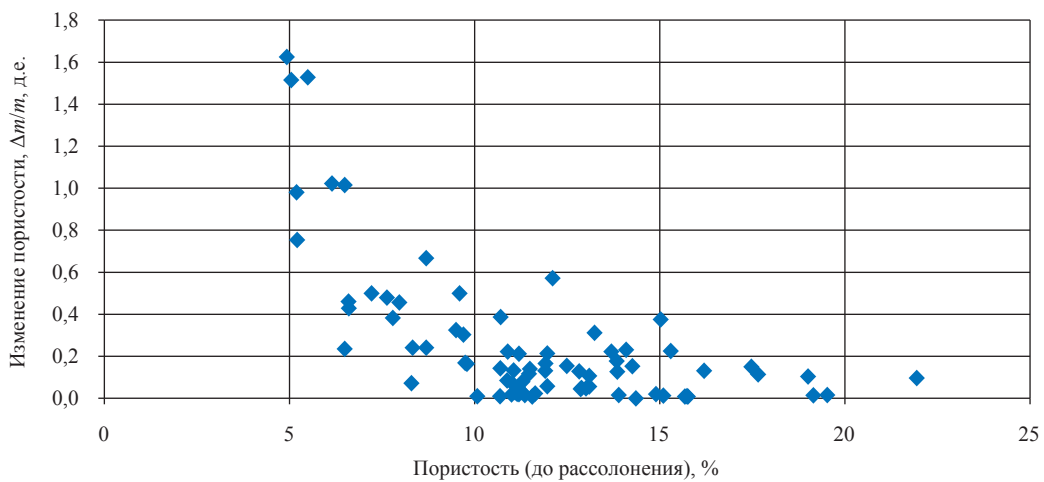
С целью изучения непосредственного влияния рассолонения на структуру пустотного пространства было выполнено сравнение результатов исследования структуры методами ртутной порометрии и полупроницаемой мембраны. При изучении структуры пустотного пространства методом ртутной порометрии не происходит вымывания соли, а распределение пор по размерам соответствует первоначальному состоянию породы-коллектора до нача-

ла фильтрации воды. В случае использования метода полупроницаемой мембраны образец зерна насыщается пластовой водой, а в процессе получения кривых капиллярного давления происходит вытеснение из образца воды в количестве до одного порового объема. В этом случае в процессе измерения происходит вымывание соли, а полученная структура пустотного пространства характеризует частично (или полностью) рассолоненный коллектор. Результаты определения структуры пустотного пространства двумя методами представлены на рис. 8.

Следует отметить, что после рассолонения горных пород происходит увеличение размеров фильтрующих поровых каналов, а распределение пор по размерам смещается в область более крупных пор. Изменение структуры пустотного пространства после рассолонения является

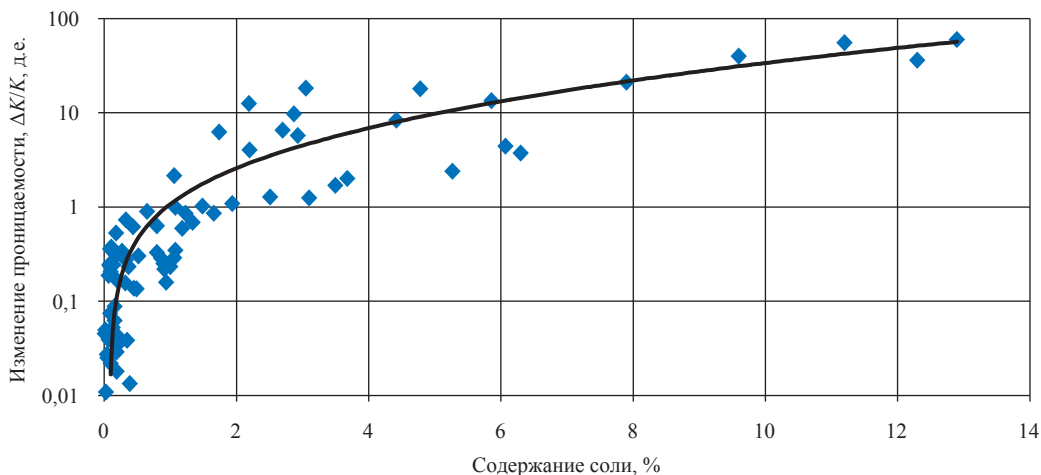


а

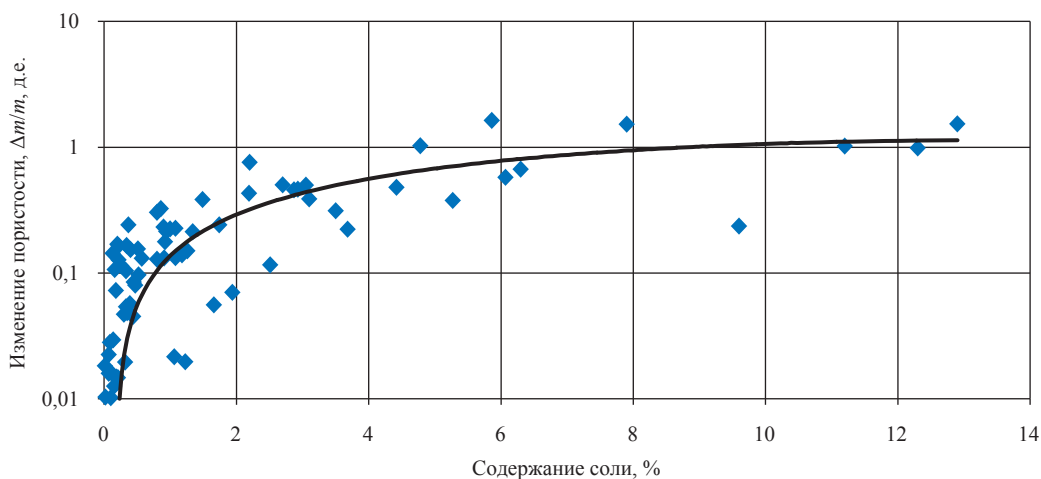


б

Рис. 6. Зависимости изменения абсолютной проницаемости (а) и пористости (б) от начальной пористости (до вымывания соли)



а



б

Рис. 7. Зависимости изменения абсолютной проницаемости (а) и пористости (б) от содержания соли

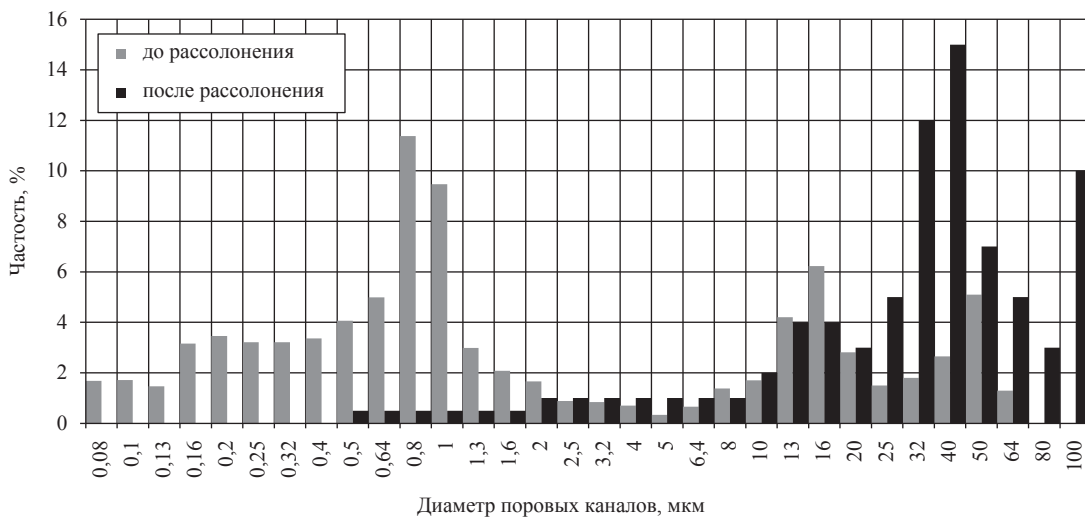


Рис. 8. Изменение структуры пустотного пространства до и после рассолонения (пористость увеличивается с 5,7 до 11,2 %, а абсолютная проницаемость – с $45 \cdot 10^{-15}$ до $911 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$)

причиной роста пористости и проницаемости породы-коллектора.

В то же время, как показали предыдущие экспериментальные исследования [7], при фильтрации воды через засоленные нефтенасыщенные коллекторы наблюдается рост фильтрационных сопротивлений. Это объясняется миграцией твердых частиц и закупоркой части фильтрующих каналов – коагуляцией порового пространства. После экстракции и сушки породы частицы удаляются из пустотного пространства, а пористость и абсолютная проницаемость показывают более высокие значения, чем до рассоления горной породы.

Таким образом, проведенные многочисленные эксперименты показали, что в процессе од-

нофазной или многофазной фильтрации с участием воды происходит, с одной стороны, улучшение ФЕС за счет изменения структуры пустотного пространства (вымывание соли из породы), а с другой – ухудшение фильтрационных характеристик за счет коагуляции (рост фильтрационных сопротивлений и затухание проницаемости по воде при остаточной нефти). Эти эффекты необходимо учитывать в расчетах многофазной фильтрации при прогнозировании показателей разработки нефтяной залежи с применением заводнения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-00340 а.

Список литературы

1. Григорьев Б.А. Исследование начальных градиентов давления при фильтрации через низкопроницаемые породы-коллекторы / Б.А. Григорьев, Д.М. Орлов, Н.В. Савченко, А.Е. Рыжов // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 119–125.
2. Анциферов А.С. Причины засоления коллекторов нефти и газа в Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции / А.С. Анциферов // Докл. РАН. – 2000. – Т. 370. – С. 80–82.
3. Виноградов И.А. Исследование процесса рассоления при разработке засоленных терригенных коллекторов Верхнечонского месторождения / И.А. Виноградов, А.А. Загоровский, В.А. Гринченко и др. // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 1. – С. 74–77.
4. Рыжов А.Е. Типы и свойства терригенных коллекторов венда Чайнинского месторождения / А.Е. Рыжов // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 145–160.
5. ОСТ 39-195-86. Нефть. Метод определения коэффициента вытеснения нефти водой в лабораторных условиях. – М.: Миннефтепром, 1986.
6. Методическое руководство по применению газовых и водогазовых методов воздействия на нефтяные пласты. – МНТК «Нефтеотдача», 1991.
7. Рыжов А.Е. Изменение структуры пустотного пространства засоленных пород-коллекторов Чайнинского месторождения при физическом моделировании закачки воды в пласт / А.Е. Рыжов, Б.А. Григорьев, Н.В. Савченко и др. // Мировые ресурсы и запасы газа и перспективные технологии их освоения (WGRR-2013): тезисы докл. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 66.

УДК 622.276.2(571.5)

В.М. Троицкий, С.Г. Рассохин, А.Ф. Соколов, А.В. Мизин, В.П. Ваньков

Обоснование выбора агентов вытеснения нефти при разработке нефтегазоконденсатных месторождений Восточной Сибири по результатам экспериментальных исследований

Ключевые слова:
коэффициент вытеснения нефти, модель пласта, CO_2 , азот, вода, газ сепарации, раствор полимера.

Keywords:
oil displacement coefficient, reservoir model, CO_2 , nitrogen, water, separation gas, polymer solution.

Для эффективного освоения нефтегазоконденсатных месторождений (НГКМ) необходимо проведение комплексных экспериментальных исследований по физическому моделированию процессов извлечения нефти из нефтяных оторочек с применением различных инновационных технологий и агентов вытеснения.

Настоящая статья посвящена выбору наиболее оптимальной технологии извлечения нефти при разработке нефтяной оторочки ботуобинского горизонта Чаяндинского НГКМ, расположенного в Восточной Сибири. В основе работы лежит совокупность лабораторных экспериментов по вытеснению нефти различными агентами. В качестве таких агентов для сравнения предложены азот, диоксид углерода, газ сепарации, вода и растворы полиакриламида (ПАА) в воде.

Аномальные термобарические условия залегания углеводородов Чаяндинского НГКМ (пластовая температура ($T_{пл}$) – 9–11 °С, пластовые давления ($P_{пл}$) – 13,2 МПа) ранее не позволяли осуществить физическое моделирование процессов фильтрации и вытеснения при пластовых условиях.

В настоящей работе с помощью современного прецизионного оборудования (установок двух- и трехфазной фильтрации фирм Temco и TerraTek, компьютерного томографа Tomoscan 60/ТХ), проведены экспериментальные исследования фильтрационных характеристик керновых моделей пласта, которые дают возможность предложить методический подход к выбору и рациональному использованию вытесняющих агентов для повышения коэффициента извлечения нефти Чаяндинского НГКМ.

Методика проведения эксперимента

Методической основой для подготовки образцов и флюидов к испытанию и для проведения экспериментальных работ по вытеснению нефти является ОСТ 39-195-86 [1].

Метод предусматривает определение полноты извлечения нефти, которой насыщен единичный или составной образец породы, за счет фильтрации через него агента вытеснения до практически полного прекращения выноса нефти из модели пласта. Для определения коэффициента вытеснения нефти применяется специальная фильтрационная установка [2, 3].

Общая характеристика экспериментальной установки

Основные узлы измерительной установки:

- механическая система, обеспечивающая подачу жидкостей в образец при пластовом давлении в различных соотношениях при постоянном расходе;
- кернодержатель;
- контейнеры для подачи жидкостей и газов;
- измерительная система объемов выходящих флюидов;
- система термостатирования;
- система управления, контроля и регистрации данных (в качестве вспомогательной может быть использована система измерения перепада давления).

Система фильтрации может быть оснащена дополнительным блоком для измерения текущей насыщенности – компьютерным томографом или рентгеновским сканером насыщенности.

Функциональная блок-схема установки двухфазной фильтрации и ее основные технологические параметры приведены на рис. 1. и в табл. 1.

Фильтрация двух фаз происходит по гидравлической системе установки от блока аккумуляторов до блоков замера объема и/или массы фаз выходящей продукции – сепаратора низкого давления.

Для исследований применялся кернодержатель муляторов до блоков замера объема и/или массы фаз выходящей продукции – сепаратора низкого давления. Две пары насосов фирмы ISCO (США, модель 100DM), работающих в непрерывном парном режиме, подают гидравлическую жидкость к нижней части гидравлических аккумуляторов. Это позволяет перемещать разделительные поршни аккумуляторов и, соответственно, подавать исследуемые фазы в заданном соотношении на вход кернодержателя. Для исследований применялся кернодержатель



Рис. 1. Функциональная блок-схема экспериментальной установки двухфазной фильтрации

Таблица 1

Технологические параметры двухфазной установки фильтрации

Параметр	Установка двухфазной фильтрации
Пластовое давление, $P_{пл}$, МПа	До 70
Горное (обжимное) давление, $P_{горное}$, МПа	До 70
Рабочая температура, T , °С	До 150
Скорость флюидов в керне, м/сут	0,10–255
Диапазон задаваемых расходов при фильтрации, см ³ /мин	0,00001–25
Точность поддержания расхода насосами, % от установленного значения	~ 0,3
Длина керна (характеристика кернодержателя), L , см	До 30, 50, до 1 м
Диаметр керна, D , м	0,03

гидростатического двухосевого обжима. Блок аккумуляторов представляет собой два сосуда высокого давления, в которые предварительно заправляются соответствующие флюиды, подаваемые насосами на вход кернодержателя.

Постоянное давление в цепи фильтрации поддерживается регулятором противодействия типа «до себя» (модель BPR Temco BP-10), обеспечивающим надежную работу при температурах до 150 °С и давлениях до 70 МПа. Установка двухфазной фильтрации позволяет проводить исследования в диапазоне скоростей движения флюидов в пористой среде от 0,1 до 255 м/сут, при этом колебания объемной скорости насосов не превышают $\pm 0,3$ % от заданной величины.

Все основные конструктивные гидравлические элементы установки двухфазной фильтрации размещены в термошкафу, который обеспечивает точное поддержание температуры в интервале от 5 до 150 °С с погрешностью $\pm 0,1$ °С.

Для создания пластовых температур Чаяндинского НГКМ установка оснащена термостатом, обеспечивающим постоянное термостатирование системы при аномально низкой пластовой температуре [4]. Описанные принципы технической реализации установки двухфазной фильтрации позволяют использовать ее особенно эффективно для изучения процессов вытеснения углеводородов различными агентами, в том числе и агрессивными.

Порядок проведения исследований при вытеснении нефти агентами

Исходный керновый материал представляет собой высверленные параллельно напластованию цилиндрические образцы правильной формы длиной около 3–5 см и диаметром около 3 см. Перед измерениями образцы подвергаются экстракции спиртобензольной смесью (соотношение компонентов – 1:3) для удаления углеводородов, затем высушиванию до постоянной массы при температуре 102–105 °С. Формирование составного образца производится в соответствии со значениями измеренной на каждом индивидуальном образце абсолютной проницаемости (K) по газу. Порядок компоновки принимается таким, чтобы по направлению вытеснения нефти каждый последующий образец имел меньшую проницаемость [1].

Подготовка моделей пласта

После вакуумирования модели пласта производится насыщение ее керосином в количестве 3–5 объемов пор с одновременным поднятием давления в системе до пластового, после чего керосин замещается нефтью (рекомбинированной пробой), при этом через модель фильтруется не менее 5 поровых объемов нефти.

Эксперимент начинается с момента запуска измерительного насоса, подающего агент вытеснения в модель пласта. Подача флюида осуществляется с постоянной объемной скоростью, выбираемой исходя из ожидаемых скоростей фильтрации воды при принятой системе разработки Чаяндинского НГКМ.

Линейная скорость при испытании вытеснения нефти агентом, как правило, не превышает 2 м/сут. В настоящей работе принятые значения объемной скорости (соответствующие линейной скорости закачки агента ~ 1 м/сут) составили от 0,04 до 0,06 см³/мин. Нагнетание агента при выбранной скорости происходит до возможно более полного вытеснения нефти из модели пласта, соответствующего прокачке не менее 3–5 объемов пор пустотного пространства.

Принят следующий порядок определения коэффициента вытеснения ($k_{\text{выт}}$): измеряется количество вышедшей нефти при комнатных условиях; проводится пересчет количества нефти на пластовые условия; дополнительно рассчитывается количество нефти в подводящих трубках и «мертвых» объемах системы; вычисляется насыщенность порового пространства модели нефтью на момент конца испытания. Зная начальный и конечный поровые объемы модели, заполненные нефтью, можно рассчитать $k_{\text{выт}}$ нефти соответствующим агентом.

Порядок проведения расчетов после проведения эксперимента

Объем нефти при комнатных условиях необходимо привести к пластовым условиям:

$$V_n = \theta V_{n_лаб},$$

где V_n – объем нефти, вытесненной из образца, приведенный к условиям исследования (пластовым), см³; θ – объемный коэффициент нефти (находится по данным термодинамических исследований нефти); $V_{n_лаб}$ – объем нефти, вышедшей из образца при комнатных условиях, см³.

Коэффициент вытеснения в случае вытеснения нефти агентом подсчитывается по формуле:

$$k_{\text{выт}} = \frac{V_n}{V_{\text{пор}} - V_{\text{во}}},$$

где $V_{\text{пор}}$ – суммарный объем пустот составного образца, первоначально содержащийся в образце; $V_{\text{во}}$ – объем остаточной воды, изначально находящийся в образце.

Относительная погрешность определения коэффициента вытеснения нефти определяется по формуле:

$$\frac{\Delta k_{\text{выт}}}{k_{\text{выт}}} = \frac{\Delta V_n}{V_n} + \frac{\Delta V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}}} + \frac{\Delta V_{\text{во}}}{V_{\text{во}}},$$

где ΔV_n , $\Delta V_{\text{пор}}$, $\Delta V_{\text{во}}$ – погрешности измерения объемов нефти, порового пространства и остаточной воды, приведенные к условиям эксперимента.

Допускается значение погрешности при определении коэффициента вытеснения нефти агентом вытеснения не выше $\pm 0,05$.

Подготовка рекомбинированной нефти

Для опытов по определению $k_{\text{выт}}$ нефти агентами использовалась рекомбинированная проба нефти (РПН) на основе отбора проб нефти Чаяндинского НГКМ.

РПН образовывалась путем тщательного перемешивания разгазированной («мертвой») нефти и газа сепарации Чаяндинского НГКМ в специальном сосуде PVT при пластовых условиях. При этом использовалась современная техника и бомбы PVT компании Chandler Engineering (модель 3000-GL PVT system).

Подготовительные стадии проведения исследований

Методика определения $k_{\text{выт}}$ нефти различными агентами при 100%-ном значении начальной нефтенасыщенности включала следующие этапы:

- вакуумирование модели пласта и подводящих трубок;
- насыщение модели пласта керосином (фильтрацией керосина через модели пласта в количестве 5 поровых объемов) при пластовом давлении 13,2 МПа и комнатной температуре;
- термостатирование системы при пластовой температуре в течение 6–8 ч (минимум);
- замещение керосина на РПН путем фильтрации не менее 5 поровых объемов рекомбинированной нефти через модель пласта при пластовом давлении 13,2 МПа.

После указанных процедур и создания пластовых условий в модели пласта производится определение $k_{\text{выт}}$ нефти соответствующим агентом.

Основные характеристики проводимого эксперимента и вспомогательные измерения

Основной эксперимент проводился при термобарических условиях, соответствующих пластовым условиям ботубинского горизонта Чаяндинского НГКМ: $P_{\text{пл}} = 13,2$ МПа; $T_{\text{пл}} = 11,0$ °С; $P_{\text{горное}} = 35$ МПа.

Для корректного моделирования процессов вытеснения, происходящих в пласте, очень важно следовать критериям подобия: необходимо соблюдать подобие модельных условий натурным условиям залегания пласта [5–7].

В эксперименте перепад давления на составной модели пласта устанавливался не меньше 2 кПа, а длины моделей пласта превышали $L_{\text{мин}}$, т.е. критерии подобия модельного эксперимента и реальной фильтрации в пласте были полностью соблюдены.

Подготовка моделей пласта ботубинского горизонта Чаяндинского НГКМ

Керновый материал подбирался и высверливался из образцов полномасштабного ядра Чаяндинского НГКМ. Для исследования эффективности вытеснения нефти азотом и диоксидом углерода выбраны три модели образцов по проницаемости (200, 700 и 1650 мД). В табл. 2 представлены технологические параметры сформированных моделей.

Для оценки вытесняющей способности минерализованной воды и водного раствора ПАА дополнительно была сформирована модель пласта из оригинального кернового материала ботубинского горизонта Чаяндинского НГКМ с $K_{N_2} = 1140$ мД. В табл. 3 приводятся характеристики керновой модели пласта для такого рода исследований.

Газ сепарации также опробовался в качестве агента вытеснения нефти. Характеристики подготовленных для этого эксперимента трех моделей пласта приведены в табл. 4. Порядок представления образцов в таблице соответствует порядку их расположения в направлении от входа к выходу модели.

Согласно данным табл. 4, представленные модели пласта для вытеснения нефти газом сепарации имеют почти нулевую начальную водонасыщенность ($S_{\text{во}} = 0$).

Таблица 2

Характеристики моделей пласта для определения $k_{\text{выт}}$ нефти азотом и диоксидом углерода

Лаб. № образца	K_{N_2} , мД	$V_{\text{пор}}$, см ³	L , см	D , см	m^* , %	$S_{\text{во}}^{**}$, %
Модель 1 (200 мД)						
728/10	275,50	3,1304	2,958	3,041	14,57	0,00
719/10	265,90	2,4776	2,881	3,048	11,79	0,00
695/10	174,80	1,1718	3,36	2,97	5,03	0,00
701/10 х-4 (2)	172,76	2,7540	2,77	2,972	14,33	0,00
729/10	160,07	3,3138	2,97	3,05	15,27	0,00
701/10 х-4 (1)	131,59	2,2778	2,86	2,977	11,44	0,00
Модель пласта	196,6	15,1254	17,80	3,009	11,90	0,00
Модель 2 (700 мД)						
9	961,90	6,7923	4,932	2,972	19,85	0,00
705/10	775,51	1,2946	4,875	2,975	3,82	0,00
726/10	673,40	3,6708	2,856	3,035	17,77	0,00
713А/10	671,00	2,6667	4,52	2,975	8,49	0,00
698/10	512,99	2,4323	4,615	2,977	7,57	0,00
Модель пласта	727,1	16,8567	21,80	2,983	11,04	0,00
Модель 3 (1650 мД)						
2	1987,40	6,1823	4,099	2,972	21,74	0,00
7	1972,50	6,7196	4,597	2,944	21,47	0,00
779/9 х-41	1722,10	6,4181	4,377	2,97	21,17	0,00
8	1707,70	6,3722	4,474	2,973	20,52	0,00
6	1484,20	7,1018	4,651	2,994	21,69	0,00
1	1363,80	6,3528	4,198	2,98	21,70	0,00
3	1316,40	4,8497	3,51	2,986	19,73	0,00
Модель пласта	1659,89	44,00	29,91	2,974	21,18	0,00

* m – пористость;** $S_{\text{во}}$ – начальная водонасыщенность.

Таблица 3

Характеристики модели пласта для определения $k_{\text{выт}}$ нефти пластовой водой и водным раствором ПАА

Лаб. № образца	№ скважины	K_{N_2} , мД	$V_{\text{пор}}$, см ³	L , см	D , см	m , %	$S_{\text{во}}$, %
779/9 х-42	321-40	1143,50	7,0897	4,925	2,969	20,79	29,97
713Б	321-41	1135,37	5,0623	4,21	2,965	17,42	29,97
Модель пласта	–	1139,75	12,1520	9,135	2,967	19,24	29,97

Таблица 4

Характеристики образцов, используемых для моделей пласта при определении $k_{\text{выт}}$ нефти пластовым газом

Лаб. № образца	K_{N_2} , мД	$V_{\text{пор}}$, см ³	L , см	D , см	$V_{\text{образца}}$, см ³	m , %	$S_{\text{во}}$, %
Модель 1							
1774/10	257,8	3,7577	3	2,94	20,1715	18,6	0,01
1792/10	224,5	3,4373	2,96	2,94	20,0657	17,1	2,11
Модель пласта	241,3	7,1950	5,96	2,940	40,2372	17,85	1,01
Модель 2							
1805/10	372,2	3,5544	2,995	2,95	20,2501	17,6	3,82
1806/10	319,1	3,4526	2,98	2,95	20,1740	17,1	0,00
Модель пласта	345,7	7,0070	5,975	2,950	40,4241	17,35	1,94
Модель 3							
1805/10	84,7	2,1234	2,96	2,95	20,1429	10,5	1,43
1806/10	80,29	2,8521	2,96	2,955	20,0846	14,2	0,58
Модель пласта	82,5	4,9755	5,92	2,953	40,2275	12,35	0,95

Результаты экспериментов

На рис. 2 приведено сравнение эффективности вытеснения нефти как азотом, так и диоксидом углерода для трех моделей коллекторов. Следует отметить, что поведение кривых вытеснения нефти диоксидом углерода значительно отличается от поведения кривых вытеснения азотом. Основные отличия могут быть сформулированы следующим образом:

- величины коэффициентов вытеснения нефти диоксидом углерода значительно больше, чем при вытеснении нефти азотом;
- при вытеснении нефти азотом на коллекторе из модели образцов с $K = 700$ мД получен максимальный $k_{\text{выт}}$, в то время как при вытеснении нефти диоксидом углерода из этого коллектора значение $k_{\text{выт}}$ минимально;
- величины коэффициентов вытеснения нефти диоксидом углерода для разных моделей проницаемостей близки, причем максимальный $k_{\text{выт}}$ получен на самом лучшем коллекторе из модели образцов с $K = 1650$ мД (отметим, что для случая вытеснения азотом наибольший $k_{\text{выт}}$ получен для коллектора из модели с $K = 700$ мД);
- вытеснение нефти как диоксидом углерода, так и азотом носит «поршневой» характер для всех моделей коллекторов. Однако для случая вытеснения нефти диоксидом углерода этот процесс более продолжителен по времени, и допрорывное вытеснение заканчивается в районе 0,5–0,6 поровых объемов прокачанного агента.

Также, согласно рис. 2, при вытеснении нефти с помощью диоксида углерода при пластовых условиях можно вытеснить около 65 % находящейся в коллекторе нефти.

На рис. 3 приведены данные определения коэффициента вытеснения нефти из моделей пласта при закачке воды. Результаты получены на большом количестве моделей, имеющих различную абсолютную проницаемость, с использованием различных методик. Отражено, что как прямой метод вытеснения нефти, так и результаты определения относительной фазовой проницаемости (ОФП) дают для всех моделей абсолютной проницаемости коллектора Чайядинского НГКМ среднюю величину коэффициента вытеснения пластовой водой ($k_{\text{выт}} \approx 0,3$).

В табл. 5 показаны результаты лабораторного эксперимента по определению $k_{\text{выт}}$ нефти раствором ПАА в дистиллированной воде.

Авторы использовали 0,2%-ный раствор ПАА, демонстрирующий большую стабильность своих свойств во времени и достаточно высокое значение сдвиговой вязкости (около 8,73 мПа·с), близкое к значению вязкости пластовой нефти Чайядинского НГКМ. В табл. 6 приведены значения вязкостей РПН, пластовой воды и раствора ПАА при пластовых условиях.

Вытеснение нефти раствором ПАА производилось на скорости 1 м/сут. После прекращения выноса нефти из модели пласта осуществлялось ее довытеснение пластовой водой (минерализация пластовой воды – 396,87 г/л) при различных скоростях фильтрации (1, 3, 6 и 12 м/сут).

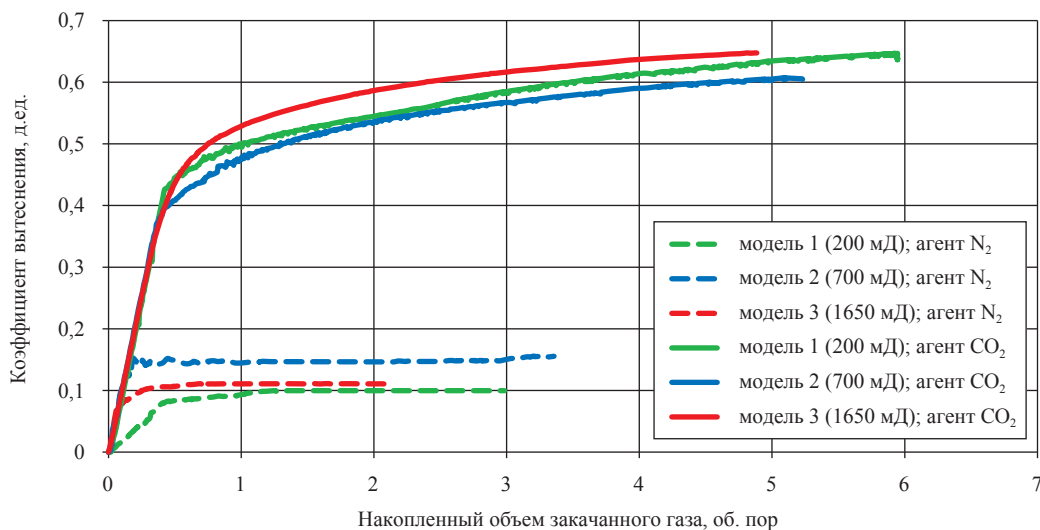


Рис. 2. Зависимости коэффициента вытеснения нефти от объема закачанного азота и диоксида углерода для исследованных групп проницаемостей ботубинского горизонта Чайядинского НГКМ

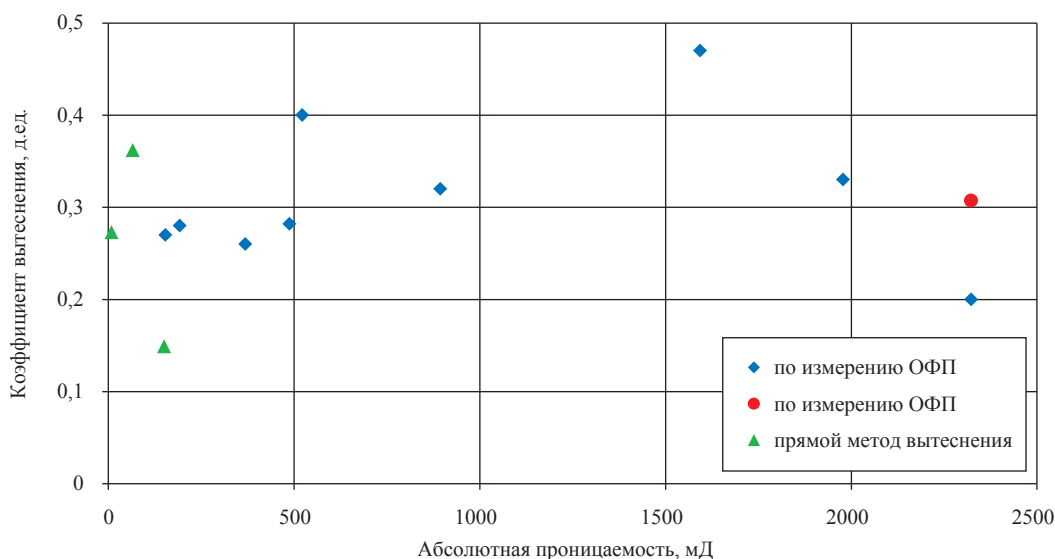


Рис. 3. Зависимость коэффициента вытеснения от абсолютной проницаемости моделей пласта

Таблица 5

Комплексное представление результатов экспериментов

Вытесняющий агент	Нефтенасыщенность, %		$k_{\text{выт}}$, %	Линейная скорость закачки, м/сут
	начальная	конечная		
Раствор ПАА	70,03	40,96	41,51	1,0
Довытеснение пластовой водой при различной скорости закачки	40,96	40,86	41,61	1,0
	40,86	40,86	41,61	3,0
	40,86	40,86	41,61	6,0
	40,86	36,23	48,26	12,0

Таблица 6

Значения вязкостей флюидов при пластовых условиях

Флюид	Вязкости, мПа · с (при $P_{\text{пл}} = 13,2$ МПа; $T_{\text{пл}} = 11$ °С)
Пластовая вода	4,2
Раствор ПАА	8,73
РПН	12,35

В результате при использовании растворов ПАА в воде удалось вытеснить около 41 % имеющейся в модели пласта нефти. Довытеснение нефти пластовой водой позволило повысить это значение до 48 % на скорости фильтрации воды 12 м/сут.

Таким образом, по данным экспериментальной оценки эффективности вытеснения нефти ботубинского горизонта Чаяндынского НГКМ растворами ПАА в пластовой воде можно сделать следующие выводы:

- раствор ПАА является эффективным агентом и позволяет вытеснить более 41 % нефти;
- довытеснение нефти пластовой водой при скоростях прокачки от 1 до 6 м/сут практи-

чески не сказывается на конечном коэффициенте вытеснения;

- при скорости прокачки пластовой воды в 12 м/сут обнаруживается существенное увеличение коэффициента вытеснения (до 48,26 %).

Результаты определения коэффициентов вытеснения нефти газом сепарации на моделях пласта Чаяндынского НГКМ

В табл. 7 представлены результаты определения конечного $k_{\text{выт}}$ нефти газом сепарации для трех моделей (с выделением стадий вытеснения одного, трех объемов пор закачанного газа и конечного $k_{\text{выт}}$). Эксперименты выполнены при $P_{\text{пл}} = 13,04$ МПа, $T_{\text{пл}} = 9$ °С и

Таблица 7

Конечные $k_{\text{выт}}$ нефти газом сепарации для моделей пласта Чайядинского НГКМ

Модели пласта	Проницаемость модели по газу, мД	$V_{\text{пор}}$, см ³ , об. пор		Конечный $k_{\text{выт}}$, %*
		1	3	
Модель 1	241,3	8,68	12,7	16,7
Модель 2	345,7	14,1	22,4	25,42
Модель 3	82,5	1,78	6,23	20,41

* Для модели 1 конец вытеснения – 6,73 об. пор газа; для модели 2 – 4,84 об. пор газа; для модели 3 – 8,34 об. пор газа.

$S_{\text{во}} = 0,85 \div 1,94$ %. При этом скорости фильтрационного потока, геометрические размеры моделей и термобарические условия задавались таким образом, чтобы обеспечить выполнение критериев подобия натурального пласта и физических моделей [7].

Сравнение $k_{\text{выт}}$ нефти газом сепарации для трех моделей пласта, сформированных из керновых материалов Чайядинского НГКМ различной проницаемости, показывает, что для всех моделей (с проницаемостью 82,5; 241,3; 345,7 мД) конечный $k_{\text{выт}}$ не превышает 26 %. Максимальный $k_{\text{выт}}$ нефти газом сепарации (25,42 %) получен на модели пласта с самой большой абсолютной проницаемостью.

Таким образом, на основании экспериментальных исследований, проведенных на моделях пласта ботубинского горизонта Чайядинского НГКМ, установлено, что наиболее

эффективным агентом вытеснения нефти, включая азот, пластовую воду, растворы ПАА в воде, а также газ сепарации, является диоксид углерода, позволяющий вытеснить до 65 % содержащейся в модели пласта нефти.

Анализ результатов определения коэффициента вытеснения нефти активными агентами при пластовых условиях ($P_{\text{пл}} = 13,2$ МПа; $T_{\text{пл}} = 11,0$ °С; $P_{\text{горное}} = 35$ МПа) показал, что если $k_{\text{выт}}$ нефти водой из моделей пласта Чайядинского НГКМ не превышает 40 %, то при вытеснении нефти водным раствором ПАА удается вытеснить более 41 % нефти. Кроме того, довытеснение нефти пластовой водой при скоростях прокачки от 1 до 6 м/сут практически не сказывается на конечном $k_{\text{выт}}$, а при скорости прокачки пластовой воды в 12 м/сут обнаруживается его существенное увеличение (до 48,3 %).

Список литературы

1. ОСТ 39-195-86. Нефть. Метод определения коэффициента вытеснения нефти водой в лабораторных условиях. – М.: Миннефтепром, 1986.
2. Рассохин С.Г. Моделирование водогазового воздействия на низкопроницаемый нефтяной пласт / С.Г. Рассохин, В.М. Троицкий, А.В. Мизин и др. // Газовая промышленность. – 2009. – № 5. – С. 40–44.
3. Рассохин С.Г. Исследование влияния режимов водогазового воздействия на эффективность вытеснения нефти по результатам физического моделирования / С.Г. Рассохин, В.М. Троицкий, А.Ф. Соколов и др. // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 179–196. – (Серия «Вести газовой науки»).
4. Пат. 103408 Российская Федерация, МПК G 05 D 23/30. Термостат / Соколов А.Ф., Рыжов А.Е., Рассохин С.Г. и др.
5. Эфрос Д.А. Определение фазовых проницаемостей и функций распределения при вытеснении нефти водой / Д.А. Эфрос // Докл. Академии наук СССР. – 1956. – Т. 110. – Вып. 5. – С. 746–749.
6. Эфрос Д.А. Моделирование вытеснения нефти водой / Д.А. Эфрос, В.П. Оноприенко // Труды ВНИИ. – М.: Гостоптехиздат, 1958. – Вып. XII.
7. Эфрос Д.А. Исследование фильтрации неоднородных систем / Д.А. Эфрос. – М.: Гостехиздат, 1963.

УДК 622.276.03:532

В.В. Качалов, И.Л. Майков, Д.А. Молчанов, В.М. Торчинский

Газоконденсатная залежь как колебательная система осцилляторного типа

Ключевые слова: математическое моделирование, газоконденсат, фазовые переходы, фильтрация в пористой среде.

Keywords: mathematic modeling, gas condensate, changes of states, filtration in porous medium.

Смесь углеводородов газоконденсатных месторождений представляет собой сложную смесь метана и высших производных метанового ряда с высоким содержанием метана. Поведение газоконденсатной системы как в пласте на значительном удалении от скважины, так и вблизи нее определяется большим количеством факторов: исходным составом смеси, температурой, пластовым давлением, градиентом давления, свойствами породы коллектора. На процессы фильтрации влияют вязкость фаз, поверхностное натяжение, краевые углы, структура коллектора. Фазовая диаграмма смеси углеводородов содержит так называемую ретроградную область, в которой при снижении давления вплоть до давления максимальной конденсации возможно образование ретроградной жидкости, испаряющейся с дальнейшим уменьшением давления [1, 2]. Следует отметить, что наряду с нетипичной фазовой диаграммой для газоконденсатных смесей характерны дополнительные особенности в поведении функций фазовых проницаемостей, которые проявляются при фильтрации смеси углеводородов через пористую среду. Значения функций относительных фазовых проницаемостей и для газовой, и для жидкой фаз могут иметь нулевые значения.

Неустойчивость работы газоконденсатных месторождений иногда отмечалась на скважинах и в некоторых экспериментальных исследованиях [2–4]. Однако природа этих неустойчивостей остается неясной [3].

Целью настоящей статьи является теоретическое исследование особенностей фильтрации смеси углеводородов в пористой среде на примере бинарной смеси метан – н-бутан.

Математическая модель

Рассматривается одномерная нестационарная фильтрация двухфазной двухкомпонентной системы (метан – н-бутан) в изотермических условиях в предположении равенства давления в фазах при условии фазового равновесия (характерные времена фазовых переходов существенно меньше гидродинамических).

Фазовая диаграмма такой смеси [5, 6] показана на рис. 1. Состояние 1 на фазовой диаграмме соответствует входному граничному условию P_1 , состояние 2 – выходному граничному условию P_2 . За счет фильтрации смесь углеводородов переходит из состояния 1 в состояние 2. Обозначим длину, на которой давление изменяется от P_1 до P_2 , как L .

Процесс фильтрации при допущении о химической нейтральности компонентов в одномерном случае описывается уравнениями баланса массы для каждого компонента, записанными в дивергентной форме относительно молярных плотностей [3]:

$$m \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_j c_{ij} n_j s_j \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_j c_{ij} n_j U_j \right) = 0, \quad (1)$$

где m – пористость; индекс i соответствует компоненту (CH_4 , C_4H_{10}); индекс j соответствует фазе (1 – газ, 2 – жидкость); c_{ij} – молярная доля i -го компонента в j -й фазе двухфазной смеси; n_j – молярная плотность j -й фазы; s_j – объемная доля j -й фазы в смеси; U_j – скорость j -й фазы; t – время; x – координата.

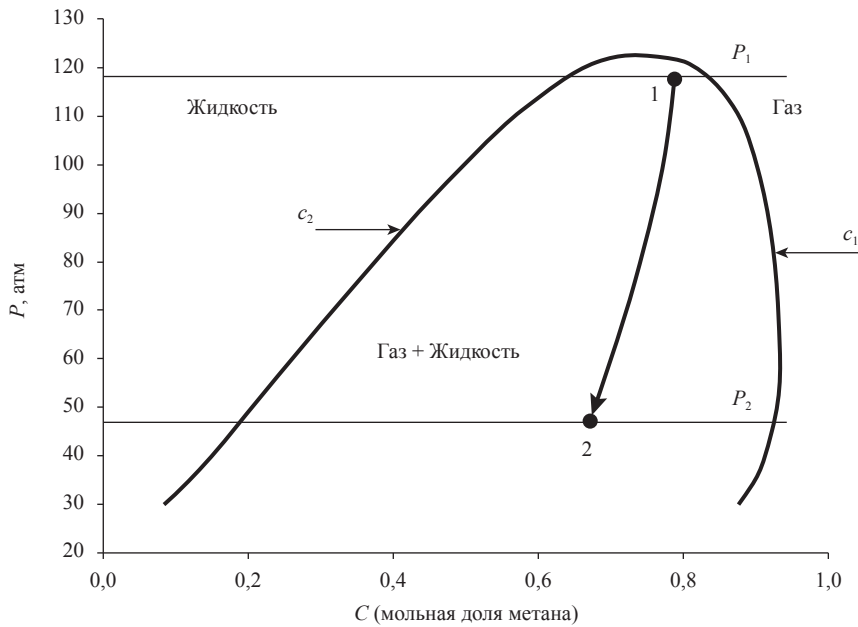


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной смеси метан – н-бутан при температуре 310 К:
 $c_1(P)$ – кривая равновесных концентраций в газе;
 $c_2(P)$ – кривая равновесных концентраций в жидкости

Уравнения сохранения импульса записываются в приближении закона Дарси:

$$U_j = -k \frac{f_j(s_j)}{\mu_j} \frac{\partial P}{\partial x}, \quad (2)$$

где k – абсолютная проницаемость; μ_j – коэффициент динамической вязкости j -й фазы; P – давление; f_j – функция относительной фазовой проницаемости j -й фазы.

