

ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ

**АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Научно-технический
сборник

«Вести газовой науки»

№ 1 (38) / 2019

Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов

Издается

с 2010 г.

ISSN

2306-8949

Учредитель

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

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

Свидетельство
о регистрации СМИ

ПИ № ФС77-56652
от 26.12.2013 г.

Главный редактор

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

Зам. главного редактора

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

Редакционная коллегия

М.А. Анисимов, д.ф.-м.н., профессор, Мэрилендский университет, США
Б.А. Сулейманов, д.т.н., профессор, Азербайджанская государственная нефтяная академия
В.Н. Башкин, д.б.н., профессор, Институт физико-химических и биологических проблем
почвоведения РАН
А.Н. Дмитриевский, д.г.-м.н., профессор, академик РАН, Институт проблем нефти и газа РАН
И.Т. Мищенко, д.т.н., профессор, Российский государственный университет нефти и газа
(НИУ) имени И.М. Губкина

Научный редактор

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

Рецензенты

А.И. Грищенко, д.т.н., профессор
В.В. Сычев, д.т.н., профессор

Над номером работали

Ответственный редактор

Т.Г. Осияненко

Редактор

А.Я. Стефанова

Корректор

М.В. Бурова

Редактор перевода

А.Я. Стефанова

Верстка

Н.А. Владимиров, И.Ю. Белов

Дизайн

И.Ю. Белов

Адрес редакции

142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка,
Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1.

По вопросам подписки и приобретения обращаться:

Тел./факс: + 7 (498) 657-41-73

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

www.vesti-gas.ru

Подписано в печать 05.07.2019 г. Тираж 500 экз.

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

Отпечатано в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка,
Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1.

© ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2019

Цена свободная.

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

Слово редактора

В предлагаемом читателям сборнике продолжена публикация материалов докладов, рекомендованных оргкомитетом II Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы исследования пластовых систем» (SPRS-2018), состоявшейся в сентябре 2018 г. в Москве.

Как известно, сегодня одним из приоритетных направлений является освоение сложнопостроенных месторождений Восточной Сибири. Поэтому ряд статей сборника посвящен анализу и уточнению геолого-геофизических, петрофизических данных по различным горизонтам и блокам, внутреннему строению и условиям формирования различных структур Чайнинского нефтегазоконденсатного и Ковыктинского газоконденсатного месторождений.

В выпуске традиционно широко представлены исследования термодинамических и физико-химических характеристик газовых конденсатов, обсуждаются проблемные вопросы исследования глубинных проб пластовых флюидов, пластовых вод с низкой газонасыщенностью, принципы построения фазовых диаграмм углеводородных систем с малым содержанием высокомолекулярных компонентов.

На создание научных основ физического и математического моделирования фильтрационных неравновесных низкотермических процессов направлены работы по исследованию и тестированию различных форм фундаментальных уравнений состояния, обеспечивающих интерпретацию процессов как в однофазном, так и в двухфазном состояниях, а также исследованию и разработке методов прогноза термодиффузионных характеристик флюидов, тепловых свойств флюидонасыщенных горных пород при пластовых условиях и др.

В докладах и на круглых столах подчеркивалась необходимость координации исследований по созданию комплексной методики определения компонентно-фракционных и структурно-групповых составов сложных углеводородных смесей, разработке совместно с ведущими сервисными компаниями более совершенных приборов и оборудования. В выступлениях представителей научно-исследовательских институтов, дочерних обществ ПАО «Газпром», других компаний выражалась заинтересованность в дальнейшем сотрудничестве и взаимодействии на площадке III Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы исследований пластовых систем», проведение которой планируется в сентябре 2020 г.



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

Содержание

- 4 **Рыжов А.Е., Склярова З.П., Крикунов А.И., Канунникова Н.Ю., Филиппова Л.А.**
Выявление погребенных разломов в отложениях нижнего венда на тектоническом блоке Южный I-4 Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения
- 18 **Троицкий В.М., Григорьев Б.А., Рассохин С.Г., Соколов А.Ф., Мизин А.В., Ваньков В.П.**
Физическое моделирование циклов закачки и отбора газа при разработке и эксплуатации ПХГ. Гистерезис фазовых проницаемостей
- 29 **Лапшин В.И., Посевич А.Г., Константинов А.А., Волков А.Н.**
Особенности определения газоконденсатных характеристик при освоении глубокозалегающих месторождений с большой продуктивной толщей
- 41 **Волков А.Н., Латышев А.А., Мачулин Л.М., Терентьев М.Г.**
Проблемы исследования глубинных проб пластовой воды с низкой газонасыщенностью
- 49 **Александров И.С., Герасимов А.А., Григорьев Б.А.**
Фундаментальное уравнение состояния нормального гексадекана
- 61 **Богатырёв А.Ф., Кучеренко М.А., Макеенкова О.А., Козлов А.Д.**
Коэффициенты взаимной диффузии разреженных газовых смесей, содержащих CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
- 67 **Богатырёв А.Ф., Макеенкова О.А., Кучеренко М.А.**
Термодиффузионное разделение в разреженной пятикомпонентной газовой системе
- 75 **Касперович А.Г., Омельченко О.А., Мамонтова Ю.В.**
Цели и предпосылки создания комплексной методики определения компонентно-фракционных и структурно-групповых составов углеводородных смесей
- 82 **Жуков В.С., Моторыгин В.В.**
Влияние межзерновой пористости и трещинной пустотности на проницаемость
- 89 **Эмиров С.Н., Рамазанова Э.Н., Кузнецов М.А.**
Экспериментальные исследования коэффициента эффективной теплопроводности флюидонасыщенных горных пород при различных термобарических условиях для оценки коллекторских свойств нефтяных и газовых месторождений
- 93 **Григорьев Е.Б., Сокотущенко В.Н.**
Исследование неравновесных изотермических фильтрационных течений углеводородной смеси в пористой среде
- 107 **Булаева Н.М., Дадашев М.Н., Григорьев Е.Б.**
Сопряженный мониторинг теплового поля Земли для исследования геотермальных энергоресурсов Дагестана
- 116 **Булейко В.М., Григорьев Б.А., Музыкакина В.С., Булейко Д.В.**
Концепция фазового поведения и основные принципы построения фазовых диаграмм углеводородных смесей с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов
- 126 **Рыжов А.Е.**
Уточнение внутреннего строения и условий формирования нижнепаршинской подсвиты на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении
- 139 **Кадет В.В., Чагиров П.С.**
Перколяционный анализ основ гидродинамического моделирования разработки нефтегазовых месторождений
- 156 **Козлов А.Д., Колобаев В.А.**
Обеспечение единства измерений расхода и количества природного газа на основе стандартных справочных данных
- 163 **Beysan Ibrahimoglu, Gözde Tekeli**
Application of graphic and graphic-analytic geometry systems on the liquid and gas phases of matter

- 172 **Дешабо В.А., Кияченко Ю.Ф., Косов В.И., Поднек В.Э., Юдин Д.И., Юдин И.К.**
Анализ дисперсных свойств тяжелых фракций углеводородного сырья методом динамического рассеяния света
- 184 **Абдуллаев Ф.Г.**
Зависимость термического давления жидкого этилбензола от параметров состояния
- 188 **Григорьев Е.Б., Качалов В.В., Сокотущенко В.Н.**
Анализ фазового поведения газоконденсатной смеси при различных фильтрационных моделях пласта
- 197 **Сведения об авторах**
- 201 **Information about the authors**

В 38

Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – № 1 (38): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – 204 с. – ISSN 2306-8949.

В сборник вошли 20 статей, отражающих наиболее свежие результаты теоретических и экспериментальных исследований пластовых систем месторождений углеводородов.

Материалы сборника предназначены для научных работников, инженеров, магистрантов и аспирантов, занимающихся вопросами освоения и разработки нефтегазоконденсатных месторождений, созданием отечественного программного обеспечения для моделирования фазовых равновесий, фильтрационных и тепло- и массообменных процессов в условиях пласта, скважины, промысловых устройств.

Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2019, no. 1 (38): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, 204 pp. ISSN 2306-9849. (Russ.).

Collected book includes 20 articles summarizing the latest results of theoretical and experimental studies of bedded hydrocarbon systems.

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

УДК 551.7:551.24

Выявление погребенных разломов в отложениях нижнего венда на тектоническом блоке Южный I-4 Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения

А.Е. Рыжов¹, З.П. Складорова¹, А.И. Крикунов^{1*}, Н.Ю. Канунникова¹, Л.А. Филиппова¹

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

* E-mail: A_Krikunov@vniigaz.gaprom.ru

Ключевые слова: месторождение, седиментация, разрыв, корреляционная схема, разлом, осадконакопление, репер.

Тезисы. Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение является одним из крупнейших скоплений полезных горючих ископаемых на территории Республики Саха (Якутия). Древние терригенные толщи верхнего протерозоя включают ботубинский, хамакинский, талахский и вилючанский продуктивные горизонты. Газовые и нефтяные залежи, приуроченные к данным горизонтам, отличаются сложным внутренним строением. Дизъюнктивные дислокации со сдвигом, которые на территории месторождения выявляются в основном в процессе интерпретации данных сейсморазведочных работ, пронизывают всю толщу отложений венда и прослеживаются в залегающих выше породах. Открытым остается вопрос о наличии или отсутствии на территории Чаяндинского месторождения в терригенных докембрийских отложениях внутриформационных разломов.

Статья посвящена использованию циклостратиграфического анализа для выяснения наличия в пределах тектонического блока Южный I-4 Чаяндинского месторождения внутриформационных разломов, которые затухают в нижневендское время без нарушения и смещения поверхности основного сейсмического отражающего горизонта КВ (кровля терригенного венда). С этой целью составлены три корреляционные схемы, охватывающие шесть из семи разведочных скважин, пробуренных в пределах тектонического блока Южный I-4. На схемах нанесены кроме границ основных стратиграфических подразделений синхронные реперные горизонты, которые отражают сложное внутреннее строение геологического разреза и дают возможность проследить пространственное расположение отдельных пластов-коллекторов. Современное строение тектонического блока Южный I-4 приводится на геологическом профиле, который был построен по линии одной из корреляционных схем. Об истории развития рассматриваемого блока, в том числе о возрасте, расположении и численности внутриформационных разломов, дает представление серия палеоструктурных профилей, которые построены по линии геологического профиля.

Проведенные исследования позволяют с определенной долей уверенности утверждать, что в пределах тектонического блока Южный I-4 выделяются как минимум два внутриформационных разлома. Они расположены под поверхностью размыта в подошве пласта Хм1 хамакинского продуктивного горизонта, не нарушают целостности отражающего горизонта КВ и потому не просматриваются при сейсморазведочных работах.

Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ) является одним из крупнейших скоплений полезных горючих ископаемых на территории Республики Саха (Якутия). Древние терригенные толщи верхнего протерозоя включают ботубинский, хамакинский, талахский и вилючанский продуктивные горизонты. Газовые и нефтяные залежи, приуроченные к данным горизонтам, отличаются сложным внутренним строением, которое обусловлено различиями в истории геологического развития многочисленных тектонических блоков, литологическим замещением пород, фациальной изменчивостью отложений, невыдержанностью толщин и фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов. Особое место занимают разнообразные дизъюнктивные дислокации, которые на территории месторождения выявляются в основном в процессе интерпретации данных сейсморазведочных работ. Согласно этим данным выделяемые разломы пронизывают всю толщу отложений венда и прослеживаются в залегающих выше породах. Открытым остается вопрос о наличии или отсутствии на территории Чаяндинского месторождения в терригенных докембрийских отложениях внутриформационных разломов, в дополнение к уже ранее обнаруженным тектоническим нарушениям. Данная тема уже затрагивалась

в некоторых публикациях, но ее значимость для подсчета запасов углеводородов и влияние на эксплуатационные характеристики скважин настолько велики, что она требует дальнейшего развития [1–5].

Практически в центральной части Чаяндинского НГКМ сейсморазведочными работами выделен блок Южный I-4. В пределах блока пробурены семь разведочных скважин. Для того чтобы подтвердить либо опровергнуть наличие погребенных разломов ранневендского возраста в границах этого блока, составлен ряд корреляционных схем (I–I, II–II, III–III), построен геологический профиль (III–III) и на его основе проведены палеоструктурные преобразования (рис. 1).

Анализ корреляционной схемы (I–I) по линии скв. 751, 842 и 844 показывает, что во время формирования нижнепаршинской подсистемы на территории блока Южный I-4 господствовала спокойная седиментационная обстановка. Шло устойчивое прогибание дна неглубокого морского бассейна. Толщина пород от верхней границы талахской свиты до репера R_1 и мощность отложений между синхронными реперными горизонтами R_1 и R_2 в скв. 751, 842 и 844 практически одинаковы (рис. 2). Это говорит о том, что в начале поздневендского времени условия осадконакопления как минимум в центральной части Чаяндинского месторождения были почти идентичными.

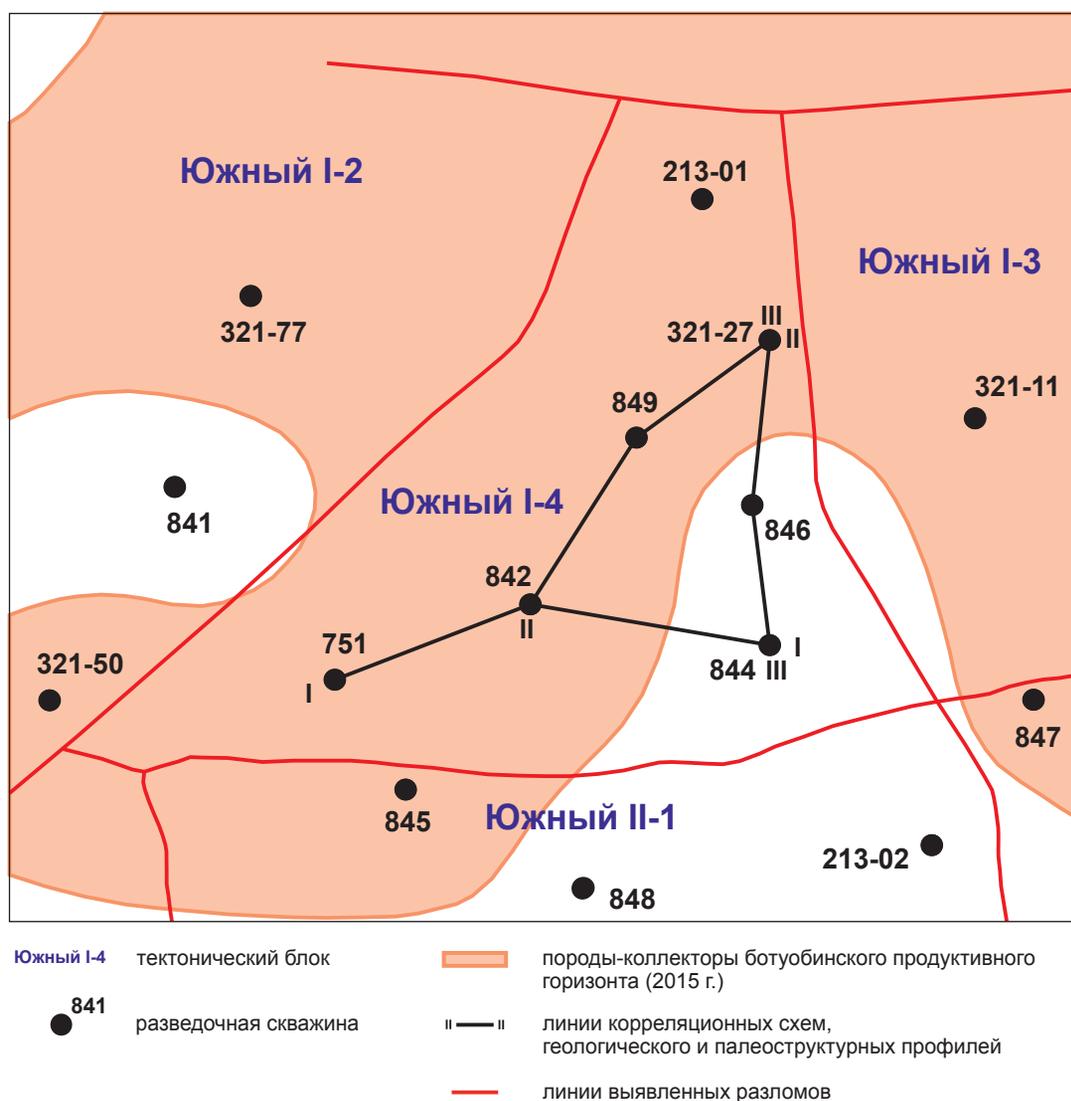


Рис. 1. Схематическая карта тектонического блока Южный I-4 с расположением тектонических разломов, выявленных сейсморазведкой (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2015 г.)

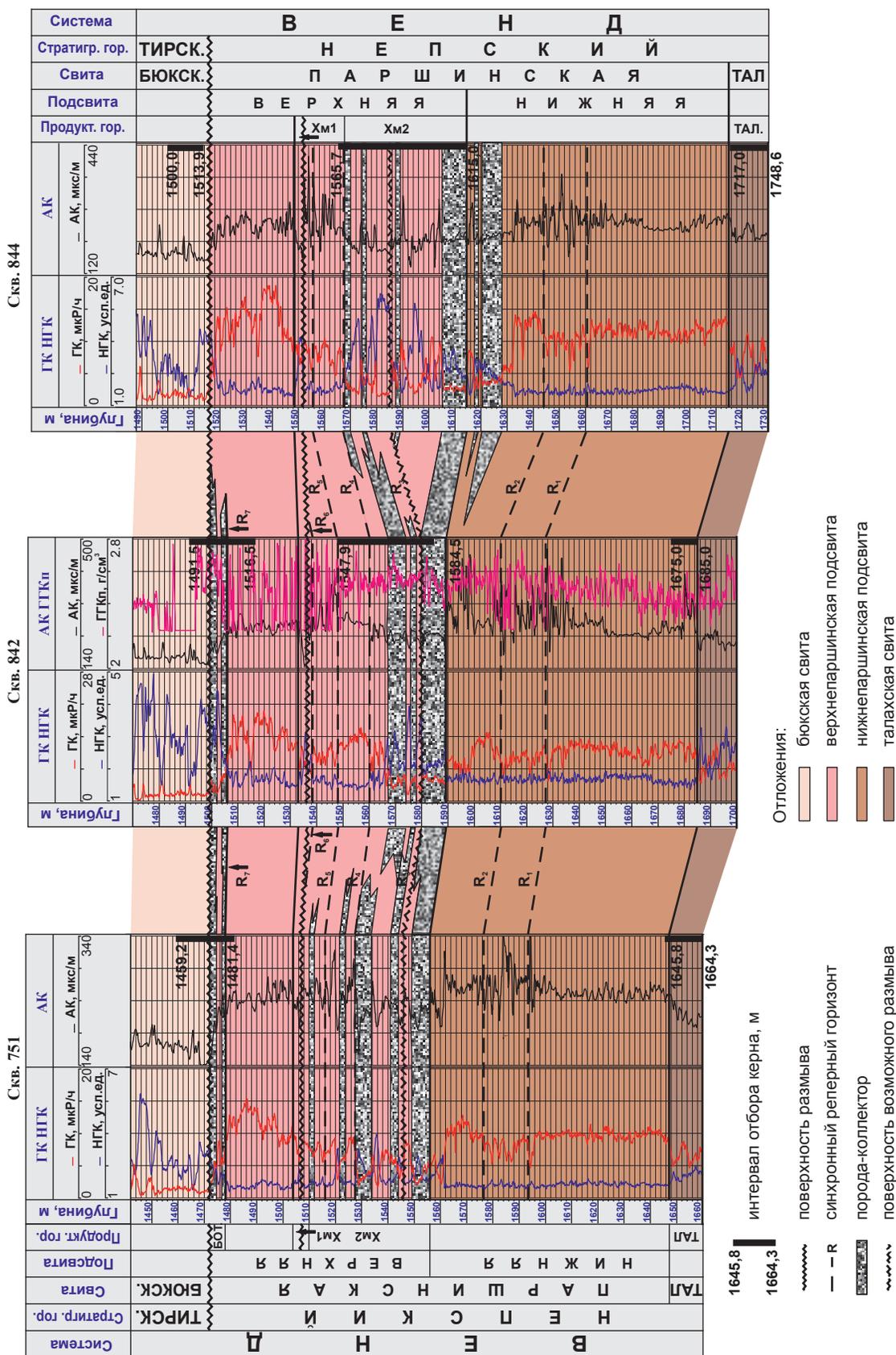


Рис. 2. Схема корреляции по линии скв. 751, 842, 844 (I—I, см. рис. 1):

ГК — гамма-каротаж; НГК — нейтронный гамма-каротаж; АК — акустический каротаж; ГГКп — плотностной гамма-гамма каротаж

В дальнейшем восточная периферия блока Южный I-4 начинает постепенно погружаться. Если расстояние между репером R_2 и подошвой пласта Хм2 хамакинского продуктивного горизонта в скв. 751 и 842 равно 21 м, то в скв. 844 эта величина достигает 30 м. Еще более заметна разница в толщине отложений рассматриваемых скважин между подошвой пласта Хм2 и репером R_3 . В скв. 751 и 842 эта величина равна 10 м, а в скв. 844 она увеличивается в три раза. Вполне возможно, что репер R_3 представляет собой поверхность размыва. В качестве доказательства этого утверждения можно рассматривать не только аномальное увеличение общей толщины пород, но и описание керна в скв. 842, поднятого с глубины 1576,5...1584,5 м. Вынос керна из этого интервала составляет 55 %, и представлен он в основном разнородным песчаником. В верхней части песчаник преимущественно крупнозернистый. Разнородные песчаники встречены и в скв. 844 в интервале отбора керна 1581...1590 м. Поэтому исходя из разницы в толщине отложений и литологического описания пород вполне допустимо предположить наличие разлома между скв. 842 и 844.

Кровля пласта Хм2 во всех трех скважинах разновозрастная, если проводить ее по поверхности самого верхнего пласта-коллектора, как принято на сегодняшний день. В этом легко убедиться, проследив пространственное расположение синхронных реперных горизонтов R_3 , R_4 и R_5 . К началу формирования пласта Хм1 хамакинского продуктивного горизонта район скв. 844 был несколько приподнят по отношению к западным территориям блока Южный I-4, о чем свидетельствует более глубокий размыв пород, расположенных выше репера R_5 .

Нельзя не обратить внимания на то, что если в скв. 751 и 842 выделяется ботубинский продуктивный горизонт, то в скв. 844 он отсутствует. На корреляционной схеме I-I бросается в глаза практически идентичная конфигурация кривых радиоактивного каротажа в соседних скв. 842 и 844 на уровне прикровельной части верхнепаршинской подсвиты. Однако толщина интервала пород, заключенных между подошвой пласта Хм1 и кровлей терригенного венда, в этих скважинах различна. В скв. 842 она равна 38 м, а в скв. 844 не превышает 35 м. Нетрудно убедиться, сравнивая каротажные диаграммы, что такая разница достигается за счет верхней части разреза. В скв. 844 самый

верхний пропласток пород-коллекторов, который надежно выделяется в скв. 842, размывает, а нижний пропласток замещается на непроницаемые отложения.

Сопоставление разрезов скв. 842, 849, 321-27, которое приводится на корреляционной схеме II-II, говорит о том, что центральная и северная части блока Южный I-4 в нижневендское время формировались в условиях, схожих с западными районами того же блока (рис. 3).

Совсем иная картина наблюдается в юго-восточной части блока Южный I-4. Согласно корреляционной схеме III-III в скв. 846 толщина отложений от репера R_4 до подошвы пласта Хм1 более чем в два раза превышает мощность тех же отложений в скв. 321-27 и 844 (рис. 4). Особенно наглядно эта разница в толщине одновозрастных терригенных пород представлена в скв. 846 и 844.

Обращает на себя внимание и довольно странное положение пород-коллекторов в разрезах рассматриваемых скважин. Газонасыщенные отложения в скв. 844 появляются ниже границы, которая тождественна подошве пласта Хм2 в скв. 751 и 842 (см. рис. 2). Это свидетельствует о том, что породы-коллекторы в некоторых скважинах Чаюдинского месторождения могут появляться в прикровельной части нижнепаршинской подсвиты, а нижняя граница пласта Хм2 не является одновозрастной во всех скважинах, если проводить ее по подошве самого нижнего пласта-коллектора.

Учитывая все сказанное, можно сделать вывод, что верхняя и нижняя границы пласта Хм2 на Чаюдинском НГКМ являются разновозрастными, если проводить их по кровле самого верхнего и по подошве самого нижнего из высокочемких пропластков. В скв. 751 самый верхний пропласток пород-коллекторов выделяется между репером R_5 и подошвой пласта Хм1, а в скв. 842 и 844 верхние пласты-коллекторы расположены между реперными горизонтами R_3 и R_4 . Следовательно, верхняя граница пласта Хм2 является плавающей. Местоположение границ пласта Хм2 в разрезах скважин зависит во многом от фациальных условий, при которых происходил процесс осадконакопления. Особенно наглядно это демонстрирует сопоставление разрезов скв. 842, 849 и 321-27 (см. рис. 3). В скв. 842 и 321-27 породы-коллекторы пласта Хм2 расположены ниже реперного горизонта R_4 , а в скв. 849 непроницаемые отложения распространяются вплоть

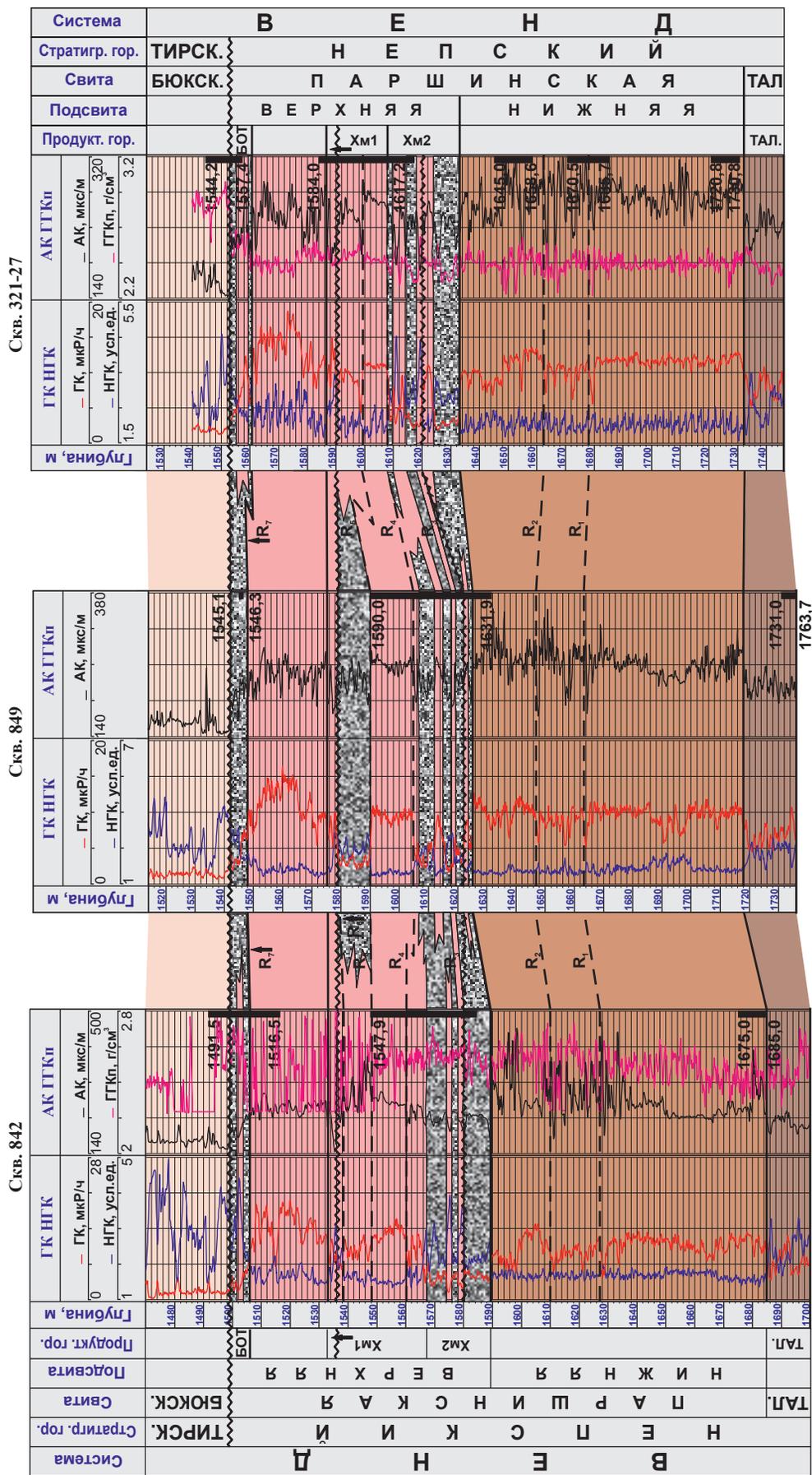


Рис. 3. Схема корреляции по линии скв. 842, 849, 321-27 (Ш-П, см. рис. 1): здесь и далее на рис. 4–8 см. экспликацию к рис. 2