Запишем уравнения состояния для газовой и жидкой фаз, выраженные через коэффициенты сжимаемости [2, 6]:

$$P = n_j z_j RT, \quad (3)$$

где z_j – коэффициент сжимаемости j -й фазы; R – газовая постоянная; T – температура смеси.

Равновесные концентрации компонент в обеих фазах зависят от давления и удовлетворяют условию

$$\sum_i c_{ij}(P) = 1. \quad (4)$$

Объемные доли фаз связаны соотношением

$$\sum_j s_j = 1. \quad (5)$$

Система уравнений дополняется граничными и начальными условиями.

Численный метод

При численном решении системы уравнений необходимо учитывать наличие особой точки, где существуют разрывы некоторых функций. Введем функцию газонасыщенности s (тогда влагонасыщенность запишется как $(1 - s)$), а также следующие обозначения: $c_1(P) = c_{\text{CH}_4,1}$ – мольная доля метана в газе; $c_2(P) = c_{\text{CH}_4,2}$ – мольная доля метана в жидкости (тогда мольная доля бутана в газе выразится как $(1 - c_1)$, а в жидкости – $(1 - c_2)$).

С учетом принятых обозначений систему (1)–(2) запишем в виде

$$\begin{aligned} & m \frac{\partial}{\partial t} (c_1 n_1 s + c_2 n_2 (1 - s)) - \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left(k \left(c_1 n_1 \frac{f_1(s)}{\mu_1} + c_2 n_2 \frac{f_2(s)}{\mu_2} \right) \frac{\partial P}{\partial x} \right) = 0, \\ & m \frac{\partial}{\partial t} ((1 - c_1) n_1 s + (1 - c_2) n_2 (1 - s)) - \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left(k \left((1 - c_1) n_1 \frac{f_1(s)}{\mu_1} + (1 - c_2) n_2 \frac{f_2(s)}{\mu_2} \right) \frac{\partial P}{\partial x} \right) = 0. \quad (6) \end{aligned}$$

Введем переменные

$$\begin{aligned} Y_1 &= c_1 n_1 s + c_2 n_2 (1 - s), \\ Y_2 &= (1 - c_1) n_1 s + (1 - c_2) n_2 (1 - s). \quad (7) \end{aligned}$$

Здесь новые переменные представляют собой количество молей метана и бутана в газовой и жидкой фазах, причем введенные таким образом функции непрерывны.

С учетом уравнений (7) и (3) систему уравнений (6) можно записать как

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_1}{\partial t} &= \frac{k}{mRT} \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(c_1 \frac{f_1(s)}{\mu_1 z_1} + c_2 \frac{f_2(s)}{\mu_2 z_2} \right) P \frac{\partial P}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial Y_2}{\partial t} &= \frac{k}{mRT} \frac{\partial}{\partial x} \left(\left((1-c_1) \frac{f_1(s)}{\mu_1 z_1} + (1-c_2) \frac{f_2(s)}{\mu_2 z_2} \right) P \frac{\partial P}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Система (8) описывает изменение количества молей метана и бутана во времени и пространстве.

Складывая уравнения системы (6) и подставляя выражения для плотности из уравнения (3), получим уравнение для изменения порового давления:

$$\frac{\partial PD_{22}}{\partial t} = \frac{k}{m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{f_1(s)}{\mu_1 z_1} + \frac{f_2(s)}{\mu_2 z_2} \right) P \frac{\partial P}{\partial x} \right), \quad (9)$$

$$\text{где } D_{22} = \left(\frac{s}{z_1} + \frac{1-s}{z_2} \right).$$

Запишем систему уравнений (8)–(9) в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_1}{\partial \tau} &= \frac{\partial}{\partial X} \left(\left(c_1 \frac{f_1(s)}{\bar{\mu}_1 z_1} + c_2 \frac{f_2(s)}{\bar{\mu}_2 z_2} \right) p \frac{\partial p}{\partial X} \right), \\ \frac{\partial y_2}{\partial \tau} &= \frac{\partial}{\partial X} \left(\left((1-c_1) \frac{f_1(s)}{\bar{\mu}_1 z_1} + (1-c_2) \frac{f_2(s)}{\bar{\mu}_2 z_2} \right) p \frac{\partial p}{\partial X} \right), \\ \frac{\partial p D_{22}}{\partial \tau} &= \frac{\partial}{\partial X} \left(\left(\frac{f_1(s)}{\bar{\mu}_1 z_1} + \frac{f_2(s)}{\bar{\mu}_2 z_2} \right) p \frac{\partial p}{\partial X} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{где } y_1 &= \frac{Y_1}{Y_0}; \quad y_2 = \frac{Y_2}{Y_0}; \quad Y_0 = \frac{P_1}{RT}; \quad p = \frac{P}{P_1}; \quad X = \frac{x}{L}; \\ \tau &= \frac{t}{\tau_0}; \quad \tau_0 = \frac{m \mu_1 (P_1) L^2}{k P_1}; \quad \bar{\mu}_1 = \frac{\mu_1}{\mu_1 (P_1)}; \quad \bar{\mu}_2 = \frac{\mu_2}{\mu_1 (P_1)}. \end{aligned}$$

Функция газонасыщенности определяется через значения переменных y_1 и y_2 :

$$s = \frac{C - c_2(p)}{c_1(p) - c_2(p)}, \quad (11)$$

где мольная доля метана в смеси

$$C = \frac{y_1}{y_1 + y_2}. \quad (12)$$

Правые части системы уравнений (10) с учетом (11) и (12) являются функциями p , y_1 и y_2 . Система уравнений (10)–(12) замыкается

начальными и граничными условиями для переменных y_1 , y_2 и p . При численном решении используется полностью неявная схема для всех указанных переменных.

Приближенный анализ

Для решения системы уравнений (8)–(11) необходимо дополнительно иметь функциональные зависимости $c_1(p)$, $c_2(p)$, $z_1(p)$ и $z_2(p)$, которые вычисляются из условий фазового равновесия [5, 6]. Вид кривых c_1 , c_2 для смеси метан – н-бутан отражен на рис. 1. Функциональные зависимости вязкостей $\mu_1(p)$, $\mu_2(p)$ вычисляются согласно алгоритму, представленному в работе [6]. Функции $c_2(P)$, $z_1(P)$, $z_2(P)$, $\mu_1(P)$ и $\mu_2(P)$ являются непрерывными и монотонными на отрезке $[P_2; P_1]$, а функция $c_1(P)$ – унимодальной. Функциональные зависимости $f_1(s)$ и $f_2(s)$ имеют вид [6, 7]:

$$\begin{aligned} f_1(s) &= \begin{cases} 0, & \text{если } 0 \leq s \leq s_{1k}; \\ [(s - s_{1k}) / (1 - s_{1k})]^{3,5}, & \text{если } s_{1k} \leq s \leq 1; \end{cases} \\ f_2(s) &= \begin{cases} [(s_{2k} - s) / s_{2k}]^{3,5}, & \text{если } 0 \leq s \leq s_{2k}; \\ 0, & \text{если } s_{2k} \leq s \leq 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (13)$$

где s_{1k} и s_{2k} – параметры. В работе принимались значения $s_{1k} = 0,35$ и $s_{2k} = 0,8$. Основная особенность зависимостей (13) состоит в том, что существуют области, в которых каждая из функций становится равной 0, т.е. скорость ее движения равна 0. Физически это означает возникновение областей, в которых фаза не является непрерывной, а присутствует в виде пузырей или капель, которые неподвижны.

Рассмотрим упрощенную постановку задачи. Предположим, что вязкости фаз постоянны и

$$\alpha_1 = \frac{1}{\bar{\mu}_2(P_1)} \ll 1, \quad (14)$$

коэффициенты сжимаемости равны 1. Тогда систему уравнений для вычисления y_1 и p (см. (10)) можно представить в виде (в предположении $\Delta p = 1 - p_2 \ll 1$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_1}{\partial \tau} &= \bar{p} \frac{\partial}{\partial X} \left((c_1 f_1(s) + \alpha_1 c_2 f_2(s)) \frac{\partial p}{\partial X} \right), \\ \frac{\partial p}{\partial \tau} &= \bar{p} \frac{\partial}{\partial X} \left((f_1(s) + \alpha_1 f_2(s)) \frac{\partial p}{\partial X} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Заменим зависимости относительных фазовых проницаемостей (13) на модельные функции θ :

$$\begin{aligned} f_1(s) &= k_1\theta(s - s_{1k}), \\ f_2(s) &= k_2(1 - \theta(s - s_{2k})), \end{aligned} \quad (16)$$

где $k_1 < 1$; $k_2 < 1$.

Пусть значение газонасыщенности находится внутри интервала (s_{1k}, s_{2k}) , т.е. $f_1(s) = k_1$ и $f_2(s) = k_2$. Рассмотрим режим течения, который установился через достаточно большой начальный промежуток времени. Систему уравнений (15) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_1}{\partial \tau} &= \bar{p} \left(\frac{\partial p}{\partial X} \right)^2 \left(k_1 \frac{\partial c_1}{\partial p} + \alpha_1 k_2 \frac{\partial c_2}{\partial p} \right), \\ \frac{d^2 p}{dX^2} &= 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, процесс фильтрации удовлетворяет системе уравнений (17): в каждый момент времени рассматриваем установившийся режим по давлению и нестационарный процесс фильтрации. Решение для давления имеет вид

$$p = 1 - \Delta p X. \quad (18)$$

Согласно первому уравнению системы (17) и с учетом (14):

$$\frac{\partial y_1}{\partial \tau} = k_1 \bar{p} \left(\frac{\partial p}{\partial X} \right)^2 \frac{\partial c_1}{\partial p} < 0. \quad (19)$$

Так как $\max \left| \frac{\partial c_1}{\partial p} \right|$ достигается при $X \rightarrow 0$, то и $\max \left| \frac{\partial y_1}{\partial \tau} \right|$ достигается при $X \rightarrow 0$. Уменьшение

y_1 приводит к уменьшению C и s (согласно (12) и (11)). Пусть за время Δt газонасыщенность s в точке ΔX ($\Delta X \ll 1$) уменьшилась до s_{1k} , т.е. $f_1(s) = 0$. Установившееся давление удовлетворяет следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 p_1}{dX^2} &= 0, p_1(X = 0) = 1, \\ \frac{d^2 p_{II}}{dX^2} &= 0, p_{II}(X = 1) = 1 - \Delta p, \\ p_1(X = X_p) &= p_{II}(X = X_p), \\ k_1 \frac{dp_1}{dX}(X = X_p) &= \alpha_1 k_2 \frac{dp_{II}}{dX}(X = X_p), \end{aligned} \quad (20)$$

где $X_p = \Delta X$.

Решение задачи (20) дает значение давления в точке $X_p = \Delta X$:

$$p_p = \frac{1 - X_p + \alpha X_p(1 - \Delta p)}{1 - X_p + \alpha X_p}, \quad (21)$$

где $\alpha = \alpha_1 \frac{k_2}{k_1}$.

Таким образом, возникает зона, в которой давление близко к входному граничному, но $s < s_{1k}$.

Пусть следующая точка, в которой s достигла величины s_{1k} , находится на расстоянии $X_p = \Delta X_1 = 2\Delta X$. Тогда установившееся давление определяется из решения задачи

$$\begin{aligned} \frac{d^2 p_1}{dX^2} &= 0, p_1(X = 0) = 1, \\ \frac{d^2 p_{II}}{dX^2} &= 0, p_{II}(X = 1) = 1 - \Delta p, \\ p_1(X = X_p) &= p_{II}(X = X_p), \\ \alpha \frac{dp_1}{dX}(X = X_p) &= \frac{dp_{II}}{dX}(X = X_p), \end{aligned} \quad (22)$$

а давление в точке X_p – выражением

$$p_p = \frac{\alpha + (1 - \Delta p)X_p - \alpha X_p}{\alpha + X_p - \alpha X_p}. \quad (23)$$

Выражение (23) последовательно дает решение для фронта давления в точках $X_p = (n + 1)$ и $\Delta X(n \geq 1)$, в которых газонасыщенность достигает величины s_{1k} (т.е. процесс фильтрации является последовательностью стационарных процессов (по давлению), отличающихся положением фронта давления, на котором газонасыщенность достигает величины s_{1k}).

Зависимости (21) и (23) p_p от X_p представлены на рис. 2.

Аппроксимируем линейной зависимостью зависимость p_p от X_p (рис. 3):

$$\begin{aligned} p_p &= 1 - \beta X_p, X_p \leq X_b, \\ p_p &= 1 - \Delta p + \gamma(1 - X_p), X_p \geq X_b, \\ X_b &= \frac{\Delta p - \gamma}{\beta - \gamma}, \\ p_b &= 1 - \beta \frac{\Delta p - \gamma}{\beta - \gamma}. \end{aligned} \quad (24)$$

Рассмотрим движение по прямой ab . Введем обозначения: y_1^0 – значение y_1 , при котором газонасыщенность достигает критического значения $s = s_{1k}$; y_1^{in} – значение y_1 при $\tau = 0$, $y_1^{in} > y_1^0$. Точки на прямой ab соответствуют времени достижения критического значения

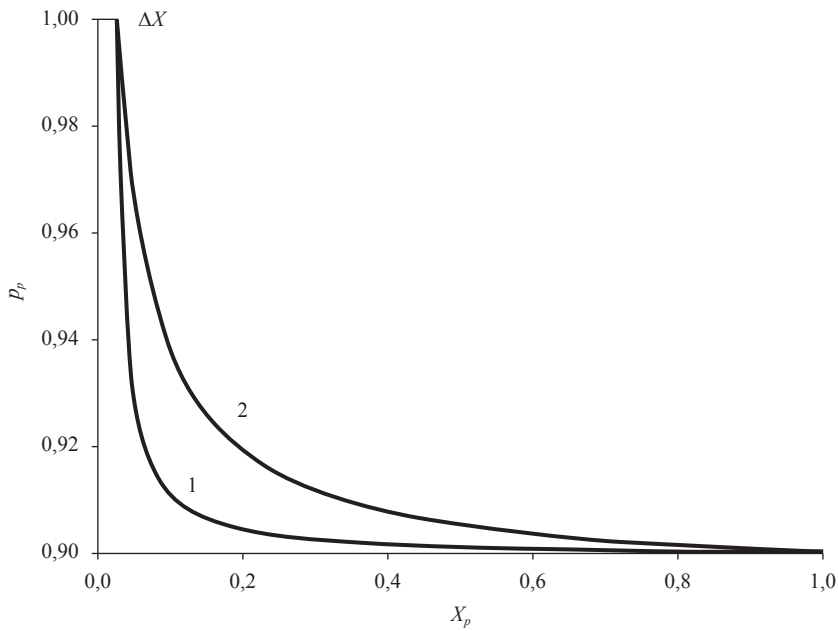


Рис. 2. Зависимость p_p от X_p при $\alpha = 0,01$ (1) и $\alpha = 0,05$ (2)

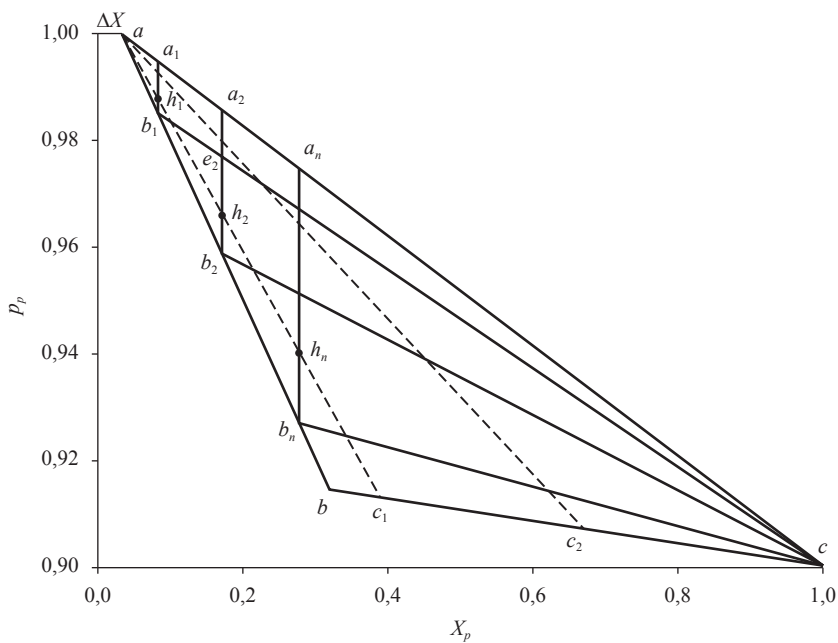


Рис. 3. Аппроксимационная зависимость p_p от X_p

газонасыщенности s_{1k} . Новое распределение давления ab_1c достигается в два шага:

1) согласно уравнению (19), y_1 за время τ_1 достигает значения y_1^0 . Изменение y_1 определяется по формуле

$$\Delta y_1(X_{b_1}) = \bar{p}k_1\chi_1^2 \frac{\partial c_1}{\partial p}(p_{a_1})\tau_1 < 0, \tag{25}$$

где χ_1 – градиент давления $\frac{\partial p}{\partial X}$ на прямой ac ;

2) происходит изменение давления на величину $\Delta p_{b_1}(X_{b_1}) = p_{b_1} - p_{a_1}$ (достижение точки b_1). Полное изменение y_1 определяется по формуле (при этом уже $s < s_{1k}$, соответственно, $y_1 < y_1^0$)

$$\Delta y_1(X_{b_1}) = \bar{p}k_1\chi_1^2 \frac{\partial c_1}{\partial p}(p_{a_1})\tau_1 + c_1\Delta p_{b_1}(X_{b_1}) < 0. \tag{26}$$

Пусть в момент времени τ_2 распределение давления соответствует кривой ab_2c .

Изменение y_1 за время τ_2 определяется по формуле (согласно (19) и (26))

$$\Delta y_1(X_{b_2}) = \bar{p}k_1\chi_1^2 \frac{\partial c_1}{\partial p}(p_{a_2})\tau_1 + c_1\Delta p_{e_2}(X_{b_2}) + \bar{p}k_1\chi_2^2 \frac{\partial c_1}{\partial p}(p_{e_2})(\tau_2 - \tau_1), \quad (27)$$

где $\Delta p_{e_2}(X_{b_2}) = p_{a_2} - p_{e_2}$, χ_2 – градиент давления $\frac{\partial p}{\partial X}$ на прямой b_1c .

Первые два члена отвечают за изменение y_1 за время τ_1 , третий член – за изменение y_1 за время $\tau_2 - \tau_1$, при этом газонасыщенность достигает критического значения $s = s_{1k}$ (соответственно, $y_1 = y_1^0$).

Полное изменение y_1 определяется по формуле (с учетом изменения давления)

$$\Delta y_1(X_{b_2}) = \bar{p}k_1\chi_1^2 \frac{\partial c_1}{\partial p}(p_{a_2})\tau_1 + \bar{p}k_1\chi_2^2 \frac{\partial c_1}{\partial p}(p_{e_2})(\tau_2 - \tau_1) + c_1(\Delta p_{p_2}(X_{b_2}) + \Delta p_{e_2}(X_{b_2})), \quad (28)$$

где $\Delta p_{b_2}(X_{b_2}) = p_{b_2} - p_{pe_2}$.

Таким образом, можно последовательно получить время достижения любой точки распределения давления p_p (например, распределение $ab_n c$, см. рис. 3).

Система для определения $\Delta y_1(X_{b_n})$ упрощается, если предположить, что $\frac{\partial c_1}{\partial p}(p_n) = \varphi = const$ и $\chi_n^2 = \lambda^2$, причем $|\gamma| < |\lambda| < |\Delta p|$. Тогда для момента времени τ_n можно записать следующее уравнение:

$$\Delta y_1(X_n) = \bar{p}k_1\lambda^2\varphi\tau_n + c_1\Delta p_n(X_n), \quad (29)$$

где $X_n = (n + 1)\Delta X$, $n \geq 1$ и

$$\Delta p_n(X_n) \approx \begin{cases} X_n(\Delta p - \beta), & X_n \leq X_b, \\ (1 - X_n)(\gamma - \Delta p), & X_n > X_b. \end{cases} \quad (30)$$

Уравнение (29) с учетом (11), (12) можно записать в виде

$$\tau_n = \frac{1}{k_1\lambda^2\varphi} \left(\Delta s_n(c_1(p_n) - c_2(p_n)) - \frac{1}{\bar{p}}c_1(p_n)\Delta p_n(X_n) \right), \quad (31)$$

где $\Delta s_n = s_{1k} - s_n$. В формулах (29) и (31) $\lambda = \gamma$ при $X_n > X_b$.

Физически точка b разделяет два режима течения. Поток в точках b_i прямой ab лимитируется условиями выше по течению (проводимость выше по потоку определяется свойствами жидкой фазы, ниже – свойствами газовой фазы). Поток в точках c_i прямой bc лимитируется условиями ниже по потоку (и хотя проводимость ниже по потоку определяется свойствами газовой фазы, величина потока ограничивается малым градиентом давления на прямой bc).

При достижении величины газонасыщенности $s < s_{1k}$, согласно (26) или (28), начинается процесс испарения (увеличение y_1):

$$\frac{\partial y_1}{\partial \tau} = \alpha k_1 \bar{p} \beta^2 \psi > 0, \quad (32)$$

где $\psi = \frac{\partial c_2}{\partial p}(p_n)$.

При движении по прямой bc (точки c_1 и c_2 , см. рис. 3) в точках прямой ab возникают дополнительные члены, связанные с положительным скачком давления (например, распределению давления ac_1c на рис. 3 соответствует $\Delta p_n = p_{b_n} - p_{a_n} > 0$), т.е. общее изменение y_1 на этапе испарения описывается формулой, аналогичной (29):

$$\frac{\partial y_1}{\partial \tau} = \alpha k_1 \bar{p} \beta^2 \psi + c_1 \Delta p_n > 0. \quad (33)$$

При этом согласно (34) происходит увеличение y_1 и $s > s_{1k}$. При достижении правой границы профиль давления восстанавливается.

Рассмотрим возможные режимы фильтрации. Движение в системе осуществляется за счет заданного перепада давления, конкретные значения давления определяют участки фазовой диаграммы и все остальные свойства колебательной системы. За счет внутренних свойств системы происходит уменьшение расхода: выпадение конденсата в ретроградной области, уменьшение значения фазовой проницаемости газа и проводимости выше по потоку (переход с прямой ac на прямую ab) или уменьшение расхода за счет уменьшения градиента давления (переход с прямой ac на прямую bc). В рассмотренном выше случае газовая фаза останавливается. Хотя плотность жидкой фазы выше газовой, скорость ее движения существенно ниже скорости газовой фазы (см. (14)). Поэтому энергия системы уменьшается (стадия возврата энергии во внешний источник) и достигает некоторого минимального

значения, при этом ΔE_{out}^{max} – максимальное количество отданной энергии за период. Затем начинается увеличение расхода (испарение выпавшего конденсата, увеличение фазовой проницаемости газа и увеличение проводимости выше по потоку). Энергия системы начинает возрастать за счет вовлечения в движение оставившейся газовой фазы (стадия отбора энергии из внешнего источника) и достигает некоторого максимального значения, при этом ΔE_{in}^{max} – максимальное количество подведенной энергии из внешней системы за период. Если

$$\Delta E_{out}^{max} - \Delta E_{in}^{max} > 0, \quad (34)$$

то в течение каждого периода колебаний энергия у системы отбирается, и происходят затухающие колебания. Если наоборот:

$$\Delta E_{out}^{max} - \Delta E_{in}^{max} < 0, \quad (35)$$

то энергия системы возрастает, и колебания возрастают. Таким образом, система представляет автоколебательную систему осцилляторного типа [8]. Здесь имеется источник питания системы энергией, причем подвод энергии происходит не произвольно, а осуществляется при помощи механизма управления, приводимого в действие самой системой. Механизм управления действует как обратная связь между колебательной системой и источником энергии,

обеспечивая подвод энергии в нужный момент периода колебаний.

Проведенные исследования фильтрации смеси углеводородов показали, что возникающие колебания описываются колебательной системой осцилляторного типа. Необходимым условием возникновения колебаний является нахождение газоконденсатной системы в ретроградной области на фазовой диаграмме, когда при понижении давления смеси происходит выпадение жидкости. Свойства колебательной системы однозначно определяются граничными условиями для давления (выделяется область по давлению на фазовой диаграмме смеси) и мольной долей легкого углеводорода на входе (вычисляется конкретная точка на фазовой диаграмме смеси). Наличие областей с нулевой фазовой проницаемостью является основой осуществления обратной связи колебательной системы. В зависимости от свойств колебательной системы возможны как затухающие, так и незатухающие колебания – возникновение автоколебаний. Таким образом, колебательная система осцилляторного типа в зависимости от условий может реализовывать различные режимы фильтрации как общей системы, так и ее отдельных элементов. Так, в промышленных условиях реализуется режим образования зон неподвижного ретроградного газового конденсата или заземленной газовой фазы, обогащенной метаном.

Список литературы

1. Вяхирев Р.И. Разработка и эксплуатация газовых месторождений / Р.И. Вяхирев, А.И. Гриценко, Р.М. Тер-Саркисов. – М.: Недра, 2002. – 880 с.
2. Зайченко В.М. Моделирование процессов фильтрации углеводородов в газоконденсатном пласте / В.М. Зайченко, И.Л. Майков, В.М. Торчинский и др. // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 5. – С. 701–706.
3. Николаевский В.Н. Геомеханика и флюидодинамика / В.Н. Николаевский. – М.: Недра, 1996. – 447 с.
4. Митлин В.С. Подземная гидромеханика сложных углеводородных смесей / В.С. Митлин // ВИНТИ. – 1991. – Т. 4. – С. 154–222.
5. Баталин О.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов / О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, М.Ю. Захаров. – М.: Недра, 1992. – 272 с.
6. Директор Л.Б. Одномерная нестационарная модель двухфазной фильтрации газоконденсатной смеси / Л.Б. Директор, В.В. Качалов, И.Л. Майков и др.; препринт // ОИВТ РАН. – М., 2000 – № 2 (441). – 46 с.
7. Вафина Н.Г. К определению фазовых проницаемостей в случае многокомпонентной фильтрации с фазовыми переходами / Н.Г. Вафина, С.Н. Закиров, П.А. Юфин // Известия вузов. – 1988. – № 9. – С. 59–63. – (Серия «Нефть и газ»).
8. Магнус К. Колебания: введение в исследование колебательных систем / К. Магнус; пер. с нем. – М.: Мир, 1982 – 304 с.

УДК 551.49:553.98

В.И. Лапшин, А.Н. Волков, А.Н. Кульков, А.А. Константинов

К вопросу классификации пластовых флюидов нефтегазоконденсатных залежей

Открытые в настоящее время газоконденсатные и нефтегазоконденсатные месторождения находятся в пластах в широком диапазоне давлений и температур, разнообразны по соотношению и составам газовых и жидких составляющих пластовых систем.

В отечественной литературе [1, 2] приводится более 20 классификационных схем составов пластовых газожидкостных систем (ПГЖС).

Например, Г.Ф. Требиным и др. [3] разработана классификация пластов (залежей), основанная на фазовом состоянии ПГЖС (табл. 1).

Согласно исследованиям [3], молекулярная масса и плотность ПГЖС непрерывно изменяются от сухих природных метановых газов до тяжелой нефти и битумов.

В.И. Старосельским [4] предложен метод прогноза фазового состояния углеводородов (УВ) и выделения типов залежей, включающий изменение четырех основных показателей:

- $C_{2+в}$;
- C_2/C_3 ;
- $100C_2/C_3 + C_4$;
- $100(C_{2+в})/C_1$.

Также В.И. Старосельский [4] разработал классификацию пластовых газов с точки зрения промышленного использования газа, в которой содержание какого-либо компонента в газе определяется индексом: М – метановый; У – углекислый; Э – этановый и т.д.

Достаточно удачная классификация залежей, основанная на фазовом состоянии и количественном соотношении газовой и жидкой фаз, была предложена В.Г. Васильевым, Н.С. Ерофеевым и др. (табл. 2).

Существуют залежи легких нефтей переходного состояния, которые характеризуются высоким содержанием газообразных компонентов и малой плотностью жидкой фазы. Критические температуры подобных летучих нефтей близки к пластовым [5, 6]. Так, газосодержание летучих нефтей находится в диапазоне $360\text{--}540\text{ м}^3/\text{м}^3$, а газоконденсатных смесей – от 540 до $2700\text{ м}^3/\text{м}^3$, плотность нефти равна $0,830\text{ г}/\text{см}^3$ и более [7].

А.И. Гриценко, В.В. Юшкиным и др. был проведен анализ термодинамических условий залегания, физико-химических и фазовых характеристик газоконденсатных месторождений РФ и СНГ. Установлена связь насыщенности газоконденсатных систем и начальных пластовых давлений. Так, при наличии аномально высоких пластовых давлений (АВПД) газоконденсатные системы в подавляющем большинстве недонасыщенны, давление начала конденсации ($P_{нк}$) ниже пластового ($P_{пл}$).

Ключевые слова:

газ, залежь, конденсат, классификация, месторождение, пластовый флюид.

Keywords:

gas, deposit, condensate, classification, field, stratal fluid.

Таблица 1

Классификация пластов по физической характеристике сырья

Класс	Наименование пласта	Характеристика сырья в пластовых условиях	
		плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	молекулярная масса
I	Газовый	< 225	< 20
II	Газоконденсатный	225–240	20–40
III	Нефтяной переходного состояния	425–650	35–80
IV	Нефтяной	625–900	75–275
V	Тяжелой нефти и битуминозной	> 875	> 225

Таблица 2

Классификация пластов по фазовому состоянию сырья и соотношению запасов газа, нефти и конденсата

Фазовое состояние	Наименование пласта	Особенность
Однофазное	Газовый	Основные компоненты – метан либо углеводородные газы
	Газоконденсатногазовый	Содержание C_{5+} – менее 0,2 %, до $30 \text{ см}^3/\text{м}^3$
	Газоконденсатный	Содержание C_{5+} – от 30 до $250 \text{ см}^3/\text{м}^3$
	Конденсатный	Содержание – более $250 \text{ см}^3/\text{м}^3$
	Переходного состояния	Сырье в пласте по физическим свойствам (вязкость, плотность) близко к критическому состоянию, свойства газа и жидкости при этом одинаковы
	Нефтяной	Содержание растворенного газа – менее $250 \text{ м}^3/\text{т}$

Газоконденсатные системы, залегающие без АВПД, обычно близки к насыщенным.

Однако такие критерии оценки, как газовый фактор, соотношение плотности углеводородов C_{5+} и газового фактора, различный характер распределения по фракциям C_{5+} , соотношение компонентов пластовой смеси, структурный состав УВ, не позволяют однозначно определить тип добываемого жидкого УВ. Это свидетельствует о том, что свойства нефтей и конденсатов в глубокозалегающих залежах сближаются. Поэтому однозначно определить тип залежи и прогнозировать фазовые превращения пластовых систем существующими методами иногда достаточно сложно [8].

По мнению авторов работы [9], наиболее существенными факторами, определяющими фазовое состояние залежей, являются соотношение объемов газовой и жидкостной составляющих ПГЖС, компонентный состав газовой и жидкой фаз, физико-химические свойства фаз, а также термобарические условия залегания флюидов.

Согласно работам [9, 10], месторождения нефти и газа разделены на залегающие при нормальных и жестких термобарических условиях. Обобщение составов и свойств ПГЖС, залегающих в нормальных термобарических условиях: глубины – не более 3000–3500 м; давления, близкие к гидростатическим; температуры – 253–353 К. В последние десятилетия в РФ и странах СНГ открыты нефтегазоконденсатные месторождения-гиганты, пластовые системы которых залегают на глубинах 3500–5000 м и более в жестких термобарических условиях при АВПД, превышающих гидростатические в 1,2–2,0 раза и более, и пластовых температурах более 353 К.

Довольно часто месторождения таких ПГЖС связаны с карбонатными трещиноватыми коллекторами большой мощности, отличительной особенностью которых является наличие в составе ПГЖС углеводородных компонентов – сероводорода и углекислого газа.

По соотношению пластового давления и давления насыщения пластовые нефти классифицируют на насыщенные (давление насыщения пластовой нефти равно начальному пластовому давлению ($P_{нас} = P_{н.пл.}$)) и недонасыщенные ($P_{нас} < P_{н.пл.}$).

По фазовому поведению их подразделяют на летучие и нелетучие.

Летучая нефть (нефть с большой усадкой) имеет очень высокий коэффициент растворимости газа и выделяет большие его количества при снижении давления меньше $P_{нас}$.

Нелетучая нефть (нефть с низкой усадкой) состоит из большого количества разнообразных компонентов, включая тяжелые нелетучие, и характеризуется низким содержанием растворенного нефтяного газа.

Для разделения пластовых нефтей на летучие и нелетучие в качестве классификационного признака используют объемный коэффициент усадки нефти при дифференциальном разгазировании: при значении коэффициента более 3,0 пластовая нефть относится к летучим нефтям, менее 3,0 – к нелетучим [11].

Согласно работе [12], за рубежом углеводородные пластовые флюиды, пластовую нефть и пластовый газ подразделяют на классы:

- 1) тяжелая нефть;
- 2) нелетучая нефть;
- 3) летучая нефть;
- 4) пластовый газ на газоконденсат;
- 5) жирный газ;
- 6) сухой газ.

Эта классификация широко используется, несмотря на отсутствие четких границ между классами, которые часто разделяют на подклассы (включающие конденсаты жирного и сухого газов, сырую нефть с высокой степенью усадки и околкритические флюиды). Названия этих подклассов иногда употребляют как названия классов.

Одной из классификаций углеводородных месторождений является классификация по типу флюида. Например, месторождения, содержащие нелетучую нефть, называют месторождениями нелетучей нефти.

При делении на отдельные классы углеводородные флюиды, по сути, представляют собой непрерывный ряд и могут быть охарактеризованы согласно их молярной массе, с которой физические свойства пластового флюида находятся в тесной взаимосвязи.

Как правило, по значениям молярной массы флюида распределяют следующим образом:

- 1) жирные и сухие газы – обычно меньше 23;
- 2) конденсаты – от 23 до 40;
- 3) легкая (летучая) нефть – от 40 до 60;
- 4) нефть с высоким коэффициентом усадки – от 60 до 80;
- 5) тяжелая нефть – от 80 до 150;
- 6) тяжелая нефть и гудроны – выше 150.

Приведенные диапазоны молярных масс являются приблизительными, так как существуют некоторые исключения. При обозначении границ между летучей нефтью и газоконденсатом часто используют газовый фактор ($\approx 620 \text{ м}^3/\text{м}^3$).

Классификация флюидов может основываться на таких дополнительных критериях, как:

- 1) характер добываемой продукции;
- 2) число углеводородных фаз в пластовых условиях;
- 3) тип давления однофазного состояния (начало выделения газа или точка росы).

После подъема флюида на поверхность из него получают товарную нефть (сырую или конденсат попутного газа) и газ.

При первичном истощении давление в залежах тяжелой и легкой нефти проходит через точку насыщения, в залежах газоконденсата – через точку росы. Для жирных и сухих газов в пластовых условиях при снижении давления отсутствует точка росы, поскольку они существуют в виде одной фазы. Для залежей тяжелой нефти характерен низкий выход конденсата попутного газа, и наоборот – залежи летучей нефти характеризуются существенными объемами его добычи.

Проведенные экспериментальные и аналитические исследования позволили авторам предложить усовершенствованную классификацию пластовых флюидов и необходимые виды работ для получения газоконденсатных и термодинамических характеристик пластовых флюидов.

Классификация пластового флюида приводится на основании следующих особенностей фазового поведения при различном содержании в нем углеводородов C_{5+} :

- кривой изменения давления начала конденсации, насыщения (рис. 1);
- вида фазовых диаграмм пластового газа, пластовой нефти.

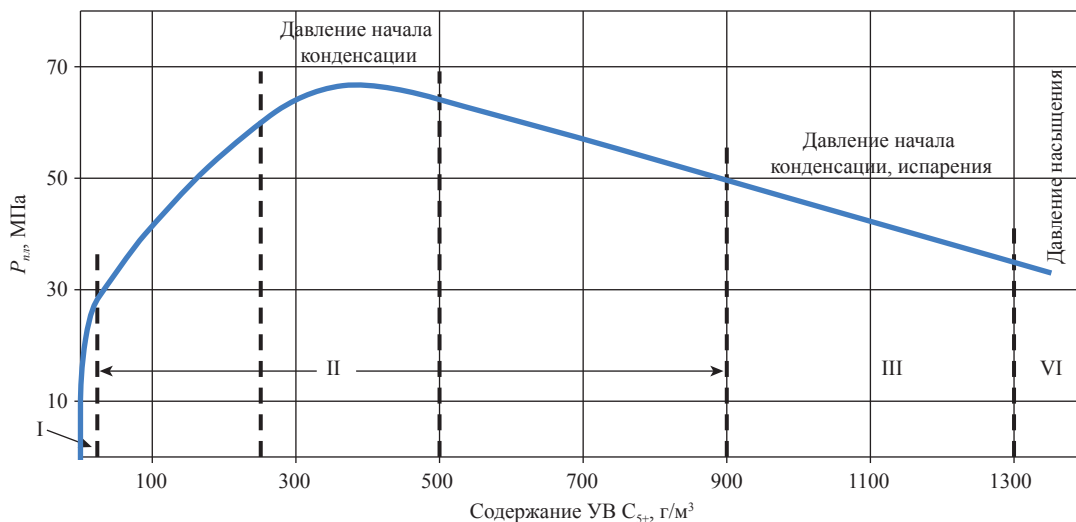


Рис. 1. Зависимость давления начала конденсации (насыщения) пластового газа (пластовой нефти) от содержания углеводородов C_{5+}

Авторы выделяют IV типа пластового флюида (газа, нефти):

I) пластовый (сухой) газ, содержание C_{5+} – до 5 г/м³;

I–II) пластовый газ (конденсатный), содержание C_{5+} – от 5 до 900 г/м³;

III) пластовый флюид критического состава, содержание C_{5+} – от 900 до 1300 г/см³;

IV) пластовая нефть, содержание C_{5+} – более 1300 г/м³ (менее 650 м³/м³ сухого газа).

Рассмотрим подробнее типы пластовых флюидов (газа, нефти), выделенные авторами.

Пластовый газ (сухой) газовых залежей – газообразная пластовая смесь, характеризующаяся преобладанием метана (98–99 %), сравнительно невысоким содержанием этана и низким – тяжелых углеводородов (до 1 %), а также следовыми количествами неуглеводородных компонентов. Возможное содержание C_{5+} – до 0,15 % мол., или до 5,0 г/м³. Показательным в этом отношении является пример месторождения Медвежье в Тюменской области [11]. Здесь в начальной стадии изучения сеноманской залежи наличие конденсата в газе замечено не было. В процессе эксплуатации выяснилось, что в добываемом газе содержится до 0,3 см³/м³ конденсата, наличие которого, несмотря на его ничтожное количество, вносит осложнения в работу газопроводов и очистных сооружений. Согласно той же работе [11], залежи следует отнести к чисто газовым, а газ возможно оценивать как сухой при существенно более высоком содержании C_{5+} при газовом факторе 100000 м³/м³ (и выходе конденсата 10 см³/м³).

Г.С. Степановой и др. [13] обработано более 450 составов пластового газа газовых и около 300 – газоконденсатных месторождений. Значения содержаний в составе газа метана, этана, пропана, пентанов (C_5) и C_{5+} , отвечаю-

щих максимуму гистограмм для газовых и газоконденсатных месторождений, приведены в табл. 3.

Естественно, что газовые месторождения характеризуются высокой концентрацией метана и очень низкими концентрациями углеводородов C_{5+} . Газоконденсатные месторождения имеют значительно более высокие концентрации в газе этана, пропана, пентанов и конденсата (C_{5+}). Следовательно, при содержании в пластовом газе углеводородов C_{5+} приблизительно до 1–1,5 г/м³ месторождение можно отнести к чисто газовому, а газ – к сухому. При этом, согласно ОСТ 51.40-83 и ОСТ 51-40-93, для газов, в которых содержание C_{5+} не превышает 1,0 г/м³, точка росы по углеводородам не регламентируется. Сухие газы могут содержать водяные пары, которые будут конденсироваться.

Слово «сухой» в этом случае означает, что газ не содержит жидких углеводородов, но в то же время может содержать воду. Поэтому пластовый газ с содержанием углеводородов C_{5+} до 5 г/м³ в подавляющем большинстве можно условно отнести к сухому. Ввиду очень малого количества C_{5+} выпадения конденсата из пластового газа (сухого) не происходит. При этом в некоторых случаях возможны ретроградные процессы при содержании C_{5+} в диапазоне 3–5 г/м³ и выпадение конденсата в сепараторах. На рис. 2а изображена схематичная диаграмма p – T для сухого газа.

Пластовый газ (конденсатный) состоит из газовых компонентов, количество которых изменяется: C_1 – от 98 до 45 % мол.; C_2 – C_4 – от 2 до 30 % мол.; N_2 – от 0,5 до 6 % мол. и более; CO_2 – от следов до 20 % мол.; H_2S – от 0 до 30 % мол. и более, а также компонентов C_{5+} , количество которых может изменяться от 5 до 1300 г/м³ сухого газа.

Таблица 3

Значения C_1 – C_5 и C_{5+} в составе газов газоконденсатных и газовых месторождений, отвечающих максимуму кривых распределения [6]

Состав газов, % мол.	Типы месторождений	
	газовые	газоконденсатные
Метан	98,05	81,1
Этан	0,82	9,35
Пропан	0,32	2,6
Пентан	0,0065	0,2
C_{5+}	0,1*	1,0

* Около 3,6 г/м³.