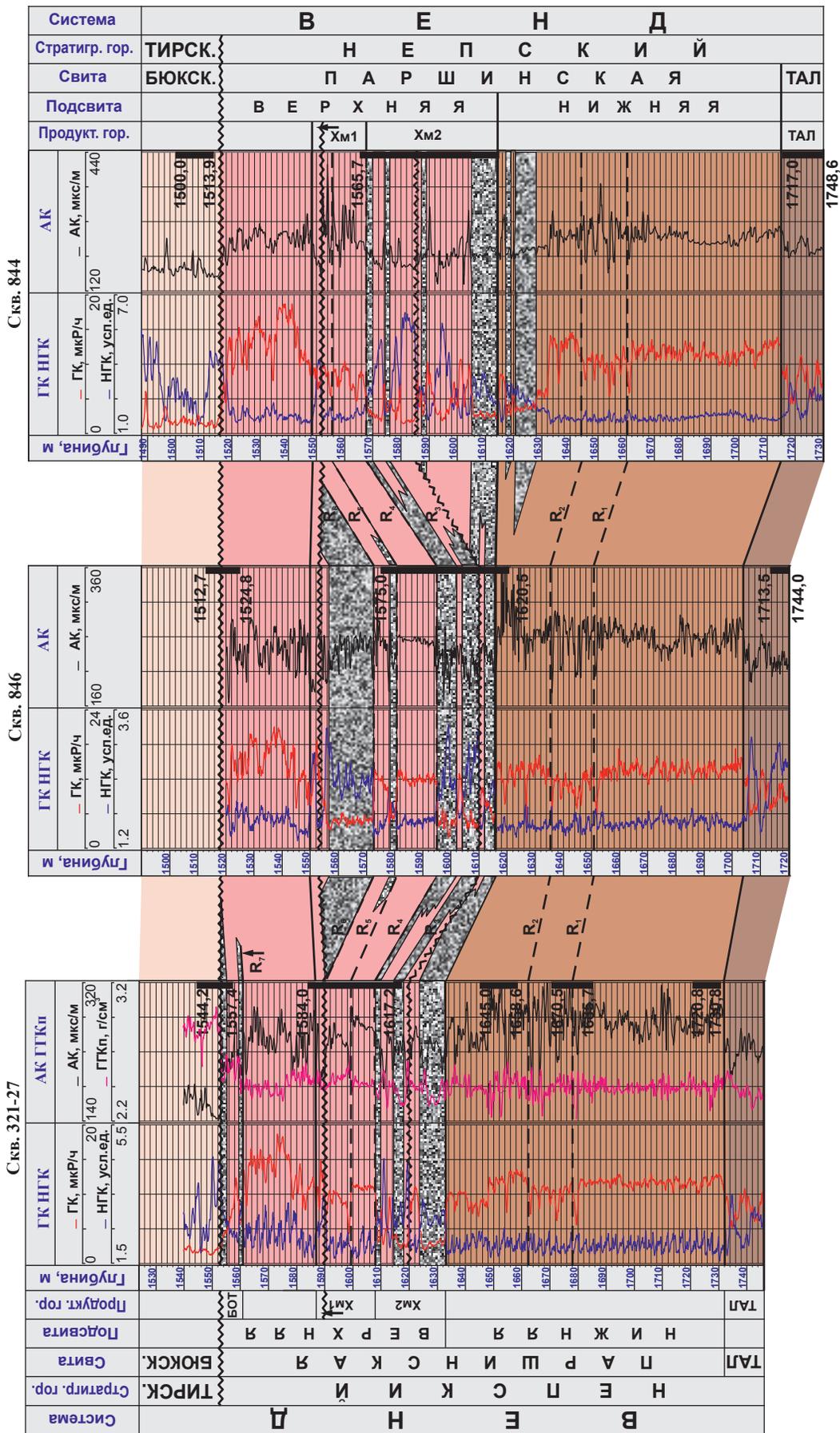


Рис. 4. Схема корреляции по линии скв. 321-27, 846, 844 (Ш-Ш, см. рис. 1)

до самой подошвы пласта Хм1, которая и будет служить в данной скважине верхней границей пласта Хм2, если только продуктивные отложения, расположенные выше репера R_5 , не представляют собой локальной и изолированной линзы. Нечто подобное наблюдается и на корреляционной схеме, составленной по линии скв. 321-27, 846 и 844 (см. рис. 4). Здесь в скв. 321-27 и 844 породы-коллекторы выше репера R_4 не выделяются, а в скв. 846 они распространены почти до подошвы пласта Хм1, как и в скв. 849.

На корреляционной схеме III–III (см. рис. 4) в верхней части разреза наблюдается примерно та же картина, что и на схеме I–I (см. рис. 2). В скв. 321-27 породы-коллекторы ботубинского продуктивного горизонта выделяются, а в скв. 846 и 844 они отсутствуют. Связано это, скорее всего, с предтирским размывом и замещением проницаемых пород на непроницаемые отложения. Толщина интервала пород от подошвы пласта Хм1 до кровли терригенного венда в скв. 321-27 составляет 38 м, а в скв. 846 и 844 – 34 и 35 м соответственно.

Положение с ботубинскими песчаниками, показанное на корреляционных схемах I–I и III–III (см. рис. 2, 4), лишний раз убеждает в том, что эти отложения относить к тирскому стратиграфическому горизонту верхнего венда не совсем логично. По всей видимости, они представляют собой верхнюю регрессивную часть седиментационного цикла, начало которого приурочено к поверхности размыва в основании пласта Хм1, а окончание – к размыву на границе непского и тирского стратиграфических горизонтов. Именно поэтому на графических построениях, представленных в настоящей статье, ботубинский продуктивный горизонт показан в границах верхнепаршинской подсвиты непского стратиграфического горизонта нижнего венда.

Современное строение тектонического блока Южный I-4 показано на геологическом профиле III–III по линии скв. 321-27, 846 и 844 (рис. 5). Предполагаемое наличие трех поверхностей размывов предоставляет возможность выделить в исследуемом разрезе не только продуктивные горизонты, но и обозначить три достаточно крупных седиментационных цикла, начало и завершение которых обусловлено проявлениями тектонической активности. На официально принятых структурных картах в этом районе никаких разрывных

нарушений не отражено. Однако графические построения указывают на то, что между скв. 321-27, 846 и 844, вполне возможно, существуют как минимум два погребенных разлома, причем поверхность терригенного венда при этом остается ненарушенной. Разлом между скв. 321-27 и 846 проявил себя перед началом формирования пласта Хм1. Амплитуда его равна 14 м. Тектоническое нарушение между скв. 846 и 844 имеет более сложный характер. Породы, расположенные ниже пласта Хм1 хамакинского продуктивного горизонта, взброшены в районе скв. 844. В нижней части разреза амплитуда разлома равна 5 м. В верхней части амплитуда того же нарушения достигает 22 м. Чтобы понять, каким образом это могло произойти, построена серия палеоструктурных профилей по этой же линии скважин.

На рис. 6 показано, что от кровли талахской свиты и вплоть до реперного горизонта R_2 толщина отложений во всех скважинах практически одинаковая. Это значит, что вся рассматриваемая территория в данное время была охвачена устойчивым и непрерывным прогибанием дна седиментационного бассейна. К концу формирования отложений нижнепаршинской подсвиты район скв. 846 несколько приподнялся по отношению к соседним территориям. Следующий седиментационный этап характеризуется первоначально прогибанием дна мелководного моря, а затем его подъемом с последующим – возможно, частичным – размывом отложившихся осадков. Воздымание сопровождалось, по всей вероятности, образованием разлома между скв. 846 и 844 с амплитудой до 17 м. Подтверждается это разницей в толщине одновозрастных пород в рядом расположенных скважинах, которая достигает 24 м. Последующее накопление осадков происходило до определенного момента в достаточно спокойной обстановке. К завершению формирования отложений в интервале между синхронными реперными горизонтами R_4 и R_5 дно седиментационного бассейна относительно выровнялось, и только в районе скв. 321-27 наблюдается некоторое его возвышение (рис. 7). Новый и существенный этап тектонической активности наступил перед началом формирования пласта Хм1. Породы были выведены на дневную поверхность и подверглись глубокой денудации. Исходя из изменения толщины интервала пород между реперным горизонтом R_5 и подошвой пласта Хм1 во всех трех

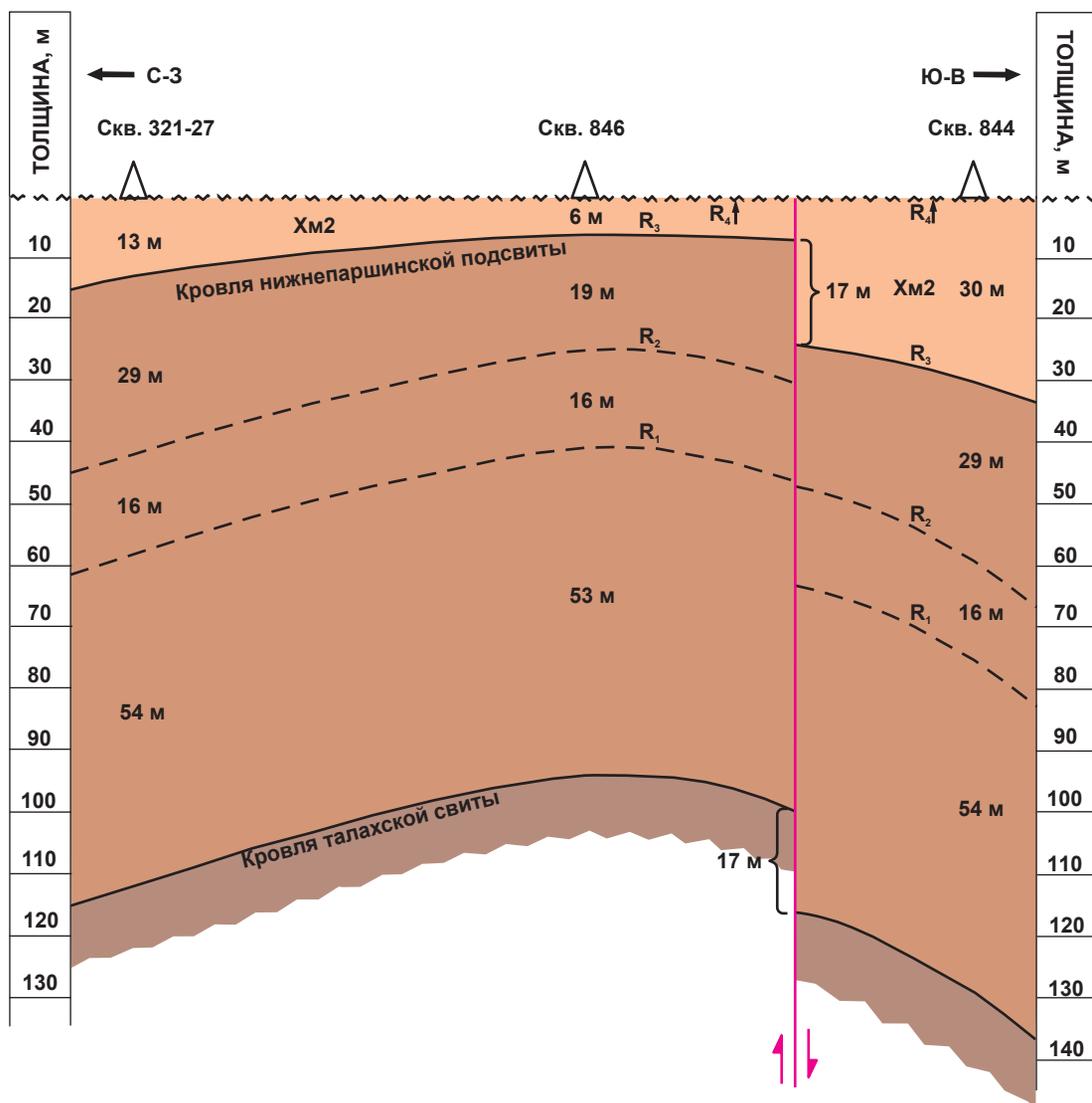


Рис. 6. Палеоструктурный профиль на начало формирования верхней части пласта Xм2: здесь и на рис. 7, 8 см. также экспликацию к рис. 5

скважинах можно предположить с достаточно большой долей уверенности, что между скв. 321-27 и 846 произошел разлом амплитудой 14 м. Между скв. 846 и 844 тоже имело место дизъюнктивное нарушение амплитудой 22 м, и таким образом небольшой участок территории вокруг скв. 846 стал представлять собой обособленный сброшенный тектонический блок. По всей вероятности, разлом между скв. 846 и 844 прошел по ослабленной предыдущими разрывами зоне, и с учетом того, что район скв. 844 ранее был опущен на 17 м, теперь нижняя часть разреза на этом участке осталась приподнятой на 5 м.

Таким образом, на территории тектонического блока Южный I-4, как это явствует из представленного графического материала, вполне возможно, присутствуют разно-

возрастные внутрiformационные разломы, которые не нарушают целостности основного сейсмического отражающего горизонта КВ (кровля терригенного венда), а затухают внутри верхнепаршинской подсвиты на границе с пластом Xм1 хамакинского продуктивного горизонта, оставаясь незаметными при интерпретации сейсморазведочных данных (рис. 8). На схематической карте тектонического блока Южный I-4 показаны возможное расположение выявленных внутрiformационных разломов, их число и общая направленность (рис. 9).

Формирование, сохранение и разработка месторождений нефти и газа в значительной степени зависят от наличия или отсутствия на рассматриваемой территории разрывных нарушений. Между тем, обнаружение разломов, особенно

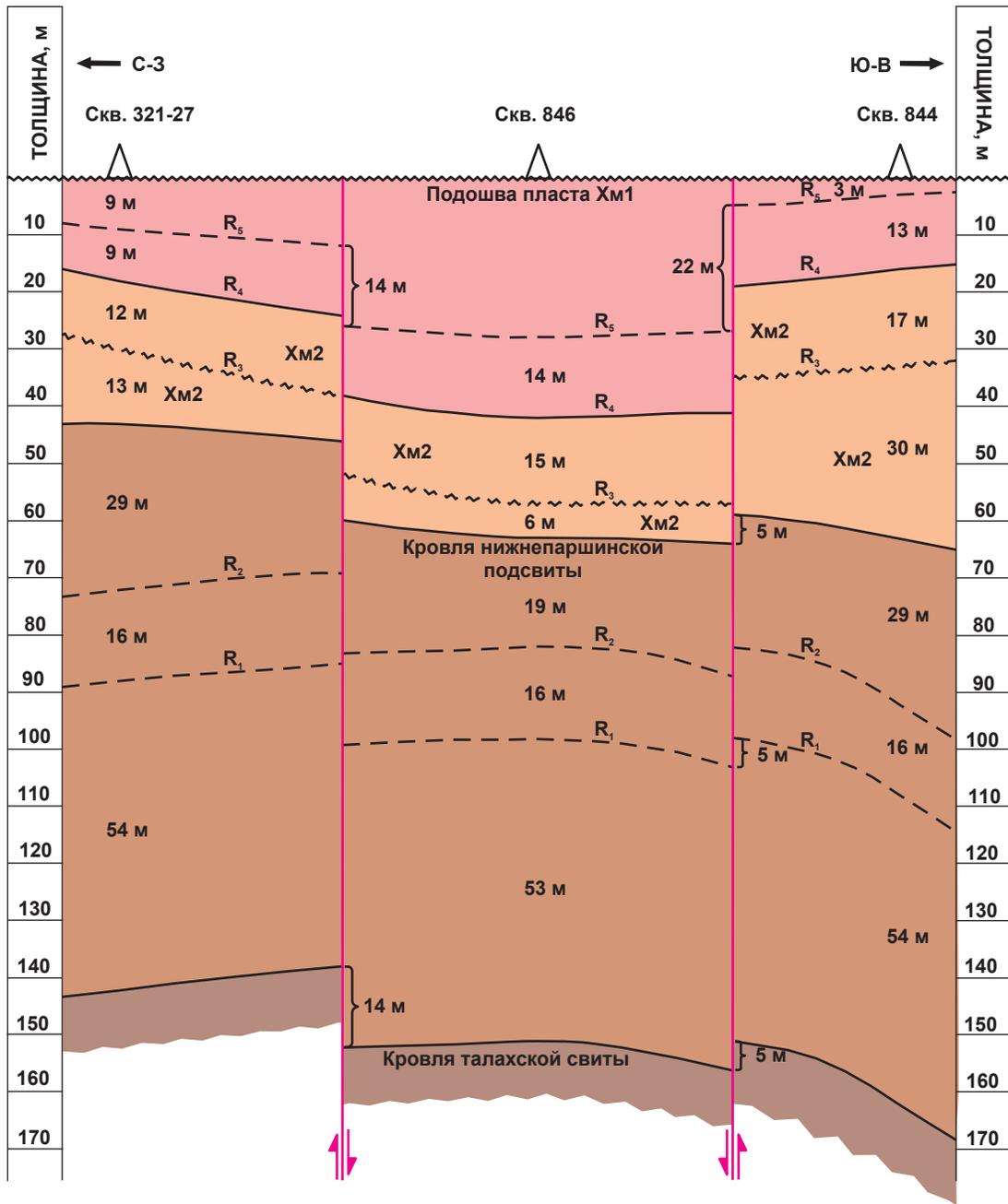
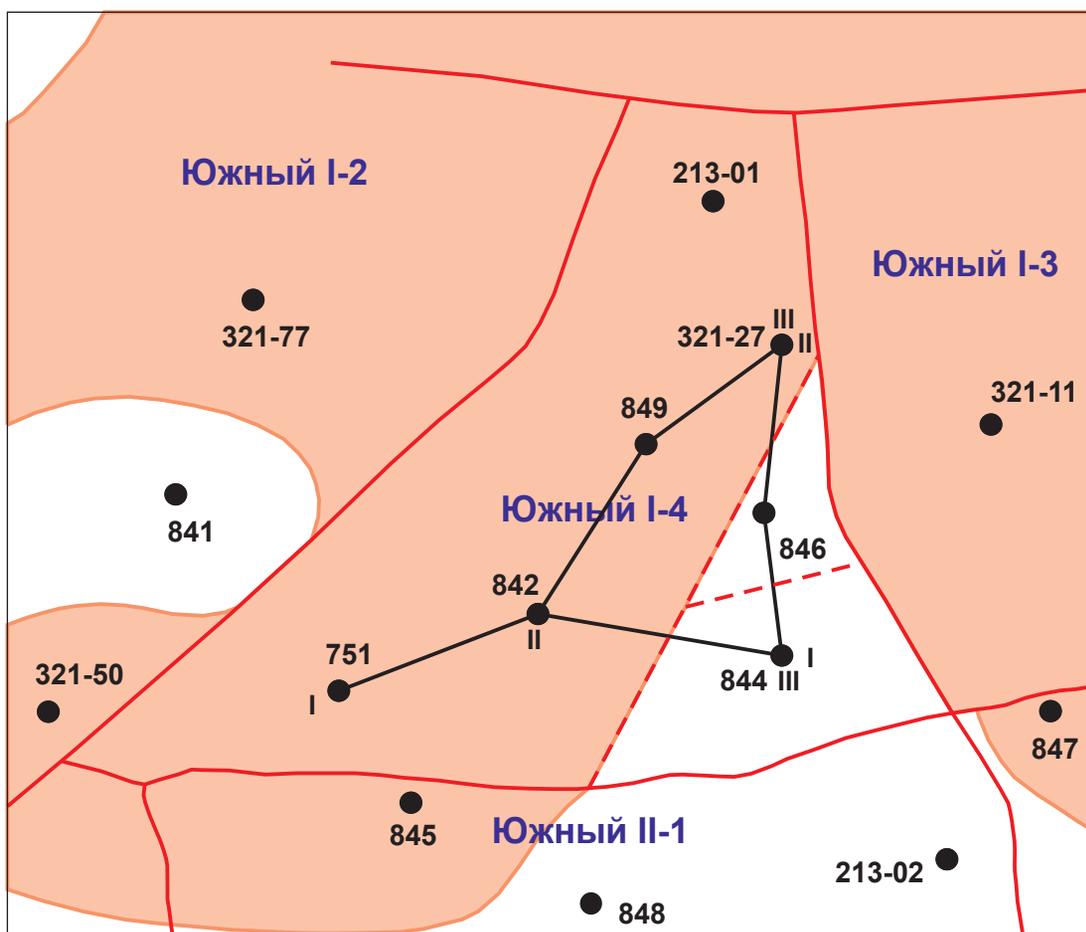


Рис. 7. Палеоструктурный профиль на начало формирования пласта ХМ1

разломов малоамплитудных, является далеко не простой задачей. Если в изучаемом разрезе отсутствуют четкие сейсмические отражающие горизонты, то поставленная задача многократно усложняется и приходится подыскивать для ее решения совсем иные подходы. Одним из таких подходов к выявлению разрывных нарушений, в том числе и внутриформационных, может служить циклостратиграфический анализ, который представляет собой комплексное использование литолого-петрографических, промыслово-геофизических, биостратиграфических, геохимических, гидрогеологических, тектонических,

сейсмических и целого ряда иных исследований. Суть данного подхода заключается в выделении в разрезах скважин синхронных реперных горизонтов, соответствующих границам определенных стратиграфических подразделений. Анализ мощностей пластов и пропластков, выявленных с помощью рекомендуемого метода, позволяет с той или иной долей уверенности судить о наличии либо отсутствии в рассматриваемом разрезе тектонических нарушений.

Подводя итог всему сказанному, следует отметить достаточно высокую вероятность того, что с приобретением дополнительных



территория распространения пород-коллекторов ботубинского продуктивного горизонта (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2015 г., с изменениями)
 линии предполагаемых разломов

Рис. 9. Схематическая карта тектонического блока Южный I-4 с нанесением линий ранее выявленных и предполагаемых погребенных разломов: см. экспликацию к рис. 1

Список литературы

1. Рыжов А.Е. Определение степени влияния тектонического фактора на формирование залежей углеводородов на Саманчакитском блоке Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова и др. // Вести газовой науки: Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих регионов России. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 3. – С. 99–105.
2. Рыжов А.Е. Выяснение наличия погребенных разломов в отложениях нижнего венда на Чаяндинском НГКМ / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2. – С. 150–161.
3. Крикунов А.И. Уточнение местоположения погребенных разломов в терригенных отложениях нижнего венда Чаяндинского НГКМ / А.И. Крикунов, А.Е. Рыжов, З.П. Склярова и др. // Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России: тезисы докладов XII Всероссийской научно-технической конференции (12–14 февраля 2018 г.). – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. – С. 27.
4. Крикунов А.И. Погребенные разломы в отложениях нижнего венда Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения и их влияние на эксплуатационные характеристики / А.И. Крикунов, А.Е. Рыжов, З.П. Склярова и др. // Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем: тезисы докладов II Международной научно-практической конференции (19–21 сентября 2018 г.). – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – С. 54.

5. Рыжов А.Е. Подтверждение существования погребенных разломов в терригенных отложениях нижнего венда на Чаяндинском

НГКМ / А.Е. Рыжов, З.П. Склярова, А.И. Крикунов и др. // Геология нефти и газа. – 2018. – Спецвыпуск № 1. – С. 115–121.

Detecting buried faults in the Lower-Vendian deposits at the Yuzhnyy I-4 tectonic block of Chayanda oil-gas-condensate field

A.Ye. Ryzhov¹, Z.P. Sklyarova¹, A.I. Krikunov^{1*}, N.Yu. Kanunnikova¹, L.A. Filippova¹

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

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

Abstract. Chayanda oil-gas-condensate field is one of the biggest agglomerations of fossil fuels at the territory of the Republic of Sakha (Yakutia). The ancient terrigenous Upper-Proterozoic series includes the Botuoba, Khamaki, Tala, and Vilyuchan productive horizons. The gas and oil deposits dated to these horizons have complicated inner constitution. Disjunctive shifted dislocations usually discovered at the territory of Chayanda field by interpretation of seismic logs penetrate all over the Vendian series and in the upper rocks. There is still an unsolved question of either presence, or absence of the intra-formation faults in the Precambrian terrigenous Chayanda-field sediments. This article tells about application of the cyclostratigraphic analysis for clarification of either presence, or absence of intra-formation faults within the Yuzhnyy I-4 tectonic block of Chayanda field. Such faults die away in the Lower-Vendian time without damage or displacement of the surface of the main seismic reflecting horizon KV (a roof of the terrigenous Vendian series). To fulfill this task, three correlation schemes have been drawn. They include six of the seven pioneer wells which have been drilled within the frame of Yuzhnyy I-4 tectonic block. Besides the margins of the main stratigraphic units, the named correlation schemes show synchronous reference horizons, which reflect complicated inner constitution of a geological record and offer a chance to trace spatial location of separate reservoirs. Modern constitution of Yuzhnyy I-4 tectonic block is given at a geological column graphed along a line from one of the correlation schemes. A series of the paleostructural profiles built according to the geological column line reveals a history of the discussed block including its age, as well as location and number of the intra-formation faults.

With a certain degree of certitude, the carried studies make the authors claim that within the framework of Yuzhnyy I-4 tectonic bloc there are at least two intra-formation faults. They expand under the surface of water erosion in the bottom of KhM1 bed of Khamaki productive horizon, and don't break integrity of KV reflecting horizon, that's why they can't be detected during a seismic survey.

Keywords: field, sedimentation, water erosion, correlation pattern, fault, sedimentation, reference benchmark.

References

1. RYZHOV A.Ye., A.I. KRIKUNOV, L.A. FILIPPOVA et al. Determination of the degree of influence of the tectonic factor on the formation of deposits of hydrocarbons on the Samanchakitsky block of the Chayandinskoye oil and gas condensate field [Opredeleniye stepeni vliyaniya tektonicheskogo faktora na formirovaniye zalezhey uglevodorodov na Samanchakitskom bloke Chayandinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. *Vesti Gazovoy Nauki*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2014, no. 3(19): Resource support problems of Russian oil-producing regions, pp. 99–105. ISSN 2306-8949. (Russ.).
2. RYZHOV, A.Ye., A.I. KRIKUNOV, L.A. FILIPPOVA et al. Clarification of buried faults' existence in Lower-Vendian sediments at Chayanda oil-gas-condensate field [Vyyasneniye nalichiya pogrebennykh razlomov v otlozheniyakh nizhnego venda na Chayandinskom NGKM]. *Vesti Gazovoy Nauki*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2(30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 150–161. ISSN 2306-8949. (Russ.).
3. KRIKUNOV, A.I., A.Ye., RYZHOV, Z.P. SKLYAROVA at al. Detailing location of buried faults in the terrigenous Lower-Vendian sediments of Chayanda oil-gas-condensate field [Utochneniye mestopolozheniya pogrebennykh razlomov v terrigennykh otlozheniyakh nizhnego venda Chayandinskogo NGKM]. In: *Proc. of the XII all-Russian scientific-technical conference «Actual problems of development of oil and gas complex of Russia», 12–14 February 2018*. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 2018, p. 27. (Russ.).

4. KRIKUNOV, A.I., A.Ye., RYZHOV, Z.P. SKLYAROVA et al. Buried faults in the Lower-Vendian sediments of Chayanda oil-gas-condensate field and their impact to operation performance [Pogrebnyye razlomy v otlozheniyakh nizhnego venda Chayandinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya i ikh vliyaniye na ekspluatatsionnyye kharakteristiki]. In: *Proc. of the II International Scientific Conference «Studies of Petroleum Reservoir Systems: Challenges and Prospects», 19–21 September 2018*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2018, p. 54. (Russ.).
5. RYZHOV, A.Ye., Z.P. SKLYAROVA, A.I. KRIKUNOV et al. Verifying presence of buried faults in the terrigenous Lower-Vendian sediments of Chayanda oil-gas-condensate field [Podtverzhdeniye sushchestvovaniya pogrebnykh razlomov v terrigennykh otlozheniyakh nizhnego venda na Chayandinskom NGKM]. *Geologiya Nefti i Gaza*. 2018, spec. is. no. 1, pp. 115–121. ISSN 0016-7894. (Russ.).

УДК 622.691.24:622.279.3

Физическое моделирование циклов закачки и отбора газа при разработке и эксплуатации ПХГ. Гистерезис фазовых проницаемостей

В.М. Троицкий^{1*}, Б.А. Григорьев¹, С.Г. Рассохин¹, А.Ф. Соколов¹, А.В. Мизин¹, В.П. Ваньков¹

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

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

Ключевые слова: физическое моделирование подземного хранилища газа, керновые модели пласта, фазовая проницаемость, цикл закачки и отбора газа, гистерезис.

Тезисы. Статья посвящена изучению влияния циклов закачки и отбора газа на фазовую проницаемость коллекторов различного типа, а именно: 1) водоносной структуры карбонатного коллектора, 2) терригенного коллектора обводненного газового месторождения и 3) вулканической (обломочной) структуры коллектора действующего месторождения. Исследования проведены методами физического моделирования с использованием керновых моделей пласта и пластовых флюидов (газа и минерализованной воды). Показано, что во всех коллекторах присутствует эффект гистерезиса фазовой проницаемости, демонстрирующий характерные особенности в отношении пород различной литологии, минералогического состава и структуры порового пространства. Цикличность закачки и отбора газа при функционировании подземных хранилищ газа приводит к изменению параметров выявленного гистерезиса.

Обнаруженные закономерности необходимо учитывать при разработке адекватных гидродинамических моделей объектов хранения газа.

Создание и эксплуатация подземных хранилищ газа (ПХГ) является важным стратегическим направлением развития мировой энергетической системы. В настоящее время в мире насчитывается более 600 ПХГ, в совокупности аккумулирующих свыше 340 млрд м³ газа. Существует большое количество классификаций и типов ПХГ [1]. Наиболее распространенными считаются следующие варианты хранения газа при пластовых условиях: в истощенных или частично выработанных газовых, газоконденсатных месторождениях (76 % всех существующих ПХГ); в выработанных нефтяных месторождениях (5 %); в водонасыщенных пластах (13 %); в соляных кавернах (6 %).

Методы физического моделирования могут быть использованы для расчета и прогнозирования технологических параметров практически любых типов ПХГ. Для обоснования и прогноза основных характеристик, а также создания реалистичной гидродинамической модели ПХГ разумно при его проектировании сначала изучить методами физического моделирования возможные изменения физико-механических, фильтрационных свойств горных пород при циклических закачке и отборе газа.

В настоящей статье рассматривается влияние циклов закачки и отбора газа на поведение параметра относительной фазовой проницаемости (ОФП) применительно к коллекторам различного типа. Показано, что практически во всех коллекторах присутствует эффект гистерезиса ОФП, но с характерными особенностями в отношении пород различной литологии, минералогического состава и структуры порового пространства. При этом циклические закачка и отбор газа при функционировании ПХГ приводят к изменению параметров выявленного гистерезиса ОФП, что должно учитываться действующей гидродинамической моделью.

Объект исследования

Из кернового материала пород трех типов – водоносной структуры карбонатного коллектора (1), терригенного коллектора обводненного газового месторождения (2) и вулканической (обломочной) структуры коллектора действующего месторождения (3),

на базе которых в дальнейшем запланировано строительство ПХГ (табл. 1), сформированы четыре модели пласта (МП): по 1 шт. для пород 1-го и 3-го типов и 2 шт. для породы 2-го типа (табл. 2). Для каждой МП определена абсолютная проницаемость по газу ($k_{абс.г}$) и создана начальная водонасыщенность ($K_{в.0}$) с использованием моделей пластовой воды различных минерализации и состава. Эти же модели пластовой воды применялись и в последующих фильтрационных экспериментах.