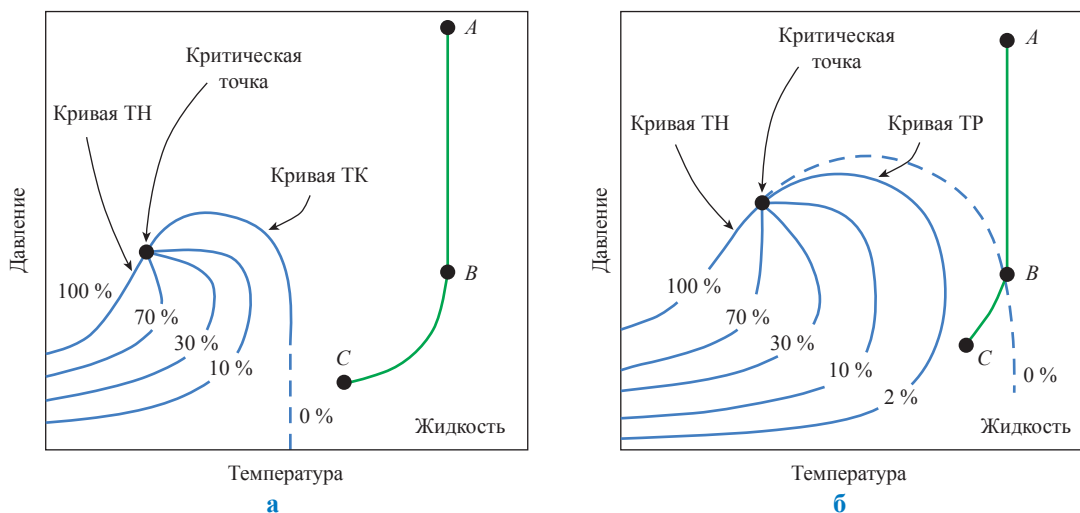


Рис. 2. Схематичные диаграммы p - T : а – сухого газа; б – пластового газа с незначительным содержанием конденсата; А – начальные пластовое давление и температура; В – забойные давление и температура; С – давление и температура сепаратора; ТН – точка насыщения; ТК – точка кипения; ТР – точка росы

В зависимости от содержания C_{5+} авторы выделяют подтипы пластового газа газоконденсатных залежей и газовых шапок:

- 1) пластовый газ с незначительным содержанием конденсата – от 5 до 25 г/м³ (фазовая диаграмма приведена на рис. 2б);
- 2) пластовый газ со средним содержанием конденсата – от 25 до 250 г/м³;
- 3) пластовый газ с высоким содержанием конденсата – от 250 до 500 г/м³ (фазовая диаграмма приведена на рис. 3);
- 4) пластовый газ с аномально высоким содержанием конденсата – от 500 до 900 г/м³.

Пластовый флюид критического состава – пластовый газ с содержанием углеводородов C_{5+} – от 900 до 1300 г/м³ (рис. 4а)

Пластовая нефть представляет собой жидкий пластовый флюид в термобарических условиях залежи с содержанием C_{5+} стабильной нефти, превышающим 1300 г/м³ (рис. 4б).

Определение типа (подтипа) пластового флюида осуществляют при первичных (промысловых, лабораторных и экспериментальных) исследованиях.

Для определения пластового (сухого) газа, как правило, проводят хроматографические исследования проб газа, отобранных на устье скважины. Сепаратор используется для более точной оценки содержания углеводородов C_{5+} . Состав газа необходим при подсчете запасов углеводородов в залежах, составлении статистических форм отчетности по их добыче на промысле и др.

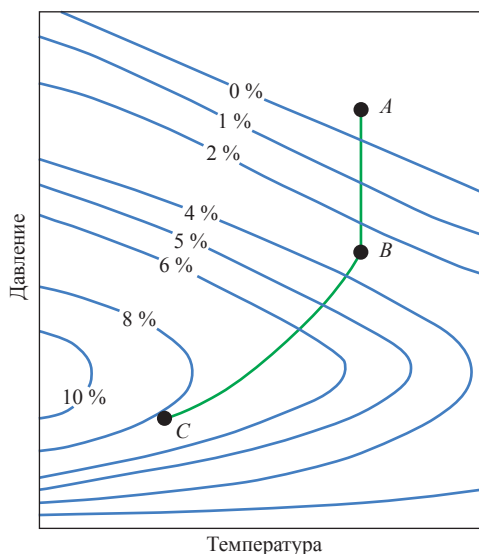


Рис. 3. Фазовая диаграмма пластового газа с высоким содержанием конденсата C_{5+} (320 г/м³): А – начальные пластовое давление и температура; В – забойные давление и температура; С – давление и температура сепаратора

Для определения пластового газа с незначительным содержанием конденсата осуществляют часть комплексных газоконденсатных исследований с отбором из сепаратора проб газа сепарации и нестабильного конденсата с использованием устьевых измерительных сепарационных установок. По результатам лабораторных исследований находят состав пластового газа, содержание и физико-химические свойства

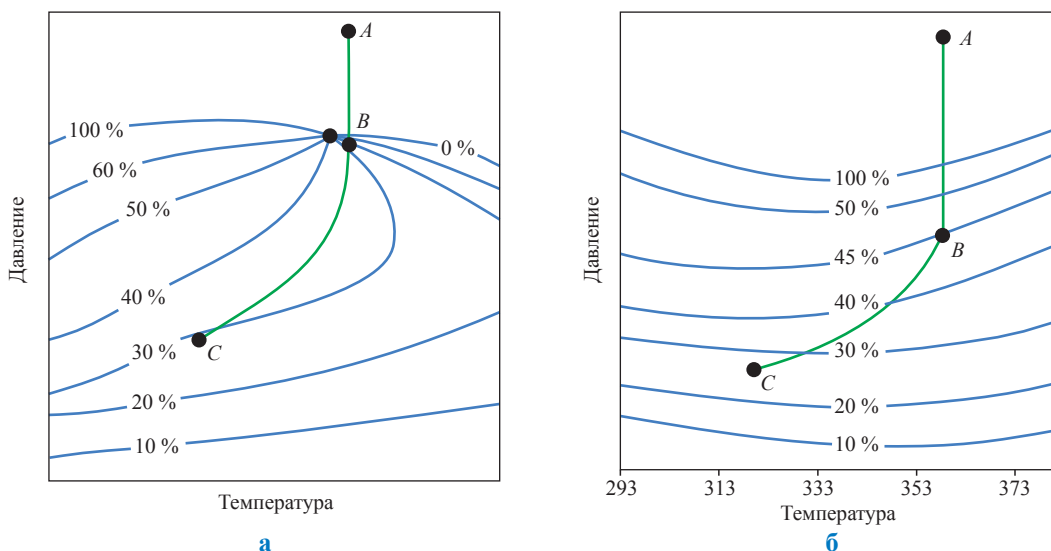


Рис. 4. Фазовые диаграммы: а – пластового флюида околокритического состава ($C_{5+} = 1250 \text{ г/м}^3$); б – пластовой нефти ($C_{5+} = 2100 \text{ г/м}^3$): А – начальное пластовое давление и температура; В – забойные давление и температура; С – давление и температура сепаратора

конденсата (C_{5+}), расчетным способом – фазовые характеристики и конденсатоизвлечение.

Для определения пластового газа со средним содержанием конденсата проводят полный комплекс исследований (хроматографию и изучение физико-химических свойств). Во время проведения экспериментальных *PVT*-исследований снимают изотерму дифференциальной конденсации при пластовой температуре, на основании которой определяют фазовое поведение и конденсатоотдачу.

Для изучения пластового газа с высоким и аномально высоким содержанием конденсата осуществляют полный комплекс исследований. Дополнительно проводится определение эффективности реализации сайклинг-процесса при разработке залежи. Для построения фазовой диаграммы снимают 3–5 изотерм контактной конденсации, одну из которых – при пластовой температуре залежи.

Пластовый газ критического состава определяют по аналогии с исследованиями газа с высоким содержанием конденсата. Дополнительно проводят изучение фазового поведения в околокритической и критической областях для определения критических параметров – давления, температуры и конденсатосодержания залежи. Особенности фазового поведения пластового газа в околокритической, критической и закритической областях, которые имеют место при проведении

PVT-исследований процесса его изотермической конденсации и разгазирования, являются диагностическим признаком, определяющим пластовый газ критического состава. В частности, при приближении к критической точке происходит увеличение крутизны изотерм в узком диапазоне (1,0–2,0 МПа) нарастания давления. Здесь гомогенный пластовый флюид переходит в гетерогенные (газовую и жидкую) фазы с близкими объемами фаз, пластовый газ от изотермической конденсации – к изотермическому разгазированию.

Определение характеристик выпавшего в пласте конденсата осуществляют по результатам исследований пластового газа методом дифференциальной конденсации. При этом оцениваются пластовые потери по нестабильному и стабильному конденсатам (C_{5+}). С целью прогноза изменения основных параметров газоконденсатной характеристики в процессе разработки для выпавшего конденсата определяют плотность, молярную массу и компонентный состав.

Определение свойств пластовой нефти осуществляют на основании исследования глубинных проб, согласно ОСТ 153-39.2-048-2003. Для пластовой нефти в зависимости от решаемых задач предусмотрены исследования по нескольким комплексам (А, В, С), включающим определение *PVT*-соотношений, проведение опытов стандартной и ступенчатой сепарации, дифференциального разгазирования.

Список литературы

1. Гиматулинов Ш.К. Физика нефтяного пласта: Учебник / Ш.К. Гиматулинов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1971. – 312 с.
2. Тер-Саркисов Р.М. Разработка месторождений природных газов / Р.М. Тер-Саркисов. – М.: Недра, 1999. – 659 с.
3. Требин Г.Ф. Нефти месторождений Советского Союза: Справочник / Г.Ф. Требин, Н.В. Чарыгин, Т.М. Обухова. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Недра, 1980. – 583 с.
4. Старосельский В.И. Этан, пропан, бутан в природных газах нефтегазоносных бассейнов / В.И. Старосельский. – М.: Недра, 1990. – 186 с.
5. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин / под ред. Г.А. Зотова, З.С. Алиева. – М.: Недра, 1980. – 301 с.
6. ГОСТ Р (Проект) Месторождения газовые, газоконденсатные, нефтяные и нефтегазоконденсатные. Требования к техническому проекту разработки (оконч. ред. одобрена ТК 23).
7. Дейк Л.П. Основы разработки нефтяных и газовых месторождений / Л.П. Дейк. – М.: Премимум инженеринг, 2009.
8. Еременко Н.А. Справочник по геологии нефти и газа / Н.А. Еременко. – М.: Недра, 1984. – 480 с.
9. Уолш М. Первичные методы разработки месторождений углеводородов / М. Уолш, Л. Лейк. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2008. – 672 с.
10. Лапшин В.И. Определение критических параметров нефтегазоконденсатных систем глубокозалегающих залежей / В.И. Лапшин, В.Ф. Перепеличенко, А.Н. Волков // Разработка месторождений углеводородов. – М.: ВНИИГАЗ, 2008. – С. 222–233.
11. Дурмишьян А.Г. Газоконденсатные месторождения / А.Г. Дурмишьян. – М.: Недра, 1979. – 335 с.
12. Clark N. It pays know your petroleum / N. Clark // Wold oil. – 1953.
13. Мартынова М.М. Результаты статистической обработки составов газов газовых и газоконденсатных месторождений Северного Кавказа / М.М. Мартынова, Г.С. Степанова, Т.И. Захарова // Проблемы повышения эффективности технологии разработки месторождений природного газа. – М.: ВНИИГАЗ, 1989. – С. 82–85.

УДК 622.279:533

В.И. Лапшин, А.Н. Волков, А.А. Константинов

Фазовые превращения углеводородных нефтегазоконденсатных систем

Ключевые слова:

конденсация, критическая точка, газоконденсатная система, фазовая диаграмма, эксперимент.

Keywords:

condensation, stagnation point, gas/condensate system, phase diagram, experiment.

Углеводородная система нефтегазоконденсатных месторождений может находиться в газообразном, жидком и газожидкостном фазовых состояниях. Переход газообразной фазы в жидкую называется конденсацией, жидкой фазы в газообразную – испарением. Состояние системы отражают фазовые диаграммы. Фазовая диаграмма может быть построена в координатах¹:

- давление – объем ($p-V$);
- давление – температура ($p-T$);
- давление – состав (p – содержание C_{5+}).

Основные исследования фазовых превращений жидких углеводородных систем проведены в 1960–1980-х гг. В результате были получены представления о фазовом поведении одно-, двух- и многокомпонентных флюидов. Исследования проводились в основном при невысоких давлениях и температурах. Появление в 1990-х гг. установок фазовых равновесий с широкими возможностями по давлению и температуре (до 120,0 МПа и 200 °С) позволило существенно скорректировать понятия о фазовых превращениях углеводородных газожидкостных систем [1, 2].

Фазовое поведение чистого углеводородного компонента обычно считается существенно упрощенной моделью фазового поведения смеси углеводородных компонентов в природном состоянии [3–7]. Фазовая диаграмма, представленная на рис. 1а, содержит несколько кривых, называемых изотермами. Каждая изотерма характеризует зависимость между давлением и объемом при фиксированной температуре (T_1, T_2, T_3, T_4).

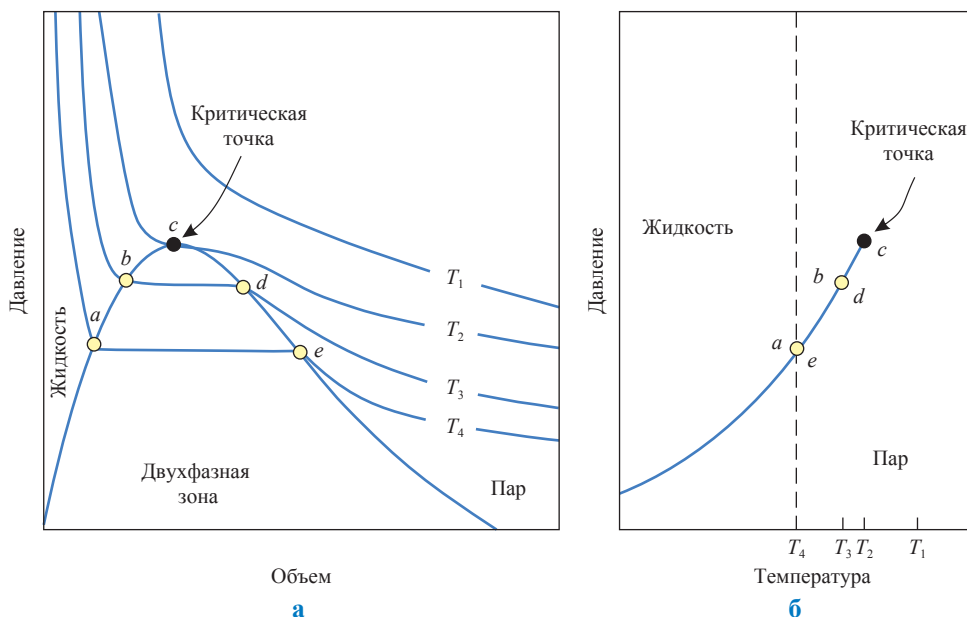


Рис. 1. Фазовые диаграммы в координатах: а – $p-V$; б – $p-T$

¹ Фазовые диаграммы подобного вида приводятся практически во всех учебных пособиях и другой научной как отечественной, так и зарубежной литературе без указания значений давлений и температур, соотношений газовых и жидких фаз.

Точка *a* отражает давление насыщения. Точка насыщения – состояние начинающегося или непосредственного испарения жидкости. На участке *a–e* (см. рис. 1а) изотермы T_4 при увеличении объема испарение жидкости продолжается без изменения давления. При достижении точки *e* вся жидкость оказывается испаренной. Давление в точке *e* соответствует давлению начала конденсации, или превращения пара в жидкость. Конденсация при температуре T_4 представлена движением по участку изотермы от точки *e* до точки *a*.

На рис. 1а также фиксируется двухфазная область, которая уменьшается при увеличении температуры и при $T = T_2$ соответствует критической. Давление, соответствующее критической температуре, называется критическим и имеет максимальное значение.

Двухфазная область на p - V -диаграмме (рис. 1а) образует купол. Расположение точек по периметру купола слева от критической точки называется кривой точки кипения, расположение точек по периметру справа от критической точки – кривой точки росы. Область диаграммы, расположенная слева от двухфазной области, представляет жидкость, а справа – пар.

Диаграмма p - T (рис. 1б) отражает фазовое состояние чистого компонента, показывает расположение точек росы (ТР), точек насыщения (ТН) и критической точки и соответствует диаграмме p - V (рис. 1а).

Диаграмма p - V (рис. 2а) схематически отражает поведение бинарной смеси, состоящей

из двух гипотетических углеводородных компонентов – более летучего (Y) и менее летучего (X) (изначально в общем составе преобладает тяжелый углеводородный компонент: Y – 15 % мол.; X – 85 % мол.), и имеет несколько существенных отличий от диаграммы чистого компонента (см. рис. 1а):

- критическое давление уже не является максимальным давлением существования двухфазного состояния, которому в данном случае соответствует точка *f* (криконденбара – давление в точке кипения);
- температура, соответствующая криконденбаре, – это температура изотермы T_4 , проходящей через точку *f*;
- температура T_3 соответствует критической;
- критическая температура также больше не равна максимальной температуре существования двухфазного состояния (крикондентерме – температуре в точке росы), которая в данном случае определяется изотермой, касательной к двухфазной области (точкой касания является точка *d*, а крикондентермой – T_2 , превышающая критическую температуру (T_3));
- на диаграмме p - V чистого компонента испарение или конденсация представлены горизонтальной линией, на диаграмме двухкомпонентной смеси – наклонной кривой. С физической точки зрения это означает, что испарение или конденсация бинарной смеси всегда происходят при изменении давления.

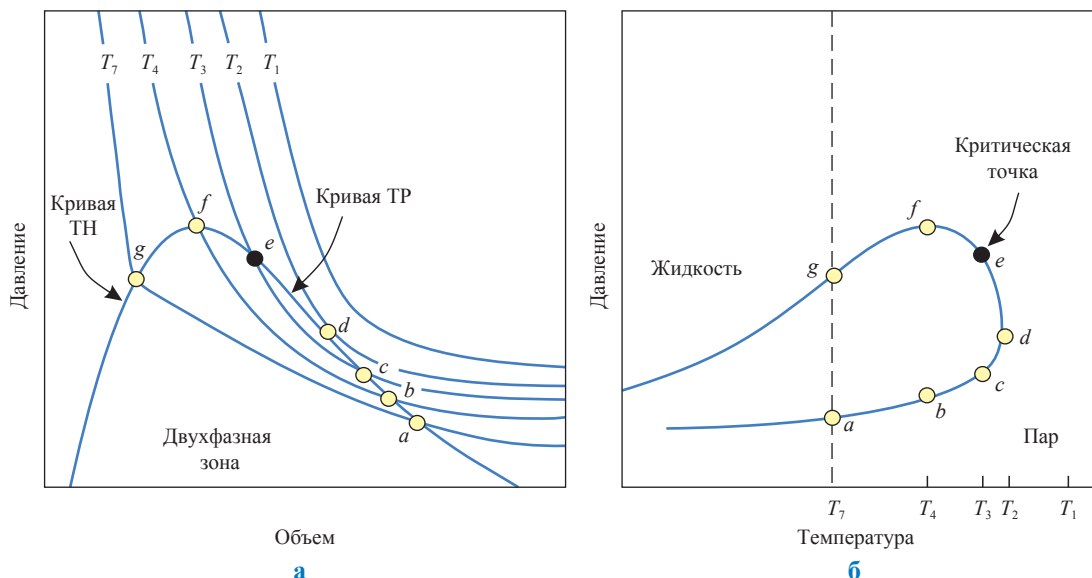


Рис. 2. Диаграммы двухкомпонентной смеси (Y – 15 % мол.; X – 85 % мол.): а – p - V ; б – p - T

На рис. 2б изображена диаграмма $p-T$, соответствующая диаграмме $p-V$ (рис. 2а); диаграмма $p-T$ также измеряется при постоянном общем составе. Огибающая диаграмма $p-T$ имеет петлеобразную форму и представляет собой геометрическое место точек, координатами которых являются давления и температуры испаряющихся жидкостей и конденсирующихся газов. Вне огибающей существует смесь, находящаяся в однофазном состоянии, а внутри – две фазы (жидкость и газ). Выше огибающей и левее критической точки – зона однофазного жидкого состояния; выше огибающей, справа от критической точки и под ней – зона однофазного газового состояния.

На рис. 3а диаграмма $p-T$ более легкой бинарной смеси включает изоплеры постоянного объема жидкости.

Диаграмма $p-V_0$ (рис. 3б) составлена для температуры T_7 , при которой достигаются точка росы и ретроградная конденсация этой бинарной смеси. Таким образом, для случая легкой смеси давление является более высоким на огибающей и соответствует точке росы; в случае более тяжелой смеси давление соответствует точке кипения. Следовательно, при температуре T_7 более легкая смесь будет вести себя как газ, а более тяжелая – как жидкость (нефть).

Кроме того, на диаграмме $p-V_0$ (см. рис. 3б) показано, что при снижении давления объемный процент жидкости увеличивается до тех пор, пока не достигнет максимальных 20 %

(в точке c), а потом уменьшается до достижения давления нижней точки росы (точка e). Процесс, происходящий при снижении давления от точки a до точки c , называется *ретроградной конденсацией* (свойство пластового газа); процесс, протекающий от точки c до точки e , относится к *ретроградному испарению*.

Понятия «ретроградная конденсация» и «ретроградное испарение» ввел И. Куенен (1883 г.), который, изучая смеси углекислоты и хлористого этила, установил, что при определенных термобарических условиях жидкая фаза (хлористый этил) при повышении давления может переходить в газовую, т.е. растворяться в нем. При снижении давления происходит ее конденсация, а следовательно, процесс идет в направлении, обратном обычным испарению и конденсации.

Физическая сущность ретроградных явлений изложена в известных работах Р.Я. Борича, А.С. Великовского, М.И. Гербер, Т.П. Жузе, Р. Кобаяши, Д.Л. Катца, Ф. Курата, М. Маскета, И.Н. Стрижова, М.Х. Шахназарова и др.

Фазовое поведение многокомпонентных смесей, содержащих три или более компонента, в первом приближении напоминает поведение двухкомпонентных смесей [3, 6, 8–10]. Это прослеживается в близости типов диаграмм $p-V$ и $p-T$. Однако непосредственное использование общих принципов описания фазовых превращений, характерных для гипотетических моделей двухкомпонентных смесей, при

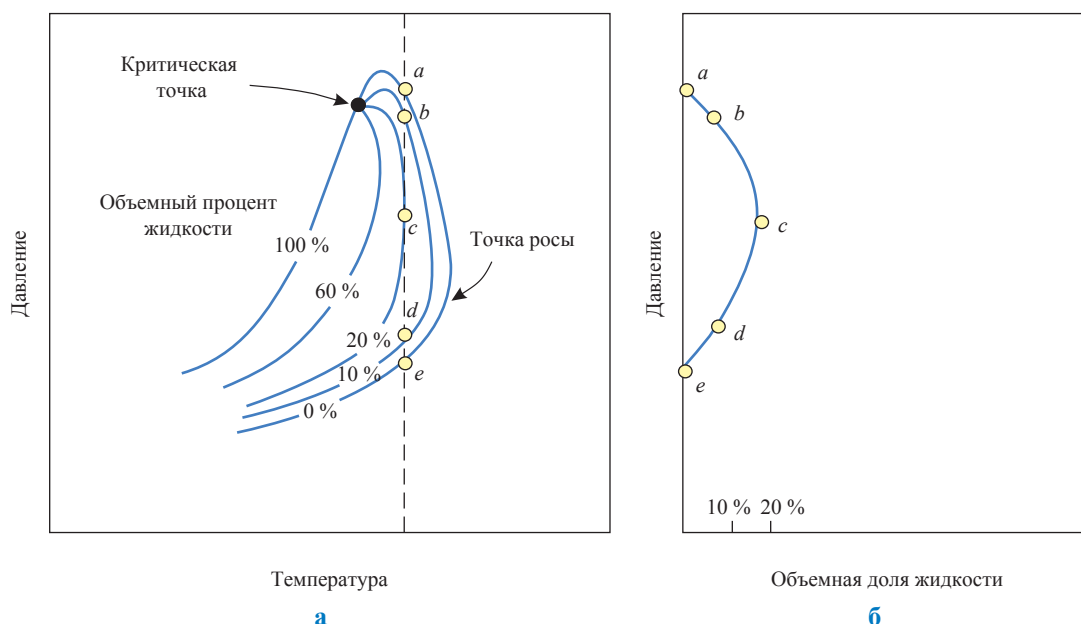


Рис. 3. Диаграммы легкой бинарной смеси ($Y - 84\%$ мол.; $X - 16\%$ мол.): а – $p-T$; б – $p-V_0$

описании фазового поведения многокомпонентных реальных пластовых углеводородных газожидкостных смесей не вполне оправдано.

Диаграмма PVT -соотношений (фазовая диаграмма) для многокомпонентных углеводородных газожидкостных смесей (рис. 4), предполагает переход газожидкостных систем в парообразное или жидкостное состояние при изменении давления и температуры при постоянном объеме. А.Г. Пирсон [11] применил эту фазовую диаграмму для типизации нефтяных, газоконденсатных и газовых залежей со сложными углеводородными смесями.

Основными характеристиками данной диаграммы являются:

- 1) существование критической точки C , в которой исчезает различие между жидкой и паровой фазами;
- 2) петлеобразный вид огибающей фазовой диаграммы (A), наличие криконденбары (P_k) и крикондентермы (T_k), что предполагает наличие областей ретроградных явлений;
- 3) наличие области полного испарения жидкости, расположенной ниже точек росы.

Теоретически ретроградные явления объясняются допущением существования сил взаимодействия между молекулами. В случае неполярных веществ, таких как углеводороды,

эти силы являются чисто ван-дер-ваальсовыми и определяются членом a/V_2 , входящим в уравнение состояния Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/V_2)(V - b) = nRT,$$

где b – величина, вычитаемая из общего объема V ; V – объем, занимаемый молекулами; $(V - b)$ – чистое пространство, в котором движутся молекулы; a/V_2 – величина, часто называемая внутренним давлением. Эта поправка прибавляется к внешнему давлению (p), будучи вызвана взаимным притяжением молекул друг к другу при данном расстоянии между ними. Если температура превышает критическую, силы притяжения не в состоянии обеспечить сохранность жидкой фазы вследствие высокой кинематической энергии молекул, связанной с высокой температурой. При давлении ниже давления насыщенного пара жидкости силы притяжения уменьшаются вследствие большого расстояния между молекулами, и поэтому жидкая фаза опять-таки не может существовать.

Те же самые силы притяжения заставляют одно вещество растворяться в другом и определяют распределение молекул между фазами. Чем меньше молекулярное притяжение и чем

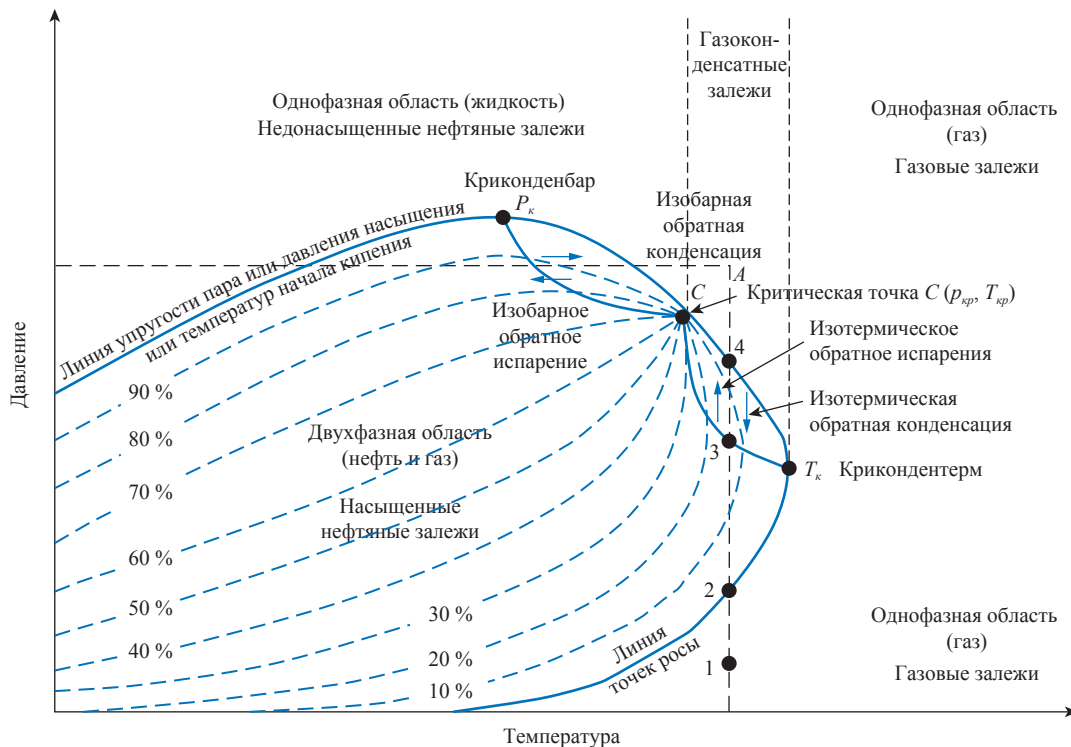


Рис. 4. Фазовые соотношения и возможные типы нефтяных и газовых залежей со сложными углеводородными смесями [11]

меньше постоянная, тем более летучим является данное вещество. Несмотря на то что уравнение Ван-дер-Ваальса с количественной стороны оказывается неточным при высоких давлениях, оно позволяет дать простое объяснение фазовому поведению газа.

В то время как обычные процессы испарения и конденсации являются, главным образом, следствием взаимного притяжения тяжелых молекул, ретроградные связаны с притяжением между легкими и тяжелыми молекулами. Притяжение первого типа стремится втянуть молекулу в жидкую фазу, тогда как притяжение второго – втянуть более тяжелые молекулы в газовую фазу (последняя становится достаточно плотной) именно при высоких давлениях.

Ретроградная конденсация (испарение) первого типа будет происходить при изменении давления в заштрихованной области, расположенной с правой стороны от критической точки (см. рис. 4). В точке 1 рис. 4 газожидкостная система находится в парообразном состоянии. С повышением давления газ приближается к состоянию насыщения и при пересечении кривой точек росы в точке 2 становится предельно насыщенным. Дальнейшее повышение давления сопровождается образованием жидкой фазы, количество которой по мере повышения давления увеличивается и при давлении, соответствующем точке 3, достигает максимума. Далее, однако, увеличение давления приводит к уменьшению количества жидкой фазы, и при вторичном пересечении кривой точек росы в точке 4 вся смесь переходит в газообразное состояние, которое сохраняется, несмотря на дальнейшее повышение давления. Испарение смеси, вызванное повышением давления (участок 3–4), получило название обратного или ретроградного испарения.

При изотермическом снижении давления также имеем обратимый процесс, при котором возможно наблюдать обратную или ретроградную конденсацию (участок 3–4). Согласно рис. 4, максимальное количество жидкости увеличивается с понижением температуры.

Обратное (ретроградное) влияние температуры наблюдается между точками C и P_c . В этой области изобарическое изменение температуры в одном направлении приводит к тому, что жидкая смесь через двухфазное состояние опять приводится к жидкому состоянию.

Если в случае газоконденсатной залежи начальные пластовые давления и температура со-

ответствуют точке A , то при истощении залежи при постоянной температуре, сопровождающемся уменьшением давления ниже точки начала конденсации 4, в пласте начнутся конденсация и выпадение жидкой фазы. Исходя из ранее приведенных фазовых диаграмм (см. рис. 2, 3) можно предположить, что продолжающееся уменьшение давления до уровня ниже точки росы приведет к полному испарению выпавшего конденсата. Однако результаты экспериментальных исследований [11–15] показали, что подобный вид фазовой диаграммы (обычно приводимый в научных изданиях) следует считать «гипотетическим».

Пластовый газ может содержать значительное количество жидких углеводородных компонентов, начиная с легких C_{5+} до тяжелых C_{40} и более. Поэтому, как отмечает автор работы [8], полного испарения C_{5+} не происходит, поскольку после уменьшения давления ниже точки 4 (см. рис. 4) суммарная молекулярная масса углеводородов, оставшихся в пласте, увеличивается за счет тяжелых углеводородов C_{5+} , выпадающих первыми вследствие ретроградной конденсации. В связи с этим линии, ограничивающие двухфазную область для смеси пластовых флюидов, должны смещаться вправо–вниз, что препятствует испарению.

Для выявления вида «реальных» фазовых диаграмм газоконденсатных, нефтегазоконденсатных залежей месторождений, с помощью которых возможно описать фазовые превращения природных газоконденсатных смесей, проведены экспериментальные и аналитические исследования различных модельных и реальных систем, а также выполнен анализ видов фазовых диаграмм, представленных в работах [11, 16, 17].

На рис. 5 представлена фазовая диаграмма в координатах p – T для смеси природного газа [11].

Следует отметить, что исследованная система имеет высокое содержание жидких углеводородов (C_{5+} – 16,64 % мол.), что и позволило получить полную фазовую диаграмму в рассматриваемом термобарическом диапазоне.

Для уточнения вида реальных фазовых диаграмм различных пластовых газожидкостных систем (газовых, газоконденсатных, нефтяных) авторами введено понятие «реальный термобарический диапазон», определяющее диапазон давлений и температур, присущих горно-геологическим условиям залегания продуктивных пластов.

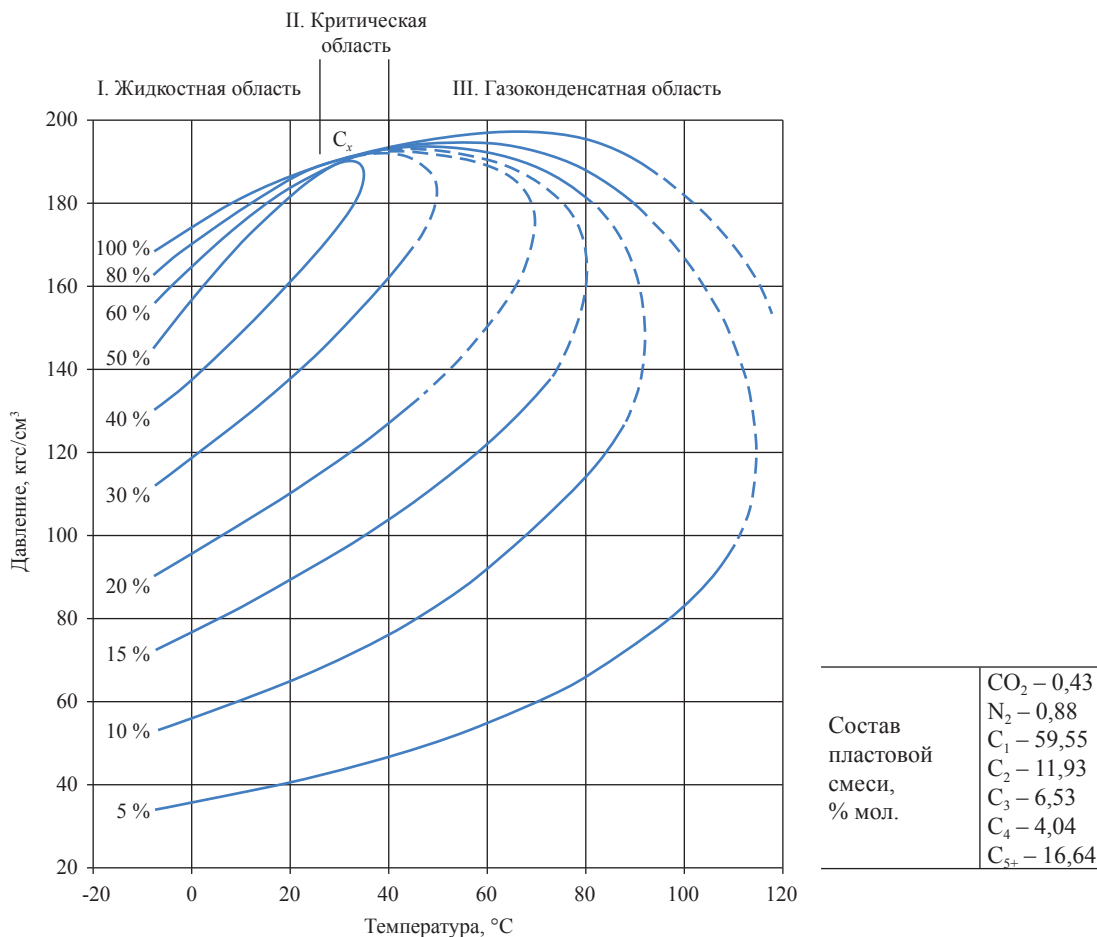


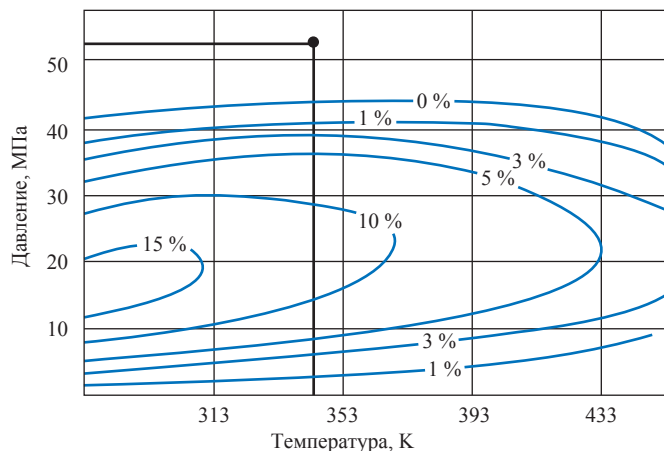
Рис. 5. Фазовая диаграмма смеси природного газа с газOLIином [11]

В таблице приведены термобарические параметры различных пластовых флюидальных систем (газовых, газоконденсатных и нефтяных), характеризующихся различными типами коллекторов. Данные залежи обладают достаточно широким спектром изменения пластовых давлений и температур и являются представительной выборкой для установления реального термобарического диапазона. Учитывая, что верхняя граница

существования газоконденсатных залежей согласно работе [6] оценивается температурой 200–220 °С, при более высоких температурах возможна деструкция более тяжелых C₅₊, а давление на глубинах 6000–6500 м может (с учетом аномально высокого пластового давления) достигать 100 МПа. Реальный термобарический диапазон включает изменения начальных пластовых давлений от 8,0–100 МПа и температур – 9–200 °С.

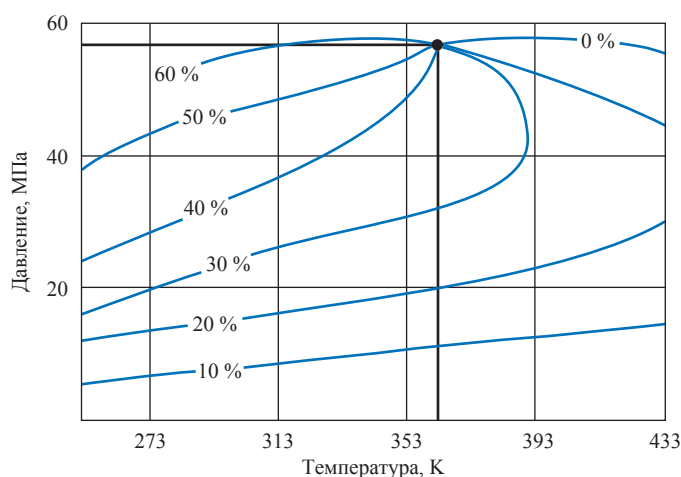
Термобарические параметры газовых, газоконденсатных и нефтяных залежей

Месторождения	Глубина залегания продуктивных пластов, м	Начальные термобарические условия		Содержание углеводородов C ₅₊ , см ³ /м ³
		P _{пл} , МПа	T _{пл} , °С	
Медвежье (газовое)	1100	11,6	27	~ 0,4
Чаяндинское (газоконденсатные залежи)	1300–1800	13,2	9,0–15	18,0
Оренбургское (газоконденсатное)	1600–1900	20	32	100
Вуктыльское (газоконденсатное)	2400–3300	36,3	62	480
Шатлык Восточный (газоконденсатное)	3400	36,6	130	15
Некрасовское (газоконденсатное)	3450	35	137	40
Анастасиевское (газоконденсатное)	4815	487	120	1290
Тенгизское (нефтяное)	3800–5300	80–86	90–120	Более 2000
Малосеа (Италия) (газоконденсатное)	5830	104,6	155	814



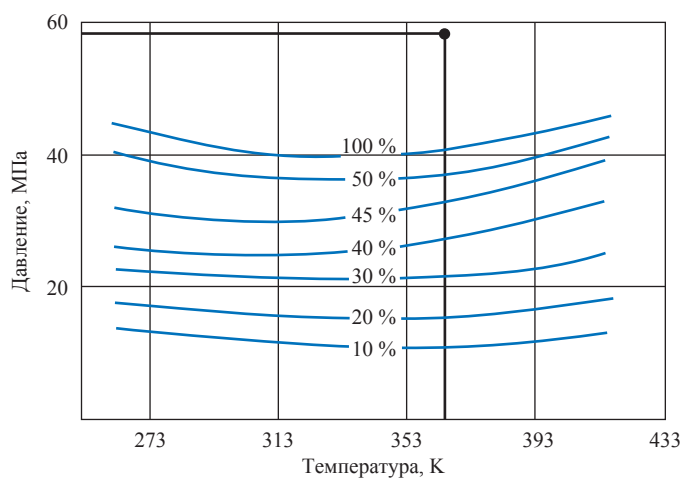
а

Состав смеси, % мол.	C_1 – 72,29
	C_2 – 5,69
	C_3 – 3,26
	C_4 – 3,14
	H_2S – 4,79
	CO_2 – 3,27
	N_2 – 0,57
	C_{5+} – 7,49
Плотность C_{5+} , г/см ³	0,766
Недонасыщенность, МПа	До 7,6
Пластовое давление, МПа	52,6
Пластовая температура, К	345
Глубина залегания, м	4000



б

Состав смеси, % мол.	C_1 – 62,05
	C_2 – 6,27
	C_3 – 2,68
	C_4 – 1,11
	H_2S – 4,69
	CO_2 – 3,94
	N_2 – 1,23
	C_{5+} – 18,26
Плотность C_{5+} , г/см ³	0,807
Пластовое давление, МПа	56
Пластовая температура, К	355
Глубина залегания, м	5000



в

Состав смеси	пластовая нефть
Газосодержание, м ³ /м ³	500
Плотность C_{5+} , г/см ³	0,854
Пластовое давление, МПа	59,4
Пластовая температура, К	360
Глубина залегания, м	5200

Рис. 6. Фазовые диаграммы газожидкостных систем, составленных из газов сепарации и C_{5+} , отобранных на Карачаганакском месторождении:
а – фазовая диаграмма (без критической точки); б – полная фазовая диаграмма, включающая газоконденсатную, критическую и газожидкостную области;
в – газожидкостная (нефтяная) фазовая диаграмма

Следует отметить, что текущие пластовые давления при разработке на режиме истощения могут уменьшаться до 1,5–2,0 МПа (давление забрасывания).

Современные установки фазовых равновесий [16] обеспечивают проведение термобарических исследований в обозначенном реальном термобарическом диапазоне. Экспериментально [13–15, 18] и аналитически для переходных систем и легких нефтей [4, 12] установлено, что в реальном термобарическом диапазоне вид фазовых диаграмм реальных нефтегазоконденсатных смесей (в отличие от гипотетических) зависит от содержания углеводородов C_{5+} .

Рассмотрим фазовое поведение нефтегазоконденсатной смеси Карачаганакского месторождения, расположенного в Прикаспийской впадине в интервале глубин 5600–3600 м. Месторождение связано с крупным массивом (15 × 30 км), высота продуктивной толщи – 1600 м. В продуктивной части обосновано выделение девонской, каменноугольной и пермской систем. Коллекторские свойства пород недостаточно изучены. Средняя пористость коллекторов – 9 %, проницаемость – $0,14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$.

Пластовое давление в залежи меняется от 52,0 МПа у кровли (–3700 м) до 60,0 МПа у подошвы (–5200 м). Пластовая температура возрастает с глубиной от 343 (–3700 м) до 355 К (–5200 м). Залежь является классическим примером, когда влияние сил гравитации приводит к существенному изменению состава и свойств пластовой системы по толщине залежи. Наиболее выражена дифференциация по высокомолекулярным углеводородам C_{5+} (концентрация которой увеличивается с глуби-

ной в три и более раз) от 400 г/м³ до пластовой нефти.