Алгоритм экспериментальных исследований предполагал выполнение следующих шагов: а) определение фазовых проницаемостей сформированных МП в системе «газ – вода» в режиме пропитки и дренирования для термобарических условий залегания породы-коллектора; б) моделирование процесса закачки/отбора газа на сформированных МП (не менее 5 циклов); в) повторное определение фазовых проницаемостей МП в системе «газ – вода» в режиме пропитки и дренирования после циклической закачки/отбора газа.

Методика исследований и используемое экспериментальное оборудование

За основу экспериментального оборудования принята схема установки трехфазной фильтрации [2]. Установка компьютеризирована, оснащена ультразвуковым сепаратором, позволяющим автоматически определять насыщенность МП при различных долях фильтруемых фаз. Конструктивной особенностью трехфазной системы является фильтрация флюидов в режиме рециркуляции, чем обеспечиваются относительно быстрое достижение и строгое поддержание режима стационарной фильтрации.

На рис. 1 представлена блок-схема установки, адаптированной к решению задачи циклических закачки и отбора газа. Блок-схема состоит из четырех основных модулей: рециркуляции для измерения фазовых проницаемостей; измерения динамической вязкости; закачки газа; отбора газа.

Основными элементами модуля рециркуляции для измерения фазовых проницаемостей являются блоки 1, 2 и 3. В блоке насосов фильтрации 1 обычно задействовано восемь насосов Quizix модели SC-1010 (США), благодаря

Таблица 1

Основные характеристики проектируемых ПХГ

| Тип ПХГ | Порода-коллектор | | | Пластовая температура ($t_{пл}$), °С | Давление, МПа | | |
|-----------------------------------|--------------------------|----------------------|--|--|------------------------|----------------------|---|
| | тип | глубина залегания, м | литология | | пластовое ($P_{пл}$) | горное ($P_{гор}$) | размах при закачке и отборе газа (ΔP) |
| Водоносная структура | Карбонатная | 2500...2900 | Аргилиты, трещиновато-пористая карбонатная | 110 | 25 | 56 | 20...35 |
| Обводненное газовое месторождение | Терригенная | 2700 | Полевошпатовые кварцевые песчаники | 101 | 30 | 62 | 13...30,5 |
| Действующее газовое месторождение | Вулканическая обломочная | 2917...2967 | Липарит, флюидальный туф, крупнозернистый песчаник, песчаниковый конгломерат | 120 | 31,5 | 66,7 | 17...41,5 |

Таблица 2

Параметры сформированных МП и пластовой воды

| МП | | | Керн | | | | Пластовая вода | |
|----|---------------|-----------------|--------------------------------------|----------------|---|---------------|----------------|----------------------------------|
| № | Длина (L), см | Диаметр (D), см | тип коллектора | $k_{абс.г}$ мД | порový объем ($V_{пор}$), см ³ | пористость, % | $K_{в.0}$, % | минерализация, г/дм ³ |
| 1 | 42,315 | 3,014 | Карбонатный | 2,03 | 11,05 | 3,66 | 82,5 | 33 (CaCl ₂) |
| 2 | 24,743 | 2,515 | Терригенный | 786,5 | 27,6169 | 23,04 | 22,05 | 9,8 (NaCl) |
| 3 | 25,702 | 2,502 | | 293,7 | 30,1379 | 23,61 | 24,57 | |
| 4 | 7,960 | 3,792 | Вулканическая (обломочная) структура | 4,12 | 16,2615 | 18,09 | 21,98 | 15 (NaCl) |

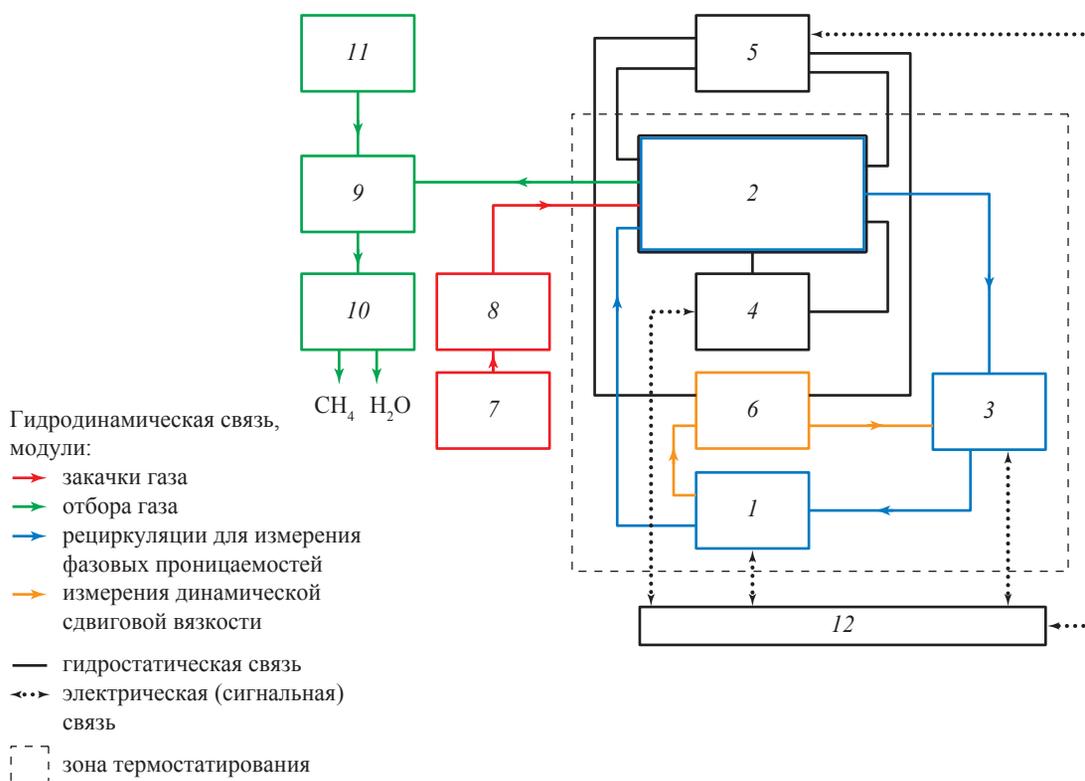


Рис. 1. Блок-схема фильтрационной установки для проведения имитационного эксперимента в МП из кернавого материала:

1 – блок насосов фильтрации; 2 – кернодержатель с МП; 3 – ультразвуковой двухфазный сепаратор высокого давления; 4 – блок обжимного давления; 5 – блок измерения ΔP , МПа, и $t_{пл}$, °С; 6 – блок вискозиметра; 7 – блок измерительных насосов; 8 – аккумулятор с плавающим поршнем; 9 – регулятор давления ВРР «до себя»; 10 – сепаратор низкого давления; 11 – блок регулирования опорного давления; 12 – блок задания и регистрации электрических параметров

высокой точности которых обеспечивается заданная истинная стабильная скорость флюидов в пористой среде в диапазоне от 2 мм/сут до 30,6 м/сут. В результате гарантируется возможность полного воспроизведения реальных значений скоростей фильтрации, имеющих место как в самых удаленных от скважин участках пласта, так и в призабойных зонах добывающих и нагнетательных скважин. При этом колебания расхода флюида при установившемся течении не превышают 0,2 % заданного значения. Для создания непрерывной фильтрации двух флюидов (системы «газ – вода») используются две пары измерительных шаговых насосов Quizix. Минимально фильтруемый объем флюида с помощью этих насосов $\approx 0,002$ мм³ на один шаг перемещения поршня. Все это позволяет производить фильтрацию флюидов по схеме рециркуляции с точным определением расхода.

Главным узлом цепи рециркуляции является кернодержатель 2. В данном случае

использовались кернодержатели гидростатического типа, предназначенные для исследования образцов керна и МП различного диаметра (см. табл. 2). Двухфазный сепаратор 3 высокого давления (0,1...69 МПа) AMS-900 фирмы CoreLab (США), обеспечивающий измерение насыщенностей МП различными флюидами, состоит из двух сообщающихся сосудов: в одном сосуде осуществляются прием и отбор флюидов, в другом – измерение положения границы между флюидами. Прибор оснащен ультразвуковой системой измерения уровня границы фаз. Рабочий диапазон температур сепарируемых флюидов составляет 15...150 °С (при использовании блока поддержания низкой температуры – начиная от +5 °С). Все рабочие сосуды сепаратора выполнены из сплава Hastelloy C-276. Общий объем сепаратора, а также используемый рабочий объем составляют 171 и 115 см³ соответственно. Точность измерения объема – 0,02 см³.

Блок обжимного давления 4 обеспечивает создание в кернодержателе 2 $P_{\text{гор}} = 0,1 \dots 70$ МПа путем двухосевого гидростатического обжима МП. Блок 5 предназначен для измерения ΔP и $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ на МП в процессе фильтрации. Измерения ΔP производятся с помощью дифференциального манометра с точностью 0,001 бар (в зависимости от установленной мембраны), температуры – с помощью датчика температуры точностью 0,1 $^\circ\text{C}$.

Процесс измерения фазовых проницаемостей по газу (ФП_г) и воде (ФП_в) начинается после достижения условий стационарной фильтрации, при этом расчет фазовых проницаемостей производится по формуле:

$$\text{ФП}_g = \frac{Q_g \mu_g L}{\Delta P F}; \quad \text{ФП}_v = \frac{Q_v \mu_v L}{\Delta P F},$$

где соответственно L, F – длина и площадь сечения МП; μ_g, μ_v – вязкости газа и минерализованной воды, измеренные при пластовых условиях; Q_g, Q_v – расходы по газу и воде.

Измерения вязкости в пластовых условиях по каждой фильтруемой фазе производятся модулем динамической сдвиговой вязкости. Для этого цепь рециркуляции разрывается (с помощью пневматических клапанов), а фильтрационный поток по каждой фазе направляется от блока насосов 1 на петлю-капилляр вискозиметра 6. Принцип измерения вязкости заключается в измерении ΔP на калиброванной петле-капилляре при заданном расходе изучаемого флюида.

Модуль закачки газа состоит из блока измерительных насосов 7 и аккумулятора 8 с плавающим поршнем. В качестве измерительного используется насос типа ISCO100DM, обеспечивающий плавное передвижение плавающего поршня в аккумуляторе 8 и регулируемую подачу газа на вход кернодержателя 2. Выход кернодержателя 2 при этом закрыт. Таким образом имитируется процесс регулируемой закачки газа в ПХГ при абсолютной его герметичности и отсутствии перетоков.

Модуль отбора газа предназначен для имитации процесса отбора газа из ПХГ и состоит из регулятора давления 9 (обычный регулятор давления «до себя»), сепаратора низкого давления 10 и блока регулирования опорного давления 11. Работает модуль следующим образом: регулятор 9 настраивается на максимально возможное пластовое давление ПХГ после процесса закачки газа; блок 11 плавно управляет

работой регулятора 9 так, что реализуется равномерный выпуск газа из МП (блок 2) через сепаратор 10 в атмосферу с регистрацией вышедшего из МП объема газа и воды. Тем самым имитируется процесс регулируемого отбора газа из ПХГ.

В качестве газовой фазы в фильтрационных экспериментах использовался газообразный метан, отвечающий требованиям ТУ 51-841-87; в качестве воды – модель минерализованной воды, алгоритм приготовления которой заключался в следующем: вначале определялись минералогический состав и средняя минерализация пробы оригинальной пластовой воды, затем по результатам этого анализа приготавливалась модель минерализованной воды, включающая все основные компоненты оригинальной пробы воды (см. табл. 2).

Результаты исследований фильтрационных параметров до выполнения циклов закачки и отбора газа

Для всех МП измерения значений ФП_г и ФП_в проводились при пластовых условиях. Сначала указанные фильтрационные параметры определялись в режиме *пропитки*, а затем (без демонтажа моделей) – в режиме *дренирования*. При этом конечная точка водонасыщенности при пропитке являлась начальной точкой при дренировании. Для получения значения ОФП значения ФП_г и ФП_в нормировались: для МП № 1 на абсолютную проницаемость по газу и воде соответственно; для МП № 2, № 3 и № 4 – на эффективную проницаемость по метану ($K_{\text{эф}}$) при соответствующем значении $K_{\text{во}}$ (см. табл. 2). В табл. 3 приведены нормировочные коэффициенты K_N для ОФП всех исследованных МП.

На рис. 2–5 представлены графики зависимостей ОФП по воде (ОФП_в) и газу (ОФП_г) для исследованных МП в режиме пропитки и дренирования.

Таблица 3

Нормировочные коэффициенты K_N для определения ОФП

| Тип коллектора | МП (см. табл. 2) | K_N , МД |
|--------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| Карбонатный | № 1 («2,03 МД») | 2,03 (для газа); 1,26 (для воды) |
| | № 2 («800 МД») | 447,14 |
| Терригенный | № 3 («300 МД») | 193,5 |
| | № 4 («4,12 МД») | 0,26 |
| Вулканическая (обломочная) структура | | |

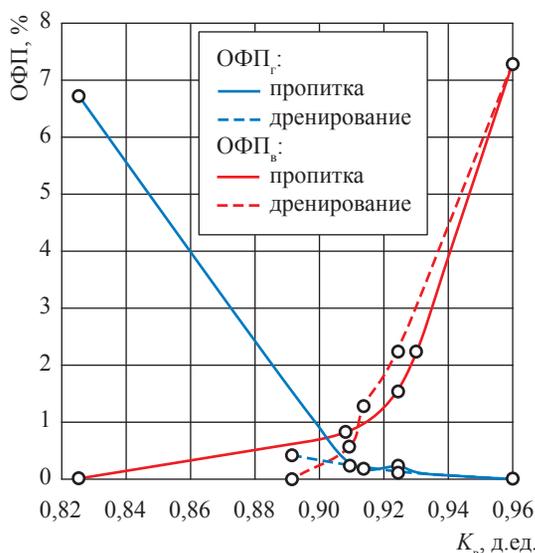


Рис. 2. Зависимости ОФП по газу и минерализованной воде от водонасыщенности (K_v) МП № 1 (см. табл. 2) в режимах пропитки и дренирования: $P_{пл} = 25$ МПа; $P_{гор} = 56$ МПа, $t_{пл} = 110$ °С; точка инверсии $K_{в,и} = 0,912$

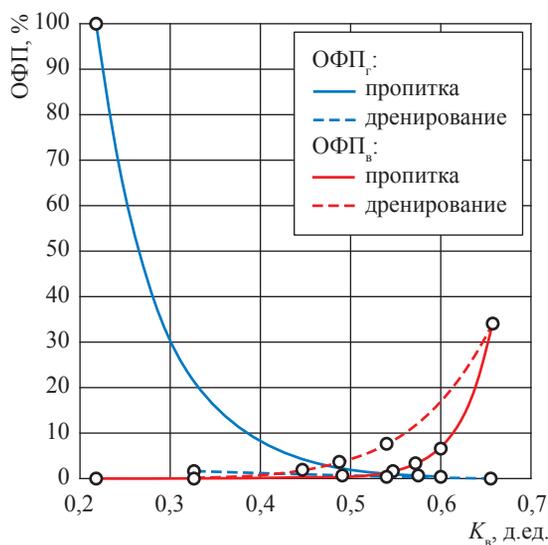


Рис. 3. Зависимости ОФП по газу и минерализованной воде от водонасыщенности МП № 2 (см. табл. 2) в режимах пропитки и дренирования: $P_{пл} = 30,32$ МПа; $P_{гор} = 62,3$ МПа; $t_{пл} = 101$ °С