В целях разработки и эксплуатации Карачаганакского месторождения была проведена существенная детализация фазового состояния как газоконденсатной, так и нефтяной частей месторождения в широком интервале давлений и температур. Для экспериментального исследования фазовых переходов были использованы газ сепарации и конденсат (середина интервалов перфорации – 4082–4983 м), а также нефть с глубины 5177 м.

Фазовые диаграммы углеводородных смесей, характерных для различных глубин Карачаганакского месторождения, приведены на рис. 6.

Таким образом, в зависимости от содержания углеводородов C_{5+} в смеси фазовые диаграммы могут включать газоконденсатную, полную и газожидкостную составляющие. Причем полная фазовая диаграмма включает критическую область.

В заключение необходимо подвести некоторые итоги. В настоящей статье авторами выяснены особенности фазовых диаграмм чистого углеводородного компонента и двухкомпонентной углеводородной смеси.

Показано, что гипотетические фазовые диаграммы не позволяют в полной мере описать фазовые состояние и поведение пластовых газо-жидкостных смесей в области низких давлений.

В работе проведены анализ видов реальных фазовых диаграмм углеводородных смесей на примере диаграммы Катца и др. [11], а также термодинамические исследования. Построены фазовые диаграммы пластовых углеводородных смесей различного типа Карачаганакского месторождения.

Список литературы

1. Степанова Г.С. Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа / Г.С. Степанова. – М.: Недра, 1983. – С. 181.
2. Газоконденсатные системы и методы их изучения // УкрНИГРИ. – М.: Недра, 1984. – Вып. XXXII. – 152 с.
3. Амикс Дж. Физика нефтяного пласта / Дж. Амикс, Д. Басс, Р. Уайтинг. – М.: Госттехиздат, 1962. – 571 с.
4. Баталин О.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов / О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, М.Ю. Захаров. – М.: Недра, 1992. – 224 с.
5. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта / Ш.К. Гиматудинов, А.И. Ширковский. – М.: Недра, 1981. – 311 с.
6. Дурмишьян А.Г. Газоконденсатные месторождения / А.Г. Дурмишьян. – М.: Недра, 1979. – 335 с.

7. Уолш М. Первичные методы разработки месторождений углеводородов / М. Уолш, Л. Лейк. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2008. – 672 с.
8. Дейк Л.П. Основы разработки нефтяных и газовых месторождений / Л.П. Дейк. – М.: Премиум инжиниринг, 2009.
9. Пирсон С.Д. Учение о нефтяном пласте / С.Д. Пирсон. – М.: Гостехиздат, 1961. – 570 с.
10. Clark N. It pays know your petroleum / N. Clark // Wold oil. – 1953.
11. Катц Д.Л. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа / Д.Л. Катц, Д. Корнелл, Р. Кобаяши и др. – М.: Недра, 1965. – 676 с.
12. Козлов Н.Ф. Термодинамическая характеристика флюидальных систем глубокозалегающих месторождений / Н.Ф. Козлов // Газовая промышленность. – 1998. – № 3. – С. 31–34.
13. Лапшин В.И. Фазовые превращения ретроградных газоконденсатных систем при разработке нефтегазоконденсатных месторождений / В.И. Лапшин // Разработка месторождений углеводородов. – М.: ВНИИГАЗ, 2008. – С. 201–211. – (Серия «Вести газовой науки»).
14. Лапшин В.И. Физическое моделирование фазовых превращений нефтегазоконденсатных систем сложного состава в процессе разведки, разработки и эксплуатации глубокозалегающих месторождений: дисс. ... докт. техн. наук / В.И. Лапшин. – Астрахань, 2000. – 331 с.
15. Лапшин В.И. Экспериментальные исследования фазового состояния УВ Карачаганакского месторождения / В.И. Лапшин, Г.Р. Гуревич // Геология нефти и газа. – 1990. – № 2. – С. 30–32.
16. Лапшин В.И. Установки для термодинамических исследований пластовых нефтегазоконденсатных систем месторождений ОАО «Газпром» / В.И. Лапшин, А.Н. Волков, И.М. Шафиев; под. ред. Б.А. Григорьева // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – Ч. 1. – С. 92–102. – (Серия «Вести газовой науки»).
17. Kats D.L. Retrograde condensation / D.L. Kats, F. Kurata // Ind. End. Chem. – V. 6. – 1940.
18. Тер-Саркисов Р.М. Моделирование разработки месторождений природных газов с воздействием на пласт / Р.М. Тер-Саркисов, Н.А. Гужов, А.А. Захаров и др. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. – 590 с.
19. Weinaug C.F. Phas Behavior jf a Natural Hydrocorbon Systems / C.F. Weinaug, H.V. Bradley // Trans. AIME. – 1951. – P. 192–233.

УДК 622:347

З.П. Склярова, В.С. Ткач, Ф.С. Соколов, Т.Т. Шмидт, А.А. Постников, С.Н. Бедрок

Основные тенденции в лицензировании недр России на углеводородное сырье в 2005–2013 гг.

Государственная система лицензирования недр в Российской Федерации направлена на обеспечение воспроизводства минерально-сырьевой базы (МСБ) за счет проведения работ по геологическому изучению, разведке и добыче углеводородного сырья (УВС) на основе внебюджетных источников финансирования. С 2005 г. основное количество участков недр на УВС распределяется по итогам проведения конкурсов и аукционов. Анализ результатов аукционов, приведенный авторами, выполнен на основе открытых источников [1–7].

За период с 2005 по 2013 гг. в России было объявлено о проведении более 2240 аукционов и конкурсов (рис. 1). Следует отметить, что данные по количеству аукционов и конкурсов, объявленных и проведенных в Северо-Кавказском федеральном округе (ФО), а также по участкам, расположенным в пределах данного округа, рассмотрены отдельно с 2005 г., несмотря на то, что округ был выделен из состава Южного ФО в январе 2010 г.

Наиболее активно аукционы и конкурсы объявлялись в Приволжском ФО – 599 в указанный период (более 1/4 от общего количества по России); 487 (свыше 1/5) было анонсировано в Уральском ФО; 411 (18 %) – в Сибирском ФО. В субъектах Федерации наибольшая аукционная активность отмечалась в Ханты-Мансийском автономном округе (ХМАО) – 236 объявленных аукционов. Минимальное количество наблюдалось в регионах Центрального ФО (четыре за рассматриваемый период – по два в 2005 и 2006 гг.).

До 2011 г. участки, находящиеся на шельфе морей Российской Федерации, передавались в пользование на основании распоряжений Правительства РФ. В 2011 г. по результатам проведенного конкурса право пользования северной оконечностью месторождения Чайво было передано ОАО «НК «Роснефть»; в 2013 г. на аукцион были выставлены три участка – два на шельфе Охотского и один на шельфе Азовского морей.

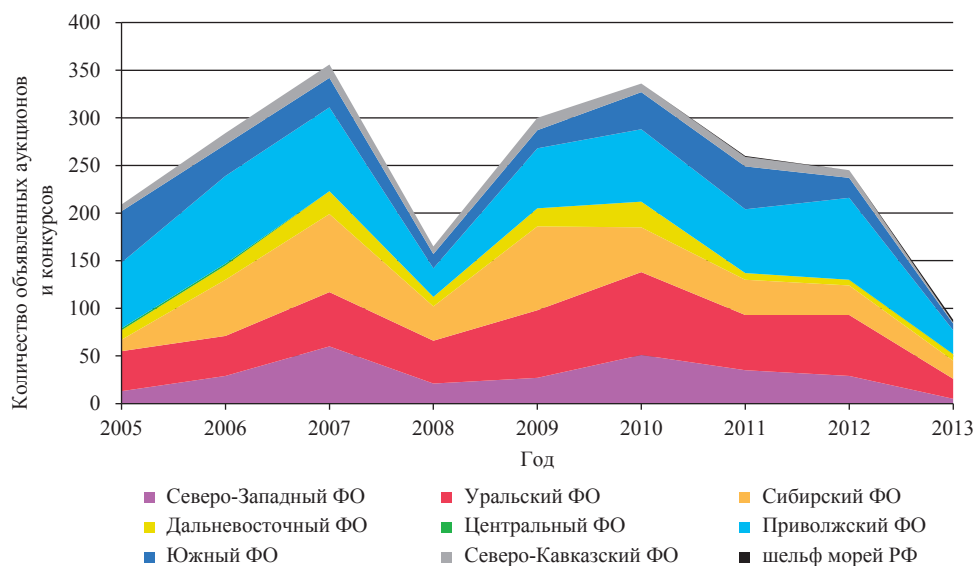


Рис. 1. Динамика количества объявленных аукционов и конкурсов в ФО Российской Федерации в 2005–2013 гг.

Ключевые слова: недропользование, аукционы, конкурсы, углеводородное сырье, запасы, ресурсы.

Keywords: subsurface use, auctions, tenders, hydrocarbon resources, reserves, resources.

В ежегодной динамике объявленных аукционов и конкурсов за рассматриваемый период имели место два максимума. Наибольшее их число предполагалось провести в 2007 г. – 356. В 2008 г. последовал спад – в связи с общим экономическим кризисом было назначено всего 165 аукционов и конкурсов. В 2010 г. предполагалось провести намного больше – 336, после чего вновь последовало общее снижение: в 2011 г. – 260, в 2012 г. – 245, в 2013 г., по данным Министерства природных ресурсов РФ, было объявлено о проведении всего 91 аукциона.

Иная динамика прослеживается в количестве проведенных аукционов и конкурсов (рис. 2).

Самыми успешными в отношении состоявшихся аукционов и конкурсов стали 2006 и 2007 гг., при этом наибольшее количество – 312 (более 1/3 от объявленных) также связано с участками Приволжского ФО. Столь высокий интерес к приобретению участков в регионах со сравнительно скромной сырьевой базой обусловлен развитой инфраструктурой и хорошей геологической изученностью, позволяющей недропользователям адекватно прогнозировать экономическую эффективность вложений в освоение небольших по запасам месторождений.

В Уральском ФО, где сосредоточена основная ресурсная база газа и нефти РФ, признаны

состоявшимися только 135 аукционов и конкурсов (15 % от общего количества назначенных). Тот же показатель наблюдается в Сибирском ФО; меньше всего аукционов и конкурсов, завершившихся с положительным результатом, отмечено в Центральном ФО и на шельфе РФ – по три.

Соотношение ежегодного общего количества объявленных и состоявшихся аукционов и конкурсов в России показано на рис. 3.

Три четверти аукционов были признаны несостоявшимися из-за отсутствия заявок на участие либо подачи единственной заявки. Причиной низкого спроса на участки в последние годы является то, что основная часть перспективных территорий уже лицензирована, а выставляемые на аукцион участки, как правило, либо находятся в отдаленных регионах с неразвитой для добычи и транспортировки УВС инфраструктурой, либо содержат малоперспективные или слабоизученные объекты.

Падение интереса к приобретению лицензионных участков со стороны потенциальных недропользователей проявилось не только в уменьшении количества претендентов на участие в аукционах, но и в снижении активности участников на торгах, которую отражает соотношение стартовых и итоговых платежей (табл. 1).

В 2005–2007 гг. средний коэффициент превышения платежей на аукционах и конкурсах по РФ плавно снизился с 6,1 до 4,6, в 2008 г.

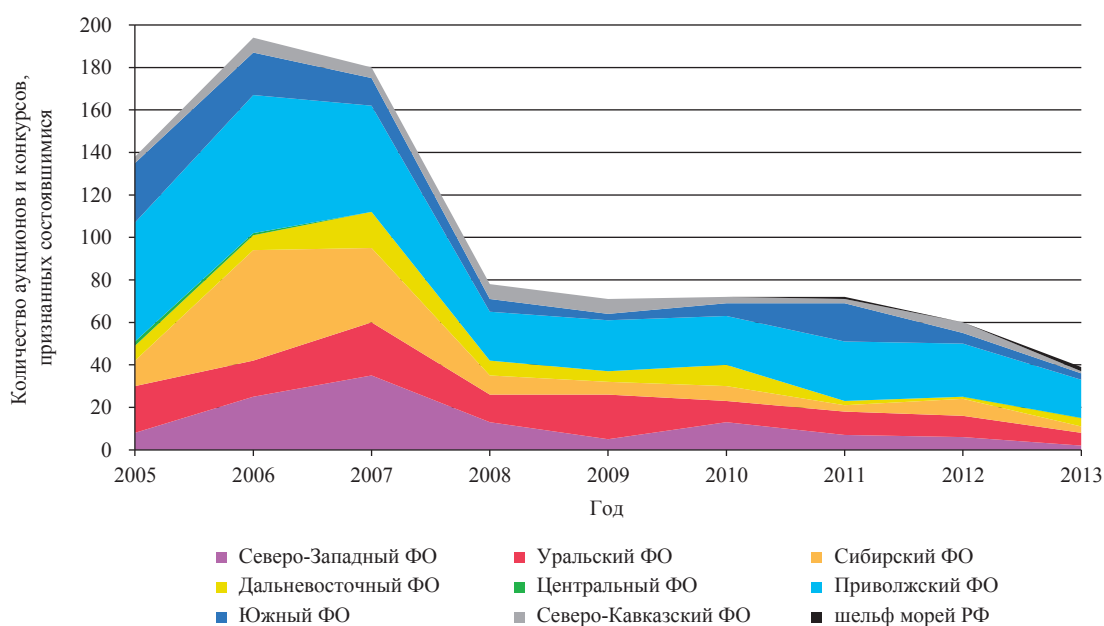


Рис. 2. Динамика состоявшихся аукционов и конкурсов в ФО Российской Федерации в 2005–2013 гг.

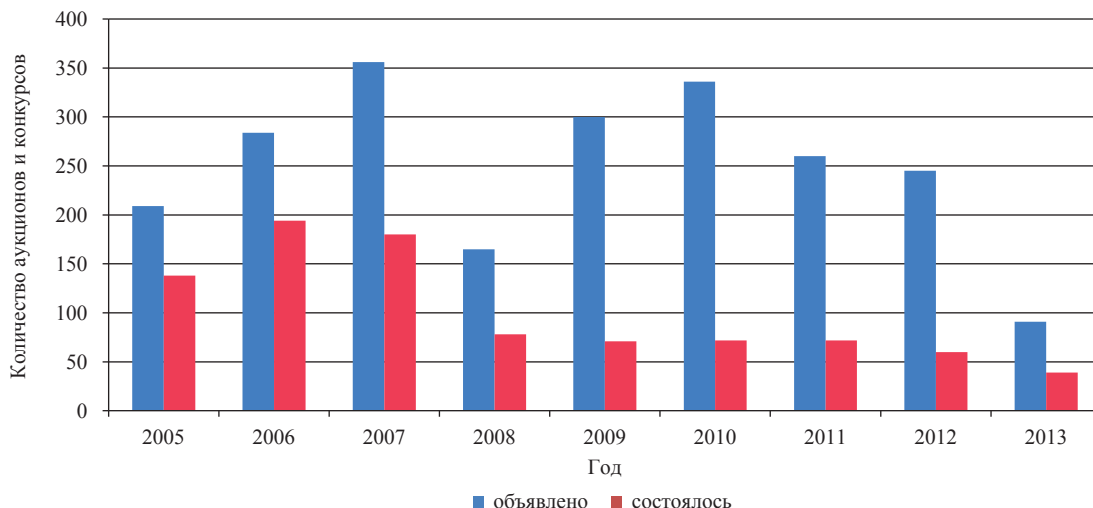


Рис. 3. Соотношение объявленных и состоявшихся аукционов и конкурсов в 2005–2013 гг.

Таблица 1

Соотношение стартовых и итоговых платежей (коэффициент превышения цены) на приобретение лицензионных участков на аукционах РФ в 2005–2013 гг.

Федеральный округ	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.
Северо-Западный	5,9	4,6	9,8	1,1	1,3	1,0	1,1	38,7	1,2
Уральский	10,5	3,9	4,6	1,8	1,1	1,1	1,1	2,4	2,0
Сибирский	8,2	9,4	3,6	3,5	1,1	1,5	1,1	1,2	1,2
Дальневосточный	1,1	6,5	8,7	1,1	1,0	1,6	3,1	1,4	2,1
Центральный	1,1	1,1							
Приволжский	5,9	3,9	4,6	3,1	2,4	1,7	1,2	1,2	1,2
Южный	1,5	9,7	12,7	1,2	1,2	1,1	1,3	1,2	1,2
Северо-Кавказский	2,4	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	3,2	1,1
Шельф морей							1,0		1,1
Среднее по РФ	6,1	5,6	4,6	1,6	1,3	1,1	1,1	2,4	1,7

он опустился до 1,6, а в последующие годы колебался на уровне 1,1–1,2 (т.е. на большинстве аукционов участники сделали один-два шага). В то же время в 2012 г. на фоне общего снижения активности на торгах по участкам Северо-Западного ФО был достигнут абсолютный рекорд превышения итогового платежа: цена на Верхнеянгарейский участок, приобретенный ОАО «НК «Лукойл», возросла в ходе аукциона в 121 раз; ОАО «АНК «Башнефть» заплатило за Сабриягинский и Янгарейский участки, соответственно, в 601 и 94 раза больше их начальной стоимости.

В связи с этим представляет интерес анализ динамики удельной стоимости приобретения лицензионных участков на начальном (предусмотренном стартовым платежом) и конечном (рассчитанном по итоговой стоимости участка, достигнутой в результате аукциона)

этапах в расчете на тонну условного топлива (т у.т.).

Для корректного сопоставления стоимостных показателей были вычислены приведенные запасы, а также начальные и конечные разовые платежи, пересчитанные к ценам 2013 г. через индекс потребительских цен (ИПЦ). Данный коэффициент выбран для учета максимального числа факторов и наиболее точного отражения динамики инфляционных процессов. Приведенные запасы определялись по формуле, использованной при расчете разовых платежей за право пользования недрами:

$$\sum_{пр.з} = ABC_1 + 0,5C_2 + 0,25C_3 + 0,15D_1 + 0,1D_2.$$

Динамика удельной стоимости приобретения прав пользования недрами по ФО и в среднем по России приведена в табл. 2.

Таблица 2

**Изменение удельной стоимости приобретения прав пользования недрами
в 2005–2013 гг., т у.т.**

Федеральный округ	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.
Северо-Западный	8,30	377,78	46,38	45,76	55,38	137,56	83,52	853,98	28,60
Уральский	115,22	72,73	50,71	42,17	57,38	95,38	47,62	385,07	66,36
Сибирский	102,64	116,73	47,30	27,34	18,94	9,70	4,54	50,90	46,54
Дальневосточный	3,45	28,73	38,43	15,31	77,03	7,46	16,84	0,94	16,52
Центральный	0,00	4,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Приволжский	58,30	165,07	212,33	116,53	136,30	135,15	118,99	99,53	62,98
Южный	20,32	46,41	68,81	46,57	6,76	19,68	3,40	3,45	1,01
Северо-Кавказский	0,00	10,40	7,56	17,89	4,66	2,92	16,29	9,33	102,86
Шельф морей	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	118,63	0,00	9,71
Среднее по РФ (в ценах 2013 г.)*	87,32	121,75	53,87	38,98	62,40	73,62	62,74	275,48	42,08
Среднее по РФ (в ценах аукциона)**	43,23	66,71	31,93	26,02	47,24	60,2	56,22	257,22	42,08

* Стоимость приобретения прав на участок в расчете на 1 т у.т. приведена к ценам 2013 г. через ИПЦ.

** Стоимость приобретения прав на участок в расчете на 1 т у.т. в год проведения аукциона дана справочно.

Следует отметить, что за весь рассматриваемый период удельная стоимость по Уральскому ФО, обладающему наибольшей плотностью ресурсного потенциала, оказалась максимальной только один раз, в 2005 г. (115,2 руб./т у.т.). В 2007–2011 гг. дороже всего компаниям обошлось приобретение права пользования недрами (в расчете 1 т у.т.) по участкам Приволжского ФО, в котором удельная стоимость в эти годы превышала среднюю по РФ в 2–4 раза.

В 2012 г. средняя удельная стоимость приобретения прав пользования (в расчете на 1 т у.т.) достигла максимального уровня по РФ за счет вызвавших рекордный интерес участков Северо-Западного ФО, расположенных в Республике Коми в пределах слабоизученной Кортаихинской впадины Предуралья Краевого прогиба. Ресурсный потенциал по ним оценен по категориям Д₁ и Д₂; стартовые платежи были установлены на уровне от 3 до 29 млн руб. В условиях жесткой конкуренции удельная стоимость участков на аукционах достигла: по Верхнеянгарейскому – 1296 руб./т у.т., Сабриягинскому – 1063 руб./т у.т., Янгарейскому – 892 руб./т у.т.

Высокие платежи в 2012 г. также были обеспечены результатами аукционов на Северо-Рогожниковское и Имилорское месторождения ХМАО, право пользования недрами в пределах которых получили ОАО «Сургутнефтегаз» и ООО «Лукойл-Западная Сибирь». Стоит пояснить, что данные месторождения являлись последними крупными месторождениями из находившихся на указанный период в нераспределенном фонде недр. Начальные платежи были установлены в объеме 14 и 25,4 млрд руб., итоговые составили 46,2 и 50,8 млрд руб. соответственно. В результате аукционов удельная стоимость приобретения права пользования недрами достигла 727,56 и 390,83 руб. за 1 т у.т.

Поскольку значительное количество объявленных аукционов не состоялось, к недропользователям перешла только часть запасов и ресурсов, учтенных на предлагаемых лицензионных участках (табл. 3).

Наибольший интерес у недропользователей вызывали участки, содержащие запасы промышленных категорий (даже в кризисном

Таблица 3

Доля запасов и ресурсов, реализованных в ходе аукционов и конкурсов в 2005–2013 гг., %

Категория запасов	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.
С ₁	87	90	39	92	36	48	38	54	61
С ₂	59	92	24	48	25	48	17	67	79
С ₃	86	67	86	43	22	24	14	7	24
Д ₁	77	74	40	34	4	12	9	23	27
Д ₂	89	38	51	19	4	12	12	17	8
Приведенные запасы	80	75	50	44	15	26	15	34	44

2008 г. 92 % запасов категории C_1 , выставленных на аукционы, были реализованы). В то же время доля ресурсов D_1 и D_2 , переданных недропользователям в указанный период, неуклонно снижалась, отражая опасения компаний и их нежелание инвестировать средства в геологическое изучение участков с неподтвержденным потенциалом и большими геологическими и финансовыми рисками.

На рис. 4 показано распределение ежегодной величины приведенных запасов, переданных основным недропользователям в результате аукционов и конкурсов 2005–2013 гг.

Относительно небольшая доля ОАО «Газпром» и ОАО «НК «Роснефть» обусловлена тем, что в последние годы пополнение МСБ в этих компаниях происходило за счет получения в пользование участков недр федерального значения по решению Правительства РФ без проведения конкурсов и аукционов. Так, наиболее крупными приобретениями ОАО «НК «Роснефть» после 2007 г. стали Наульский участок с одноименным нефтяным месторождением в Ненецком автономном округе и северная оконечность месторождения Чайво, лицензии на которые были получены по результатам конкурсов в 2011 г.

С наибольшей стабильностью свою сырьевую базу за счет участия в аукционах наращивало ОАО «Сургутнефтегаз». Некоторое снижение наблюдалось в 2011 г., когда компания получила в пользование участки с приведенными запасами 22,7 млн т у.т, однако в 2012–2013 гг. приобретения вновь значительно выросли – до 68 и 61 млн т у.т. соответственно.

ОАО АНК «Башнефть», проявлявшее весьма низкую активность на аукционах 2006–2009 гг., в 2010 г. получило по конкурсу крупные месторождения им. Р. Требса и А. Титова, расположенные в Ненецком автономном округе, и в 2011–2012 гг. приобрело еще 5 участков в этом же регионе.

ОАО «НК «Лукойл» в 2005–2013 гг. постоянно участвовало в аукционах, получая в разные годы 0,3–5,6 % от суммарных реализованных приведенных запасов. Наиболее крупное приобретение имело место в 2012 г., когда компания получила право пользования недрами на Имилорское месторождение.

У ОАО «ТНК-ВР» (до вхождения в НК «Роснефть»), активно участвующего в аукционах, наиболее заметным приобретением 2012 г. стал Лодочный участок с одноименным месторождением.

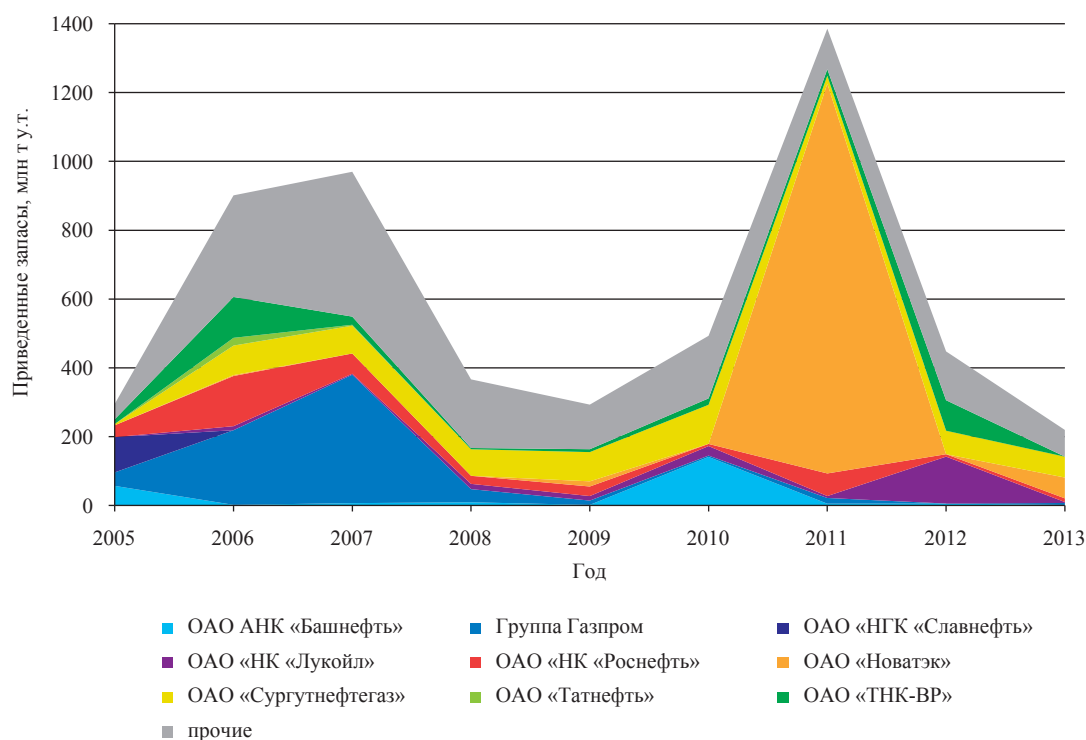


Рис. 4. Распределение приведенных запасов, приобретенных основными компаниями на аукционах и конкурсах в 2005–2013 гг.

Рекорд по ежегодному приобретению запасов установило ООО «Новатэк-Юрхаров-нефтегаз», входящее в структуру ОАО «Новатэк»: в 2011 г. предприятие получило в результате конкурса право пользования недрами на Восточно-Тамбейском, Геофизическом, Салмановском и Северо-Обском участках с суммарными приведенными запасами 1133,6 млн т у.т. (82 % от всех реализованных запасов).

ОАО «НГК «Славнефть» последний раз участвовало в аукционах в 2005 г.; ОАО «Татнефть» – в 2007 г.

Суммарная доля запасов по участкам, передшим в пользование независимых компаний, достигла максимума в 2008 г. (54,5 % от общих запасов за год), после чего начала снижаться и в 2012–2013 гг. стабилизировалась на уровне 30–35 % от общего объема.

Мониторинг и анализ результатов конкурсов и аукционов способствует выбору правильной стратегии компаний при составлении программ лицензирования на различные горизонты планирования с учетом конкурентной среды, а также позволяет более точно прогнозировать уровень затрат на приобретение права пользования недрами в различных регионах.

Список литературы

1. Недропользование в России: бюллетень / Федеральное агентство по недропользованию Министерства природных ресурсов РФ. – М., 2005–2014.
2. Вестник ТЭК: бюллетень. – М., 2011–2014.
3. Приказы МПР РФ. – www.mnr.gov.ru
4. Приказы Федерального агентства по недропользованию (Роснедра) – www.rosnedra.gov.ru
5. www.oilcapital.ru
6. www.neftegaz.ru
7. www.oilandgaseurasia.com/ru

УДК 622.279.03

В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий, А.Р. Муратов, В.Э. Поднек, Б.А. Григорьев

Равновесные свойства гидрата двуокиси углерода в пористых средах

Изучению физических свойств системы «углекислый газ – вода» в области существования гидратов посвящено значительное количество исследований, подробную библиографию которых можно найти, например, в работах [1–3]. Большинство из них посвящено измерению условий трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» в пористых средах с характерным размером пор от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров [4–11]. В теоретическом плане результаты такого рода измерений необходимы для отбора наиболее адекватных моделей включения капиллярного давления в общую термодинамическую схему расчета условий накопления и диссоциации гидратов [12–16]. Малость характерного размера пористых сред, использованных в работах [4–11], гарантирует заметный (около 1–3 К) сдвиг линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ», что облегчает измерение эффекта и существенно упрощает его интерпретацию.

Ситуация усложняется при переходе к насыпным или консолидированным пористым средам с более крупным характерным размером зерен. Широкое распределение пор по размерам в таких системах приводит к тому, что фазовое поведение смеси «вода – углекислый газ» может существенным образом зависеть как от насыщенности пористой среды водой, так и от характера распределения воды по поровому объему, определяющего важнейший для процессов накопления и разложения гидратов контакт газовой и водяной фаз.

В настоящей статье методом прецизионной адиабатической калориметрии изучены равновесные свойства гидрата углекислого газа в кварцевом порошке с характерным размером зерен 5–8 μ в интервале температур (T) 260–290 К и давлений (P) до 5 МПа. Измерены линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ», теплоемкость гидрата, теплота его разложения на линиях равновесия, состав (гидратное число), а также зависимость всех перечисленных величин от характера распределения воды в пористой среде.

Экспериментальная установка

Для исследования равновесных свойств гидрата углекислого газа был использован прецизионный адиабатический калориметр высокого давления, суть которого заключается в теплоизоляции ячейки с исследуемым веществом от окружающей среды. Степень теплоизоляции ячейки и контроль ее температуры определяют погрешность измерений. Схема калориметра представлена на рис. 1.

Для исключения теплообмена ячейки с окружающей средой через излучение она 1 окружена медными изотермическими экранами 2 и 3 , температура которых строго следует за температурой ячейки. Теплообмен по проводам, идущим к ячейке, отсекается медными кольцами 4 и 5 , температура которых также контролируется относительно температуры ячейки. Датчиками разности температур для контроля температуры экранов и колец служили многоспайные термопары. Нагревательные элементы расположены на поверхности контролируемых объектов. Изотермические экраны и кольца жестко соединены между собой тонкими капиллярами из нержавеющей стали и подвешены к фланцу вакуумной рубашки 6 . Для исключения теплообмена ячейки через газ воздух из рубашки 6 откачивается до давления $< 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па. Вся конструкция помещается в сосуд 7 с жидким азотом. Ячейка объемом ($V_{яч}$) 10,535 см³, изготовленная из нержавеющей стали, помещается в тонкостенную медную гильзу,

Ключевые слова:

адиабатическая калориметрия, гидрат, двуокись углерода, пористая среда.

Keywords:

adiabatic calorimetry, hydrate, carbon dioxide, porous medium.

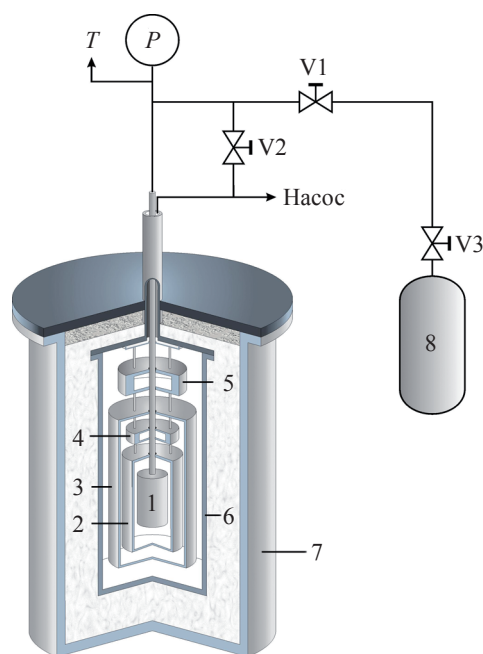


Рис. 1. Принципиальная схема адиабатического калориметра:
1 – экспериментальная ячейка; 2, 3 – медные экраны для предотвращения утечки тепла через излучение; 4, 5 – медные кольца для предотвращения утечки тепла через подводящие провода; 6 – вакуумная рубашка; 7 – дьюар для жидкого азота; 8 – перепускной сосуд высокого давления с углекислым газом

на поверхности которой расположен нагреватель сопротивлением ≈ 100 Ом. Температура в ячейке измерялась миниатюрным пленочным платиновым термометром с номинальным сопротивлением 100 Ом, помещенным в стенке ячейки. Погрешность измерения температуры в собственной шкале термометра не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ К.

Заполнение ячейки газом осуществлялось из сосуда высокого давления 8 объемом $V \approx 50$ см³ через систему тонких капилляров и вентилях (V1–V3). Давление газа в ячейке измерялось тензопреобразователем давления, помещенным в термостат, с погрешностью $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ МПа. Измерение T и P ячейки, а также количества подаваемого в нее тепла (H) осуществлялось в сканирующем режиме при непрерывном нагревании или охлаждении ячейки. Теплоемкость (C) вычислялась численным дифференцированием H по T .

Описание эксперимента.

Основные результаты

1. Подготовка образцов

Гидрат углекислого газа готовился в ячейке, заполненной порошком из горного хрусталя, с размером зерен 5–8 μ . Порошок в ячейке

уплотнялся, занимая $\approx 0,95$ от объема ячейки (пористость при этом составляла $\approx 0,42$). Для определения свободного объема в ячейке авторами предварительно были измерены объемы ячейки и капилляра (V_k) от ячейки до вентиля V1. Для этого измеряемый объем заполнялся известным количеством аргона массой m_{Ar} . При заданных давлении газа и температуре по стандартным справочным данным определялись его плотность (ρ_{Ar}) и объем ($V_{яч} + V_k = m_{Ar} / \rho_{Ar} = 10,535$ см³). Аналогичным способом определялась плотность порошка ($\rho_{пор} = 2,651$ г/см³). Свободный объем ячейки (V_c) при $T = 300$ К и $P = 0,1013$ МПа вычислялся в соответствии с очевидным соотношением

$$V_c = V_{яч} + V_k - m_{пор} / \rho_{пор}.$$

Конкретные значения массы порошка ($m_{пор}$), воды (m_{H_2O}) и углекислого газа (m_{CO_2}), использованные в проведенных циклах измерений, приведены в таблице.

В ячейку с порошком добавлялась дистиллированная вода, масса которой определялась взвешиванием. Затем ячейка с водой герметизировалась, и в соответствии с процедурой, описанной выше, вновь определялся объем,

Параметры ячейки	Цикл			
	1	2	3	4
$m_{пор}$, г	9,571	9,571	9,538	9,538
m_{H_2O} , г	1,048	1,043	1,0838	1,0838
m_{CO_2} , г	0,6893	0,5237	0,5763	0,6361
V_c , см ³	6,9247	6,9297	6,9371	6,9371

доступный для газа. Необходимость независимого измерения доступного для газа объема связана с тем, что при добавлении в систему воды часть порового пространства может оказаться замкнутой и впоследствии недоступной для газа. Далее ячейка охлаждалась до температуры ≈ 260 К, из нее откачивали воздух и заполняли углекислым газом. После этого в течение данного цикла измерений количество газа и воды в ячейке оставалось постоянным.

2. Характерные черты поведения системы «вода – углекислый газ» в процессе накопления и разложения гидрата

Общая схема измерений сводилась к охлаждению двухфазной системы «вода – углекислый газ», накоплению некоторого количества гидрата, последующему нагреву вплоть до полного разложения гидрата и переходу системы в исходное двухфазное состояние. На всех стадиях процесса измерялись давление газа, температура и энтальпия системы. В процессе измерений использовались два режима охлаждения и нагрева системы:

- непрерывный;
- режим, в котором непрерывное охлаждение (нагрев) системы прерывалось, система

переводилась в теплоизолированный режим, и исследуемый образец стремился к своему состоянию равновесия.

На рис. 2 представлен непрерывный цикл, в котором система из состояния равновесия «вода – газ» при температуре ≈ 284 К непрерывно охлаждалась со скоростью 1,9 К/ч до ≈ 255 К, после чего она с такой же скоростью непрерывно нагревалась вплоть до начальной температуры. Наряду с описанным выше циклом накопления и разложения гидрата на рис. 2 представлены литературные данные для кривой трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» в объемной системе [1].

В исходной точке A имеет место двухфазное равновесие «вода – газ двуокиси углерода». При охлаждении система приближается к кривой сосуществования «жидкость – пар двуокиси углерода» (участок AA_1A_2). Точка A_3 на рис. 2 соответствует началу фазового перехода гидратообразования. При охлаждении от A_3 до A_4 количество гидрата в системе быстро нарастает. В точке A_4 процесс гидратообразования прекращается, так как вся вода, имеющаяся в системе, перешла в гидрат. Участок кривой охлаждения A_4B соответствует двухфазному равновесию «углекислый газ – гидрат». На

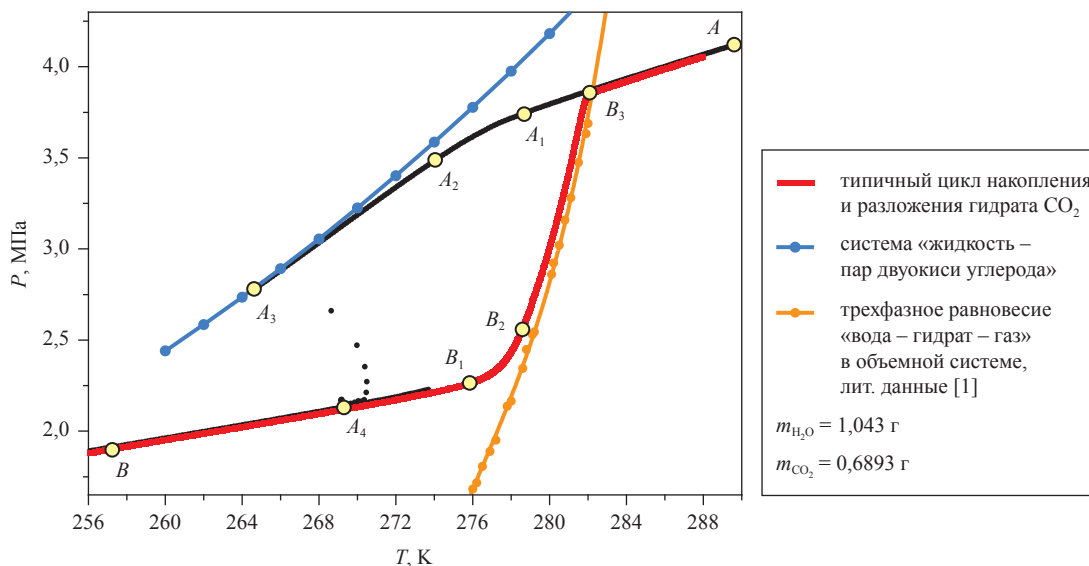


Рис. 2. Типичный цикл накопления и разложения гидрата углекислого газа

следующем этапе запускается процесс нагрева системы. Согласно рис. 2, разложение гидрата начинается за несколько градусов до пересечения линии нагрева с кривой трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» в объеме [1]. Затем кривая трехфазного равновесия идет вдоль указанной объемной кривой, хотя и не совпадает с ней. Дальнейшее нагревание системы (участок B_2B_3) сопровождается разложением гидрата на газ и воду вплоть до полного его исчезновения. В точке B_3 система возвращается в исходное состояние «вода – газ».

Отметим некоторые характерные черты различных участков рассмотренного цикла:

- общим для всех циклов измерения является наличие значительного переохлаждения как фазового перехода гидратообразования, так и перехода «вода – лед». Образование гидрата в данном цикле измерения начинается приблизительно на 15 К ниже равновесной температуры гидратообразования (точка A_3). Подчеркнем, что при проведении повторных циклов измерения никакой закономерности в величине переохлаждения в отличие, например, от данных работы [18] не наблюдалось;
- отклонение температурной зависимости давления от прямолинейности на участке AA_1A_2 связано с началом капиллярной конденсации и, соответственно, переходом CO_2 в двухфазное состояние;
- отклонение кривой разложения гидрата при нагреве (участок $B_1B_2B_3$) от соответствующей

объемной кривой трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» (как и капиллярная конденсация, отмеченная в предыдущем пункте) связано с влиянием пористой среды;

- участок охлаждения AA_1 близок, но не совпадает с изохорой, стартующей из точки A . Это связано с явно наблюдаемой в данном эксперименте зависимостью растворимости углекислого газа в воде от температуры;
- участок нагрева BB_1 близок к изохоре, проходящей через точку B , но также не совпадает с ней. Ниже будет показано, что это связано с зависимостью гидратного числа n от термодинамических параметров системы (T и P).

Были проведены две серии измерений. В первой распределение воды по поровому объему порошка было неоднородным. Во второй серии измерений с целью изучения влияния распределения воды на равновесные свойства гидрата и кинетику его накопления (разложения) распределение воды по поровому пространству было сделано однородным. Для этого ячейка с водой (перед тем как была помещена в калориметр) нагревалась в печи до температуры ≈ 650 К, превышающей критическую температуру воды, и затем медленно охлаждалась вместе с печкой. На рис. 3 представлены температурные зависимости давления, полученные в процессе непрерывного нагрева системы, для неоднородного и гомогенизированного распределения воды по пространству пористой среды.

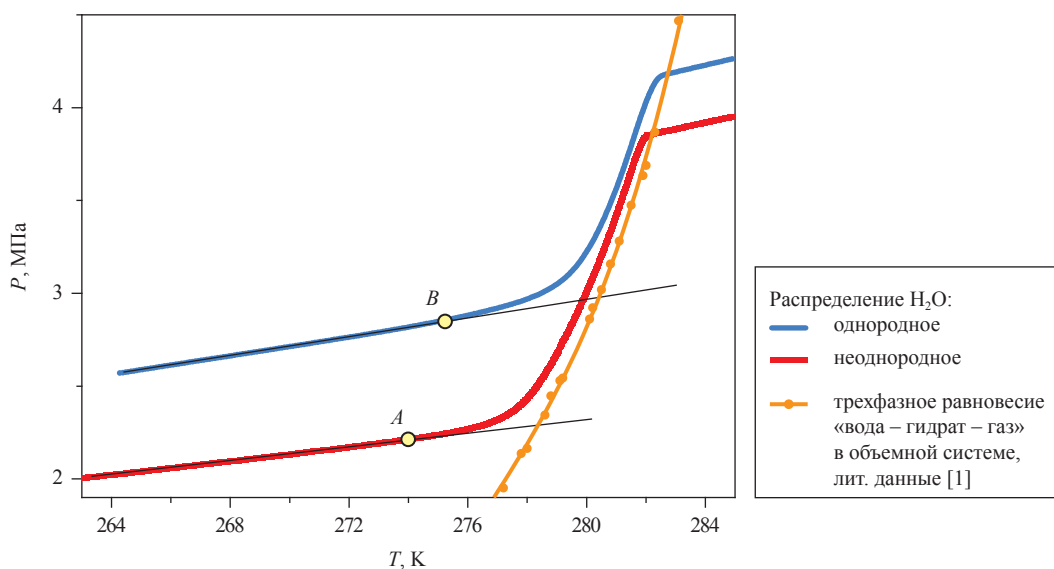


Рис. 3. Влияние распределения воды по пространству пористой среды на фазовое поведение системы «вода – углекислый газ» (количество газа в рассматриваемых случаях различно)

Близкие к прямолинейным низкотемпературные участки кривых на рис. 3 соответствуют двухфазному равновесию «гидрат – газ». Отклонение от прямолинейности этих кривых (в окрестности точек *A* и *B*) связано с началом разложения гидрата в наиболее узких порах и, соответственно, с выходом системы на линию трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ». Начиная с указанных точек можно отметить смещение кривой трехфазного равновесия в пористой среде. В рассматриваемой пористой среде характерный сдвиг кривой трехфазного равновесия составляет $\approx 0,5$ К (см. рис. 3). Гомогенизация распределения воды в поровом объеме приводит к небольшому дополнительному сдвигу кривой равновесия в низкотемпературную область (кривая синего цвета), так как из-за используемого в работе способа гомогенизации (нагрева системы выше критической точки воды и последующего медленного охлаждения) вода за счет капиллярной конденсации распределяется в наиболее узких поровых каналах.