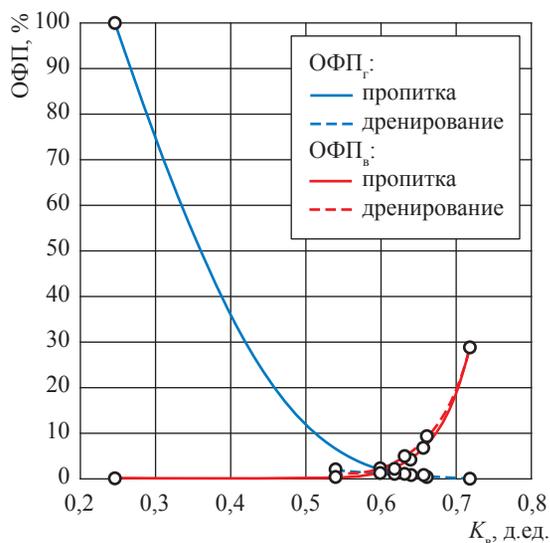


Рис. 4. Зависимости ОФП по газу и минерализованной воде от водонасыщенности МП № 3 (см. табл. 2) в режимах пропитки и дренирования (см. экспликацию к рис. 3)

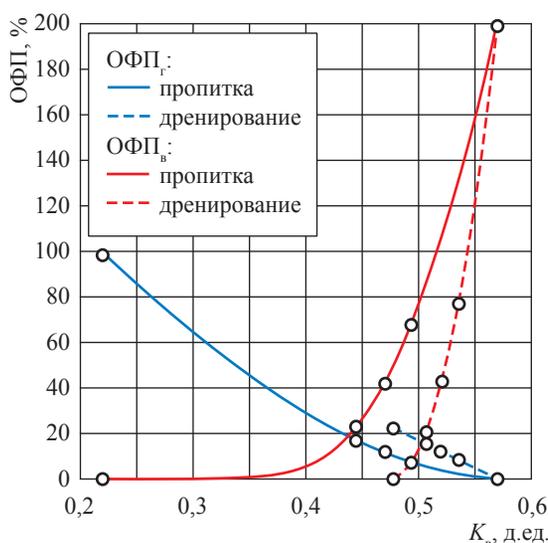


Рис. 5. Зависимости ОФП по газу и минерализованной воде от водонасыщенности МП № 4 (см. табл. 2) в режимах пропитки и дренирования: $P_{пл} = 31,5$ МПа, $P_{гор} = 66,7$ МПа, $t_{пл} = 120$ °С

На рис. 2–5 видно, что для всех МП на зависимостях ОФП от водонасыщенности обнаруживается гистерезис проницаемостей. Вместе с тем проявление гистерезиса различается для различных типов пород-коллекторов. Так, если применительно к коллекторам 1-го и 2-го

типов для ОФП, кривые дренирования расположены ниже соответствующих кривых пропитки (см. рис. 2–4), то для коллектора 3-го типа, наоборот, соответствующая кривая дренирования находится выше, чем кривая пропитки (см. рис. 5).

Также можно заметить, что кривые ОФП_в для коллекторов 1-го и 2-го типов *при пропитке* лежат *ниже*, чем при дренировании и имеют характерную точку инверсии (см. рис. 2–4). Коллектору 3-го типа свойственна иная закономерность: кривая ОФП_в *при пропитке* расположена *выше* кривой при дренировании (см. рис. 5).

Сравнивая поведение ОФП для МП № 2 и № 3, имитирующих коллекторы одного типа, но разной проницаемости (см. рис. 3, 4), можно заключить, что эффект гистерезиса проявляется сильнее для более проницаемого коллектора.

Моделирование циклов закачки и отбора газа

При циклическом процессе закачки и отбора газа на ПХГ происходит изменение фильтрационно-емкостных свойств коллектора [3], обусловленное периодическими деформациями, вызванными подъемом давления при заполнении ПХГ и сбросом давления при отборе газа потребителям. По результатам физического моделирования оценим влияние циклического процесса на фильтрационно-емкостные свойства коллекторов различных типов, а также на активный объем ПХГ.

В случае циклической работы ПХГ его активный объем будет меняться и определяться не только размером газонасыщенной части коллектора, но также способностью поровой структуры высвобождать пространство при закачке газа в пласт, оптимизировать структуру порового пространства, в том числе за счет вытеснения и оттеснения воды (например, на границе аквайфера). Оценить активный объем газа и динамику его изменения можно на основании эксперимента по физическому моделированию процессов закачки и отбора метана на керновых моделях ПХГ.

Суть лабораторного определения изменений порового объема продемонстрируем на МП № 1 (см. рис. 1). После эксперимента по определению ОФП выход МП № 1 закрывается. Модель находится при пластовых условиях и $K_{в.о} = 89,15\%$ (после измерений ОФП в режиме дренирования). Производится отбор газа из МП (со стороны входа) с помощью блоков 9 (BPR), 10 (сепаратора низкого давления) и 11 (регулятор опорного давления), составляющих модуль отбора газа. При этом значение $P_{пл}$ уменьшается до минимального $P_{мин}$. Темп сбрасывания давления газа (отбора) задается исходя

из соразмерности натуральных и модельных периодов закачки и отбора газа. После сепаратора 10 объем газа ($V_{г}$), вышедшего в процессе сбрасывания давления, измеряется с помощью счетчика газа, а небольшое количество воды ($V_{в}$), вышедшей из МП в процессе сбрасывания давления, определяется на самом сепараторе 10 с помощью ловушек и взвешивания.

Далее начинается процесс закачки газа (см. красный контур на рис. 1). Блок измерительных насосов 7 нагнетает метан на вход МП. При этом значение $P_{пл}$ плавно увеличивается до максимального $P_{макс}$. Как важные технологические параметры ПХГ значения $P_{мин}$ и $P_{макс}$ выбираются в результате тщательно анализа геологической информации, особенностей строения пласта-коллектора и соблюдения принципов герметичности и безопасной работы ПХГ. По достижении $P_{макс}$ сразу же начинается процесс разгрузки модели до давления $P_{мин}$.

Всего в ходе экспериментов проведены по 5 циклов нагружения/разгрузки МП № 1...4. Характерный профиль изменения $P_{пл}$ в процессе закачки/отбора газа показан на рис. 6. Подъем $P_{пл}$ осуществляется закачкой метана с помощью прецизионного насоса, а отбор газа – подачей управляющего давления на регулятор давления «до себя».

Активным объемом газа МП ($V_{ак}$) считается тот объем, который может быть заполнен метаном в процессе его закачки на вход МП

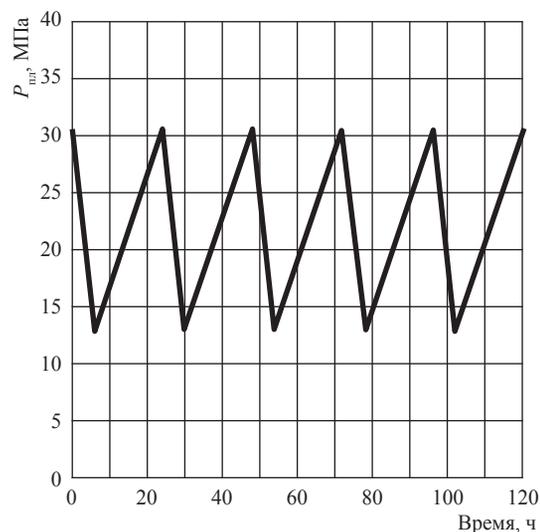


Рис. 6. Характерный временной профиль пластового давления для МП при циклическом процессе закачки и отбора метана

и оттеснения воды. К сожалению, $V_{ак}$ не может быть определен по объему закачиваемого газа, подаваемого с прецизионного насоса на вход МП, так как при закачивании газа не ясны положение фронта закачки и его профиль. Кроме того, при закачке и отборе газа давление постоянно изменяется (см. рис. 6), а это значит, что в расчетах $V_{ак}$ необходимо учитывать коэффициент сжимаемости газа для каждого значения $P_{пл}$ из диапазона $P_{мин} \dots P_{макс}$. В этой связи значение $V_{ак}$ оценивалось авторами по значению V_r при разгрузке МП до давления $P_{мин}$ [4]. Значение V_r может быть измерено после сепаратора низкого давления 10 (см. рис. 1) при атмосферном давлении, а затем приведено к пластовым условиям. При выпуске газа в сепаратор 10 обнаруживается также незначительное количество паров воды. Значение V_v можно измерить на сепараторе 10 и привести к пластовым условиям.

На рис. 7, 8 показаны зависимости объема газа, вышедшего из МП № 1 и № 2 после каждого цикла закачки/отбора газа. Видно, что с каждым циклом закачки/отбора происходит монотонное увеличение V_r . Аналогичная картина увеличения газонасыщенного объема после циклов закачки/отбора газа наблюдается для всех типов моделей коллекторов. Различия в поведении газонасыщенности заключаются

в разных темпах ее выхода на предельное значение и в самом этом значении.

Можно предположить, что многократное повторение циклов закачки и отбора газа приводит к оптимизации порового пространства так, что суммарная газонасыщенность коллектора ПХГ постоянно увеличивается и стремится к своему продольному значению через четыре-пять циклов.

Необходимо заметить, что при периодических циклах закачки и отбора газа и снижении давления вместе с газом выходило и небольшое количество воды. Это количество регистрировалось на сепараторе низкого давления 10 и учитывалось при окончательной оценке изменения активного объема газа.

Результаты исследований фильтрационных параметров после циклического процесса закачки и отбора газа

После 5 циклов закачки и отбора газа для всех МП значения $K_{в,о}$ изменились мало из-за незначительного выноса воды из МП во время дренирования газа. С учетом динамики выноса воды из МП при циклическом процессе закачки и отбора газа рассчитаны новые значения $K_{в,о}$ МП последовательно для всех этапов технологического процесса (табл. 4). МП в процессе исследований не разбирались.

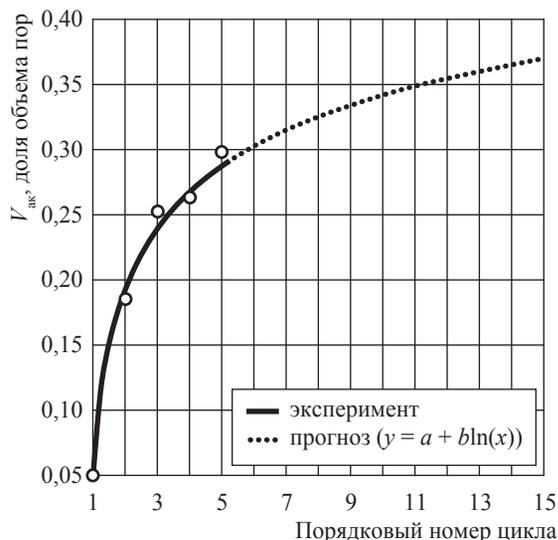


Рис. 7. Динамика изменения $V_{ак}$ для МП № 1 (см. табл. 2) при циклическом процессе закачки и отбора метана:

$P_{пл}$ изменяется в цикле от 20 до 35 МПа;

$P_{гор} = 56$ МПа; $t_{пл} = 110$ °С

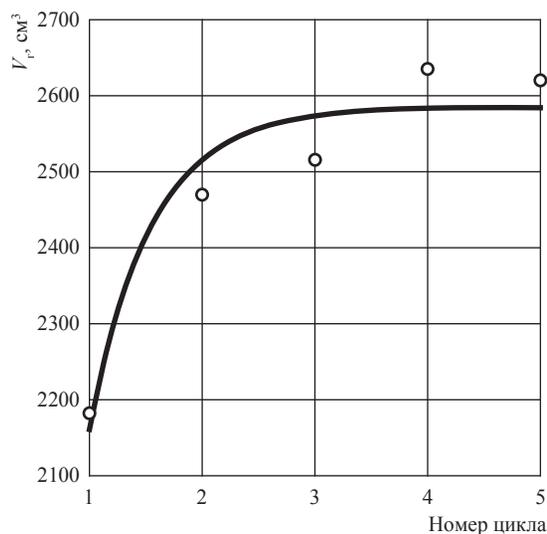


Рис. 8. Зависимость объема метана, вышедшего из МП № 2, от порядкового номера цикла отбора/закачки: объем подсчитан при стандартных условиях; интервал изменения давления при сбросе/закачке составляет от 13 до 30,5 МПа

Таблица 4

**Динамика изменения остаточной водонасыщенности МП
в процессе технологических операций**

| МП | Значения $K_{в,о}$, % | | | |
|----|------------------------|---|----------------------------------|--|
| | исходное | после первичной процедуры пропитки/дренирования | после циклов закачки/отбора газа | после циклов закачки/отбора газа и вторичной процедуры пропитки/дренирования |
| 1 | 82,5 | 89,15 | 66,81 | 82,96 |
| 2 | 22,05 | 32,71 | 27,57 | 22,66 |
| 3 | 24,57 | 53,96 | 53,89 | 52,03 |
| 4 | 21,98 | 47,76 | 46,59 | 42,06 |

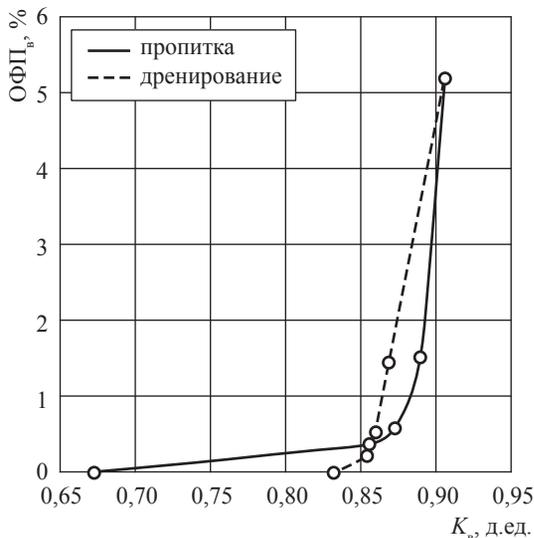


Рис. 9. Зависимость ОФП_в от водонасыщенности в режимах пропитки и дренирования для МП № 1 (см. табл. 2) после циклической обработки: новое значение $K_{в,о} = K'_{в,о} = 66,81$; здесь и далее на рис. 10 см. экспликацию к рис. 2

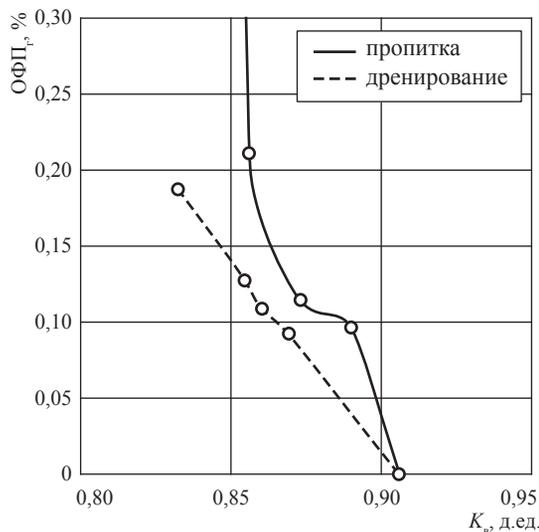


Рис. 10. Зависимость ОФП по метану от водонасыщенности в режимах пропитки и дренирования для МП № 1 (см. табл. 2) после циклической обработки: $K'_{в,о} = 66,81$

После циклов закачки и отбора газа при новых значениях $K_{в,о}$ (см. табл. 4) выполнены измерения ОФП_в и ОФП_г в режимах пропитки и дренирования (рис. 9–13).