Для случая однородного распределения воды по поровому пространству было выполнено четыре цикла накопления и разложения гидрата, соответствующих различным количествам углекислого газа (см. таблицу). На рис. 4 представлены температурные зависимости давления для каждого из указанных циклов, полученные при нагревании системы из состояния, когда вся вода, имеющаяся в системе,

находится в гидрате (низкотемпературные прямолинейные участки, соответствующие двухфазному равновесию «газ – гидрат»), до полного разложения гидрата (высокотемпературные прямолинейные участки, соответствующие двухфазному равновесию «вода – газ»).

3. Растворимость углекислого газа в воде

Количественный анализ термодинамических свойств гидрата CO_2 невозможен без предварительного изучения растворимости углекислого газа в воде. На рис. 5 приведена зависимость давления в газовой фазе от температуры в первом из представленных на рис. 4 циклов измерения фазового поведения системы «вода – углекислый газ» (участок *AB* кривой цикла 1).

В отсутствие растворимости углекислого газа в воде зависимость давления от температуры на этом участке должна была бы совпадать с указанной изохорой. Различие кривых на рис. 5 связано с изменяющейся в процессе охлаждения растворимостью двуокиси углерода в воде. На рис. 6а представлена зависимость массы растворенного в воде углекислого газа ($m_{\text{раств}})$ и соответствующей мольной концентрации (рис. 6б) от температуры для цикла 1.

Заметная растворимость углекислого газа в воде существенно усложняет интерпретацию экспериментальных данных. В частности, для адекватного определения теплоты разложения гидрата необходим учет теплоты растворения углекислого газа в воде ($\lambda_{\text{раств}}$). Известно [19],

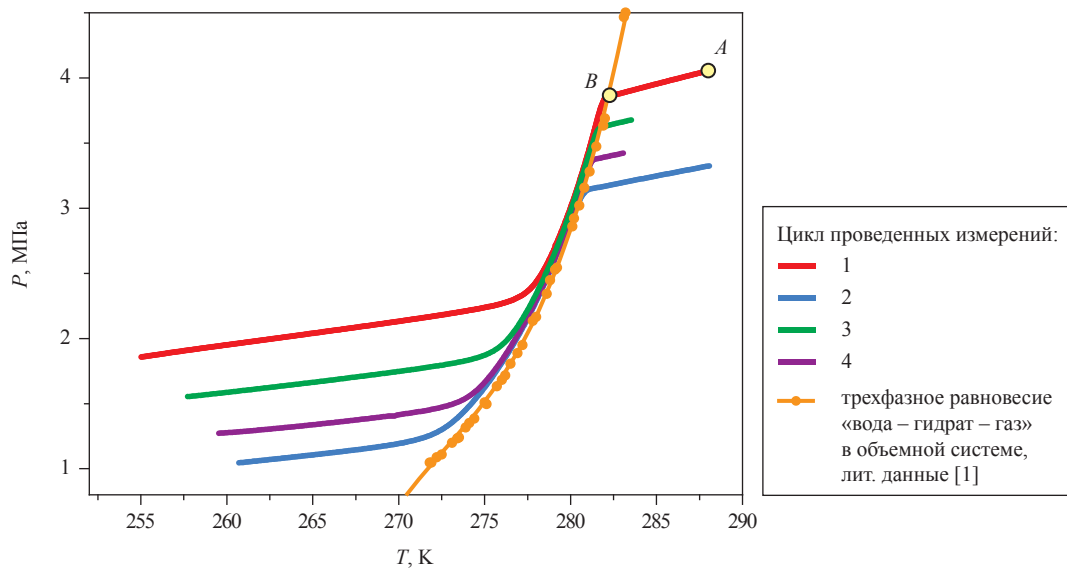


Рис. 4. Кривые зависимости давления от температуры при нагреве системы из состояния, когда вся вода находится в гидрате до полного разложения гидрата, соответствующие различным количествам воды и углекислого газа (см. таблицу)

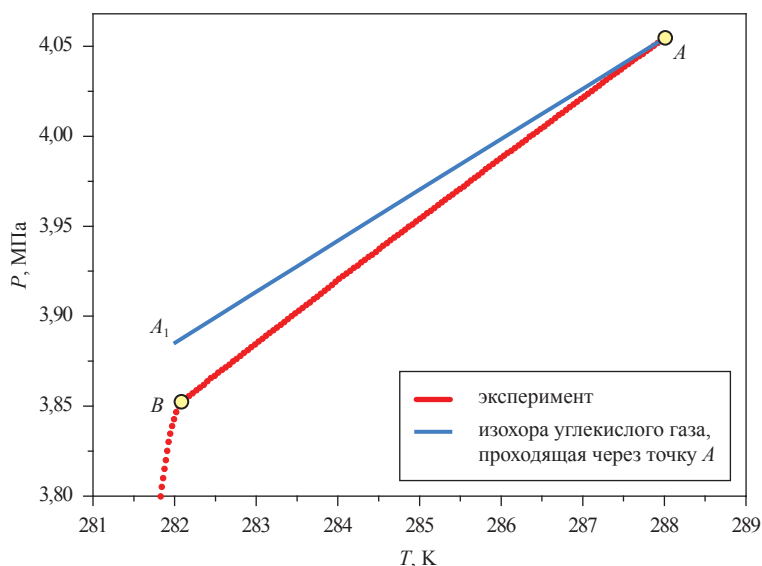


Рис. 5. Зависимость давления от температуры в системе «вода – углекислый газ» в области отсутствия гидрата (приведены расчеты для цикла 1)

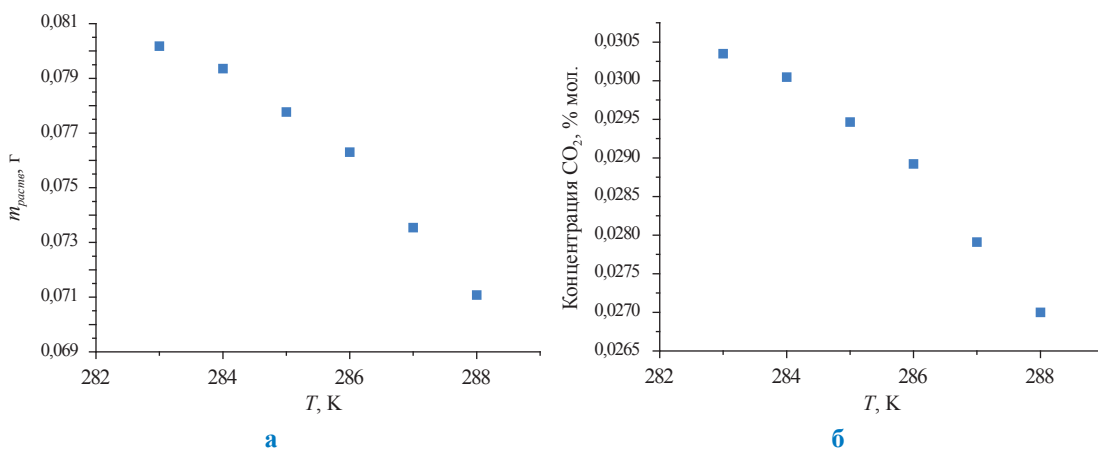


Рис. 6. Зависимость массы (а) и концентрации (б) растворенного в воде углекислого газа от температуры (приведены расчеты для цикла 1)

что $\lambda_{раств}$ выражается непосредственно через константу Генри (K_H):

$$\lambda_{раств} = R \frac{\partial \ln(K_H)}{\partial (1/T)},$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Константа Генри, связывающая концентрацию растворенного в воде газа (x) с его летучестью (f) при заданных значениях температуры и давления, по определению равна f/x .

В соответствии с общими правилами термодинамики [20] летучесть может быть найдена из соотношения

$$f = \int_0^p (z - 1) / PdP,$$

где $z = PV / RT$ – фактор сжимаемости газа. Интеграл может быть вычислен в рамках того

или иного уравнения состояния. В настоящей статье, однако, указанный интеграл вычислялся численно на основе справочных данных Американского института стандартов (www.nist.gov) [21]. Найденная таким образом зависимость K_H от T на линии AB (см. рис. 5) приведена на рис. 7а. На рис. 7б с целью оценки мольной теплоты растворения представлен график зависимости логарифма константы Генри ($R \ln(K_H)$) от обратной T . Представленные точки хорошо описываются функцией

$$R \ln(K_H) = 109 - 19659 T^{-1}.$$

Соответственно, $\lambda_{раств} = 19659$ Дж/мол. Это значение с высокой точностью совпадает с данными работы [2].

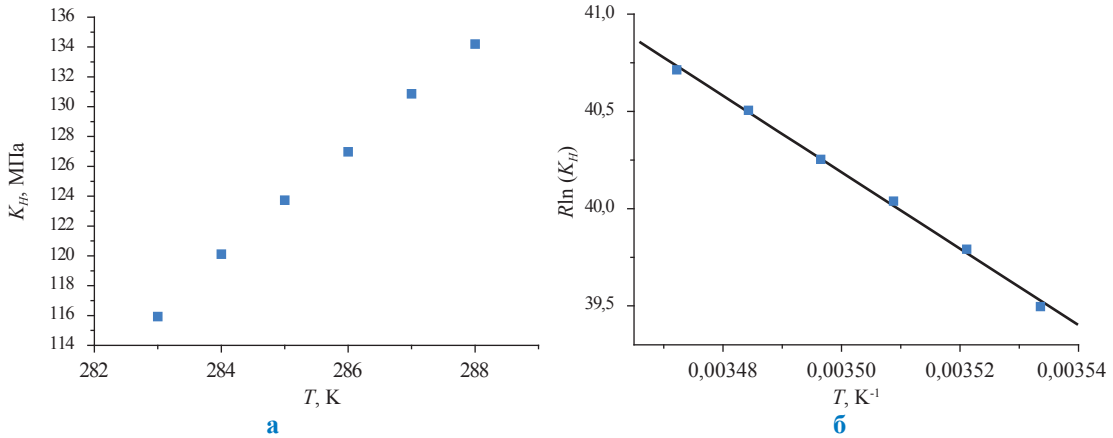


Рис. 7. Определение теплоты растворения углекислого газа в воде:
а – зависимость K_H от T для системы «вода – углекислый газ» (участок АВ на рис. 4);
б – зависимость $R \ln(K_H)$ от обратной T

4. Кривые трехфазного равновесия в системе «вода – углекислый газ». Влияние пористой среды

Кривая трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» измерялась в процессе непрерывного нагрева или охлаждения системы. Из-за конечности времени разложения и накопления гидрата система в процессе непрерывного нагрева или охлаждения могла отклоняться от состояния равновесия. С целью измерения истинных точек кривых равновесия процесс нагрева/охлаждения периодически прерывался, и система переводилась в теплоизолированный режим. Находясь в теплоизолированном режиме, система релаксировала к своему равновесному состоянию. Типичные вре-

менные зависимости температуры и давления в процессе релаксации системы к состоянию равновесия в режиме накопления гидрата представлены на рис. 8.

Релаксационные кривые, полученные в режиме разложения гидрата, отражены на рис. 9.

Принималось, что равновесным значениям температуры и давления на кривой трехфазного равновесия соответствуют асимптотические значения этих величин при $t \rightarrow \infty$ (см. рис. 8 и 9).

Согласно рис. 8 и 9, характерные времена накопления гидрата почти в два раза больше соответствующих времен его разложения.

На рис. 10 представлено сравнение данных, полученных в процессе непрерывного нагрева системы и нагрева с длительными паузами

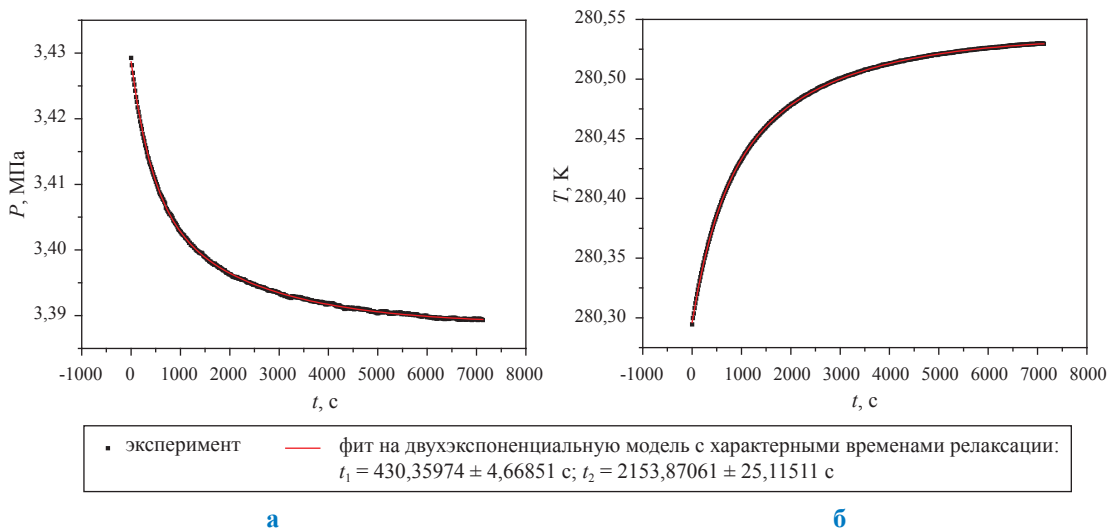


Рис. 8. Временная зависимость давления (а) и температуры (б) в процессе установления термодинамического равновесия при накоплении гидрата

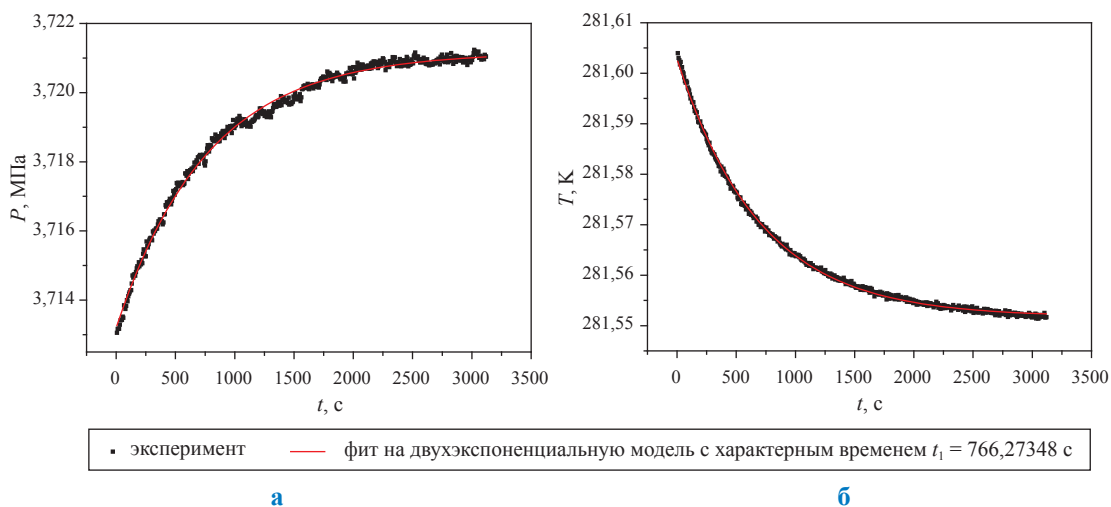


Рис. 9. Временная зависимость давления (а) и температуры (б) в процессе установления термодинамического равновесия при диссоциации гидрата

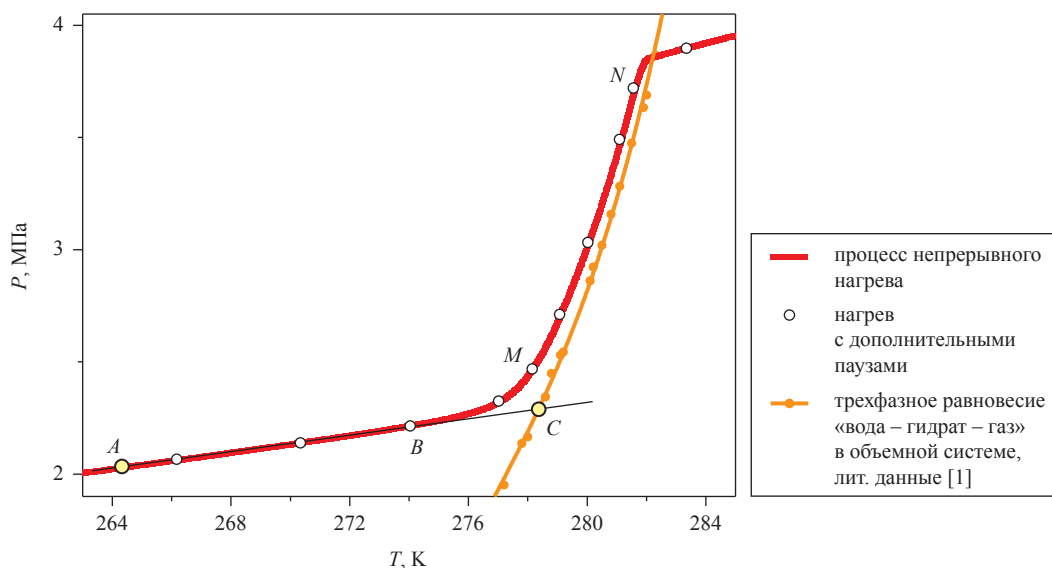


Рис. 10. Зависимость давления от температуры для процесса непрерывного нагрева системы и нагрева с длительными паузами для установления полного термодинамического равновесия

для установления полного термодинамического равновесия.

Совпадение данных, полученных двумя указанными способами, свидетельствует о том, что при выбранной скорости непрерывного нагрева (1,6 К/ч) поведение системы с высокой точностью является термодинамическим.

Согласно рис. 10, в пористой среде разложение гидрата начинается (точка *B*, $T \approx 274$ К) при температурах, значительно более низких, чем это происходит в объеме (точка *C*, $T \approx 278$ К). Сдвиг начала температуры диссоциации гидрата связан с так называемым эффектом Кельвина, описывающим фазовые переходы первого рода в ограниченных систе-

мах и связывающих сдвиг температуры перехода с кривизной границы раздела сосуществующих фаз и скрытой теплотой перехода:

$$\Delta T = \frac{T_{\phi} \kappa \sigma}{\rho_{\text{гидр}} \lambda},$$

где T_{ϕ} – температура фазового перехода в объеме; $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² – межфазное натяжение; $\rho_{\text{гидр}} \approx 10^3$ кг/м³ – плотность гидрата; $\lambda \approx 3,5 \cdot 10^5$ Дж/кг – теплота разложения гидрата; κ – кривизна межфазной границы. Соответственно, при $\Delta T = 4$ К получим $\kappa \approx 0,2$ нм⁻¹.

Основная часть линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» в использованном

кварцевом порошке сдвинута относительно соответствующей объемной кривой приблизительно на 0,5 К. Радиус кривизны межфазной границы «вода – гидрат», соответствующий такому смещению температуры перехода, равен приблизительно 50 нм.

5. Определение гидратного числа

Гидратное число n определяет количество молекул воды в кристаллографической ячейке гидрата, приходящихся на одну гостевую молекулу газа. Экспериментальное определение гидратного числа является важным, поскольку через этот параметр выражаются такие характеристики, как структура гидрата, плотность молекул газа в гидрате, теплота его разложения и др. В случае системы «углекислый газ – вода» при полном заполнении полостей кристаллографической ячейки $n = 5,75$. В реальной ситуации часть полостей остается незаполненной, и гидратное число оказывается выше приведенного стехиометрического значения. Значение n для гидрата диоксида углерода, полученное различными авторами, варьируется от 5,77 до 7,18 [3]. Возникает вопрос: чем обоснован подобный разброс и, в частности, зависит ли гидратное число от предыстории, связанной со способом приготовления гидрата?

Из приведенного выше определения гидратного числа следует:

$$n = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гидр}}}{V_{\text{CH}_4}^{\text{гидр}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гидр}} \mu_{\text{CH}_4}}{m_{\text{CH}_4}^{\text{гидр}} \mu_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гидр}}$, $V_{\text{CH}_4}^{\text{гидр}}$ – мольные числа воды и метана в гидрате; $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гидр}}$, $m_{\text{CH}_4}^{\text{гидр}}$ – массы воды и метана в гидрате; $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, μ_{CH_4} – мольные массы воды и метана.

Измеряя температуру и давление в ячейке, по стандартным справочным данным можно найти плотность углекислого газа и (исходя из условия материального баланса) массу газа, перешедшего в гидрат на линии трехфазного равновесия.

Прямой способ определения массы воды, перешедшей в гидрат, состоит в том, чтобы обеспечить такие условия образования гидрата, при которых вся имеющаяся в системе вода перейдет в гидрат. Контролировать присутствие свободной воды в данном эксперименте можно по скачку энтальпии в процессе нагревания или охлаждения системы.

Действительно, при охлаждении системы изменение количества гидрата в ней прекраща-

ется либо по причине перехода в гидрат всей имеющейся в системе воды, либо в связи с тем, что не перешедшая в гидрат вода замерзла, и время накопления гидрата превышает время охлаждения системы. В последнем случае, т.е. при наличии в системе остаточной воды, должны наблюдаться скачок энтальпии и, соответственно, аномальное поведение теплоемкости при температуре кристаллизации воды (при охлаждении системы) или плавления льда (при нагреве). Если вся вода находится в гидрате, скачок в энтальпии и аномалия теплоемкости при соответствующей температуре отсутствуют.

На рис. 11 отражено поведение теплоемкости гидрата метана при нагревании (когда вся вода находится в гидрате) и когда часть воды, оставшейся в свободном состоянии, замерзла, а затем расплавилась при 273,15 К. Поведение энтальпии показано на рис. 12.

Количество тепла, затраченного на плавление льда, $\Delta H_{\text{плав}} \approx 3$ Дж, что соответствует не перешедшей в гидрат массе воды (≈ 9 мг, или 1,3 % от всей имеющейся в системе воды). По теплоте плавления льда можно контролировать присутствие свободной воды в системе в количестве значительно меньшем, чем в приведенном случае.

Типичная зависимость теплоемкости гидрата от температуры при нагреве системы представлена на рис. 13, согласно которому наличие свободной воды в данном случае не наблюдается.

Основная трудность при определении n гидрата углекислого газа связана с заметным отклонением низкотемпературных прямолинейных участков на кривых нагрева гидрата (см. рис. 4), соответствующих равновесию «гидрат – газ», от изохоры. Зависимость плотности газа на этих участках от температуры приведена на рис. 14.

Отличие указанных участков от соответствующих изохор означает, что гидратное число при нагревании меняется.

Зная плотность диоксида углерода в газовой фазе ($\rho_{\text{CO}_2}^{\text{газ}}$), легко рассчитать массу газа, перешедшего в гидрат ($m_{\text{CO}_2}^{\text{гидр}}$):

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2}^{\text{гидр}} &= m_{\text{CO}_2}^{(0)} - m_{\text{CO}_2}^{\text{газ}} = \\ &= m_{\text{CO}_2}^{(0)} - \rho_{\text{CO}_2}^{\text{газ}} \left(V_{\text{яч}} - \frac{m_{\text{гидр}}}{\rho_{\text{гидр}}} \right) = \\ &= m_{\text{CO}_2}^{(0)} - \rho_{\text{CO}_2}^{\text{газ}} \left(V_{\text{яч}} - \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} + m_{\text{CO}_2}^{\text{гидр}}}{\rho_{\text{гидр}}} \right). \end{aligned}$$

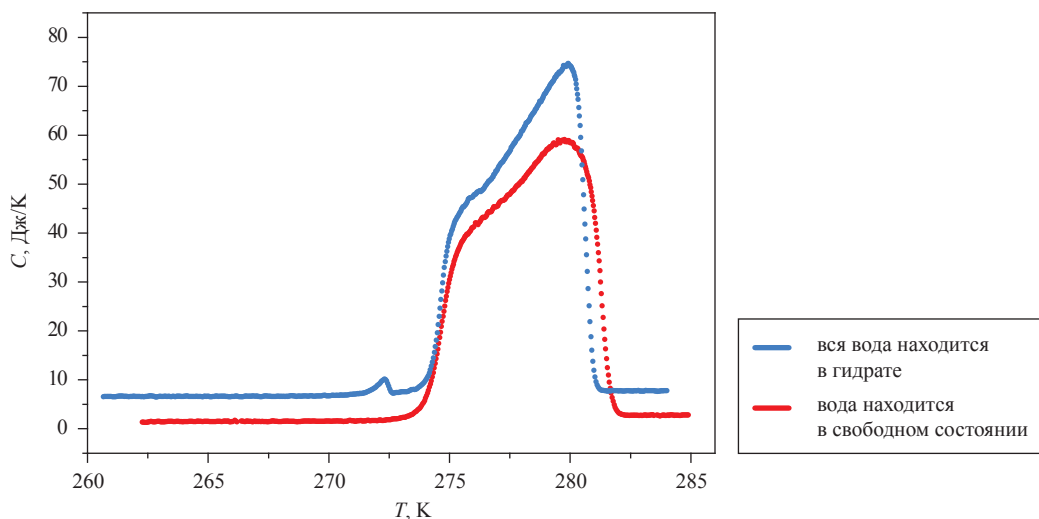


Рис. 11. Зависимость теплоемкости гидрата метана от температуры для двух реализаций системы: когда вся вода находится в гидрате и когда часть воды, оставшейся в свободном состоянии, замерзла, а затем расплавилась при нагреве при 273,15 К

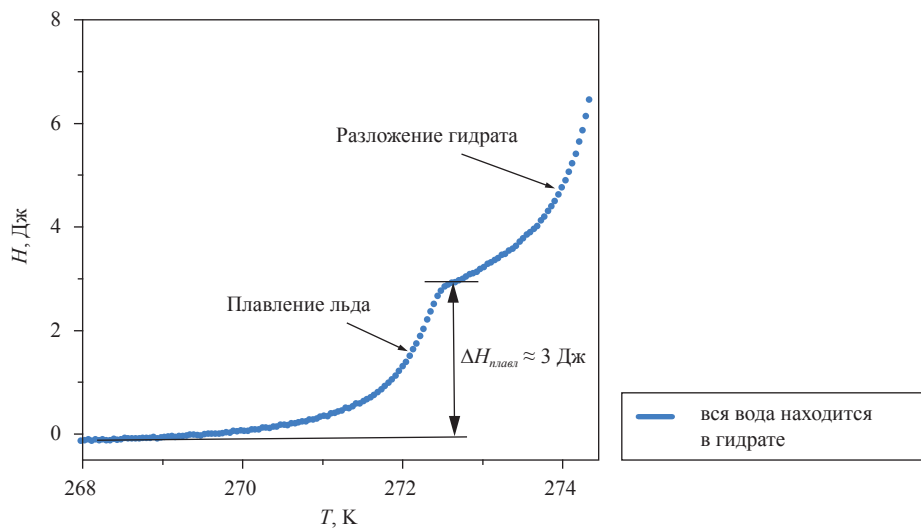


Рис. 12. Зависимость энтальпии замерзшей остаточной воды от температуры

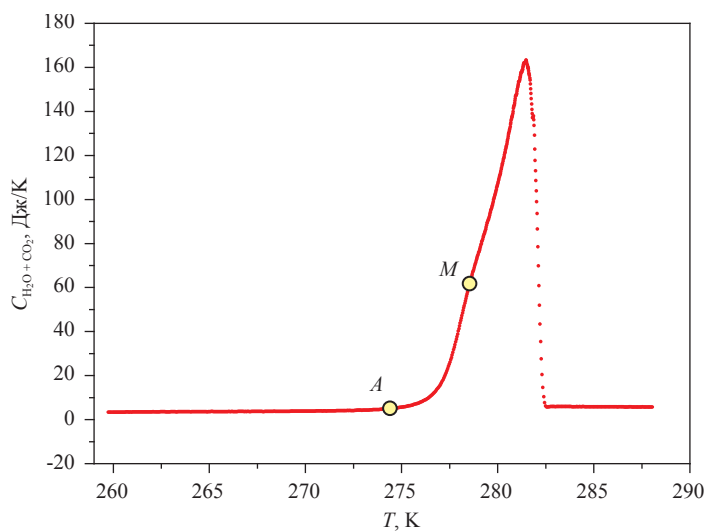


Рис. 13. Удельная теплоемкость системы «вода – углекислый газ» в области существования гидрата

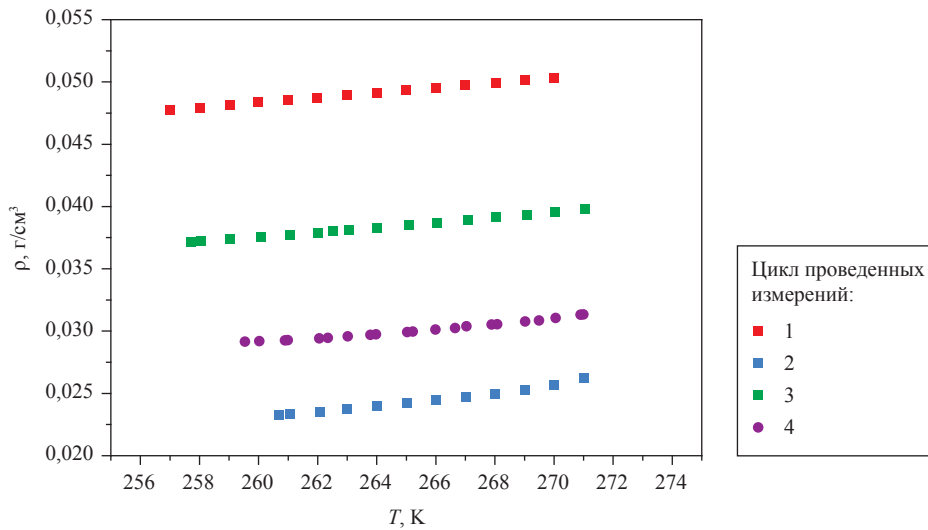


Рис. 14. Зависимость плотности углекислого газа от температуры на линиях двухфазного равновесия «гидрат – газ»

Отсюда:

$$m_{CO_2}^{гидр} = \frac{m_{CO_2}^{(0)} - \rho_{CO_2}^{газ} \left(V_{яч} - \frac{m_{H_2O}^{(0)}}{\rho_{гидр}} \right)}{1 - \frac{\rho_{CO_2}^{газ}}{\rho_{гидр}}};$$

$$n = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{H_2O}} \frac{m_{H_2O}^{(0)} \left(1 - \frac{\rho_{CO_2}^{газ}}{\rho_{гидр}} \right)}{m_{CO_2}^{(0)} - \rho_{CO_2}^{газ} \left(V_{яч} - \frac{m_{H_2O}^{(0)}}{\rho_{гидр}} \right)} \quad (2)$$

Здесь $m_{CO_2}^{(0)}$, $m_{CO_2}^{газ}$ – исходная и оставшаяся после перехода всей воды в гидрат массы диоксида углерода; $m_{H_2O}^{(0)}$ – полная масса воды; μ_{CO_2} – молярная масса диоксида углерода. Как и ранее,

$\rho_{CO_2}^{газ}$ может быть найдена из справочных данных. Подчеркнем, что формулы (2) справедливы лишь при условии, что вся вода находится в гидрате, соответственно, ее масса фиксирована и известна. Учитывая, что при переходе через 0 °С никаких следов плавления льда, который должен был бы образоваться при разложении гидрата, и появления в системе свободной воды не наблюдается, предполагаем, что именно такая ситуация имеет место на прямолинейных участках кривых нагрева на рис. 4 и 14.

На рис. 15 представлено простое геометрическое построение для определения зависимости гидратного числа от температуры на прямолинейном участке AB кривой нагрева цикла 1. Значения гидратных чисел, соответствующих прямолинейному участку AB , представлены

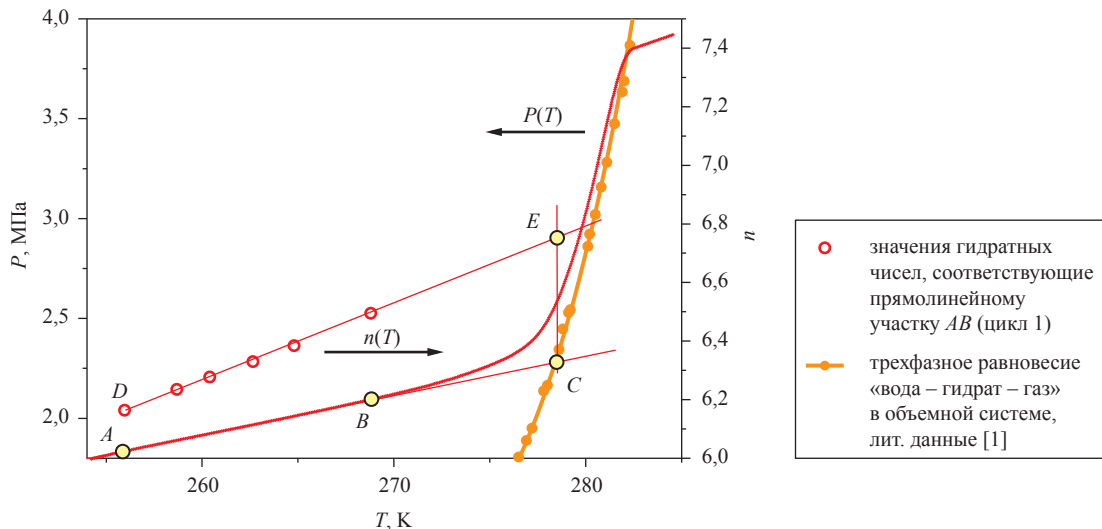


Рис. 15. Определение гидратного числа на линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ»

точками на линии DE . Значение гидратного числа на линии трехфазного равновесия получается линейной экстраполяцией этих точек к температуре, соответствующей объемному переходу (точка C). Согласно рис. 15, гидратное число меняется от 6,16 (в точке A) до 6,75 (в точке C).

Аналогичное построение для всех циклов разложения гидрата, изученных в данной работе (см. рис. 4), представлено на рис. 16.

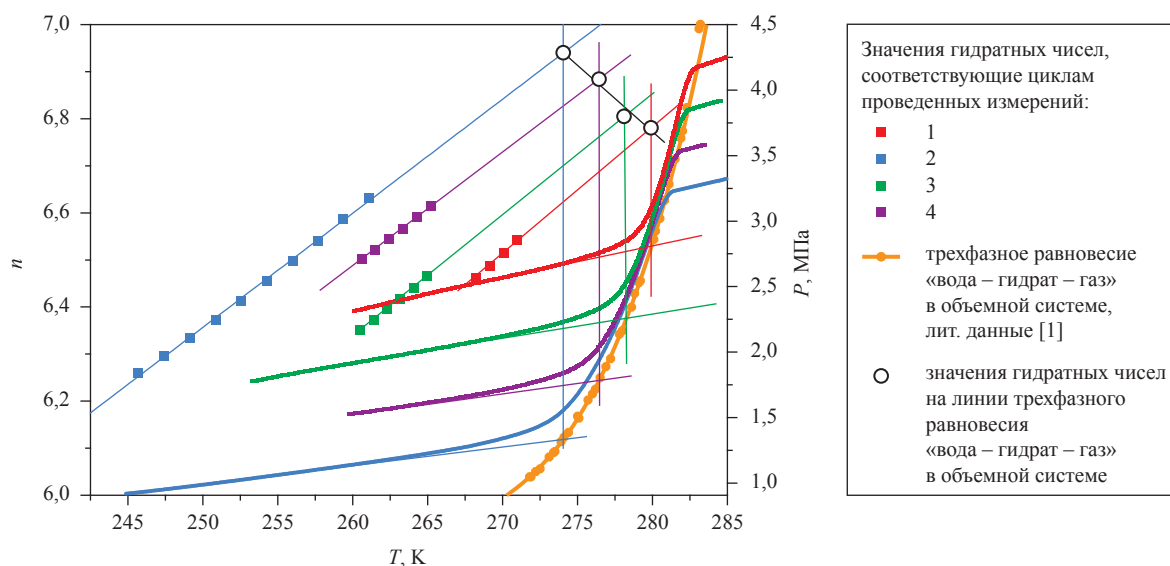


Рис. 16. Определение гидратного числа для всех проведенных в работе циклов измерений

Согласно приведенным графикам, на участках кривых нагрева гидрата, соответствующих равновесию «гидрат – газ», гидратное число растет с повышением температуры. В то же время на линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» увеличение температуры сопровождается уменьшением гидратного числа. Из этого следует, что гидратное число является монотонно возрастающей функцией температуры и монотонно убывающей функцией давления. На линии двухфазного равновесия «гидрат – газ» имеют место незначительное возрастание давления и существенный рост температуры, которыми в основном и определяется увеличение гидратного числа. На линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ», наоборот, наблюдаются незначительное возрастание температуры и существенный рост давления. Соответственно, гидратное число уменьшается.

6. Теплота разложения гидрата углекислого газа

Известно, что процесс диссоциации (накопления) гидрата является фазовым переходом первого рода и сопровождается выделением (или поглощением) скрытой теплоты фазового перехода. Ранее при изучении гидрата метана авторами было показано [22], что скрытая теплота фазового перехода ($\lambda_{\text{дис}}$) на линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» может быть найдена непосредственно из измерений теплоемкости системы. Используя законы сохранения энергии и массы, теплота диссоциации гидрата может быть записана в виде

$$\lambda_{\text{дис}} = \frac{C_{\text{общ}} - C_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} - C_{\text{CH}_4}^{\text{газ}} m_{\text{CH}_4}^{(0)} - \left(C_{\text{гидр}} - \frac{\tilde{n}}{1 - \tilde{n}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{1 + \tilde{n}} C_{\text{CH}_4}^{\text{газ}} \right) m_{\text{гидр}}}{dm_{\text{гидр}} / dT}, \quad (3)$$

где $C_{\text{общ}}$ – общая теплоемкость системы; $C_{\text{H}_2\text{O}}$, $C_{\text{CH}_4}^{\text{газ}}$ и $C_{\text{гидр}}$ – удельные теплоемкости

воды, газа (метана) и гидрата соответственно; $\tilde{n} = n\mu_{\text{H}_2\text{O}} / \mu_{\text{CH}_4}$. Масса гидрата метана ($m_{\text{CH}_4}^{\text{зидр}}$) равна

$$m_{\text{CH}_4}^{\text{зидр}} = \frac{m_{\text{CH}_4}^{(0)} - \rho_{\text{CH}_4}^{\text{зидр}} \left(V_{\text{cell}} - \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{\frac{1}{1 + \tilde{n}} + \rho_{\text{CH}_4}^{\text{зидр}} \left(\frac{\tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\rho_{\text{зидр}}} \right)}, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{CH}_4}^{\text{зидр}}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотности метана (газа) и воды соответственно.

В случае гидрата углекислого газа ситуация усложняется тем, что в процессе его разложения часть углекислого газа растворяется в воде, образующейся при разложении гидрата. Растворение газа в воде сопровождается довольно значительным выделением тепла, которое необходимо учитывать в уравнении теплового баланса для правильного расчета теплоты разложения гидрата. Кроме того, эффект растворения важен при расчете количества газа, находящегося в гидрате.

Учет двух указанных обстоятельств приводит к следующей модификации формулы (3):

$$\lambda_{\text{оис}} = \frac{C_{\text{общ}} - C_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} - C_{\text{CO}_2} \left[m_{\text{CO}_2}^{(0)} - \delta m_{\text{раств}} \left(m_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} - \frac{\tilde{n}}{1 + \tilde{n}} m_{\text{зидр}} \right) \right]}{dm_{\text{зидр}} / dT} - \frac{\left(C_{\text{зидр}} - \frac{\tilde{n}}{1 - \tilde{n}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{1 + \tilde{n}} C_{\text{CO}_2} \right) m_{\text{зидр}}}{dm_{\text{зидр}} / dT} - \lambda_{\text{раств}} \delta m_{\text{раств}} \frac{\tilde{n}}{1 - \tilde{n}}, \quad (5)$$

где $\tilde{n} = n(T)\mu_{\text{H}_2\text{O}} / \mu_{\text{CO}_2}$; $\delta m_{\text{раств}} = m_{\text{раств}} / m_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)}$ – количество углекислого газа, растворяющегося в 1 г воды; $C_{\text{общ}} = C / (m_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} + m_{\text{CO}_2}^{(0)})$ – общая удельная теплоемкость системы «углекислый газ – вода»; C_{CO_2} – удельная теплоемкость углекислого газа; $n(T)$ – зависящее от температуры гидратное число (см. рис. 17). Теплоемкость $C_{\text{зидр}}$ определяется непосредственно из эксперимента (см. рис. 8). Теплоемкости C_{CO_2} и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ могут быть найдены из стандартных справочных данных. Масса гидрата $m_{\text{CO}_2}^{\text{зидр}}$ вычисляется в соответствии с уравнением

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{зидр}} = \frac{m_{\text{CO}_2}^{(0)} - \rho_{\text{CO}_2} \left(V_{\text{яч}} - \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - m_{\text{раств}}}{\frac{1}{1 + \tilde{n}} + \rho_{\text{CO}_2} \left(\frac{\tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\rho_{\text{зидр}}} \right)}. \quad (6)$$

Используя формулы (5), (6) и полученные в настоящей работе экспериментальные данные, нетрудно найти значения теплоты разложения гидрата на линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ».

На рис. 17а представлены результаты вычисления удельной теплоты разложения гидрата углекислого газа:

- с учетом растворения газа в воде: $\lambda_1 = (345 \pm 2)$ Дж/г;
- без учета растворения газа в воде: $\lambda_2 = (321 \pm 2)$ Дж/г.

На рис. 17б отражены результаты расчета мольной теплоты разложения гидрата углекислого газа для циклов измерения, выполненных в настоящей статье.

Таким образом, можно утверждать, что мольная теплота разложения гидрата CO_2 на линии трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ» в изученном диапазоне давлений и температур постоянна и равна:

$$\lambda = (57 \pm 1) \text{ Дж/мол.}$$

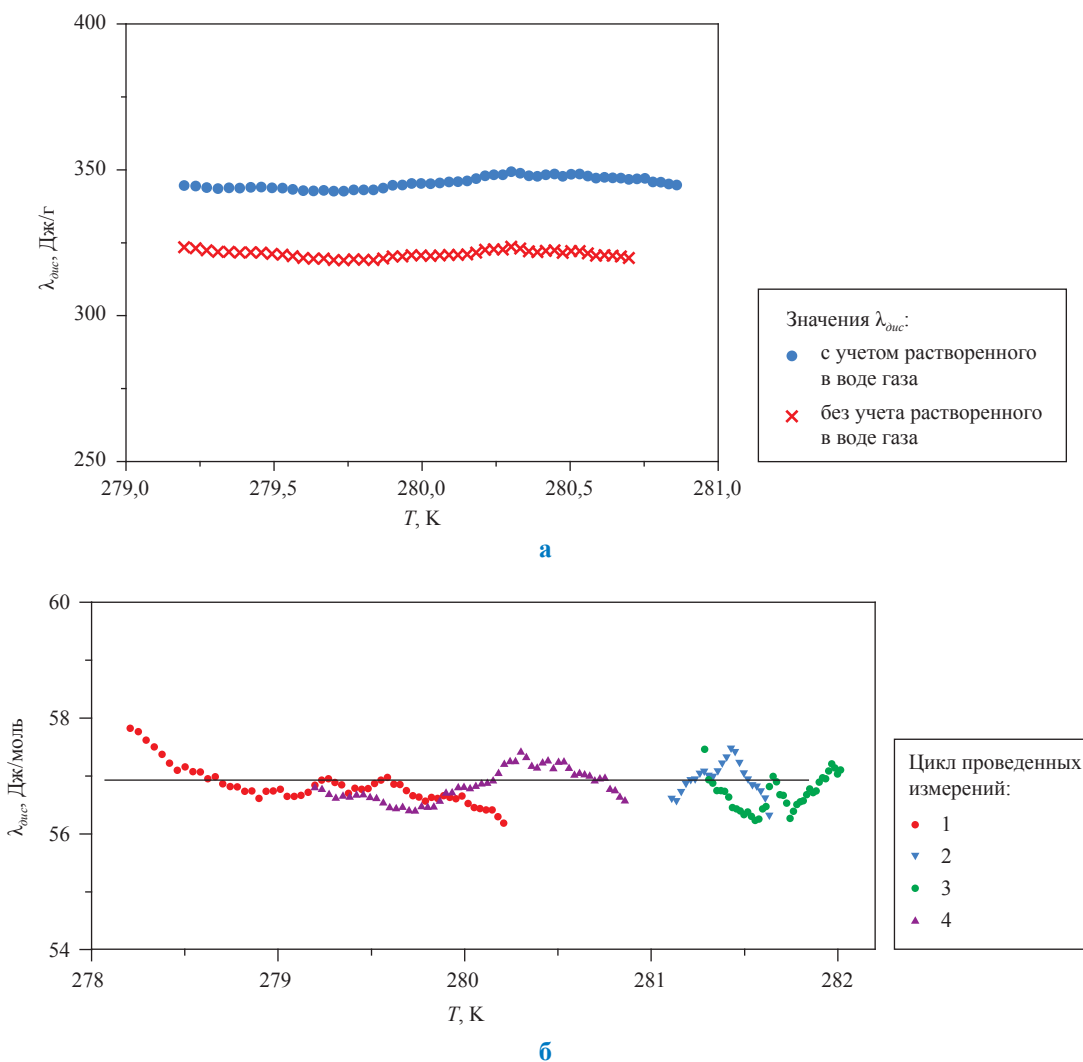


Рис. 17. Теплота диссоциации гидрата углекислого газа:
а – с учетом и без учета теплоты его растворения в воде;
б – с учетом теплоты его растворения в воде для всех циклов измерения

В заключение необходимо сделать два замечания относительно полученных выше результатов.

Первое из них касается утверждения о том, что теплота растворения углекислого газа в воде не зависит от температуры (см. рис. 7б). Это утверждение следует непосредственно из возможности обработки представленных на рис. 7б точек на линейную зависимость. Однако необходимо иметь в виду, что, с одной стороны, речь в данном случае идет об обработке слабо меняющейся логарифмической функции, а с другой – ее зависимости от обратной температуры, т.е. от аргумента, область изменения которого составляет всего несколько десятитысячных. Для того чтобы в таких условиях отличить линейную функцию от какой-либо более сложной зависимости,

требуется существенно повысить точность эксперимента.

Второе замечание относится к утверждению о зависимости гидратного числа от температуры. Оно сделано на том основании, что при нагреве системы из области температур ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в области выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ отсутствует аномалия теплоемкости, связанная с плавлением льда. Из этого факта в работе сделан вывод о том, что увеличение гидратного числа при нагреве системы из области низких температур не сопровождается появлением в ней свободной воды. Однако, строго говоря, отсутствие указанной аномалии свидетельствует лишь об отсутствии льда, но не об отсутствии воды, например в виде незамерзающих смачивающих гидрат пленок. Анализ указанной возможности будет посвящена специальная работа.

Список литературы

1. Sloan E.D. Gas hydrates of natural gases. – 2nd ed. / E.D. Sloan. – Marcel.
2. Carroll J.J. Natural gas hydrates: a guide for engineers / J.J. Carroll // Gulf Professional Publishing. – 2002.
3. Istomin V.A. Gas hydrates in nature / V.A. Istomin, V.S. Yakushev. – M.: Nedra, 1992.
4. Zatsepina O.Y. Nucleation of CO₂ hydrate in porous medium / O.Y. Zatsepina, B.A. Buffet // Fluid Phase Equilib. – 2002. – V. 200. – P. 263–275.
5. Smith D. Thermodynamics of carbon dioxide hydrate formation in media with broad pore-size distributions / D. Smith, J. Wilder, K. Seshadri // Environ. Sci. Technol. – 2002. – V. 36. – P. 5192–5198.
6. Kumar A. Formation and dissociation of gas hydrates in porous media / A. Kumar // Master Thesis. – Calgary, Canada, 2005.
7. Anderson R. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica / R. Anderson, M. Llamedo, B. Tohidi et. al // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 3507–3514.
8. Wilder J.W. Modeling hydrate formation in media with broad pore size distributions / J.W. Wilder, K. Seshadri, D.H. Smith // Langmuir. – 2001. – V. 17. – P. 6729–6735.
9. Sloan E.D. Clathrate hydrate measurements: microscopic, mesoscopic, and macroscopic / E.D. Sloan // J. Chem. Thermodynamics. – 2003. – V. 35. – P. 41–53.
10. Circone S. CO₂ hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and comparison to structure I CH₄ hydrate / S. Circone, L.A. Stern, S.H. Kirby et. al // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 5529–5539.
11. Истомин В.А. Фундаментальные исследования свойств газовых гидратов для решения проблем добычи и хранения природного газа / В.А. Истомин, А.М. Деревягин // Современное состояние газогидратных исследований в мире и практические результаты для газовой промышленности. – М.: ИРЦ Газпром, 2004. – С. 17–20.
12. Brewer P.G. Gas hydrate formation in the deep sea: In situ experiments with controlled release of methane, natural gas and carbon dioxide / P.G. Brewer, F.M. Orr, G. Friederich et. al // Energy Fuels. – 1998. – V. 12. – P. 183–188.
13. Aladko E.Y. Dissociation conditions of methane hydrate in mesoporous silica gels in wide ranges of pressure and water content / E.Y. Aladko, Y.A. Dyadin, V.B. Fenelonov et. al // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P.16540–16547.
14. Buffet B.A. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media / B.A. Buffet, O.Y. Zatsepina // Marine Geology. – 2000. – V. 164. – P. 69–77.
15. Anderson R. Characteristics of clathrate hydrate equilibria in mesopores and interpretation of experimental data / R. Anderson, M. Llamedo, B. Tohidi et. al // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 3500–3506.
16. Yang H.Q. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review / H.Q. Yang, Z.H. Xu, M.H. Fan et. al // J. Environ. Sci. – 2008. – V. 20. – P. 14–27.
17. Kang S.-P. Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen (carbon dioxide + nitrogen) and (carbon dioxide + nitrogen + tetrahydrofuran) / S.-P. Kang, H. Lee, B.-J. Ryu. // J. Chem. Thermodynamics. – 2001. – V. 33. – P. 513–521.
18. Anderson G.K. Enthalpy of dissociation and hydration number of carbon dioxide hydrate from the Clapeyron equation / G.K. Anderson // J. Chem. Thermodynamics. – 2003. – V. 35. – P. 1171–1183.
19. Carroll J.J. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure / J.J. Carroll, J.D. Slupsky, A.E. Mather // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 20. – № 6. – P. 1201–1209.
20. Anderson G.K. Solubility of carbon dioxide in water under incipient clathrate formation conditions / G.K. Anderson // J. Chem. Eng. – 2002. – V. 47. – P. 219–222.
21. Thermophysical properties of fluid systems: The National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry Webbook Database. – <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>
22. Voronov V.P. Thermodynamic properties of methane hydrate in quartz powder / V.P. Voronov, E.E. Gorodetskii, S.S. Safonov // J. Phys. Chem. – 2007. – V. 111. – P. 11486–11496.

УДК 550.8.08

Е.В. Шеберстов

Математическое обеспечение лабораторных исследований керна

Ключевые слова:

математическое обеспечение, относительные фазовые проницаемости, лабораторный эксперимент, многофазная фильтрация, обратные задачи.

Keywords:

mathematical support, relative phase permeability, laboratory experiment, multi-phase filtration, inverse problems.

Сочетание физического и математического моделирования служит основным инструментом изучения процессов в нефтегазовых коллекторах. Для планирования лабораторных исследований и интерпретации их результатов многими фирмами созданы специальные компьютерные модели. К сожалению, в последние два десятилетия разработка корпоративного математического обеспечения в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» была практически исключена из планов научно-исследовательских работ. Отсутствие удобных, открытых для пользователя программных продуктов негативно влияет на полноту и достоверность извлекаемой из экспериментов информации. Вместе с тем развитие экспериментальной техники, средств измерения и компьютерных технологий открывают новые возможности для углубленного изучения способов добычи углеводородов как давно применяемых на практике, так и новых. Все более реальной становится замена дорогостоящих и затратных по времени лабораторных экспериментов на вычислительные. Сказанным определяется актуальность разработки и создания математического обеспечения экспериментальных исследований. В настоящей статье обсуждаются задачи, связанные с исследованиями многофазной фильтрации, в частности с определением относительных фазовых проницаемостей и капиллярных давлений (ОФП и P_c) для нефтегазовых пластов.

Совместная фильтрация двух или трех несмешивающихся жидкостей остается предметом активных теоретических и экспериментальных исследований в течение нескольких последних десятилетий. Предложенные к настоящему времени теоретические и математические модели в первом приближении можно разделить на две группы, различающиеся масштабом описания процессов в пористой среде.

При описании моделей первой группы (в масштабе пор – *pore scale models*) рассматривается течение ньютоновских (и неньютоновских) жидкостей и многофазных смесей в пустотном пространстве пористого материала с учетом его реальной крайне нерегулярной геометрии. Это направление активно развивается благодаря успехам компьютерной томографии и вычислительной гидродинамики. Объектами моделирования являются элементы с линейным размером 1–3 мм, содержащие около 10^4 пор. На настоящий момент эти модели имеют скорее исследовательское назначение и пока не предоставляют рутинного метода определения характеристик для применяемых на практике гидродинамических моделей.

В моделях второй группы среда характеризуется макроскопическими свойствами (пористость, проницаемость, насыщенность, скорость фильтрации и т.д.). Значения свойств в точке определяются усреднением по так называемому элементарному представительному объему (ЭПО), окружающей точку. Для использования моделей этого типа необходимо, чтобы ЭПО содержал статистически представительный набор характерных особенностей среды, и в то же время чтобы его размеры были много меньше размеров области фильтрации. Оценке размеров ЭПО посвящены специальные исследования. Так, для песчаников и искусственных пористых сред, рассмотренных в статье [1], линейный размер ЭПО для пористости, проницаемости и удельной поверхности составляет в среднем 1 мм. В этом случае стандартный образец содержит около 10^4 – 10^5 элементарных объемов. Считается, что такое соотношение позволяет использовать математические модели макроуровня для описания фильтрации в лабораторной модели.

Конструкция экспериментальной установки и выбор образцов дают основание считать фильтрацию в опытах одномерной, и процесс описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial(mAs_i)}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial l} = 0, \quad (1)$$

$$q_i = -KA \frac{k_i}{\mu_i} \left(\frac{\partial P_i}{\partial l} + g\rho_i \frac{\partial Z}{\partial l} \right), \quad (2)$$

$$P_{12} = P_2 - P_1, P_{23} = P_3 - P_2. \quad (3)$$

Здесь $i = 1, \dots, n$ (для двух- и трехфазной фильтрации n имеет значения 2 и 3 соответственно); m, K – средние по сечению пористость и проницаемость; q_i, P_i, s_i – объемный расход, давление и насыщенность фаз; μ_i, k_i – вязкость и относительная фазовая проницаемость; ρ_i, g – плотность и ускорение свободного падения; Z – высота над уровнем моря; P_{12}, P_{23} – капиллярное давление; A – площадь поперечного сечения физической модели.

Для дальнейшего расчета введем обозначения:

$$\varphi_i = \frac{k_i}{\mu_i}, \varphi = \sum_1^n \varphi_i, f_i = \frac{\Phi_i}{\Phi}, \rho_f = \sum_1^n \rho_i f_i. \quad (4)$$

Предполагается, что изменение насыщенности происходит медленно, и в каждый момент распределение фаз по порам соответствует состоянию капиллярного равновесия. Каждая фаза движется по занимаемому ею пространству независимо от присутствия другой фазы. Следовательно, ОФП и P_c являются однозначными функциями насыщенности. Определение этих функций на основании соотношения системы (1)–(3) и измерений, выполненных в специальном образом организованных лабораторных экспериментах, составляет одну из основных задач математического обеспечения.

Определения ОФП, регламентируемые ОСТ 39-235-89 [2], включают серию опытов, в каждом из которых реализуется установившаяся совместная фильтрация двух или трех флюидов через модель пласта. На каждом режиме измеряются перепад давлений и средняя насыщенность. Суммарный расход жидкостей одинаков во всех опытах, а объемная доля фаз изменяется от опыта к опыту.

В случае установившейся двухфазной фильтрации, как следует из уравнения (1), объемные расходы фаз не зависят от пространственной координаты. Выбирая в качестве зависимой переменной насыщенность первой фазы и исключая давление из системы (2), получаем в случае горизонтальной модели дифференциальное уравнение

$$F_1 - f_1(s) = \frac{KA}{qL} \frac{\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2} \frac{dP_{12}}{ds} \frac{ds}{dx}, \quad (5)$$

где F_1 – объемная доля флюида 1 в потоке; $q = q_1 + q_2$; $x = l/L, L$ – длина модели пласта.

В ОСТ 39-235-89 [2] предполагается, что суммарный расход и длина модели выбранны настолько большими, что членом, стоящим в правой части (5), можно пренебречь. Приравнивание правой части к нулю приводит к уравнению, которое не содержит координаты x , и следовательно, определяемая этим уравнением насыщенность постоянна и равна среднему (по объему модели) значению. Если с учетом этого обстоятельства проинтегрировать уравнения (2) от входного сечения до выходного, то получим расчетные формулы, связывающие перепады давлений в фазах, суммарный расход и значения ОФП для фаз. Значение средней насыщенности определяют взвешиванием модели пласта или расчетом на основе материального баланса.

Применение метода для трехфазной фильтрации требует значительного увеличения количества опытов из-за удвоения числа независимых переменных функций ОФП.

Приняв в качестве неизвестных s_1 и s_3 и исключив из (2) давления, получим систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$F_1 - f_1 = \frac{KA}{qL} \Phi_1 \left[(1 - f_1) \frac{dP_{12}}{dx} + f_3 \frac{dP_{23}}{dx} - Lg'(\rho_1 - \rho_f) \right], \quad (6)$$

$$F_3 - f_3 = \frac{KA}{qL} \Phi_3 \left[-f_1 \frac{dP_{12}}{dx} - (1 - f_3) \frac{dP_{23}}{dx} - Lg'(\rho_3 - \rho_f) \right]. \quad (7)$$

Система упрощается, если капиллярные давления зависят только от одной («своей») насыщенности: $P_{12} = P_{12}(s_1)$ и $P_{23} = P_{23}(s_3)$.

Пренебрегая правыми частями, получим два уравнения, не содержащих пространственной координаты:

$$f_1(s_1, s_2) = F_1 = q_1/q \text{ и } f_3(s_1, s_3) = F_3 = q_3/q. \quad (8)$$

Интегрируя уравнение (2) с учетом постоянства насыщенностей вдоль образца, получаем для горизонтальной модели расчетные формулы, рекомендованные [2]:

$$k_i(s_1, s_3) = \frac{\mu_i q_i L}{KA \Delta P}. \quad (9)$$

Таким образом, ОФП, рассчитанные по отраслевому стандарту, будут согласованы с исходной моделью (1)–(3) при выполнении ряда условий: одномерность фильтрации, выход на установившийся режим, незначительность различия давлений в фазах, горизонтальное положение модели, ее (макро-) однородность по проницаемости и площади поперечного сечения и т.д. Для контроля погрешностей, вызванных нарушением указанных условий, необходимо создать максимально полную цифровую модель, применив, например, метод Рунге–Кутты для решения уравнения (5) и системы (6), (7). Учет зависимости площади поперечного сечения и проницаемости от пространственной координаты позволит в том числе анализировать (квази)установившуюся фильтрацию в окрестности скважины с учетом краевого эффекта и неоднородности призабойной зоны пласта. Повышенного внимания требует вопрос о граничных условиях (или о непрерывности фазовых давлений при переходе через торцевые сечения) [3].

Помимо метода определения ОФП, рекомендованного [2], могут применяться другие алгоритмы организации и обработки экспериментов по установившейся фильтрации. Они различаются между собой комплексом измерений и способом интерпретации. Так, в статье [3] предложен способ измерения перепадов давления в фазах с помощью специальной приставки, позволяющей отдельно подавать фазы во входное сечение экспериментальной модели. Серия опытов проводится при фиксированной доле фаз в потоке $F_i = q_i/q$. От опыта к опыту изменяется суммарный расход q . Для расчета ОФП используются соотношения, являющиеся строгим следствием модели (5) для течения в горизонтальном образце. Данный способ позволяет избежать погрешностей, вызванных концевым эффектом, но при этом предполагается, что ОФП и P_c не зависят от скорости фильтрации. Похожий алгоритм предложен в статьях [4, 5]. Этот и прочие методы (например, с применением измерений насыщенности *in situ*) необходимо предусмотреть при разработке математического обеспечения. Наличие надежной цифровой модели установившейся фильтрации, основанной на численном решении уравнения (5) и системы (6), (7), позволит имитировать методы определения ОФП и P_c по любому комплексу измерений стационарных режимов.

К числу стандартных процедур относятся также лабораторные опыты по определению коэффициентов вытеснения, которые регламентирует ОСТ 39-195-86 [6]. В этих опытах создается однородное распределение насыщенности в модели пласта и производится закачка в модель одного из флюидов на постоянном расходе, затем измеряют изменяющиеся во времени перепад давлений, среднюю насыщенность и нако-

пленные объемы поступивших в модель и вытесненных через выходное сечение флюидов. Эксперименты по вытеснению непосредственно воспроизводят нестационарное течение в реальном пласте и отражают влияние неравновесности распределения фаз по порам. Стандарт [6] не предусматривает вычисления зависящих от насыщенности функций, однако, сопоставляя результаты измерений с моделью (1)–(3), можно получить ценную информацию об ОФП. Наиболее просто поведение фазовых проницаемостей выявляется в процессах, не подверженных сильному влиянию капиллярного давления. В этом случае изменение профиля насыщенности при вытеснении одного флюида другим описывается уравнением гиперболического типа, которое следует из системы (1), (2) в предположении равенства фазовых давлений:

$$\frac{\partial s_1}{\partial t} + \frac{q}{mAL} \frac{\partial f_1}{\partial x} = 0. \quad (10)$$

Это уравнение позволяет определить насыщенность, а давление при известной насыщенности определяется из закона Дарси.

Модель Баклея–Левретта (10) допускает решения, содержащие подвижные скачки насыщенности. Влияние капиллярного давления проявляется в формировании переходной зоны в окрестности скачка. Если ширина зоны невелика, то модель отражает основной механизм двухфазной фильтрации – перенос флюидов под действием градиента давления. Возможность использования этой модели существенно облегчает анализ экспериментальных данных, так как она не требует задания граничного условия для насыщенности в выходном сечении. Для однородной модели пласта решение уравнения (10) имеет простую структуру. В выходном сечении ($x = 1$) выполняется ряд соотношений, связывающих время, значения функций $f(s)$, $f'(s)$ и среднюю насыщенность с измеряемыми величинами. На основе этих соотношений исследователями (Х. Вельге, Д.А. Эфрос, Ф.Ф. Джонсон, Д.П. Босслер, В.О. Науманн и др.) предложено несколько модификаций обработки результатов эксперимента и определения ОФП. Указанные соотношения выполняются после прорыва закачиваемого флюида через выходное сечение, т.е. после прохода фронта.

Аналогичная модель для трехфазной фильтрации сводится к системе двух квазилинейных уравнений первого порядка относительно насыщенностей s_1 и s_3 :

$$\frac{\partial(s_1)}{\partial t} + \frac{q}{mAL} \left(f_{1,1} \frac{\partial s_1}{\partial x} + f_{1,3} \frac{\partial s_3}{\partial x} \right) = 0, \quad (11)$$

$$\frac{\partial(s_3)}{\partial t} + \frac{q}{mAL} \left(f_{3,1} \frac{\partial s_1}{\partial x} + f_{3,3} \frac{\partial s_3}{\partial x} \right) = 0, \quad (12)$$

$$\text{где } f_{i,j} = \frac{\partial f_i}{\partial s_j}.$$

В отличие от уравнения (10), тип системы дифференциальных уравнений (11), (12) неочевиден. Он определяется знаком дискриминанта:

$$D = (f_{1,1} - f_{3,3})^2 + 4f_{1,3}f_{3,1}. \quad (13)$$

Система относится к гиперболическому ($D > 0$) или эллиптическому ($D < 0$) типу. В ряде работ установлено, что для применяемых в расчетах ОФП система может оказаться эллиптической. Известно, что для такой системы решение задачи с начальными условиями некорректно и неустойчиво. Если система относится к гиперболическому типу, то структура решения аналогична структуре решения уравнения (10) и в принципе допускает обобщение методов, применяемых в двухфазной фильтрации, но алгоритм обработки результатов экспериментов, естественно, усложняется.

Еще одно усложнение связано со значительным увеличением количества процессов различного типа по сравнению с двумя типами (пропитка, дренаж) для двухфазной фильтрации. Чтобы оценить многообразие возможных типов, сопоставим каждому процессу символический вектор, три компоненты которого могут принимать два значения: «+» – если соответствующая насыщенность увеличивается; «-» – в противном случае. Например, вектор (+, -, -) символизирует процесс, в котором происходит увеличение насыщенности s_1 и уменьшение насыщенностей второй и третьей фаз. Нетрудно заметить, что теоретически возможно $2^3 - 2 = 6$ типов. Здесь из общего числа трехмерных векторов, координаты которых могут принимать два значения, исключены два вектора (одновременное убывание и одновременное возрастание), противоречащие балансу соотношению $s_1 + s_2 + s_3 = 1$.

Рассмотренные выше модели Баклея–Левретта (10) и системы (11), (12), несмотря на их приближенность, отражают многие особенности двух- и трехфазной фильтрации. Их использование для интерпретации экспериментов позволяет относительно просто получить ценную

информацию о коллекторе, опираясь на аналитические свойства решений. Для создания цифровой модели, учитывающей неоднородность пласта и форму канала ($m = m(x)$, $K = K(x)$, $A = A(x)$), можно привлечь конечно-разностные схемы, представленные в литературе [7, 8].

При учете капиллярных давлений и гравитационных членов система (1)–(3) не имеет аналитических решений даже для однородного пласта ($m = const$, $K = const$, $A = const$). Несмотря на одномерность модели, выбор численного метода для этой системы представляет определенные трудности, связанные с заданием граничных условий, отражающих условия эксперимента.

Наличие эффективных цифровых моделей одномерной многофазной фильтрации открывает доступ к мощному методу определения функций ОФП и P_c с помощью алгоритмов решения обратных задач. Технически такое решение сводится к минимизации функционала, выражающего отклонение расчетных данных от экспериментальных. Функционал обычно представляют в виде суммы квадратов отклонений расчетных и измеренных значений. При такой структуре минимизацию удобно проводить методом Левенберга–Марквардта [9].

Этот подход требует параметризации множества допустимых функций (Φ) и формирования конечномерного пространства поиска. Для этих целей используют аналитические модели функций ОФП и P_c , содержащие настроечные параметры. Необходимо, чтобы эти модели удовлетворяли требованиям физичности и гибкости при возможно минимальном числе параметров. Ряд таких моделей получен путем решения задач о ламинарном течении ньютоновских жидкостей для пористой среды, представленной в виде пучка капилляров. Настроечными параметрами в этом случае являются параметры функции распределения трубок по радиусам и извилистости. Физичность этих моделей следует из способа их получения. Большой гибкостью обладают модели, в которых искомые функции представлены B -сплайнами. Однако на коэффициенты этих представлений необходимо наложить ограничения, обеспечивающие положительность и монотонное поведение функций ОФП. Поиск способов параметризации множества пробных функций сохраняет свою актуальность. В качестве примера укажем на статью [10], в которой предложена трехпараметрическая модель и пока-

зано ее преимущество по сравнению с известной моделью Кори (Corey). Имеется ряд работ, в которых предложены модели, учитывающие историю изменения насыщенности и гистерезис ОФП и P_c . С точки зрения корректности обратной задачи принципиальное значение имеет свойство компактности множества непрерывных монотонных ограниченных в совокупности функций [11].

С помощью данного подхода можно определять ОФП по результатам исследований как стационарных, так и нестационарных режимов двух- и трехфазной фильтрации с применением рассмотренных выше моделей. Однако большая общность подхода имеет оборотную сторону. С помощью регрессии экспериментальные данные можно успешно приблизить любой моделью ОФП и P_c , имеющей достаточное число настроечных параметров. Во избежание получения недостоверных решений необходим анализ корректности обратной задачи. В частности, необходимо, чтобы комплекс измерений был достаточен для устойчивого определения искомых функций. Наличие избыточных данных (надежно измеренных) повысит достоверность определяемых ОФП.

Комплекс моделей и задач, представленный выше, можно рассматривать как первую очередь математического обеспечения экспериментальных исследований. Он включает модели установившейся фильтрации, модели переноса флюидов в пористой среде под преимущественным действием градиента давления (модели Баклея–Леверетта), полную одномерную модель (1)–(3), а также средства минимизации функционалов для решения обратных задач. Сюда же следует отнести алгоритмы и программы для автоматизации обработки результатов стандартного комплексного анализа кернового материала (ртутная порометрия, исследования на центрифуге и т.д.).

Возможности математического обеспечения можно существенно расширить, если наряду с задачами по определению ОФП и P_c предусмотреть модификации создаваемых моделей для более широкого круга экспериментальных исследований. Так, весьма желательно располагать средствами математического моделирования сложных способов воздействия на пластовую систему. В качестве примера укажем на применение водогазового воздействия или на закачку оторочек раствора полимера. Согласно литературным источникам такого рода процес-

сы достаточно точно описывают модели переноса (*fractional flow theory*), представленные системами уравнений гиперболического типа. При их исследовании и моделировании, как правило, используют метод характеристик. В работе [12] рассмотрен широкий перечень задач, включающий моделирование адсорбции, полимерного заводнения, закачки горячей воды, смешивающегося вытеснения и др. За десятилетия, прошедшие с момента публикации статьи, круг приложений расширился.

В математическое обеспечение целесообразно также включить модели для анализа различного рода эффектов, влияние которых до настоящего времени не получило однозначной оценки. Так, в непосредственной связи с лабораторными определениями ОФП и P_c для процесса вытеснения нефти водой возникает вопрос о минимальном количестве капиллярно-защемленной нефти. Эта задача в рамках модели Рапопорта–Лиса (5) была рассмотрена в статье [13]. Предполагалось, что в результате длительной закачки распределение насыщенности в пласте соответствует режиму установившейся фильтрации при нулевом расходе нефти. Если в (5) индекс 1 отнести к закачиваемой водной фазе, то для рассматриваемого процесса следует положить $F_1 = 1$. При этом капиллярное давление будет отрицательным ($P_{12} < 0$). Тогда с учетом (4) приходим к уравнению:

$$(1 - f_1(s)) \left(1 - \frac{KA}{qL} \varphi_1 \frac{dP_{12}}{ds} \frac{ds}{dx} \right) = 0. \quad (14)$$

В статье [13] предполагалось, что нефть сохраняет подвижность, т.е. второй множитель обращается в ноль. Однако в зависимости от поведения кривой капиллярного давления в окрестности остаточной нефтенасыщенности возможен переход на ветвь решения, соответствующую обращению в ноль первого множителя. Еще более сложен анализ количества защемленной нефти в случае трехфазной фильтрации.

Математическое моделирование позволяет также анализировать влияние преимущественной смачиваемости пород фильтрующимися флюидами на показатели вытеснения. Поверхность порового пространства коллекторов сложена минералами, по-разному взаимодействующими с углеводородными флюидами и водой. В результате кривые капиллярного давления могут пересекать ось нулевых значений при насыщенностях, для которых ОФП

обеих фаз отличны от нуля. Фильтрация в коллекторах со смешанной смачиваемостью рассмотрена во многих работах [14, 15].

Математические модели, близкие к рассматриваемым в настоящей работе, применяют при интерпретации измерений, выполненных испытателем пластов [16]. Схожие задачи возникают также при организации и интерпретации специальных гидродинамических исследований, проводимых с целью оценки ОФП в окрестности скважины. Для их решения можно применить те же методы, что и при лабораторных определениях. Необходимо лишь учесть в системе (1), (2) геометрию канала, соответствующую осесимметричной фильтрации ($A(r) = 2\pi rh$, где h – эффективная толщина пласта), и включить в модель расчет величин, измеряемых испытателем пласта или глубинными приборами при исследовании скважины. Далее можно использовать регрессию для определения характеристик пласта, минимизирующих отклонение измеренных величин от расчетных.

Ряд задач математического обеспечения возникает в связи с проблемой распространения результатов экспериментов, выполненных на керне, на коллекторы, находящиеся вне скважины, из которой этот керн поднят. Одна из целей (ее часто считают основной) определения ОФП состоит в получении информации для гидродинамической модели месторождения. В связи с неоднородностью реальной среды непосредственный перенос ОФП в ячейку модели, соответствующую месту отбора керна, некорректен. Среди многочисленных методов определения свойств ячейки гидродинамической модели преобладает иерархический подход, состоящий в постепенном переходе от мелких элементов к крупным. Начальный шаг (переход от свойств образца к свойству полноразмерного керна) можно полностью проконтролировать в условиях лаборатории и получить прямую оценку того или иного метода масштабирования. Примеры таких экспериментов приведены в работах [17–19]. Для этих целей в первой из упомянутых работ привлечены весьма сложные компьютерные продукты – трехмерная модель фильтрации и программа решения обратной задачи с применением генетического алгоритма. Включение моделей такого уровня в комплекс для анализа лабораторных исследований вряд ли целесообразно. Важно учесть при планировании математического обеспечения наличный рынок программных продуктов. В качестве примера укажем на

возможность сочетания цифровой модели одномерной фильтрации из математического обеспечения и полномасштабной модели месторождения, в которой фильтрация рассчитывается методом линий тока. Детальное математическое моделирование одномерной многофазной фильтрации по каналу переменного поперечного сечения позволит оценить соответствие режимов течения, использованных в экспериментах на керне, и режимов в характерных трубках тока, выделенных с учетом крупномасштабных неоднородностей и расположения скважин. В частности, будут выявлены области, в которых течение определяется капиллярными силами, и области с преобладанием вязкостных сил. Это позволит контролировать корректность перехода от геологической сетки к гидродинамической, так как в каждой из этих областей действует свой механизм усреднения. Известно, что в области преобладания капиллярных сил усреднение производится из условия (приблизительного) равенства капиллярных давлений. В области преобладания вязкостных сил приблизительно одинаковые значения имеют функции распределения $f_i(s) = \varphi_i/\varphi$ (см. (4)). При обнаружении существенных расхождений условий эксперимента и расчетных режимов можно скорректировать полномасштабную модель и запланировать дополнительные лабораторные исследования.

В заключение необходимо коснуться целесообразности привлечения математических моделей процессов в масштабе пор. Отправным пунктом таких моделей служит краевая задача для уравнения Навье–Стокса в области пространства, образованной пустотами в образце горной породы. Получить решение для столь сложной области затруднительно, и задачу упрощают. Поровое пространство заменяют сетью узлов (пор) и проходов между порами (*throats*). Расходы флюидов через проходы пропорциональны разности потенциалов между входным и выходным сечением. Для пор записывают балансные соотношения. Полученную систему уравнений рассчитывают тем или иным способом, решение усредняют, вычисляя макрохарактеристики, проницаемость, электропроводность, ОФП и т.д.

Начало сетевого моделирования связывают с диссертацией Ирвина Фатта [20]. Это направление активно развивалось в 1970-е гг., но затем, исчерпав себя, сошло на нет. Повторная волна интереса возникла в 1990-е гг. в связи с новыми возможностями вычислительной и измеритель-

ной техники. Состояние вопроса на 2001 г. отражено в статье [21], библиография которой включает 100 источников. За прошедшее десятилетие количество публикаций продолжало возрастать. Увеличивается доля работ, в которых для моделирования течения в сложном поровом пространстве применяется решетчатая модель Больцмана. В настоящее время именно этот тип моделей наиболее активно применяется для изучения особенностей массообмена и массопереноса в пористых средах. Освоение этой методологии позволит получать макроскопические характеристики процессов с учетом особенностей массопереноса на уровне пор. Кроме того, именно с этим направлением моделирования связывают надежды на частичную замену лабораторных экспериментов вычислительными. Оценка современного состояния сетевых моделей, их перспективы и принципиальные ограничения отражены в работах [22, 23].

Для реализации этого подхода необходимы:

- оборудование (электронные микроскопы, томографы) и программы для воспроизведения геометрии порового пространства;
- программа обработки геометрического образа и преобразования его в сетевую гидродинамическую модель с сохранением топологии, корреляционных и статистических свойств;
- программа гидродинамического расчета сети, «мотором» которой является сольвер для решения больших систем линейных уравнений;
- многоядерный компьютер для выполнения параллельных расчетов.

Алгоритмы и программные коды для моделей, отнесенных в настоящей работе к первой очереди математического обеспечения, целесообразно выполнять и адаптировать к условиям лабораторных экспериментов силами ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Для создания пользовательской оболочки необходимо привлечение специальных фирм. Примером-аналогом может служить программа Sendra (Weatherford Petroleum Consultant) [24]. Алгоритмизацию и компьютеризацию задач сетевого моделирования, по-видимому, следует выполнять совместно с учебной или академической организацией.

На основании практического опыта применения математических моделей к анализу нефтегазовых пластовых систем и обзора источников в первом приближении автором статьи очерчено содержание математического обеспечения для лабораторных исследований по

определению относительных фазовых проницаемостей. Выделена первоочередная часть, включающая модели одномерной двух- и трехфазной фильтрации и алгоритмы решения обратных задач. Намечены перспективы развития математического обеспечения в направле-

нии углубления физики, учитываемой при моделировании процессов, и расширения сценариев экспериментальных исследований.

Результаты статьи можно использовать при составлении плана и технического задания на разработку математического обеспечения.

Список литературы

- Zhang D. Pore scale study of flow in porous media / D. Zhang, R. Zhang, S. Chen et al. // *Geophysical research letters*. – 2000. – V. 27. – № 8. – P. 1195–1198.
- ОСТ 39-235-89 Нефть. Метод определения фазовых проницаемостей в лабораторных условиях при совместной стационарной фильтрации / Министерство нефтяной промышленности СССР. – М., 1989.
- Virnovsky G.A. Relative permeability and capillary pressure concurrently determined from steady-state flow experiments / G.A. Virnovsky, Y. Guo, S.M. Skjaeveland // 8th European IOR-symposium. – Vienna, Austria, 1995.
- Курбанов А.К. Определение функций фазовых проницаемостей при фильтрации жидкости / А.К. Курбанов, М.Ю. Константинов // *Газовая промышленность*. – 1999. – № 12. – С. 30–32.
- Курбанов А.К. К вопросу определения функций фазовых проницаемостей / А.К. Курбанов, М.Ю. Константинов // *Газовая промышленность*. – 2000. – № 10. – С. 46–48.
- ОСТ 39-195-86 Нефть. Метод определения коэффициента вытеснения нефти водой в лабораторных условиях / Министерство нефтяной промышленности СССР. – М., 1986.
- Азиз Х. Математическое моделирование пластовых систем / Х. Азиз, Э. Сеттари. – М.; Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2004. – 416 с.
- Коновалов А.Н. Задачи фильтрации многофазной жидкости / А.Н. Коновалов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1988. – 166 с.
- Гилл Ф. Практическая оптимизация / Ф. Гилл, У. Мюррей, М. Райт. – М.: Мир, 1985. – 509 с.
- Lomeland F. A new versatile relative permeability correlation / F. Lomeland, E. Ebeltoft, W.H. Thomas // *International symposium of the society of core analysts held*. – Toronto, Canada, 2005. – Paper SCA 2005-32.
- Тихонов А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.А. Арсенин. – М.: Наука, 1979. – 224 с.
- Pope G.A. The application of fractional flow theory to enhanced oil recovery / G.A. Pope // *SPE*. – 1980. – P. 191–205.
- Бузинов С.Н. К вопросу об определении остаточной нефтенасыщенности / С.Н. Бузинов // *Докл. АН СССР*. – 1957. – Т. 116. – № 1. – С. 28–31.
- Доманский А.В. Двухфазная фильтрация в смешанно-смачиваемых средах / А.В. Доманский, В.И. Пеньковский // *Прикладная механика и техническая физика*. – 1988. – № 3. – С. 123–129.
- Spiteri E.J. A new model of trapping and relative permeability hysteresis for all wettability characteristics / E.J. Spiteri, R. Juanes, M.J. Blunt // *SPE*. – 2008. – V. 13. – P. 277–288.
- Angeles R. Estimation of capillary pressure and relative permeability from formation-tester measurements using design of experiment and data-weighting inversion. Synthetic and field examples / R. Angeles, C. Torres-Verdin, F. Hadibeik et al. // *Petroleum science and engineering*. – 2010. – V. 75. – P. 19–32.
- Михайлов Н.Н. Экспериментальное изучение влияния масштабных эффектов на характеристики двухфазной фильтрации / Н.Н. Михайлов, И.П. Гурбагова // *Нефтяное хозяйство*. – 2012. – № 12. – С. 107–111.
- Crotti M.A. Scaling up of laboratory relative permeability curves. An advantageous approach based on realistic average water saturation / M.A. Crotti, R.H. Cobenas // *LACPEC*. – Buenos Aires, 2001. – Paper SPE 69394.
- Takahashi S. Upscaling method of relative permeability from plug core to whole core / S. Takahashi, N. Tokuda, T. Nakashima // *International symposium of the society of core analysts held*. – Abu Dhabi, UAE, 2004. – Paper SCA2004-16.
- Fatt I. The Network model of porous media / I. Fatt // *Petroleum Transactions, AIME*. – 1956. – V. 207. – P. 144–181.
- Blunt M.J. Flow in porous media - pore-network models and multiphase flow / M.J. Blunt // *Current opinion in colloid & interface science*. – 2001. – V. 6. – P. 197–207.
- Joekar-Niasar V. Pore-Scale modeling of multiphase flow and transport: achievements and perspectives / V. Joekar-Niasar, M.I.J. van Dijke, S.M. Hassanizadeh // *Transport in porous media*. – 2012. – P. 1–4.
- Sorbie K.S. Can network modeling predict two-phase flow functions? / K.S. Sorbie, A. Skauge // *SCA*. – 2011. – Paper SCA2011-29.
- Sendra-2012: user guide / Weatherford Petroleum Consultants AS Trondheim. – 2012.