Анализ экспериментальных результатов

Результаты эксперимента показывают, что циклический процесс закачки и отбора газа приводит к изменению параметров обнаруженного гистерезиса ОФП, при этом породы-коллекторы каждого типа имеют свои особенности.

На рис. 14 приведены кривые гистерезиса ОФП для МП № 1 как до, так и по завершении циклов закачки и отбора газа. Видно, что циклический процесс приводит: 1) к расширению области фильтрации (интервала водонасыщенностей при совместной

фильтрации газа и воды) с 0,135 до 0,237 д.ед.; 2) повышению гидрофильности МП; 3) увеличению газонасыщенности МП (начальная водонасыщенность МП № 1 уменьшилась почти на 20 %).

Анализируя поведение кривых ОФП до и после циклической закачки/отбора газа в МП № 2 и № 3, сформированных из пород-коллекторов терригенного типа, можно заметить, что эффект гистерезиса не так сильно выражен и применительно к МП № 3 он имеет особенность (см. рис. 12): если до циклов закачки/отбора для МП № 2 и № 3 ОФП_г, при пропитке всегда больше, чем при дренировании, то по их завершении для МП № 3 наблюдается обратная картина. Выдвинуто предположение, что многократные циклические закачка

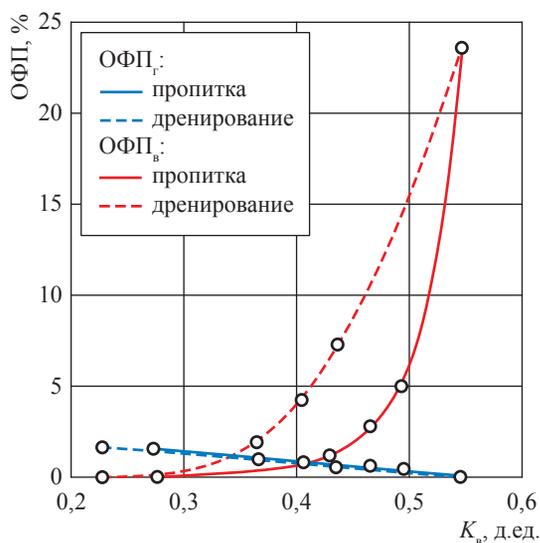


Рис. 11. Зависимости ОФП по газу и минерализованной воде от водонасыщенности МП № 2 (см. в табл. 2) в режимах пропитки и дренирования после циклической обработки: $K'_{в.о} = 27,57\%$; см. экспликацию к рис. 3

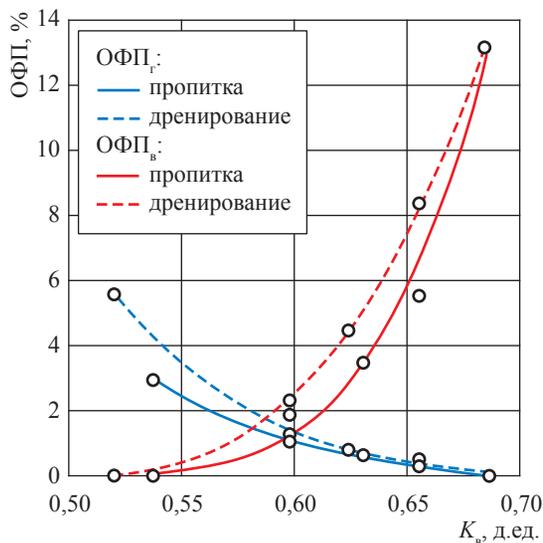


Рис. 12. Зависимости ОФП по газу и минерализованной воде от водонасыщенности МП № 3 (см. табл. 2) в режиме пропитки и дренирования после циклической обработки: $K'_{в.о} = 53,89\%$; см. экспликацию к рис. 3

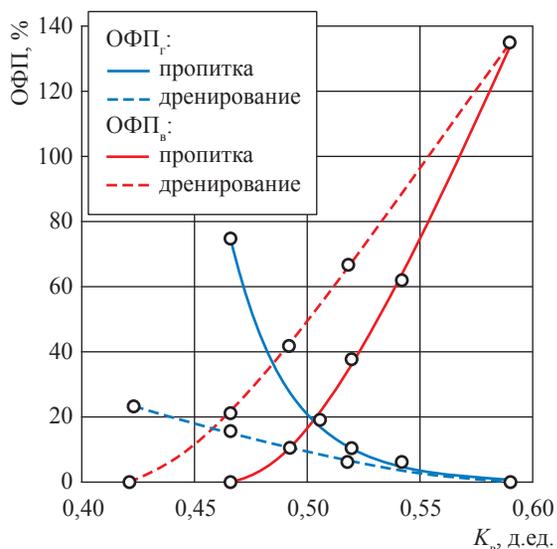


Рис. 13. Зависимости ОФП по газу и минерализованной воде от водонасыщенности МП № 4 (см. табл. 2) в режиме пропитки и дренирования: $K'_{в.о} = 46,59\%$; см. экспликацию к рис. 5

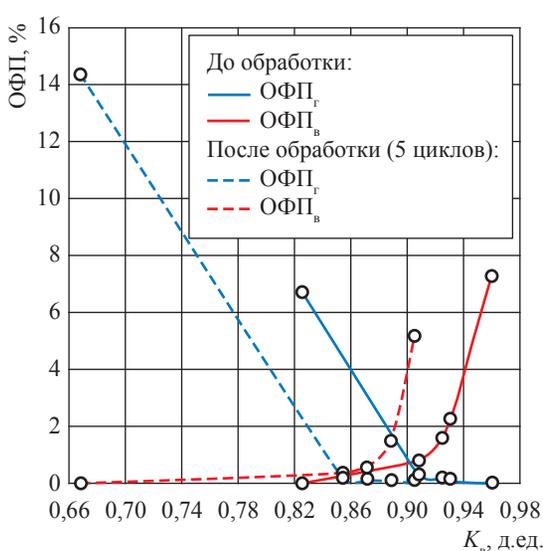


Рис. 14. Зависимости ОФП по газу и воде от водонасыщенности для МП № 1 до и после 5 циклов закачки и отбора. Режим пропитки

и отбор метана в терригенном коллекторе приводят к оптимизации газонасыщенности в поровом объеме хорошо проницаемых структур (например, МП № 2) и практически не влияют

на газонасыщенность плохо проницаемых структур (например, МП № 3).

В отношении МП № 4, сформированной из ядерного материала вулканической породы

(коллектор 3-го типа), эффект гистерезиса ОФП *после* многократных циклов закачки и отбора газа проявляет себя совершенно по-другому:

1) если *до* циклических закачки/отбора при дренировании зона фильтрации получается много *меньше*, чем при пропитке, то *после* них, наоборот, по завершении дренирования зона фильтрации существенно *возрастает*;

2) если *до* циклических закачки/отбора кривая ОФП_в при дренировании ложится *ниже* кривой ОФП_в при пропитке, то *после* них она, наоборот, ложится *выше* кривой ОФП_в при пропитке;

3) если *до* циклических закачки/отбора кривая ОФП_г при дренировании ложится *выше* кривой ОФП при пропитке, то *после* них она, наоборот, ложится *ниже* кривой ОФП_г при пропитке;

4) если *до* циклических закачки/отбора *точка пересечения* кривых ОФП_в и ОФП_г (точка гидродинамического равновесия) смещается в сторону увеличения водонасыщенности при переходе *от пропитки к дренированию*, то *после* них смещается в обратную сторону.

По результатам экспериментальных исследований можно заключить, что как *до*, так и *после* циклов закачки и отбора газа кривые ОФП демонстрируют явление гистерезиса для всех пород-коллекторов, однако параметры обнаруженного гистерезиса значительно различаются для пород различного типа.

Несомненно, обнаруженные закономерности необходимо учитывать при проектировании ПХГ и разработке постоянно действующей гидродинамической модели объекта хранения газа.

Таким образом, методами физического моделирования исследовано влияние циклического процесса закачки и отбора газа на фильтрационные свойства моделей пласта, сформированных из кернового материала пород-коллекторов ПХГ различного типа. В коллекторах всех типов обнаружен гистерезис фазовых проницаемостей, характеристики которого зависят от типа породы, а также от механического воздействия на породу при циклических закачке и отборе газа.

Предлагается учитывать обнаруженные закономерности при проектировании и эксплуатации ПХГ, а также разработке адекватных гидродинамических моделей объектов хранения газа.

Список литературы

1. Арсан Ш.А. Подземные хранилища газа, общая классификация / Ш.А. Арсан, А.К. Ягафаров, Ю.В. Ваганов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2018. – № 1. – С. 48–52.
2. Тер-Саркисов Р.М. Компьютеризированные установки многофазной фильтрации и их применение при разработке методов повышения конденсатоотдачи / Р.М. Тер-Саркисов, В.А. Николаев, С.Г. Рассохин и др. // Повышение углеводородоотдачи пласта газоконденсатных месторождений: сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 1998. – С. 27–38.
3. Шрейнер Л.А. Вопросы механики горных пород / Л.А. Шрейнер. – М.: Гостоптехиздат, 1945. – 195 с.
4. Патент РФ на изобретение № 2558838. Способ моделирования и оценки активного объема подземного хранилища газа в водоносных трещиновато-поровых структурах / В.М. Троицкий, С.Г. Рассохин, А.Ф. Соколов и др. / заявлен 02.07.2014; номер заявки 2014126678; опублик. 10.08.2015, бюллетень № 22.

Physical modelling of gas cycling during development and operation of an underground gas storage. Hysteresis of phase permeability

V.M. Troitskiy^{1*}, B.A. Grigoryev¹, S.G. Rassokhin¹, A.F. Sokolov¹, A.V. Mizin¹, V.P. Vankov¹

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

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

Abstract. This article studies influence of cyclic flooding and topping of gas on phase permeability of various reservoirs, namely: 1) an aqueous structure of a carbonate reservoir, 2) a terrigenous reservoir of a watered gas field, and 3) a volcanogenic (fragmental) reservoir structure of a legacy field. Testing was carried out by means of physical

simulation using core models of reservoirs and models of fluids (gas and mineralized water). It was shown that all the reservoirs had demonstrated hysteresis of phase permeability. However, this effect proceeds specifically in respect to the rocks with different lithological and mineral composition and pore volume. For an underground gas storage cyclic recurrence of gas flooding and topping changes parameters of found hysteresis.

The discovered dependencies must be taken into consideration to design valid hydrodynamic patterns of gas storages.

Keywords: physical modelling of an underground gas storage, core reservoir model, phase permeability, cyclic flooding and topping of gas, hysteresis.

References

1. ARSAN, Sh.A., A.K. YAGAFAROV, Yu.V. VAGANOV. Underground gas storages, general classification [Podzemnyye khranilishcha gaza, obshchaya klassifikatsiya]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*. 2018, no. 1, pp. 48–52. ISSN 0445-0108. (Russ.).
2. TER-SARKISOV, R.M., V.A. NIKOLAYEV, S.G. RASSOKHIN et al. Computerized multiphase-filtration plants and their application for development of condensate recovery improvement methods [Kompyuterizirovannyye ustanovki mnogofaznoy filtratsii i ikh primeneniye pri razrabotke metodov povysheniya kondensatootdachi]. In: *Improvement of hydrocarbon performance of gas-condensate fields' reservoirs* [Povysheniye uglevodorodootdachi plasta gazokondensatnykh mestorozhdeniy]: collected papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 1998, pp. 27–38. (Russ.).
3. SHREYNER, L.A. *Questions of rocks' mechanics* [Voprosy mekhaniki gornyykh porod]. Moscow: Gostoptekhizdat, 1945. (Russ.).
4. GAZPROM VNIIGAZ LLC. *Modelling and estimating active storage capacity of an underground gas storage in water-bearing fractured porous structures* [Sposob modelirovaniya i otsenki aktivnogo obyema podzemnogo khranilishcha gaza v vodonosnykh treshchinovato-porovykh strukturakh]. Inventors: V.M. TROITSKIY, S.G. RASSOKHIN, A.F. SOKOLOV et al. 10 August 2015. Appl.: 02 July 2014. RU 2558838.

УДК 622.279:547.2

Особенности определения газоконденсатных характеристик при освоении глубокозалегающих месторождений с большой продуктивной толщей

В.И. Лапшин^{1*}, А.Г. Посевич¹, А.А. Константинов¹, А.Н. Волков²

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

² Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, Российская Федерация, 169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Севастопольская, д. 1А

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

Тезисы. В статье на примере Карачаганакского и Вуктыльского нефтегазоконденсатных месторождений (НГКМ) рассмотрены особенность и результаты определения газоконденсатных характеристик (ГКХ) на месторождениях углеводородов (УВ) с большой эффективной толщей, а именно: компонентного состава пластового газа, потенциального содержания УВ C_{5+} , физико-химических свойств конденсата (плотности, молекулярной массы), PVT-характеристик пластового газа, прогнозных зависимостей потенциального содержания УВ C_{5+} при снижении пластового давления. Показано, что залежь Карачаганакского НГКМ является классическим примером того, как влияние сил гравитации приводит к существенному изменению состава и других ГКХ по толщине залежи. Наиболее выражена дифференциация по УВ C_{5+} . Концентрация группы УВ C_{5+} увеличивается с глубиной (3700...5200 м) в 3 и более раз. Также увеличиваются плотность и молекулярная масса конденсата.

В статье изложены два метода расчета изменения компонентного состава по глубине залежи, предложенные: один – В.Ф. Перепеличенко; другой – А.И. Брусиловским и О.Ю. Баталиным, которые основывались на строгих соотношениях термодинамики и конкретном учете реальных свойств флюидов. Показано, что расчетные значения изменения содержания УВ C_{5+} по глубине залежи несколько отличаются от фактических, что, очевидно, связано с использованием упрощенной модели пластовой смеси, в которой УВ C_{5+} моделировались только n-унодеканом ($nC_{11}H_{24}$).

Приведены начальные термобарические условия залегания, а также компонентный состав пластовой смеси Вуктыльского НГКМ. В отличие от Карачаганакского НГКМ содержание УВ C_{5+} по разрезу залежи Вуктыльского НГКМ меняется не так существенно, а именно от 308 до 382,5 г/м³; с увеличением глубины залежи увеличиваются плотность и молекулярная масса C_{5+} . Анализ результатов исследований фазовых превращений пластовой газоконденсатной смеси Вуктыльского НГКМ на установках PVT позволил определить фазовые характеристики пластовой смеси данного месторождения. Для оценки текущего содержания УВ C_{5+} и конденсатоизвлечения в процессе снижения пластового давления рассчитан баланс распределения УВ C_{5+} , ожидаемого в процессе разработки объектов Карачаганакского и Вуктыльского НГКМ.

Ввиду того что изменение данных ГКХ по глубине залежи на различных НГКМ в зависимости от условий формирования может проявляться по-разному, для сравнения степени изменения ГКХ по глубине авторами введено понятие интенсивности изменения (градиента) ГКХ с глубиной залежи. Градиент содержания УВ C_{5+} на Карачаганакском НГКМ в 5 раз выше, чем на Вуктыльском НГКМ, а изменение плотности и молекулярной массы интенсивнее в 1,2...1,5 раза. Незначительное, порядка 20 %, увеличение содержания C_{5+} при значительной мощности (более 800 м) продуктивного горизонта на Вуктыльском НГКМ свидетельствует о том, что гравитационный фактор не являлся преобладающим при формировании этой залежи.