Сведения об авторах

<i>Александров Игорь Станиславович</i>	к.т.н., доцент кафедры теплогазоснабжения и вентиляции Калининградского государственного технического университета (ФГБОУ ВПО «КГТУ»). Тел.: (4012)46–53–58. E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru
<i>Бедрак Светлана Николаевна</i>	главный технолог Управления развития минерально-сырьевой базы (МСБ) Департамента по добыче газа, газового конденсата, нефти ОАО «Газпром». Тел.: (495)719–68–93. E-mail: S.Bedrak@adm.gazprom.ru
<i>Богатырев Александр Федорович</i>	д.т.н., профессор кафедры физики филиала ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. Тел.: (4812)39–11–59. E-mail: tfs209@yandex.ru
<i>Богданов Андрей Владимирович</i>	магистрант базовой кафедры исследований нефтегазовых пластовых систем РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина – ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (4752)63–03–70. E-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru
<i>Булэйко Валерий Михайлович</i>	д.т.н., главный научный сотрудник Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–44–77. E-mail: V_Buleiko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Ваньков Валерий Петрович</i>	ведущий инженер Лаборатории физического моделирования многофазных систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–44–77. E-mail: V_Vankov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Виноградов Андрей Владимирович</i>	к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Института теплофизики Уральского отделения РАН. Тел.: (343)267–88–09. E-mail: vin@itp.uran.ru
<i>Вовчук Гергий Александрович</i>	аспирант ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–44–77. E-mail: gr458@list.ru
<i>Волков Андрей Николаевич</i>	к.т.н., начальник отдела центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования Филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта. Тел.: (8216)73–52–20. E-mail: a.volkov@sng.vniigaz.gazprom.ru
<i>Воронов Виталий Павлович</i>	к.ф.-м.н., главный научный сотрудник ИПНГ РАН. Тел.: (499)135–39–01. E-mail: voronov@ogri.ru
<i>Герасимов Анатолий Алексеевич</i>	д.т.н., профессор, заведующий кафедрой теплогазоснабжения и вентиляции Калининградского государственного технического университета (ФГБОУ ВПО «КГТУ») Тел.: (4012)46–53–58. E-mail: aager_kstu@mail.ru
<i>Городецкий Евгений Ефимович</i>	к.ф.-м.н., доцент, заведующий лабораторией ИПНГ РАН. Тел.: (499)135–39–01. E-mail: gorod@ogri.ru
<i>Григорьев Борис Афанасьевич</i>	член-корреспондент РАН, д.т.н., профессор, ученый секретарь ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–42–06. E-mail: B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru

<i>Григорьев Евгений Борисович</i>	д.т.н., заместитель директора Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-47-08. E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Дахнов Алексей Владимирович</i>	к.г.-м.н., ведущий научный сотрудник сектора исследований физических свойств ядра Лаборатории физики пласта Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-44-28. E-mail: A_Dakhnov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Джеджерова Анна Александровна</i>	младший научный сотрудник сектора технологического использования газовых гидратов Лаборатории нетрадиционных ресурсов газа Центра ресурсов и запасов углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-47-46. E-mail: A_Dzhedzherova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Долгаев Сергей Иванович</i>	ведущий научный сотрудник сектора технологического использования газовых гидратов Лаборатории нетрадиционных ресурсов газа Центра ресурсов и запасов углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-46-67. E-mail: S_Dolgaev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Истомин Владимир Александрович</i>	д.х.н., главный научный сотрудник Центра разработки и эксплуатации газовых и нефтегазовых месторождений ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-43-51. E-mail: V_Istomin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Канунникова Надежда Юрьевна</i>	инженер I категории Лаборатории геологии и централизованного хранения ядра и пластовых флюидов Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (915)067-51-52. E-mail: N_Kanunnikova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Качалов Владимир Викторович</i>	к.т.н., старший научный сотрудник ОИВТ РАН. Тел.: (495)485-91-45. E-mail: ongk@mail.ru
<i>Квон Валерий Герасимович</i>	заведующий сектором технологического использования газовых гидратов Лаборатории нетрадиционных ресурсов газа Центра ресурсов и запасов углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-40-22. E-mail: V_Kwon@vniigaz.gazprom.ru
<i>Ковалев Андрей Леонгардович</i>	к.т.н., заведующий сектором моделирования технологических процессов Лаборатории физики пласта Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-47-08. E-mail: a_kovalev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Коверда Владимир Петрович</i>	д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН, заведующий Лаборатории фазовых переходов и неравновесных процессов Института теплофизики Уральского отделения РАН. Тел.: (343)267-88-04. E-mail: koverda@itp.uran.ru
<i>Константинов Александр Андреевич</i>	инженер I категории Отдела центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования Филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта. Тел.: (912)949-99-00. E-mail: geolmod@gmail.com
<i>Косякова Лидия Степановна</i>	старший научный сотрудник Лаборатории комплексного исследования углеводородных систем Центра исследования нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-66-84. E-mail: L_Kosyakova@vniigaz.gazprom.ru

<i>Крайн Дмитрий Рангольдович</i>	заместитель начальника Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-97-73. E-mail: D_Krain@vniigaz.gazprom.ru
<i>Крикунов Анатолий Иванович</i>	ведущий научный сотрудник Лаборатории геологии и централизованного хранения керна и пластовых флюидов Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (917)517-29-12. E-mail: A_Krikunov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Крюкова Ирина Борисовна</i>	научный сотрудник сектора исследований физических свойств керна Лаборатории физики пласта Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-44-28. E-mail: I_Kryukova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Кузнецов Игорь Евгеньевич</i>	заведующий сектором испытаний углеводородной продукции Лаборатории химической переработки углеводородов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-41-44. E-mail: IEKuznetsov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Кузнецов Михаил Александрович</i>	д.т.н., доцент, профессор ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет». Тел.: (4752)63-03-70. E-mail: kuznectam@mail.ru
<i>Кульков Анатолий Николаевич</i>	к.т.н., начальник отдела проектирования и обустройства газовых и газоконденсатных месторождений ОАО «Газпром Промгаз». Тел.: (495)333-01-83. E-mail: A.Kulkov@promgaz.gazprom.ru
<i>Лапшин Владимир Ильич</i>	д.т.н., главный научный сотрудник Лаборатории проектирования и анализа разработки газоконденсатных и нефтегазовых месторождений Отдела разработки проектирования и анализа разработки месторождений сложного состава Центра разработки и эксплуатации газовых и нефтегазовых месторождений ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-40-26. E-mail: V_Lapshin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Маиков Игорь Леонидович</i>	д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ОИВТ РАН. Тел.: (495)485-79-81. E-mail: maikov_i@mail.ru
<i>Мизин Андрей Витальевич</i>	заместитель начальника Лаборатории физического моделирования многофазных систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-44-77. E-mail: A_Mizin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Молчанов Дмитрий Анатольевич</i>	стажер-исследователь ОИВТ РАН. Тел.: (495)485-79-81. E-mail: dmitriy.molchanov13@gmail.com
<i>Муратов Андрей Родэсович</i>	к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ИПНГ РАН. Тел.: (499)135-39-01. E-mail: muratov@ogri.ru
<i>Незовитина Мария Александровна</i>	к.т.н., доцент кафедры физики филиала ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. Тел.: (4812)66-43-90. E-mail: Nezovitina.m.a@outlook.com
<i>Нефёдов Павел Андреевич</i>	младший научный сотрудник Лаборатории нетрадиционных ресурсов газа Центра ресурсов и запасов углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-40-22. E-mail: P_Nefedov@vniigaz.gazprom.ru

<i>Овсянников Павел Олегович</i>	аспирант ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет». Тел.: (4752)63–03–70. E-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru
<i>Орлов Денис Михайлович</i>	к.ф.-м.н., начальник Лаборатории геологии и централизованного хранения керна и пластовых флюидов Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–44–28. E-mail: D_Orlov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Орман Марина Михайловна</i>	инженер I категории Лаборатории геолого-промысловых исследований Центра исследования нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–47–06. E-mail: M_Orman@vniigaz.gazprom.ru
<i>Парфенова Наталья Михайловна</i>	к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории комплексного исследования углеводородных систем Центра исследования нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–47–06. E-mail: N_Parfenova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Поднек Виталий Эдуардович</i>	к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ИПНГ РАН. Тел.: (499)135–39–01. E-mail: vita@ogri.ru
<i>Постников Антон Афанасьевич</i>	начальник отдела лицензирования пользования недрами Управления развития минерально-сырьевой базы (МСБ) Департамента по добыче газа, газового конденсата, нефти ОАО «Газпром». Тел.: (495)719–68–48. E-mail: A.Postnikov@adm.gazprom.ru
<i>Рассохин Сергей Геннадьевич</i>	д.т.н., директор Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–44–55. E-mail: S_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Рыжов Алексей Евгеньевич</i>	к.г.-м.н., доцент кафедры исследования нефтегазовых пластовых систем РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, заместитель начальника Департамента перспективного развития ОАО «Газпром». Тел.: (495)719–81–86. E-mail: A.Ryzhov@adm.gazprom.ru
<i>Савченко Наталья Васильевна</i>	к.г.-м.н., ведущий научный сотрудник сектора исследований фильтрации Лаборатории физики пласта Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–44–28. E-mail: N_Savchenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Саприна Ольга Андреевна</i>	инженер Лаборатории геологии и централизованного хранения керна и пластовых флюидов Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (926)103–40–88. E-mail: O_Saprina@vniigaz.gazprom.ru
<i>Склярлова Зоя Павловна</i>	к.г.-м.н., заместитель директора Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–49–51. E-mail: Z_Sklyarova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Соколов Александр Федорович</i>	к.т.н., начальник Лаборатории физического моделирования многофазных систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657–44–77. E-mail: AF_Sokolov@vniigaz.gazprom.ru

<i>Соколов Филипп Сергеевич</i>	ведущий инженер Лаборатории анализа сырьевой базы и результатов исследований пластовых систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-40-53. E-mail: F_Sokolov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Ткач Владимир Сергеевич</i>	ведущий инженер Лаборатории анализа сырьевой базы и результатов исследований пластовых систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-40-53. E-mail: V_Tkach@vniigaz.gazprom.ru
<i>Томиленко Алексей Анатольевич</i>	инженер I категории Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-97-73. E-mail: A_Tomilenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Торчинский Владимир Моисеевич</i>	старший научный сотрудник ОИВТ РАН. Тел.: (495)485-79-81. E-mail: torch@ihed.ras.ru
<i>Троицкий Владимир Михайлович</i>	к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории физического моделирования многофазных систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-44-77. E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru
<i>Файзуллин Марс Закиевич</i>	д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, заместитель директора Института теплофизики УрО РАН. Тел.: (343)267-95-86. E-mail: faizullin@itp.uran.ru
<i>Федосеев Александр Павлович</i>	заведующий сектором исследований фильтрации Лаборатории физики пласта Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-44-28. E-mail: A_Fedoseev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Филлипова (Рыжова) Лидия Алексеевна</i>	научный сотрудник Лаборатории геологии и централизованного хранения керна и пластовых флюидов Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (967)175-27-90. E-mail: L_Ryzhova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Чашникова Людмила Владимировна</i>	ведущий инженер по добыче нефти и газа Отдела по разработке месторождений ООО «Газпром добыча Астрахань». Тел.: (8512)31-63-67. E-mail: Ichashnikova@astrakhan-dobycha.gazprom.ru
<i>Шафиев Ильдар Маратович</i>	начальник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-47-06. E-mail: I_Shafiev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Шеберстов Евгений Викторович</i>	д.т.н., главный научный сотрудник Центра исследований нефтегазовых пластовых систем и технологического моделирования ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-41-92. E-mail: E_Sheberstov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Шмидт Тамара Тимофеевна</i>	заместитель начальника Управления развития минерально-сырьевой базы (МСБ) Департамента по добыче газа, газового конденсата, нефти ОАО «Газпром». Тел.: (495)719-69-81. E-mail: T.Shmidt@adm.gazprom.ru

Information about the authors

<i>Aleksandrov Igor Stanislavovich</i>	Candidate of Engineering, Docent of the Heat and Gas Supply and Ventilation Department of the Kaliningrad State Technical University (FSBEI HPE KSTU) Tel.: (4012)46–53–58. E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru
<i>Bedrak Svetlana Nikolaevna</i>	Leading Technologist of development of mineral resources administration of the Gas, Gas Condensate and Oil Production Department of Gazprom JSC. Tel.: (495)719–68–93. E-mail: S.Bedrak@adm.gazprom.ru
<i>Bogatyrev Aleksandr Fedorovich</i>	Doctor of Engineering, Professor of Physics Faculty of FSBEI HPE Moscow Power Engineering Institute (MPEI) branch in Smolensk. Tel.: (4812)39–11–59. E-mail: tfs209@yandex.ru
<i>Bogdanov Andrey Vladimirovich</i>	Student of V course of Energy Faculty (specialist's degree), FSBEI Tambov State Technical University. Tel.: (4752)63–03–70. E-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru
<i>Buleiko Valery Mikhaylovich</i>	Doctor of Engineering, Chief Research Associate of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–44–77. E-mail: V_Buleiko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Chashnikova Ludmila Vladimirovna</i>	Leading Engineer of the Gas, Gas Condensate and Oil Production of Gazprom Dobycha Astrakhan LLC. Tel.: (8512)31–63–67. E-mail: Lchashnikova@astrakhan-dobycha.gazprom.ru
<i>Dakhnov Aleksey Vladimirovich</i>	Candidate of Geology and Mineralogy, Leading Research Associate of Physical Core Properties Studies Sector of Reservoir Engineering Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–44–28. E-mail: A_Dakhnov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Dolgaev Sergey Ivanovich</i>	Leading Research Associate of the Gas Hydrate Application Sector of the Non-Traditional Gas Resource Laboratory of the Hydrocarbons Reserves and Resources Centre of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–46–67. E-mail: S_Dolgaev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Dzhedzherova Anna Aleksandrovna</i>	Junior Research Associate of the Gas Hydrate Application Sector of the Non-Traditional Gas Resource Laboratory of the Hydrocarbons Reserves and Resources Centre of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–47–46. E-mail: A_Dzhedzherova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Faizullin Mars Zakievich</i>	Doctor of Physics and Mathematics, Senior Research Associate of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Tel.: (343)267–95–86. E-mail: faizullin@itp.uran.ru
<i>Fedoseev Aleksandr Pavlovich</i>	Head of Filtration Studies Sector of Reservoir Engineering Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–44–28. E-mail: A_Fedoseev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Filippova (Ryzhova) Lidiya Alekseyevna</i>	Research Associate of Geology and Centralized Storage of Core and Formation Fluids Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (967)175–27–90. E-mail: L_Ryzhova@vniigaz.gazprom.ru

<i>Gerasimov Anatoly Alekseyevich</i>	Doctor of Engineering, Professor, Head of the Heat and gas Supply and Ventilation Faculty of Kaliningrad State Technical University (FSBEI HPE «KSTU») Tel.: (4012)46–53–58. E-mail: aager_kstu@mail.ru
<i>Gorodetskiy Yevgeny Yefimovich</i>	Candidate of Physics and Mathematics, Associated Professor, Head of Oil and Gas Research Institute RAS (OGRI RAS) Laboratory. Tel.: (499)135–39–01. E-mail: gorod@ogri.ru
<i>Grigoriev Boris Afanasyevich</i>	Associate Member of RAS, Doctor of Technical Sciences, Professor, Academic Secretary of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–42–06. E-mail: B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Grigoriev Yevgeny Borisovich</i>	Doctor of Engineering, Deputy Director of the Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–47–08. E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Istomin Vladimir Aleksandrovich</i>	Doctor of Chemistry, Chief Research Associate of the Centre for Oil and Gas Fields Development and Operation of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–43–51. E-mail: V_Istomin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kachalov Vladimir Viktorovich</i>	Candidate of Engineering, Senior Research Associate of Joint Institute for High Temperatures (JIHT) RAS. Tel.: (495)485–91–45. E-mail: ongk@mail.ru
<i>Kanunnikova Nadezhda Yuryevna</i>	1st Category Engineer of Geology and Centralized Storage of Core and Reservoir Fluids Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (915)067–51–52. E-mail: N_Kanunnikova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Konstantinov Aleksandr Andreyevich</i>	1st Category Engineer of the Department of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC branch in Ukhta. Tel.: (912)949–99–00. E-mail: geolmod@gmail.com
<i>Kosyakova Lidia Stepanova</i>	Senior Research Associate of Integrated Studies of Hydrocarbon Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–66–84. E-mail: L_Kosyakova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kovalev Andrey Leongardovich</i>	Candidate of Engineering, Head of Process Modeling Sector of Reservoir Engineering Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–47–08. E-mail: a_kovalev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Koverda Vladimir Petrovich</i>	Doctor of Physics and Mathematics, Associate Member of RAS, Head of Phase Transitions and Nonequilibrium Process Laboratory of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Tel.: (343)267–88–04. E-mail: koverda@itp.uran.ru
<i>Krain Dmitry Rangoldovich</i>	Deputy Head of the Integrated Studies of Hydrocarbon Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657–97–73. E-mail: D_Krain@vniigaz.gazprom.ru
<i>Krikunov Anatoly Ivanovich</i>	Leading Research Associate of Geology and Centralized Storage of Core and Formation Fluids Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (917)517–29–12. E-mail: A_Krikunov@vniigaz.gazprom.ru

<i>Kryukova Irina Borisovna</i>	Research Associate of Physical Core Properties Studies Sector of Reservoir Engineering Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-28. E-mail: I_Kryukova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kulkov Anatoly Nikolaevich</i>	Candidate of Engineering, Head of the Department of Engineering and Development of Gas and Gas Condensate Fields Gazprom Promgaz JCS. Tel.: (495)333-01-83. E-mail: A.Kulkov@promgaz.gazprom.ru
<i>Kuznetsov Igor Yevgenevich</i>	Head of the Hydrocarbon Product Test Sector of the Hydrocarbon Chemical Processing Laboratory of the Gas and Liquid Hydrocarbons Processing Centre of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-41-44. E-mail: IEKuznetsov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kuznetsov Mikhail Aleksandrovich</i>	Doctor of Engineering, Associated Professor, Professor of FSBEI HPE Tambov State Technical University. Tel.: (4752)63-03-70. E-mail: kuznectam@mail.ru
<i>Kwon Valery Gerasimovich</i>	Head of the Gas Hydrate Process Application Sector of the Non-Traditional Gas Resource Laboratory of the Hydrocarbons Reserves and Resources Centre of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-22. E-mail: V_Kwon@vniigaz.gazprom.ru
<i>Lapshin Vladimir Ilyich</i>	Doctor of Engineering, Chief Research Associate of Planning and Study of Oil, Gas and Gas Condensate Exploration Laboratory of Planning and Study of Complicated Structures Exploration Department of Centre for Oil and Gas Fields Development and Operation of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-26. E-mail: V_Lapshin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Maikov Igor Leonidovich</i>	Doctor of Physics and Mathematics, Leading Research Associate of Joint Institute for High Temperatures (JIHT) RAS. Tel.: (495)485-79-81. E-mail: maikov_i@mail.ru
<i>Mizin Andrey Vitalyevich</i>	Deputy Head of Physical Modeling of Multi-Phase Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-77. E-mail: A_Mizin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Molchanov Dmitriy Anatolyevich</i>	Probationer-analyst of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. Tel.: (495)485-79-81. E-mail: dmitriy.molchanov13@gmail.com
<i>Muratov Andrey Rodesovich</i>	Candidate of Physics and Mathematics, Leading Research Associate of the Institute for Oil and Gas Problems of RAS. Tel.: (499)135-39-01. E-mail: muratov@ogri.ru
<i>Nefedov Pavel Andreyevich</i>	Junior Research Assistant of the Non-Traditional Gas Resource Laboratory of the Hydrocarbons Reserves and Resources Centre of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-22. E-mail: P_Nefedov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Nezovitina Maria Aleksandrovna</i>	Candidate of Engineering, Associated Professor of the Branch of National Research University «Moscow Power Engineering Institute» in Smolensk. Tel.: (4812)66-43-90. E-mail: Nezovitina.m.a@outlook.com
<i>Orlov Denis Mihaylovich</i>	Candidate of Physics and Mathematics, Head of Geology and Centralized Storage of Core and Formation Fluids Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-28. E-mail: D_Orlov@vniigaz.gazprom.ru

<i>Orman Marina Mikhailovna</i>	1st Category Engineer of Studies of Geological Production Studies Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-47-06. E-mail: M_Orman@vniigaz.gazprom.ru
<i>Ovsyannikov Pavel Olegovich</i>	Postgraduate of FSBEI HPE Tambov State Technical University. Tel.: (4752)63-03-70. E-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru
<i>Parfenova Natalia Mikhailovna</i>	Candidate of Chemistry, Senior Research Associate of Integrated Studies of Hydrocarbon Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-47-06. E-mail: N_Parfenova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Podnek Vitaliy Eduardovich</i>	Candidate of Physics and Mathematics, Leading Research Associate of the Institute for Oil and Gas Problems of RAS. Tel.: (499)135-39-01 E-mail: vita@ogri.ru
<i>Postnikov Anton Afenogenovich</i>	Head of the Department of Licensing Usage of Subsoil of Development of Mineral Resources Administration of the Gas, Gas Condensate and Oil Production Department of Gazprom JSC. Tel.: (495)719-68-48. E-mail: A.Postnikov@adm.gazprom.ru
<i>Rassokhin Sergey Gennadyevich</i>	Doctor of Engineering, Director of the Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-55. E-mail: S_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Ryzhov Aleksey Yevgenyevich</i>	Candidate of Geology and Mineralogy, Docent of the Department for Oil and Gas Stratal System Survey of the Gubkin's State University of Oil and Gas, Deputy Head of the Advanced Work Authority of Gazprom JSC. Tel.: (495)719-81-86. E-mail: A.Ryzhov@adm.gazprom.ru
<i>Savchenko Natalya Vasilyevna</i>	Candidate of Geology and Mineralogy, Leading Research Associate of Filtration Studies Sector of Reservoir Engineering Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-28. E-mail: N_Savchenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Saprina Olga Andreyevna</i>	Engineer of Geology and Centralized Storage of Core and Reservoir Fluids Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (926)103-40-88. E-mail: O_Saprina@vniigaz.gazprom.ru
<i>Shafiev Ildar Maratovich</i>	Head of the Integrated Studies of Hydrocarbon Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-47-06. E-mail: I_Shafiev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Sheberstov Evgeny Viktorovitch</i>	Doctor of Engineering, Chief Research Scientist of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-41-92. E-mail: E_Sheberstov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Shmidt Tamara Timofeevna</i>	Deputy Head of development of mineral resources administration of the Gas, Gas Condensate and Oil Production Department of Gazprom JSC. Tel.: (495)719-69-81. E-mail: T.Shmidt@adm.gazprom.ru
<i>Sklyarova Zoya Pavlovna</i>	Candidate of Geology and Mineralogy, Deputy Director of the Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-49-51. E-mail: Z_Sklyarova@vniigaz.gazprom.ru

<i>Sokolov Aleksandr Fedorovich</i>	Candidate of Engineering, Head of the Physical Modeling of Multi-Phase Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-77. E-mail: AF_Sokolov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Sokolov Filipp Sergeevich</i>	Leading Engineer of the Resource Base and Stratall System Survey Results Analysis Laboratory of the Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-53. E-mail: F_Sokolov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Tkach Vladimir Sergeevich</i>	Leading Engineer of the Resource Base and Stratall System Survey Results Analysis Laboratory of the Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-53. E-mail: V_Tkach@vniigaz.gazprom.ru
<i>Tomilenko Aleksy Anatolyevich</i>	1st Category Engineer of the Integrated Studies of Hydrocarbon Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-97-73. E-mail: A_Tomilenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Torchinskiy Vladimir Moiseyevich</i>	Senior Research Associate of Joint Institute for High Temperatures (JIHT) of RAS. Tel.: (495)485-79-81. E-mail: torch@ihed.ras.ru
<i>Troitskiy Vladimir Mikhailovich</i>	Candidate of Physics and Mathematics, Leading Research Associate of Physical Modeling of Multi-Phase Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-77. E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru
<i>Vankov Valery Petrovich</i>	Leading Engineer of Physical Modeling of Multi-Phase Systems Laboratory of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-77. E-mail: V_Vankov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Vinogradov Andrey Vladimirovich</i>	Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Associate of the Institute of Thermal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Tel.: (343)267-88-09. E-mail: vin@itp.uran.ru
<i>Volkov Andrey Nikolaevich</i>	Candidate of Engineering, Head of the Department of Centre for Studies of Oil and Gas Reservoir Systems and Process Modeling of Gazprom VNIIGAZ LLC branch in Ukhta. Tel.: (8216)73-52-20. E-mail: a.volkov@sng.vniigaz.gazprom.ru
<i>Voronov Vitaliy Pavlovich</i>	Candidate of Physics and Mathematics, Chief Research Associate of Oil and Gas Research Institute RAS (OGRI RAS). Tel.: (499)135-39-01. E-mail: voronov@ogri.ru
<i>Vovchuk Georgy Aleksandrovich</i>	Postgraduate of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-77. E-mail: gr458@list.ru

Аннотированный перечень статей

Склярова З.П. Характеристика сырьевой базы конденсата Группы Газпром / З.П. Склярова, Ф.С. Соколов, В.С. Ткач // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 4–11.

В ближайшие десятилетия основным резервом наращивания сырьевой базы будут являться залежи, содержащие в больших количествах газовый конденсат – ценнейшее сырье для нефтехимической промышленности. Его стоимость может существенно повысить показатели экономической эффективности разработки.

Крупнейшие залежи сухого газа, приуроченные к небольшим глубинам и коллекторам с высокими емкостно-фильтрационными свойствами, находятся в стадии падающей добычи, и в ближайшее время прирост добычи будет происходить преимущественно за счет ввода в эксплуатацию новых залежей, содержащих в больших количествах газовый конденсат.

В статье приведена характеристика структуры запасов конденсата Группы Газпром по основным геолого-физическим характеристикам: глубине, возрасту, литотипу и пористости вмещающих отложений, содержанию конденсата, типу месторождений и залежей, степени выработанности запасов, проектному коэффициенту извлечения конденсата.

Преобладающая часть залежей с запасами конденсата связана с терригенными коллекторами, залегающими на глубинах более 2,5–3 км, где вмещающие отложения характеризуются пониженными фильтрационно-емкостными свойствами.

Более одной трети разведанных запасов конденсатов Группы Газпром содержатся в залежах с нефтяными оторочками.

Проектный коэффициент извлечения конденсата (КИК) для залежей, содержащих около половины разведанных запасов Группы Газпром, установлен в диапазоне 0,6–0,7. Величина проектного КИК снижается для газоконденсатных систем с высоким содержанием конденсата и низкими коллекторскими свойствами.

Показатели структуры сырьевой базы конденсата и динамики ее изменения необходимо учитывать при планировании работ по развитию минерально-сырьевой базы в существующих и планируемых узлах газодобычи.

Рыжов А.Е. Выяснение внутреннего строения хамакинского продуктивного горизонта и местоположения его стратиграфических границ в южной части Чаиндинского месторождения / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова (Рыжова), Н.Ю. Канунникова, О.А. Саприна // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 12–18.

На Чаиндинском нефтегазоконденсатном месторождении, расположенном в Республике Саха (Якутия), породы-коллекторы, содержащие крупные скопления жидких и газообразных углеводородов, приурочены в основном к трем продуктивным горизонтам – ботубинскому, хамакинскому и талахскому. Ботубинский горизонт содержит газоконденсатную залежь с нефтяной оторочкой. При вскрытии талахского продуктивного горизонта скважины дают газоконденсатную смесь. До последнего времени считалось, что в хамакинском горизонте содержится чисто газоконденсатная залежь. Однако целый ряд скважин, пробуренных в последнее время, опровергает этот вывод.

В статье рассмотрено внутреннее строение терригенных нижневендских отложений по ряду скважин, пробуренных в южной части Чаиндинского месторождения. Обосновывается высокая тектоническая активность в пределах изучаемой территории наряду с эпохами относительно спокойного протекания процессов седиментации. Указывается на наличие большого количества поверхностей размывов в период формирования основных продуктивных горизонтов.

Используя результаты изучения кернового материала и применяя циклостратиграфический анализ, удалось на представленной в статье корреляционной схеме выделить в разрезах скважин и проследить по площади целый ряд синхронных реперных горизонтов. Следствием данного подхода стало выяснение внутреннего строения хамакинского продуктивного горизонта и определение местоположения его стратиграфических границ в южной части Чаиндинского нефтегазоконденсатного месторождения.

Рыжов А.Е. Уточнение истории формирования в докембрийское время Южного и Саманчакитского блоков, выделяемых на Чаиндинском месторождении / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова (Рыжова), Н.Ю. Канунникова, О.А. Саприна // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 19–26.

В тектоническом отношении Чаиндинское нефтегазоконденсатное месторождение находится в северо-восточной части Непско-Пеледуйского свода, осложняющего Непско-Ботубинскую антеклизу.

Непско-Пеледуйский свод в своей наиболее приподнятой части осложнен грабенообразными прогибами, разделяющими его на четыре крупных блока: Талаканский, Таранский, Алинский и Чаиндинский.

В статье рассматривается внутреннее строение хамакинского продуктивного горизонта на южной периферии Чаиндинского нефтегазоконденсатного месторождения. Показана неоднозначность в обнаружении и прослеживании по площади сейсмо-разведочными работами разломов, осложняющих

крупный Чаиндинский блок. Представлены корреляционная схема, геологический и палеоструктурные профили, построенные в общем направлении с запада на восток и пересекающие региональный разлом, который отделяет Южный блок от блока Саманчакитского. Доказывается наличие дизъюнктивных дислокаций в рассматриваемом комплексе пород, которые остались незамеченными при ранее проводимых исследованиях.

Приведенные в статье графические построения и их анализ дают ясное представление об очень сложном внутреннем строении и недостаточной изученности продуктивных терригенных отложений нижнего венда на Чаиндинском нефтегазоконденсатном месторождении. Высока вероятность того, что наряду с уже выявленными многочисленными разломами, которые нарушают эрозионную поверхность терригенного венда, здесь могут существовать дизъюнктивные дислокации со значительными амплитудами смещения, являющиеся внутрiformационными образованиями. Эти структурные нарушения будут играть существенную роль при выяснении гидродинамической связи между отдельными тектоническими блоками и влиять на сохранность залежей газообразных и жидких углеводородов.

Парфенова Н.М. Газоконденсаты Астраханского газоконденсатного месторождения: современное состояние / Н.М. Парфенова, Л.С. Косякова, И.М. Шафиев, Д.Р. Крайн, Е.Б. Григорьев, И.Е. Кузнецов, М.М. Орман, А.А. Томиленко, Л.В. Чашникова // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 27–35.

Проведен анализ современного состояния физико-химических характеристик конденсатов, отобранных в 2012–2013 гг. при испытании 20 эксплуатационных скважин Астраханского газоконденсатного месторождения.

Установлено, что исследованные конденсаты Астраханского газоконденсатного месторождения представляют собой тяжелые конденсаты с плотностью 797,1–811,1 кг/м³, парафинистые (содержание твердых парафинов – 2,14–3,10 % масс.), малосмолистые (содержание силикагелевых смол – 0,50–1,01 % масс.), высокосернистые (содержание общей серы – 1,08–1,23 % масс.). По всем физико-химическим характеристикам конденсаты схожи между собой, но не идентичны.

Конденсаты выкипают в широком температурном интервале до 540 °С и содержат в своем составе все товарные фракции: бензиновые, керосиновые и дизельные, отличающиеся хорошими выходами. Однако поскольку содержание сернистых соединений в них превышает нормы для каждого типа топлива, использование их в качестве базовой основы для производства топлив возможно только после проведения мероприятий по улучшению их качества, в том числе по повышению октанового и цетанового числа, вязкости.

Принимая во внимание близость текущего пластового давления к давлению начала конденсации пластовой системы, рекомендуется проведение мониторинга изменения состава и свойств пластовых флюидов.

Ковалев А.Л. Фильтрационно-прочностной расчет окрестности ствола вертикальной скважины с использованием критерия пластичности Друкера–Прагера / А.Л. Ковалев // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 36–43.

В статье в рамках теории упруго-пластической пористой среды предложены численные компьютерные модели для фильтрационно-прочностного расчета пласта в окрестности открытого ствола вертикальной скважины. Горная порода описывается моделью идеальной пластичности или моделью с упрочнением. Использован критерий Друкера–Прагера. Давление определяется моделью стационарной фильтрации в зависимости от закона последней и состава движущейся смеси.

Для решения задачи применен численный метод Рунге–Кутты, который позволяет снять ограничения на сложность принимаемого закона фильтрации.

Связь между главными напряжениями в зоне пластических деформаций устанавливается в соответствии с ассоциированным законом пластического течения. Использование критерия Друкера–Прагера позволяет (в отличие от критерия Кулона–Мора) избежать процедуры выбора минимального и максимального из трех главных напряжений. Получаемая при этом система нелинейных уравнений решается численным методом Ньютона. Расчетная схема легко может быть адаптирована и для случая с неассоциированным законом пластического течения.

Алгоритм решения задачи сводится при заданных параметрах модели и граничных условиях к определению границы между зонами упругих и пластических деформаций. При этом на границе должно соблюдаться попарное равенство главных напряжений (радиального, тангенциального и осевого) и равенство нулю пластических деформаций. После нахождения границы в каждой из зон (упругой и пластической) рассчитывается распределение напряжений, деформаций и перемещений по радиусу.

Таким образом, по сравнению с предшествующими работами расчетная схема включает определение деформаций в пластической зоне, что позволяет учитывать деформационный критерий прочности при оценке риска пескопроявления. Описание предложенной методики проиллюстрировано серией рассчитанных примеров.

Дахнов А.В. Повышение достоверности определения коэффициента открытой пористости газовольюметрическим пикнометром «Поромер» / А.В. Дахнов, И.Б. Крюкова // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 44–46.

Газоволюметрический пикнометр «Поромер» предназначен для экспрессной оценки коэффициента открытой пористости, минералогической и объемной плотности образцов правильной геометрической формы. Сопоставление результатов определения коэффициентов открытой пористости, определенных путем гидростатического взвешивания (метод Преображенского) и газоволюметрическим способом, показали расхождение в получаемых результатах, причины которых объясняются не только повышенной способностью газа проникать в поровое пространство исследуемого образца. Одним из таких факторов, из-за которого возможно «кажущееся» завышение величин коэффициента открытой пористости, определенных методом Преображенского, по сравнению с газоволюметрическим способом является точность определения внешнего объема исследуемого образца. В газоволюметрическом способе объем рассчитывается исходя из геометрических размеров образца. Точность расчета определяется степенью отклонения реальной формы образца от идеальной. В методе гидростатического взвешивания форма образца не влияет на достоверность определения внешнего объема. Проведенные сопоставления показали необходимость введения поправки в результаты определения коэффициента открытой пористости, полученных газоволюметрическим пикнометром «Поромер».

Герасимов А.А. Расчет фазовых равновесий сложных углеводородных смесей на основе многоконстантных обобщенных уравнений состояния / А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев, И.С. Александров // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 47–54.

На основе двух ранее разработанных обобщенных фундаментальных уравнений состояния (УС), описывающих свойства углеводородов цепочечного и циклического строения, разработана методика прогнозного расчета фазовых равновесий сложных углеводородных смесей – нефть, газовые конденсаты, углеводородные фракции и товарные нефтепродукты различными способами выработки. Представлена методика моделирования состава сложной углеводородной смеси псевдокомпонентами (подфракциями) на основе данных о кривой разгонки и минимальном наборе физико-химических свойств смеси – средняя температура кипения, относительная плотность, молярная масса. Сложная смесь моделируется пятью псевдокомпонентами – подфракциями. При этом каждая подфракция также рассматривается как смесь, состоящая из парафинового углеводорода и углеводорода циклического строения, имеющих одинаковую температуру кипения и фактор ацентричности Питцера.

Впервые разработаны правила перехода от «квазиодножидкостной» модели вещества, используемой для расчета термодинамических свойств (ТДС),

к линейной модели раствора, позволяющей произвести расчет фазовых равновесий. Получены расчетные соотношения, разработан алгоритм и программа расчета фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных смесей на основе двух многоконстантных УС.

Представлены результаты расчета фазовых равновесий (точки начала кипения и конденсации) углеводородных смесей по предлагаемой методике и на основе кубических УС. Показано, что точность прогнозного расчета фазовых равновесий по многоконстантным уравнениям и по кубическим УС примерно одинакова. Однако точность расчета ТДС по многоконстантным уравнениям существенно выше.

Богатырев А.Ф. Температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии углеводородных газов / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 55–58.

Для расчета коэффициентов взаимной диффузии (КВД) в широком диапазоне температур и давлений обычно используют различные полуэмпирические формулы. В настоящей статье предложена формула для расчета значения коэффициента взаимной диффузии при различных давлениях и температурах. Формула получена в рамках элементарной кинетической теории на основании ранее предложенных авторами методик расчета зависимости коэффициентов взаимной диффузии газов от температуры и давления. Полученное выражение учитывает зависимость коэффициента взаимной диффузии от давления, температуры и состава бинарной газовой смеси.

В работе проведена обработка результатов экспериментальных данных по КВД для 14 углеводородных систем газов в температурном интервале 100–900 К и интервале давлений 0,1–14 МПа методом наименьших квадратов. Это позволило получить значения показателя степенной температурной зависимости для исследованных систем в указанных диапазонах термодинамических параметров. В статье приведены подробные результаты обработки, а также анализ полученных результатов.

Полученные в результате исследования расчетные значения КВД хорошо согласуются с экспериментом: среднее отклонение значений, рассчитанных по предложенной формуле, от экспериментальных данных составило 3–5 %. Такие результаты позволяют рекомендовать предлагаемую формулу для расчета коэффициентов взаимной диффузии в указанных интервалах давлений и температур, а также для прогнозирования значений коэффициентов взаимной диффузии при расчете различных процессов теплообмена в существующих и разрабатываемых установках и агрегатах в более широких областях термодинамических параметров, чем указано в проведенном исследовании.

Кузнецов М.А. Теплоемкость углеводородов при сверхкритических термобарических условиях / М.А. Кузнецов, П.О. Овсянников, Е.Б. Григорьев, А.В. Богданов // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 59–63.

В статье рассмотрен новый подход к разработке методов расчета термодинамических свойств углеводородов в критической области, заключающийся в подробном численном описании термобарической зависимости свойства для хорошо экспериментально изученного (эталонного) вещества и установлению корреляционных связей для ряда термодинамически подобных веществ. Установлено, что в сверхкритическом состоянии термодинамические свойства углеводородов, кроме их молекулярной структуры, в значительной степени определяются характером межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим предложен структурный коррелирующий параметр K_1 , рассчитываемый по соотношению критических температур определяемого и эталонного углеводородов. Для численной реализации предложенного подхода использован метод интерполяции температурной зависимости теплоемкости с помощью многочлена Лагранжа переменной степени. Разработана программа для ЭВМ.

Выполнено сравнение рассчитанных по программе значений изобарной теплоемкости углеводородов различных гомологических рядов в сверхкритической области максимумов с имеющимися экспериментальными данными.

Файзуллин М.З. Получение гидратов углеводородов алканового ряда при кристаллизации аморфного льда, насыщенного газом / М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 64–72.

Для бинарных систем «вода – метан», «вода – этан», «вода – пропан» исследовано формирование газовых гидратов в насыщенном газом низкотемпературных слоях аморфного льда, полученных осаждением молекулярных пучков разреженного пара и газа на охлажденную жидким азотом поверхность. При нагревании неравновесных конденсатов наблюдается их стеклование (размягчение) и последующая спонтанная кристаллизация. По изменению диэлектрических свойств при нагревании определены температуры стеклования и кристаллизации конденсатов при различных значениях концентрации газа. Измерения проводили в режиме непрерывного нагревания с постоянной скоростью 0,03 К/с в температурном диапазоне 70–200 К.

Кристаллизация аморфных конденсатов в условиях сильной метастабильности приводит к образованию кристаллогидратов. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации. Увеличение содержа-

ния газа в слоях аморфного льда приводит к сдвигу сигнала кристаллизации в сторону высоких температур. Заметного влияния изменения концентрации газа на температуру стеклования не обнаружено. При стекловании слоев наблюдается отчетливый пик газовой выделения, вызванный крипом образца при переходе из твердого аморфного состояния в жидкое вязко текущее. Для конденсатов аморфного льда, насыщенных этаном и пропаном, наряду с газовой выделением в области стеклования наблюдается низкотемпературный пик газовой выделения, вызванный сублимацией газа с поверхности и из пористой структуры образца. При атмосферном давлении в среде жидкого пентана сохранение газовых гидратов наблюдали вплоть до температур, близких 273 К. Самоконсервация обеспечивала сохранение гидратов в метастабильном состоянии при температурах значительно выше их равновесных температур диссоциации. Полученные образцы газовых гидратов содержали метана до 15, этана – 12 и пропана – 13 % масс. Результаты исследования показывают успешность применения метода неравновесной конденсации молекулярных пучков для получения газовых гидратов.

Булейко В.М. Исследование влияния капиллярных эффектов на фазовое поведение и процессы гидратообразования жидкого и газообразного пропана в водонасыщенном песчаном коллекторе / В.М. Булейко, Г.А. Вовчук, Е.Б. Григорьев, А.П. Федосеев, В.А. Истомин, В.Э. Поднек // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 73–82.

В работе методами прецизионной адиабатической калориметрии исследуются особенности фазового поведения жидкого и газообразного пропана, обусловленные эффектом несмачивания пропаном пленки воды, покрывающей гидрофильный песчаный коллектор. Изучаются термодинамика и кинетика процессов образования и разложения гидратов. Фазовое поведение углеводородов в водонасыщенном коллекторе представляет особый интерес в связи с тем, что продуктивные пластовые системы, как правило, наряду с углеводородными компонентами содержат также и воду. Вследствие этого одновременно наблюдаются явления, связанные как с капиллярной конденсацией воды (вода смачивает гидрофильную поверхность скелета), так и с капиллярным испарением углеводородов (углеводороды не смачивают лиофобную поверхность воды, покрывающую гидрофильный скелет). Капиллярные эффекты, вызванные явлением несмачивания пленки воды пропаном, оказывают значительное влияние на эволюцию предгидратного метастабильного состояния системы «вода – пропан», приводят к эффекту перегрева газового гидрата.

Наряду с исследованием капиллярных явлений в водонасыщенном песчаном коллекторе для выявления степени влияния воды на фазовое поведение углеводородов в пористых средах, выраженного инверсией явлений капиллярной конденсации и

капиллярного испарения, изучаются явления капиллярной конденсации и адсорбции пропана в безводном (сухом) песчаном коллекторе.

Нефёдов П.А. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов / П.А. Нефёдов, А.А. Джеджерова, В.А. Истомина, С.И. Долгаев, В.Г. Квон // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 83–89.

Представлена методика проведения кинетических экспериментов по гидратообразованию в водных растворах в реакторе с мешалкой. Проведено исследование кинетики образования гидрата метана в дистиллированной воде и в растворах хлорида натрия различных концентраций (до 150 г/л). На основе полученных кинетических кривых предложен механизм гидратообразования и кинетическая модель процесса. Показано, что в растворах электролитов сильно замедляется скорость образования гидратов при сопоставимой движущей силе процесса. Проведено расчетное моделирование динамики гидратообразования в минерализованных пластовых водах (применительно к газоконденсатным месторождениям Восточной Сибири). Сделан вывод, что помимо влияния на термодинамику гидратообразования растворы электролитов являются одновременно и кинетическими ингибиторами гидратообразования.

Григорьев Б.А. Особенности фильтрационного течения через нестационарные дисперсные среды, представленные засоленными терригенными породами-коллекторами / Б.А. Григорьев, А.Е. Рыжов, Д.М. Орлов, Н.В. Савченко, А.П. Федосеев // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 90–97.

На примере фильтрации воды через засоленные породы-коллекторы терригенного типа исследованы особенности фильтрационного течения через нестационарные дисперсные среды. Установлено, что при вымывании водой соли из пород-коллекторов улучшаются их фильтрационно-емкостные свойства. Также отражено, что в процессе фильтрации воды происходит рост фильтрационных сопротивлений и снижение эффективной проницаемости по воде за счет коагуляции – нарушения системы основных фильтрующих каналов мигрирующими твердыми частицами, образованными вследствие вымывания солей. Обнаруженные эффекты рекомендуется учитывать в расчетах многофазной фильтрации при прогнозировании показателей разработки нефтяной залежи с применением заводнения.

Троицкий В.М. Обоснование выбора агентов вытеснения нефти при разработке нефтегазоконденсатных месторождений Восточной Сибири

по результатам экспериментальных исследований / В.М. Троицкий, С.Г. Рассохин, А.Ф. Соколов, А.В. Мизин, В.П. Ваньков // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 98–105.

Для эффективного освоения нефтегазоконденсатных месторождений необходимо проведение комплексных экспериментальных исследований по физическому моделированию процессов извлечения нефти из нефтяных оторочек с применением различных инновационных технологий и агентов вытеснения.

Настоящее сообщение посвящено выбору наиболее оптимальной технологии извлечения нефти при разработке нефтяной оторочки ботубинского горизонта Чаюдинского НГКМ, расположенного в Восточной Сибири. В основе работы лежит совокупность лабораторных экспериментов по вытеснению нефти различными агентами. В качестве таких агентов для сравнения предложены азот, диоксид углерода, газ сепарации, вода и растворы полиакриламида в воде.

Аномальные термобарические условия залегания углеводородов Чаюдинского НГКМ (пластовая температура – 9–11 °С, пластовые давления – 13,2 МПа) ранее не позволяли осуществить физическое моделирование процессов фильтрации и вытеснения при пластовых условиях.

В настоящей работе с помощью современного прецизионного оборудования (установок двух- и трехфазной фильтрации фирм Temco и TerraTek, компьютерного томографа Tomoscan 60/TX) проведены экспериментальные исследования фильтрационных характеристик керновых моделей пласта, которые дают возможность предложить методический подход к выбору и рациональному использованию вытесняющих агентов для повышения коэффициента извлечения нефти Чаюдинского НГКМ.

Качалов В.В. Газоконденсатная залежь как колебательная система осциляторного типа / В.В. Качалов, И.Л. Майков, Д.А. Молчанов, В.М. Торчинский // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 106–112.

Газоконденсатная смесь представляет собой сложную смесь метана и высших производных метанового ряда с высоким содержанием метана. Фазовая диаграмма смеси углеводородов содержит в себе так называемую ретроградную область, в которой при снижении давления вплоть до давления максимальной конденсации возможно образование ретроградной жидкости, испаряющейся с дальнейшим уменьшением давления. Наряду с нетипичной фазовой диаграммой для газоконденсатных смесей характерны дополнительные особенности в поведении функций фазовых проницаемостей, которые проявляются при фильтрации смеси углеводородов через пористую среду. Значения функций отно-

сительных фазовых проницаемостей и для газовой, и жидкой фаз могут иметь нулевые значения.

В статье рассматривается одномерная нестационарная фильтрация двухфазной двухкомпонентной системы углеводородов в пористой среде в изотермических условиях в предположении равенства давления в фазах при условии фазового равновесия (характерные времена фазовых переходов существенно меньше гидродинамических). Приводятся математическая модель процесса, алгоритм реализации численного метода расчета и приближенный анализ полученной системы уравнений. Представлены возможные режимы фильтрации (свободное истечение, колебательный режим, затухающие колебания), зависящие от перепада давлений (запаса энергии пласта), вида коэффициентов фазовой проницаемости и от положения начального давления в пласте на фазовой диаграмме смеси.

Показано, что в такой системе возможно существование колебаний осцилляторного типа. Предложен механизм, объясняющий возникновение колебаний. Доказано, что необходимым условием возникновения колебаний является нахождение газоконденсатной системы в ретроградной области на фазовой диаграмме. Свойства колебательной системы однозначно определяются граничными условиями для давления и мольной доли легкого углеводорода на входе.

Лапшин В.И. К вопросу классификации пластовых флюидов нефтегазоконденсатных залежей / В.И. Лапшин, А.Н. Волков, А.Н. Кульков, А.А. Константинов // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 113–119.

Открытые в настоящее время нефтегазоконденсатные залежи находятся в пластах в широком диапазоне давлений и температур, разнообразны по соотношению и составам газовых и жидких составляющих пластовых систем.

Фазовое состояние является важнейшим параметром, характеризующим условия нахождения скоплений углеводородов в земных недрах. К основным взаимосвязанным факторам, обуславливающим формирование фазового состава, относят генетические, миграционные и геолого-тектонические. Отечественными и зарубежными исследователями приводится довольно большая классификация составов пластовых газожидкостных систем (ПГЖС). Наиболее существенными факторами, определяющими фазовое состояние залежей, являются соотношение объемов газовой и жидкостной составляющих ПГЖС, компонентный состав газовой и жидкой фаз, физико-химические свойства фаз, а также термобарические условия залегания флюидов.

Проведенные экспериментальные и аналитические исследования позволили авторам предложить усовершенствованную классификацию пластовых флюидов и необходимые виды исследований для получения газоконденсатных и термодинамических характеристик пластовых флюидов.

Лапшин В.И. Фазовые превращения углеводородных нефтегазоконденсатных систем / В.И. Лапшин, А.Н. Волков, А.А. Константинов // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 120–128.

При разработке нефтегазоконденсатных месторождений углеводородная нефтегазоконденсатная система может находиться в газообразном, жидком и газожидкостном фазовом состоянии. Основные исследования фазовых превращений жидких углеводородных систем проведены в 1960–1980 гг. при невысоких давлениях и температурах. Появление установок фазовых равновесий с широкими возможностями по давлению и температуре позволили существенно скорректировать понятия о фазовых превращениях углеводородных газожидкостных систем.

Для выявления вида «реальных» фазовых диаграмм, с помощью которых возможно описание фазовых превращений природных газоконденсатных смесей, газоконденсатных, нефтегазоконденсатных залежей месторождений, проведены экспериментальные и аналитические исследования различных модельных и реальных систем, а также анализ видов фазовых диаграмм.

Экспериментально и аналитически для переходных систем и легких нефтей установлено, что в реальном термобарическом диапазоне вид фазовых диаграмм реальных нефтегазоконденсатных смесей, в отличие от «гипотетических», зависит от содержания углеводородов C_{5+} .

Склярова З.П. Основные тенденции в лицензировании недр России на углеводородное сырье в 2005–2013 гг. / З.П. Склярова, В.С. Ткач, Ф.С. Соколов, Т.Т. Шмидт, А.А. Постников, С.Н. Бедрок // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 129–134.

В статье рассмотрены результаты аукционов и конкурсов, проведенных на территории Российской Федерации в 2005–2013 гг., на получение права пользования участками, содержащими запасы и ресурсы углеводородного сырья. Выполнен анализ успешности аукционов – соотношение количества выставленных и реализованных участков, запасов и ресурсов углеводородов. Рассмотрена динамика повышения цены в ходе аукционов, проведен анализ изменения стоимости приобретения прав владения тонной условного топлива. Для обеспечения корректности сравнения данных разных лет стоимостные показатели приведены к единому базису – ценам 2013 г. – с использованием индекса потребительских цен как параметра, учитывающего максимальное число показателей. Проведен анализ прироста ресурсной базы за счет приобретений для крупнейших недропользователей и независимых компаний. Сделаны выводы о краткосрочных перспективах аукционной деятельности в Российской Федерации.

Мониторинг и анализ результатов конкурсов и аукционов способствуют выбору правильной стратегии компаний при составлении программ лицензирования на различные горизонты планирования с учетом конкурентной среды, позволяют более точно прогнозировать уровень затрат на приобретение права пользования недрами в различных регионах.

Воронов В.П. Равновесные свойства гидрата двуокиси углерода в пористых средах / В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий, А.Р. Муратов, В.Э. Поднек, Б.А. Григорьев // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 135–149.

Методом адиабатической калориметрии исследованы равновесные свойства гидрата углекислого газа в кварцевом порошке с размером зерен 5–8 мкм в интервале температур 260–290 К и давлений до 5 МПа. Измерены кривые трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ», гидратное число, теплоемкость гидрата и теплоты его разложения на указанной линии.

Обнаружено существенное отличие гидрата углекислого газа от гидрата метана. Линия двухфазного равновесия «гидрат метана – газ (метан)» с высокой точностью совпадает с соответствующей изохорой метана. В то же время в гидрате углекислого газа указанная линия заметно отличается от изохоры диоксида углерода. Это означает, что при изменении температуры системы вдоль линии двухфазного равновесия «газ – гидрат» имеет место активный межфазный обмен молекулами CO_2 (или существенное изменение гидратного числа). В частности, в интервалах давлений и температур, изученных в работе, гидратное число изменялось от 6,2 до 7,1.

Скрытая теплота фазового перехода на линии «вода – гидрат – газ» без учета растворимости CO_2 в воде оказалась равной (321 ± 2) Дж/г. В то же время с учетом эффекта растворимости теплота диссоциации равна (345 ± 2) Дж/г.

Характерный сдвиг кривой трехфазного равновесия «вода – гидрат – газ в пористой среде» оказался равным 0,72 К. С учетом указанной выше теплоты диссоциации гидрата CO_2 это означает, что межфазное натяжение на границе «гидрат CO_2 – вода» приблизительно в 2 раза выше, чем для гидрата метана.

Шеберстов Е.В. Математическое обеспечение лабораторных исследований ядра / Е.В. Шеберстов // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 150–157.

Сочетание физического и математического моделирования служит основным инструментом изучения процессов в нефтегазовых коллекторах. Однако в практике центров, занимающихся лабораторными исследованиями ядра, математические модели используются эпизодически.

В статье рассмотрен круг задач, связанных с исследованием многофазной фильтрации. Выделены две группы моделей, различающихся масштабом описания фильтрационных процессов. Моделирование в масштабе пор (*pore scale models*) активно развивается в настоящее время благодаря прогрессу в области вычислительной и измерительной техники. Однако модели этой группы носят в основном исследовательский характер. Поэтому при выборе содержания математического обеспечения предлагается ориентироваться на модели, используемые при технологическом проектировании и оперирующие макроскопическими характеристиками пористой среды (пористость, проницаемость, насыщенность и т.д.).

На основе классической модели двух- и трехфазной фильтрации сформулированы группы задач математического обеспечения. К числу первоочередных отнесены задачи интерпретации стандартных опытов по определению относительных фазовых проницаемостей. Группа включает прямые и обратные задачи стационарной и нестационарной фильтрации.

Дальнейшее расширение математического обеспечения возможно по нескольким направлениям. В их числе моделирование комплексных процессов в модели пласта при экспериментальном исследовании водогазового воздействия, изучении эффекта полимерного заводнения и т.п. Наличие математических моделей облегчит планирование экспериментов и контроль результатов. Кроме того, с помощью этих моделей можно анализировать эффекты капиллярного защемления, влияние смачиваемости и т.п.

Сформулирован ряд задач, связанных с определением относительных фазовых проницаемостей по измерениям испытателя пластов или по результатам специальных гидродинамических исследований скважин. Отмечена проблема переноса результатов лабораторных экспериментов на натуральный объект.

Рассмотрены вопросы компьютеризации и целесообразности привлечения учебных и академических организаций.

Результаты статьи могут быть полезны при составлении плана создания корпоративного математического обеспечения для экспериментальных исследований на ядре.

Annotated list of articles

Sklyarova Z.P. Description of the Condensate Resource Base of the Gazprom Group / Z.P. Sklyarova, F.S. Sokolov, V.S. Tkach // Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 4–11.

In the nearest decades the deposits containing large amounts of gas condensate – a very valuable resource for the petrochemical industry – will be the main backup for increase of the resource base. Its cost can significantly increase the economic efficiency parameters of development.

Largest dry gas deposits confined to shallow depths and reservoirs with high storage and filtration properties are at the falling production stage, and in the nearest future increase of production will occur mainly by means of putting on production of new deposits containing much gas condensate.

The article gives the description of the structure of condensate reserves in the Gazprom Group on the basis of main geological and physical characteristics: depth, age, lithotype and porosity of hoisting deposits, condensate content, type of fields and deposits, reserves depletion, and design condensate recover factor.

Most of deposits with condensate reserves are associated with clastic reservoirs lying at the depth of more than 2,5–3 km, where hosting formations are characterized by reduced permeability and porosity.

More than a third of explored condensate reserves of the Gazprom Group is in deposits with oil margins.

The design condensate recovery factor for deposits containing about a half of explored reserves of the Gazprom Group is established within the range of 0,6–0,7. The design condensate recovery factor falls for gas-condensate systems with high condensate content and low storage properties.

The parameters of the condensate resource base structure and the dynamics of its change shall be taken into account for planning of resource base development activities within existing and planned gas production clusters.

Ryzhov A.E. Impact of the Internal Structure of the Khamakinsky Producing Horizon and Location of its Stratigraphic Borders in the Southern Part of the Chayandinskoye Field / A.E. Ryzhov, A.I. Krikunov, L.A. Filippova (Ryzhova), N.Yu. Kanunnikova, O.A. Saprina // Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 12–18.

The reservoir rocks containing large accumulations of liquid and gaseous hydrocarbons at the Chayandinskoye oil/gas/condensate field located in

the Republic of Sakha (Yakutia) are confined mainly to three producing horizons – the Botuobinsky, the Khamakinsky and the Talakhsky ones. The Botuobinsky horizon contains a gas/condensate deposit with oil margin. Wells produce a gas/condensate mixture when the Talakhsky producing horizon is intersected. Until recently it was thought that the Khamakinsky horizon contains pure gas/condensate deposit. However, multiple wells drilled recently contest this conclusion.

The paper describes the internal structure of Lower Devonian clastic formations in some wells drilled in the southern part of the Chayandinskoye field. High tectonic activity within the studied area together with epochs of relatively calm sedimentation processes is justified. Presence of multiple washaway surfaces during the period of formation of main producing horizons is indicated.

Application of the results of study of core material and use of the cycle-stratigraphic analysis allowed to identify in well sections and trace a number of synchronous reference horizons in the area. This approach allowed to clarify the internal structure of the Khamakinsky producing horizon and define the location of its stratigraphic borders in the southern part of the Chayandinskoye oil/gas/condensate field.

Ryzhov A.E. Specification of the History of Formation of the Southern and the Samanchakitsky Blocks Identified at the Chayandinskoye Field during the Pre-Cambrian Age / A.E. Ryzhov, A.I. Krikunov, L.A. Filippova (Ryzhova), N.Yu. Kanunnikova, O.A. Saprina // Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 19–26.

In the tectonic relation the Chayandinskoye oil/gas/condensate field is located in the northeastern part of the Nepsko-Peleduisky arch complicating the Nepsko-Botuobinskaya anticlise.

The Nepsko-Peleduisky arch in its most uplifted part is complicated with graben-shaped downfolds dividing it into four large blocks: Talakansky, Taransky, Alinsky and Chayandinsky.

The paper describes the internal structure of the Khamakinsky producing horizon at the southern periphery of the Chayandinskoye oil/gas/condensate field. Ambiguousness in detection and tracing of faults complicating the major Chayandinsky block in the area by means of seismic exploration is shown. The correlation diagram, geological and paleostructural profiles built in the general direction from west to east and crossing the regional fault which separates the Southern block from the Samanchakitsky block are given. Presence of disjunctive dislocations in the rock complex under study,

which remained unnoticed during earlier studies, is proven.

Graphical constructions given in the paper and their analysis give clear idea on extremely complex internal structure and insufficient study of Lower Vendian producing clastic formations at the Chayandinskoye oil/gas/condensate field. The probability that disjunctive dislocations with significant amplitudes of displacement, being intraformational units, can exist here together with identified multiple faults which damage the erosional surface of the Vendian clastic deposits is high. These structural faults can play a significant role in identification of the hydrodynamic relation between separate tectonic blocks and influence the integrity of gaseous and liquid hydrocarbon deposits.

Parfenova N.M. Gas Condensate of the Astrakhan Gas Condensate Field: Current Condition / N.M. Parfenova, L.S. Kosyakova, I.M. Shafiev, D.R. Krain, E.B. Grigoriev, I.E. Kuznetsov, M.M. Orman, A.A. Tomilenko, L.V. Chashnikova // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 27–35.

The analysis of the current condition of physical and chemical characteristics of condensates collected in 2012–2013 during tests of 20 producing wells of the Astrakhan gas condensate field was executed.

It was found out that the studied condensates of the Astrakhan gas condensate field represent heavy condensates with the density of 797,1–811,1 kg/m³, paraffinic (the content of solid paraffins – 2,14–3,10 % wt), low-resin (content of silica-gel resins – 0,50–1,01 % wt), high-sulphur (total sulphur content – 1,08–1,23 % wt). In terms of all physical-chemical characteristics the condensates are similar to each other but not identical.

Condensates boil out within a wide temperature range up to 540 °C and contain all marketable fractions: benzene, kerosene and diesel differing with good recoveries. However, since the content of sulphuric compounds in them exceeds the norms for each fuel type, their use as the base for fuel production is possible only after fulfillment of measures for improving their quality, also for increasing the octane and the cetane numbers, and viscosity.

Taking into account the nearness of the current stratal pressure to the pressure of the beginning of stratal system condensation, monitoring of changes in the composition and properties of stratal fluids is recommended.

Kovalev A.L. Filtration-Strength Calculation of the Surroundings of the Vertical Wellbore with the Use of the Drucker–Prager Plasticity Criterion / A.L. Kovalev // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems*

of Research of Stratal Hydrocarbon Systems. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 36–43.

The paper, within the frames of the theory of the elastic-plastic porous medium, suggests numeric computer models for the filtration-strength calculation of the reservoir in the surroundings of an open vertical wellbore. The rock is described by the model of ideal plasticity or model with hardening. The criterion of Drucker–Prager is used. The pressure is defined by the model of stationary filtration depending on the law of the latter and the composition of the moving mixture.

The Runge–Kutt method is used for solution of the problem. It allows to remove limits of the complexity of the filtration law used.

The communication between main stresses in the plastic deformation zone is established in compliance with the associated plastic yield law. The use of the Drucker–Prager criterion allows (as compared to the Coulomb Mohr criterion) to avoid the procedure of selection of the minimum and the maximum of three main stresses. The system of nonlinear equations received at that is solved with the Newton numeric method. The analytical method can be easily adapted also for the case with a non-associated law of plastic yield.

The algorithm of problem solution resolves itself to determination of the boundary between zones of elastic and plastic deformations with set model parameters and boundary conditions. Meanwhile, pairwise equality of main stresses (radial, tangential and axial) and equality to plastic deformation zero shall be followed at the boundary. After the boundary is found in each zone (elastic and plastic), stress, deformation, and movements along the radius are calculated.

Thus, as compared to previous works, the analytical method includes determination of deformations in the plastic zone, which allows to take into account the deformation strength criterion for sand risk evaluation. The description of the proposed methodology is illustrated by a series of calculated examples.

Dakhnov A.V. Increase of Reliability of Open Porosity Ratio Determination with a Gas Volumetric Densimeter «Poromer» / A.V. Dakhnov, I.B. Kryukova // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 44–46.

The gas-volumetric densimeter «Poromer» is designed for express evaluation of the open porosity coefficient, mineralogical and volumetric density of specimens with correct geometric shape. The comparisons of the results of open porosity coefficient determination, defined by means of hydrostatic weighing (Preobrazhensky method) and the gas-volumetric

method showed deviations in the results received, the reasons for which are explained by not only increased gas capability to penetrate to the porous space of the research specimen. One of the factors which can cause 'apparent' overestimation of the values of the open porosity coefficient defined with the Preobrazhensky method, as compared to the gas-volumetric method, is the accuracy of determination of the external volume for the specimen under study. In the gas-volumetric method the volume is calculated on the basis of the geometric sizes of the specimen. The calculation accuracy is defined by the degree of deviation of the real specimen shape from the ideal one. In the hydrostatic weighing method the specimen shape does not influence the reliability of determination of the external volume. Comparisons showed the necessity of introduction of an allowance in the results of determination of the open porosity coefficient received using the gas-volumetric densimeter «Poromer».

Gerasimov A.A. Calculation of Phase Equilibriums of Complex Hydrocarbon Mixtures on the Basis of Multiconstant Generalized Status Equations / A.A. Gerasimov, B.A. Grigoriev, I.S. Aleksandrov // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 47–54.

A methodology of forecast calculation of phase equilibriums for complex hydrocarbon mixtures – oil, gas condensates, hydrocarbon fractures and marketable oil products with different production methods was developed on the basis of two earlier generalized fundamental status equations describing the properties of chain and cyclic structure. The methodology of modeling of the complex hydrocarbon mixture composition with pseudocomponents (subfractions) on the basis of the data on the distillation curve and the minimum set of physical and chemical mixture properties – mean boiling temperature, relative density, molar weight – is presented. The complex mixture is modeled with five pseudocomponents – subfractions. Meanwhile, each subfraction is also considered a mixture consisting of paraffinic hydrocarbon and hydrocarbon with cyclic structure with similar boiling temperature and the Pitzer acentricity factor.

The rules of transfer from quasi-single-liquid model of the substance used for calculation of thermodynamic properties to the line model of solution, allowing to calculate phase equilibrium, were developed for the first time. Design ratios were received, and the algorithm and the program of calculation of phase equilibriums for multicomponent hydrocarbon mixtures on the basis of two multiconstant status equations were developed.

The results of calculation of phase equilibriums (boiling and condensation points) of hydrocarbon

mixtures on the basis of the proposed methodology and on the basis of cubic status equations are provided. It is demonstrated that the accuracy of forecast calculation of phase equilibriums with multiconstant equations and cubic status equations is approximately similar. However, the accuracy of calculation of thermodynamic properties using multiconstant equations is significantly higher.

Bogatyrev A.F. Temperature Dependence of the Coefficients of Hydrocarbon Gas Mutual Diffusion / A.F. Bogatyrev, M.A. Nezovitina // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 55–58.

Various semi-empiric equations are commonly used for calculation of mutual diffusion coefficients in a wide range of temperatures and pressures. This paper proposes the equation for calculation of the mutual diffusion coefficient value for different pressures and temperatures. The equation was received within the frames of the elementary kinetic theory on the basis of the methodologies for calculation of the mutual gas diffusion coefficients dependence on temperature and pressure, earlier proposed by the authors. The received expression takes into account the dependence of the mutual diffusion coefficient on pressure, temperature and composition of the binary gas mixture.

The paper shows processing of the results of experimental data on pressure build-up for 14 hydrocarbon gas systems in the temperature range of 100–900 K and the pressure interval of 0.1–14 MPa with the least squares method. This allowed to receive the values of the power-mode temperature dependence parameter for the studied systems within the specified ranges of thermodynamic parameters. The paper gives detail processing results and the analysis of the results received.

The design values of pressure build-up received as the result of study agree well with the experiment: the mean deviation of the values calculated with the proposed equation from experimental data made 3–5 %. Such results allow to recommend the proposed equation for calculation of the mutual diffusion coefficients within the specified pressure and temperature range and for prediction of the mutual diffusion coefficient values for calculation of various heat-and-mass transfer processes in existing and developed plants and units in wider ranges of thermodynamic parameters as compared to the study performed.

Kuznetsova M.A. Heating Capacity of Hydrocarbons in Above-Critical Thermobaric Conditions / M.A. Kuznetsov, P.O. Ovsyannikov, E.B. Grigoriev, A.V. Bogdanov // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon*

Systems. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 59–63.

The paper describes a new approach to the development of hydrocarbon thermodynamic properties calculation methods, consisting in detail numeric description of thermobaric dependence of the property for the substance well-studied experimentally (reference) and to establishment of correlations for a number of thermodynamically similar substances. It was established that in above-critical conditions the thermodynamic properties of hydrocarbons, in addition to their molecular structure, are defined significantly by the nature of the intramolecular interaction. Therefore, the structural correlating parameter K_1 was suggested, calculated on the basis of the ratio of critical temperatures of the defined and the reference hydrocarbons. The method of interpolation of the heating capacity temperature dependence with the help of the Lagrange polynomial of varying power was used for numeric implementation of the proposed approach. A program was developed for PC.

The values of the heat capacity of hydrocarbons of various homologous series at constant pressure in the above-critical area of maximums calculated on the basis of the program were compared with the available experimental data.

Faizullin M.Z. Reception of Alcane-Series Hydrocarbon Hydrates during Crystallization of Amorphous Ice Saturated with Gas / M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, V.P. Koverda // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 64–72.

Formation of gas hydrates in gas-saturated low-temperature layers of amorphous ice, received by means of settling of molecular beams of expanded steam and gas on a surface chilled with liquid nitrogen was studied for binary systems «water – methane», «water – ethane» and «water – propane». Vitrification (softening) and further spontaneous crystallization are observed during heating of non-equilibrium condensates. Condensate vitrification and crystallization temperatures at different gas concentration values were defined on the basis of changes in dielectric properties during heating. Measurements were executed in the continuous heating mode with a constant rate of 0,03 K/s in the temperature range of 70–200 K.

Crystallization of amorphous condensates in the conditions of strong metastability leads to formation of crystallohydrates. Avalanche-type occurrence of crystallization centers captures gas molecules, therefore, they are not displaced by the movement of the crystallization front. Increase of the gas content in amorphous ice layers leads to shifting of the crystallization signal towards high temperatures. No significant impact of the

gas concentration change on the vitrification temperature was noticed. During layer vitrification a clear peak of gas emission is observed, caused by creeping of the specimen during transfer from solid amorphous condition to liquid viscous yielding condition. A low-temperature peak of gas emission, caused by gas sublimation from the surface and from the porous specimen structure is observed in the vitrification area for amorphous ice condensates saturated with ethane and propane, in addition to gas emission. Preservation of gas hydrates was observed at atmospheric pressure in the liquid pentane medium up to the temperatures close to 273 K. Self-conservation ensured preservation of hydrates in a metastable condition at temperatures significantly higher than their equilibrium dissociation temperatures. The received specimens of gas hydrates contained methane up to 15, ethane – 12 and propane – 13 % wt. The results of studies show the success of use of the molecular beam non-equilibrium condensation method for gas hydrate reception.

Buleiko V.M. Study of the Impact of Capillary Effects on Phasal Behaviour and Processes of Hydrating of Liquid and Gaseous Propane in Water-Saturated Sand Reservoir / V.M. Buleiko, G.A. Vovchuk, E.B. Grigoriev, A.P. Fedoseev, V.A. Istomin, V.E. Podnek // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 73–82.

In the paper the peculiar features of phasal behaviour of liquid and gaseous propane preconditioned by the effect of propane unwettability of the water film covering the hydrophilous sand reservoir are studied with the methods of precise adiabatic calorimetry. Thermodynamics and kinetics of hydrate formation and decomposition processes are studied. The phasal behaviour of hydrocarbons in the water-saturated reservoir is of specific interest due to the fact that producing stratal systems usually contain water in addition to hydrocarbon components. Therefore, phenomena associated both with capillary water condensation (water wets the hydrophilic surface of the skeleton) and capillary evaporation of hydrocarbons (hydrocarbons do not wet the lyophobic surface of water covering the hydrophilic skeleton) are simultaneously observed. Capillary effects caused by the phenomenon of propane unwettability of the water film exert significant impact on the evolution of the pre-hydrate metastable condition of the «water – propane» system, leading to the gas hydrate overheating effect.

In addition to the studies of capillary phenomena in the water-saturated sand reservoir, the phenomena of capillary condensation and adsorption of propane in the waterless (dry) sand reservoir are studied for iden-

tification of the degree of water impact on the phasal behaviour of hydrocarbons in porous media, expressed in inversion of capillary condensation and capillary evaporation phenomena.

Nefedov P.A. Peculiar Features of Methane Hydrating Kinetics in Water Solutions of Electrolytes / P.A. Nefedov, A.A. Dzhedzherova, V.A. Istomin, S.I. Dolgaev, V.G. Kwon // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 83–89.

The methodology of kinetic experiments on hydrating in water solutions in the reactor with a mixer is described. The study of methane hydrating kinetics in distilled water and in sodium chloride solutions with varying concentrations (up to 150 g/l) was carried out. The hydrating mechanism and the kinetic model of the process were proposed on the basis of kinetic curves received. It is demonstrated that the rate of hydrating slows down in electrolyte solutions significantly at comparable moving force of the process. Calculation modeling of the hydrating dynamics in mineralized stratal waters was carried out (in relation to gas condensate fields of Eastern Siberia). The following conclusion was made: electrolyte solutions are kinematic hydrate inhibitors in addition to the impact on the hydrating thermodynamics.

Grigoriev B.A. Peculiar Features of the Filtration Flow through Nonstationary Dispersed Media Presented by Salinated Clastic Reservoir Rocks / B.A. Grigoriev, A.E. Ryzhov, D.M. Orlov, N.V. Savchenko, A.P. Fedoseev // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 90–97.

The peculiar features of the filtration flow through nonstationary dispersed media were studied by the example of water filtration through salinated reservoir rocks of clastic type. It was found out that washaway of salts from reservoir rocks by water improves their permeability and porosity. It is also demonstrated that in the process of water filtration, increase of filtration resistance and reduction of the effective permeability in terms of water occur due to colmatage – destruction of the system of main filtering channels by migrating solids formed as the result of salt washaway. It is recommended to take into account the detected effects in calculations of multi-phase filtration during prediction of oil deposit development parameters with the use of waterflood operations.

Troitskiy V.M. Justification of the Choice of Oil Displacement Agents for Development of Oil/Gas/Condensate Fields in Eastern Siberia on the

Basis of Experimental Study Results / V.M. Troitskiy, S.G. Rassokhin, A.F. Sokolov, A.V. Mizin, V.P. Vankov // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 98–105.

Complex experimental studies on physical modeling of processes of oil recovery from oil margins with the use of various innovation technologies and displacement agents are required for efficient development of oil/gas/condensate fields.

This message describes the choice of the most optimal technology of oil recovery during development of the oil margin in the Botuobinsky horizon of the Chayandinskoye oil/gas/condensate field located in Eastern Siberia. A combination of laboratory experiments on oil displacement with various agents serves as the basis of the work. Nitrogen, carbon dioxide, separation gas, water and polyacrylamide solutions in water are proposed for comparison as such agents.

Anomalous thermobaric conditions of hydrocarbon deposits in the Chayandinskoye oil/gas/condensate field (stratal temperature 9–11 °C, stratal pressure – 13,2 MPa) did not allow to complete physical modeling of filtration and displacement processes in stratal conditions until now.

In this work experimental studies of filtration characteristics of reservoir core models were carried out with the use of modern precise equipment (double and three-phase filtration units of Temco and TerraTek production, computer tomograph Tomoscan 60/TX). They allow to propose a methodological approach to selection and sound use of displacement agents for improvement of the oil recovery factor for the Chayandinskoye oil/gas/condensate field.

Kachalov V.V. Gas Condensate Deposit as an Oscillatory System / V.V. Kachalov, I.L. Maikov, D.A. Molchanov, V.M. Torchinskiy // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 106–112.

The gas-condensate mixture represents a complex mixture of methane and higher derivatives of the methane series with a high methane content. The phase diagram of the hydrocarbon mixture contains the so-called retrograde area, in which formation of a retrograde liquid is possible in the event of pressure reduction up to the maximum condensation pressure, evaporating with further pressure reduction. In addition to the nontypical phase diagram, additional features in the behaviour of effective permeability functions are typical for gas-condensate mixtures. They occur during filtration of the hydrocarbon mixture through the porous medium. Functions of relative effective permeability can have zero values both for the gaseous and the liquid phases.

The paper describes one-dimensional nonstationary filtration of a double-phase double-component hydrocarbon system in porous medium in isothermal conditions in the assumption of pressure equality in phases under the condition of phase equilibrium (typical times of phase transfers are significantly lower than that of hydrodynamic transfers). The mathematic model of the process, the algorithm of implementation of the numeric calculation method and the approximation analysis of the equation system received are given. Possible filtration modes (free discharge, oscillating conditions, damped vibrations) depending on pressure difference (reservoir energy backup), the type of effective permeability coefficients and on the position of initial pressure in the reservoir at the mixture phase diagram are given.

It is shown that oscillations are possible in such a system. A mechanism explaining occurrence of oscillations is proposed. It is proven that the position of the gas-condensate system in the retrograde area on the phase diagram is the required condition for occurrence of oscillations. The properties of the oscillation system are unambiguously defined by boundary conditions for pressure and the mole fraction of light hydrocarbon at the inlet.

Lapshin V.I. On the Problem of Classification of Stratal Fluids in Oil/Gas/Condensate Deposits / V.I. Lapshin, A.N. Volkov, A.N. Kulkov, A.A. Konstantinov // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 113–119.

Oil/gas/condensate deposits discovered recently are in reservoirs in a wide range of pressures and temperatures; they vary in the ratio and the composition of gas and liquid components of reservoir systems.

Phase conditions are an important parameter characterizing the conditions of hydrocarbon accumulations in subsurface. Genetic, migration and geological-tectonic factors are the main interrelated factors preconditioning formation of the phase composition. Native and foreign researchers give quite a wide classification of compositions of stratal gas/liquid systems (SGLS). The most significant factors defining phase conditions of deposits are the ratio of the volumes of gas and liquid components in SGLS, the component composition of gas and liquid phases, physical and chemical properties of phases and thermobaric conditions of fluid deposits.

The completed experimental and analytical studies allowed to propose an improved classification of stratal fluids and required types of studies for reception of gas-condensate and thermodynamic characteristics of stratal fluids.

Lapshin V.I. Phase Transformations of Hydrocarbon Oil/Gas/Condensate Systems / V.I. Lapshin, A.N. Volkov, A.A. Konstantinov // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 120–128.

During oil/gas/condensate field development the hydrocarbon oil/gas/condensate system can be in gaseous, liquid and gas-liquid phase conditions. The main studies of phase transformations of liquid hydrocarbon systems were conducted in 1960–1980 at low pressures and temperatures. The occurrence of phase equilibrium plants with wide capacities in terms of pressure and temperature allowed to significantly correct the ideas on phase transformations of hydrocarbon gas-liquid systems.

Experimental and analytical studies of various simulated and real systems and the analysis of types of phase diagrams were performed for identification of the type of ‘real’ phase diagrams with the help of which the description of phase transformations of natural gas/condensate mixtures, gas/condensate, oil/gas/condensate deposits of fields is possible.

It was found out experimentally and analytically for transient systems and light oils that the type of phase diagrams of real oil/gas/condensate mixtures in the real thermobaric range depends on the hydrocarbon C_{3+} content as compared to hypothetical mixtures.

Sklyarova Z.P. Main Tendencies in Subsurface Licensing in Russia for Hydrocarbon Resources in 2005–2013 / Z.P. Sklyarova, V.S. Tkach, F.S. Sokolov, T.T. Shmidt, A.A. Postnikov, S.N. Bedrak // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 129–134.

The paper describes the results of tenders and auctions held at the area of the Russian Federation in 2005–2013 for reception of a right to use sites containing hydrocarbon resources and reserves. The analysis of auction success – the ratio of the number of sites, hydrocarbon reserves and resources put up for auction and sold – was carried out. The dynamics of price increase in the course of auctions was described and changes in the cost of purchase of a title for the ton of reference fuel was analyzed. Cost parameters were brought to a single basis – 2013 prices with the use of the consumer price index as a parameter taking into account the maximum number of indicators, for correct comparison of the data of various years. Increase of the resource base due to purchases for major subsurface users and independent companies was analyzed. Conclusions were made on short-term prospects of the auction business in the Russian Federation.

Monitoring and analysis of tender and auction results assist in selection of the correct strategy by companies during preparation of licensing programs for various planning horizons with account of a competitive medium; they allow to predict the level of cost for purchasing the right to use subsurface in various regions more accurately.

Voronov V.P. Equilibrium Properties of Carbon Dioxide Hydrate in Porous Media / V.P. Voronov, E.E. Gorodetskiy, A.R. Muratov, V.E. Podnek, B.A. Grigoriev // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Systems*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 135–149.

Methods of adiabatic calorimetry were used for study of carbon dioxide hydrate equilibrium properties in the quartz powder with the grain size of 5–8 microns in the temperature range of 260–290 K and the pressure range of up to 5 MPa. Three-phase equilibrium curves «water – hydrate – gas», the hydrate number, the heat capacity of the hydrate and its dissociation heat at the specified line were measured.

Significant difference of the carbon dioxide hydrate from the methane hydrate was detected. The double-phase equilibrium line «methane hydrate – gas (methane)» coincides with high accuracy with a respective methane isochor. Meanwhile, the specified line in the carbon dioxide hydrate differs significantly from the carbon dioxide isochor. This means that with the system temperature change along the double-phase equilibrium line «gas – hydrate» active interphase CO₂ molecule exchange (or significant change of the hydrate number) occurs. In particular, the hydrate number varied from 6,2 to 7,1 in the pressure and temperature ranges studied in the work.

The latent heat of the phase transfer at the line «water – hydrate – gas», with no account of CO₂ solubility in water, turned to be equal to (321 ± 2) J/g. Meanwhile, the heat of dissociation equals to (345 ± 2) J/g, taking into account the solubility effect.

A typical shift of the three-phase equilibrium curve «water – hydrate – gas in porous medium» turned to be equal to 0,72 K. Taking into account the above-specified heat of dissociation of CO₂ hydrate, this means that interphase tension at the «CO₂ hydrate – water» border is approximately 2 times higher than for methane hydrate.

Sheberstov E.V. Mathematical support for laboratory core studies / E.V. Sheberstov // *Vesti gazovoy nauki: Actual Problems of Research of Stratal Hydrocarbon Field Systems*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014. – № 2 (18). – P. 150–157.

The combination of physical and mathematical modelling is the main instrument for studying processes going on in oil and gas reservoirs. Nevertheless, mathematical models are only occasionally used by the centres performing laboratory core studies.

The present article considers a variety of problems related to multi-phase filtration studies. Two groups of models which differ by the scale of describing filtration processes have been defined. Pore scale models are being actively developed at present thanks to the progress in the computing and measuring equipment field. However, the models of this group are mainly related to scientific research. Therefore, when choosing the nature of the mathematical support, we suggest relying upon the models which are used in process design and work with the porous medium macroscopic features (porosity, permeability, saturation etc.).

The groups of mathematical support problems have been formed on the basis of the classic two- and three-phase filtration model. Priority problems include the problems of interpreting standard experiments on defining relative phase permeability. The group includes direct and inverse problems of steady-state and non-steady-state filtration.

It is possible to further develop the mathematical support in several directions, including the modelling of complex processes in the formation models, water and gas alternating (WAG), polymer water flooding effect analysis etc. The existence of mathematical models will facilitate the planning of experiments and the control of results. Aside from that, those models can be used to analyse capillary entrapment effects, wettability influence etc.

The article states a number of problems having to do with defining the relative phase permeability based on the drillstem formation tester measurements or on the special hydrodynamic well tests results. The article also mentions the problem of transferring the laboratory experiments results on the natural object.

The issues of computerization and the usefulness of educational and academic organisations' involvement have been considered.

The results obtained in the present article can be useful in forming a plan for creating corporate mathematical support for experimental core studies.

Требования к статьям, представляемым для публикации в сборнике «Вести газовой науки»

Направляя рукопись статьи в редакцию сборника «Вести газовой науки», авторы передают издателю безвозмездное исключительное право опубликовать ее в печатной версии сборника, его электронном аналоге – CD-диске на русском и на английском языках, а также разместить в сети интернет – на портале www.elibrary.ru и на сайте www.vesti-gas.ru.

Автору принадлежат интеллектуальные права на научное произведение в соответствии со ст. 1265, 1266, 1268 ч. IV ГК РФ.

Статья должна быть оригинальной, т.е. не публиковавшейся ранее полностью или частично (не более 15 % заимствования).

Статья предоставляется на бумажном и электронном носителях. Рекомендуемый объем статьи (редактор MS Word, кегль 14, гарнитура Times New Roman, межстрочный интервал полуторный) не более 10–12 страниц, включая рисунки (не более 5, в том числе а, б, в), таблицы, библиографический список. На бумажном носителе должны быть подписи всех авторов.

К статье прилагаются

1. Экспертное заключение или направление организации, которые содержат информацию о том, что работа может быть опубликована в открытой печати и не содержит секретной информации, заверенные подписью руководителя.

2. Сведения об авторах: название учреждения, почтовый адрес с индексом; фамилия, имя, отчество (полностью); ученая степень; направление исследований; звание и должность; контактный телефон и e-mail; паспортные данные для оформления лицензионного договора (больше нигде фигурировать не будут).

3. Тезисы должны содержать не менее 1800 печатных знаков, ключевые слова (5–6), раскрывать суть научной проблемы, рассматриваемой в статье, и включать главный исследовательский вывод. В тезисах кратко излагаются предмет и задачи исследования, его методика, новизна и главные результаты.

4. Английский перевод тезисов (по возможности), названия статьи, сведений об авторах, ключевых слов.

5. Рисунки отдельными файлами в оригинальных программах.

Технические требования

1. Индекс УДК в верхнем левом углу.

2. Заголовок, включающий: название статьи, набранное полужирными прописными буквами; инициалы и фамилии авторов, название организации. Название статьи должно быть информативным.

3. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ.

4. Все сокращения должны осуществляться в соответствии с ГОСТ 7.12-93 и быть расшифрованы.

5. Числовой материал приводится в виде таблиц. Десятичные цифры набираются через запятую (2,51, а не 2.51). При создании таблиц рекомендуется использовать возможности MS Word или MS Excel. Таблицы должны иметь сквозную нумерацию, название и ссылку в тексте (табл. 1.).

6. Для математических выражений рекомендуется использовать редактор формул MathType. Ссылки в тексте на порядковый номер математического выражения даются арабскими цифрами в круглых скобках – (1). Нумерация сквозная. Все символы, используемые в формулах, должны быть расшифрованы. Формулы, имеющие простую структуру (русские, латинские, греческие знаки, верхние и нижние индексы, математические символы) набираются простым текстом с сохранением начертания согласно правилам набора формул. Формулы, имеющие сложную струк-

туру, двойные индексы, специальные надсимвольные знаки и т.п. набираются в редакторе формул. Математические символы набирают светлым курсивом, греческие – светлым прямым шрифтом; физические и химические элементы (Re, Si), математические сокращения (sin, lim) – светлым прямым; сокращенные обозначения физических величин и единиц измерения (кг, кА, В/м, W/m) – светлым прямым, без точек. Числа и дроби в формулах всегда должны быть набраны прямым шрифтом. Светлым курсивом набираются символы в верхних и нижних индексах (за исключением цифр и дробей, греческих символов, химических формул). Формулы должны быть набраны гарнитурой Times New Roman.

7. Рисунки (иллюстрации, графики, диаграммы, схемы) должны иметь сквозную нумерацию, название и ссылку в тексте (рис. 1). Все рисунки должны быть четкими и ясными во всех элементах. Все рисунки за исключением фотографий должны быть представлены в векторном виде. Растровые рисунки (фотографии) должны иметь разрешение 200–300 dpi при масштабе 1:1. Максимальный размер рисунков – 146×230 мм. Использование визирных линий в векторных рисунках недопустимо, минимальная толщина линии – 0,3 pt. Текстовые объекты информативного характера на рисунках, схемах должны быть набраны одним видом шрифта близких размеров светлого или полужирного начертания (размером 7–10 pt). Использование переносов нежелательно. Все диаграммы, графики должны предоставляться вместе с использованными для их построения исходными данными.

8. Постраничные сноски имеют сквозную (для статьи) нумерацию, **табличные** – помечаются «*» (до *****).

Оформление библиографического списка

1. Библиографический список должен включать все источники, упомянутые в тексте статьи, в порядке цитирования.

2. Библиографический список оформляется согласно ГОСТ Р 7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». Ссылки на электронные документы должны оформляться согласно ГОСТ 7.82-2001 «Библиографическая запись. Библиографическое описание электронных ресурсов». Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Примеры библиографических описаний

Издания:

Лапшин В.И. Формирование, состав и компонентотдача пластовых флюидальных систем глубокозалегающих карбонатных залежей: обз. инф. / В.И. Лапшин, В.А. Николаев, Д.В. Изюмченко и др. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2010. – 118 с.

Составные части периодических изданий:

Белалов В.Р. Зависимость термодиффузионного разделения некоторых природных бинарных смесей газов от давления / В.Р. Белалов, А.Ф. Богатырев; под ред. Б.А. Григорьева // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 255–264.

Chosh A.K. Thermal Diffusion in Multicomponent Gas Mixtures / A.K. Chosh, A.K. Batabyal, A.K. Barua // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47. – № 10. – P. 3704–3707.

Патентные документы:

Пат. 2187888 Российская Федерация, МПК Н 04 В 1/38, Н 04 J 13/00. Приемопередающее устройство / Чугаева В.И.; заявитель и патентообладатель Воронеж. науч.-исслед. ин-т связи. – № 2000131736/09; заявл. 18.12.00; опубл. 20.08.02, Бюл. № 23.

Плата с аспирантов за публикацию не взимается.

Редакция оставляет за собой право не рассматривать статьи, не соответствующие вышеизложенным требованиям.



Тема № 3 (19)

Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих регионов России

В выпуске, посвященном проблемам ресурсного обеспечения РФ, широко представлен спектр вопросов, связанных с минерально-органическими первичными энергоресурсами (горючими полезными ископаемыми), которые, несомненно, сохранят лидирующее положение в топливно-энергетическом балансе мира практически на протяжении всего XXI века.

Наибольший акцент в материалах сборника сделан на актуальной теме нефтегазовой геологии – развитии минерально-сырьевой базы (МСБ) газовой отрасли России. Это обусловлено тем, что в настоящее время газовая геология РФ находится на этапе перехода к инновационному развитию, связанному с необходимостью освоения МСБ новых слабоизученных территорий и сложнопостроенных объектов, в том числе в условиях их недостаточной региональной изученности. В связи с этим подробно отражены современное состояние и перспективы роста сырьевой базы добычи газа, проблемы прогноза, оценки и освоения углеводородного потенциала недр.

В сборник вошли статьи ведущих специалистов и молодых ученых ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, ОАО «Газпром» и газодобывающих предприятий.

Представленный материал предназначен геологам и геофизикам научно-исследовательских и производственных организаций нефтегазовой отрасли промышленности, а также студентам профильных специальностей высших учебных заведений.

Научный редактор:

д.г.-м.н. *В.А. Скоробогатов*

Рецензент:

д.г.-м.н. *В.Г. Фоменко*

По вопросам публикаций, подписки и приобретения обращаться:

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

www.vesti-gas.ru