В последние годы открыты и введены в разработку уникальные по запасам глубокозалегающие месторождения – газоконденсатные (ГКМ) и нефтегазоконденсатные (НГКМ), которые имеют либо большую мощность, такие как Карачаганакское и Вуктыльское НГКМ, либо огромную площадь, например, Астраханское ГКМ, ачимовские залежи Уренгойского НГКМ, Оренбургское НГКМ и др. [1]. Определение газоконденсатных характеристик (ГКХ) данных месторождений связано с наличием аномально высокого пластового давления (АВПД), высокими температурами, низкими коллекторскими свойствами вскрытых пластов. При значительной мощности залежи под действием сил гравитации происходит изменение ГКХ по глубине. Если же площадь залежи существенно больше ее толщины, возможно изменение ГКХ

Ключевые слова:

Карачаганакское месторождение, Вуктыльское месторождение, определение газоконденсатной характеристики, изменение свойств конденсата по толщине залежи, PVT-характеристики пластового газа, потенциальное содержание конденсата.

Таблица 1

**Основные геологические характеристики газоконденсатных залежей
Карачаганакского и Вуктыльского НГКМ**

| Параметр | Карачаганакское НГКМ | Вуктыльское НГКМ |
|---|--------------------------------|----------------------------|
| Глубина залегания, м | 3730...5000 (газоконденсат) | 2400...3500 |
| Пластовое давление $P_{пл}$ (среднее), МПа | 52...64 | 34,4...37,3 |
| АВПД | 1,2...1,4 | – |
| Пластовая температура $T_{пл}$, К | 334...367 | 320...338 |
| Коллектор | Карбонатный | |
| Пористость, % | 5,5...24 | 7,3...15,4 |
| Проницаемость, мкм ² | 0,12·10 ⁻³ ...3,0 | 0,1·0 ⁻³ ...4,5 |
| Начальное содержание C_5H_{12+} в сухом газе, г/м ³ (для газоконденсатной части залежи) | 350...1000 | 308...382,5 |

по площади. В ряде случаев существует вероятность изменения ГКХ как по глубине, так и по площади.

К основным ГКХ углеводородных флюидов и продукции газоконденсатных и нефтегазоконденсатных залежей относятся¹: компонентный состав пластового газа; потенциальное содержание (ПС) углеводородов (УВ) C_{5+} ; физико-химические свойства конденсата – плотность (ρ) и молекулярная масса (M , г/моль); изотермы конденсации пластового газа; баланс распределения УВ C_{5+} при снижении пластового давления и др.

В статье на примере Карачаганакского и Вуктыльского НГКМ (табл. 1) рассмотрены особенности и результаты определения начальных ГКХ на месторождениях с большой толщиной продуктивного пласта.

Карачаганакское НГКМ

Карачаганакское НГКМ расположено в подсолевых отложениях Прикаспийской впадины в интервале глубин 3600...5600 м. Залежь приурочена к крупному карбонатному массиву размерами 15×30 км; высота продуктивной толщи составляет 1600 м. В продуктивной части обособовано выделение девонской, каменноугольной и пермской систем. Месторождение введено в разработку в 1984 г.

Значение $P_{пл}$ в залежи изменяется от 52 МПа у кровли (на глубине 3700 м) до 60 МПа у подошвы (на глубине 5200 м),

в этом же интервале отметок значение $T_{пл}$ возрастает от 343 до 358 К (рис. 1). Начальный компонентный состав пластовой смеси, извлеченной из скважин Карачаганакского НГКМ, приведен в табл. 2.

Залежь служит классическим примером того, как влияние сил гравитации приводит к существенному изменению состава и других ГКХ по глубине залежи. Наиболее выражена дифференциация по содержанию УВ C_{5+} , концентрация которых увеличивается с глубиной в три и более раз; аналогично ведут себя ρ и M конденсата (рис. 2). Содержание компонентов $C_2...C_4$ и CO_2 практически не меняется, а сероводорода – увеличивается незначительно.

В случае залежей с продуктивным пластом большой толщины традиционный подход к определению компонентного состава может привести к неточной оценке запасов УВ и, как следствие, показателей разработки. Первые оценки [2] изменения компонентного состава по разрезу продуктивной толщи Карачаганакского НГКМ проводились по формуле Больцмана с использованием выражения

$$\eta_i(h) = \frac{\eta_i(h_0) \exp \left[M_i g \frac{h-h_0}{RT_{пл}} \right]}{\sum_{i=1}^N \eta_i(h_0) \exp \left[M_i g \frac{h-h_0}{RT_{пл}} \right]}, \quad (1)$$

где η_i – молярная доля i -го компонента смеси на глубине h ; h_0 – глубина залегания кровли; M_i – молекулярная масса i -го компонента смеси; g – ускорение свободного падения; R – универсальная газовая постоянная.

О.Ю. Баталиным, А.И. Брусиловским и др. [2–5] предложен более точный метод расчета изменения компонентного состава и давления по глубине залежи. Метод основывается

¹ См.: Р Газпром 086-2010. Инструкция по комплексным исследованиям газовых и газоконденсатных скважин: в 2 ч. / разраб. ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (С.Н. Бузинов, Ю.Н. Васильев и др.); утв. ОАО «Газпром» 05.08.2010, введ. 29.04.2011. – М.: Газпром ЭКСПО, 2011. – Ч. 1, 234 с. – Ч. 2, 319 с.

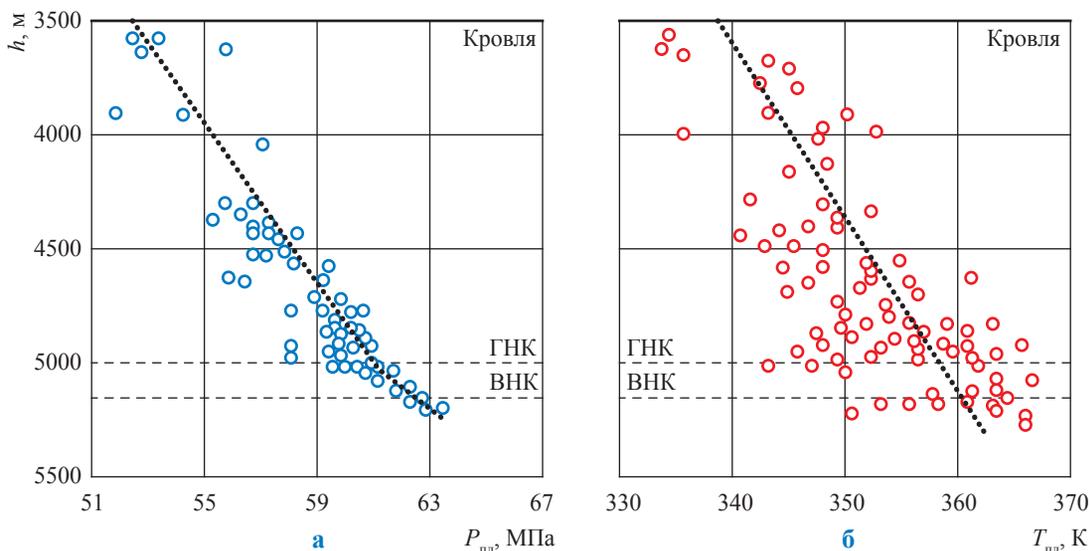


Рис. 1. Зависимость $P_{пл}$ (а) и $T_{пл}$ (б) на Карачаганакском НГКМ от глубины залегания (h) УВ: ВНК, ГНК – водо- и газонефтяной контакты соответственно

Таблица 2

Начальный компонентный состав пластовой смеси, извлеченной из скважин Карачаганакского НГКМ на различных глубинах

| Скважина | Интервал перфорации, м | Середина интервала перфорации, м | Содержание пластовой смеси, % мол. | | | | | Конденсат C_{5+} | |
|----------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------|--------|--------|-------|--------------------|----------------------|
| | | | $C_2...C_4$ | C_{5+} | H_2S | CO_2 | N_2 | M , г/моль | ПС, г/м ³ |
| 2 | 3777...3791 | 3784,0 | 10,24 | 5,36 | 3,39 | 5,82 | 0,59 | 140 | 312 |
| 6 | 4975 | 4997 | 9,41 | 9,33 | 3,65 | 5,22 | 0,55 | 164 | 717 |
| | 3737...3850 | 3793,5 | 9,9 | – | 3,11 | 5,33 | 0,92 | 142 | 330 |
| 100 | 3880...3930 | 3905,0 | 9,74 | 7,19 | 3,46 | 5,35 | 0,54 | 148 | 442 |
| 107 | 3842...4323 | 4082,5 | 9,55 | 6,71 | 3,32 | 5,18 | 1,18 | 140 | 390 |
| 118 | 3758...4470 | 4114,0 | 9,6 | 7,69 | 3,53 | 5,17 | 0,85 | 148 | 473 |
| 101 | 3992...4312 | 4152,0 | 12,56 | 7,25 | 3,33 | 6,62 | 0,35 | 156 | 470 |
| 2 | 4154...4343 | 4248,5 | 9,37 | 6,69 | 3,11 | 5,33 | 0,92 | 146 | 406 |
| | 3803...4830 | 4316,5 | 10,50 | 7,90 | 3,80 | 5,90 | 0,63 | 160 | 532 |
| 6 | 4360...4528 | 4444,0 | 12,09 | 7,49 | 4,79 | 3,27 | 0,57 | 149 | 464 |
| 11 | 4427...4543 | 4485,0 | 10,22 | 7,23 | 3,88 | 6,23 | 0,64 | 149 | 448 |
| 115 | 4559...4798 | 4678,5 | 11,18 | 7,83 | 3,63 | 5,01 | 0,77 | 154 | 501 |
| 35 | 4700...4722 | 4711,0 | 8,04 | 8,9 | 3,85 | 2,89 | 0,6 | 155 | 573 |
| 11 | 4698...4728 | 4713,0 | 10,93 | 8,73 | 3,48 | 6,28 | 0,92 | 154 | 559 |
| 14 | 4850...4982 | 4916,0 | 9,13 | 9,58 | 6,17 | 3,03 | 0,69 | 165 | 657 |
| 19 | 4870...4965 | 4917,5 | 10,20 | 9,94 | 3,41 | 6,16 | 0,56 | 165 | 682 |
| 121 | 4793...5053 | 4923,0 | 11,8 | 12,06 | 4,10 | 5,20 | – | 188 | 943 |
| 9 | 4950...4995 | 4972,5 | 10,58 | 10,72 | 5,34 | 3,54 | 1,52 | 170 | 758 |
| 7 | 4968...4981 | 4974,5 | 11,62 | 10,04 | 3,29 | 6,35 | 0,95 | 172 | 718 |
| 5 | 5054...5063 | 5058 | 9,03 | 13,36 | 3,36 | 5,73 | 0,59 | 190 | 1055 |
| 20 | 5060...5080 | 5070 | 11,4 | 10,4 | 3,42 | 6,08 | 0,82 | 206 | 933 |
| 207 | 5044...5177 | 5110 | 11,63 | 18,26 | 4,69 | 3,94 | 0,89 | 227 | 1724 |

на строгих соотношениях термодинамики, более корректно учитывает реальные свойства флюидов и в окончательном варианте представлен следующей формулой [5]:

$$f_i(h_2) = f_i(h_1) \exp \left[\frac{M_i g}{RT_{пл}} (h_2 - h_1) \right], \quad (2)$$

где $f_i(h_1)$ – летучесть i -го компонента на глубине h_1 ; $f_i(h_2)$ – искомое значение летучести на глубине h_2 .

В табл. 3, 4 приведены результаты расчета состава модельной смеси, подобной по составу пластовой смеси Карачаганакского НГКМ, при изменении глубины от $h_0 = 4000$ м

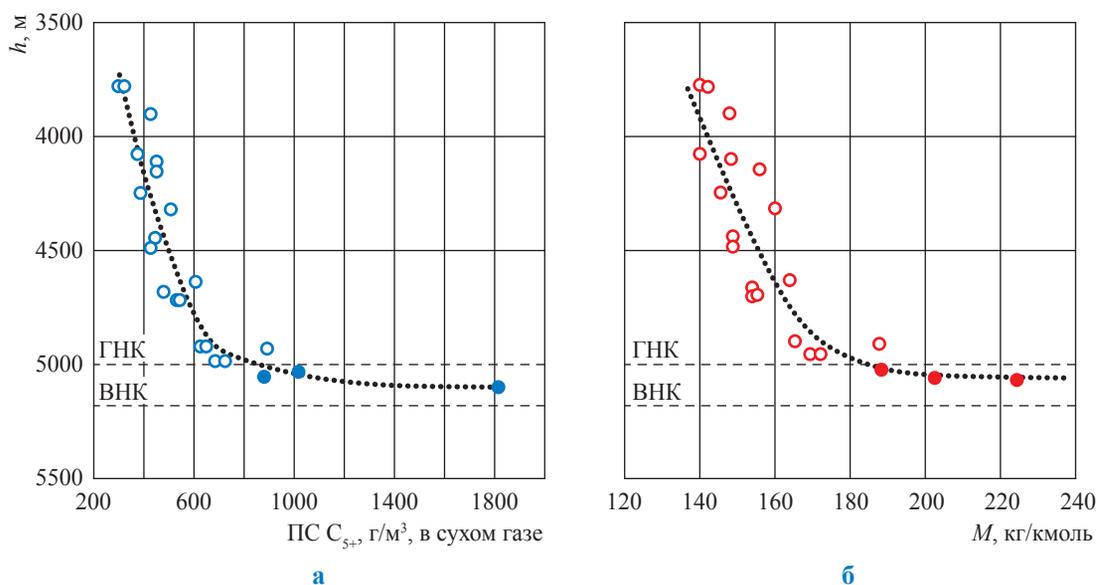


Рис. 2. Зависимость ПС (а) и молекулярной массы (б) конденсата Карачаганакского НГКМ от глубины

Таблица 3

Результаты расчета состава модели пластовой смеси Карачаганакского НГКМ по глубине (методика ВолгоУралНИПИгаза)

| Параметр | | Абсолютная отметка, м | | | | | |
|--|---------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 4000 | 4200 | 4400 | 4600 | 4800 | 5000 |
| Содержание, % мол | H ₂ S | 3,69 | 3,703 | 3,713 | 3,722 | 3,728 | 3,732 |
| | CO ₂ | 4,79 | 4,839 | 4,886 | 4,930 | 4,971 | 5,008 |
| | N ₂ | 0,70 | 0,700 | 0,699 | 0,697 | 0,696 | 0,694 |
| | CH ₄ | 75,40 | 74,735 | 74,041 | 73,321 | 72,565 | 71,770 |
| | C ₂ H ₆ | 5,45 | 5,454 | 5,455 | 5,453 | 5,447 | 5,438 |
| | C ₃ H ₈ | 2,62 | 2,647 | 2,673 | 2,697 | 2,720 | 2,740 |
| | iC ₄ H ₁₀ | 0,43 | 0,439 | 0,447 | 0,455 | 0,464 | 0,471 |
| | nC ₄ H ₁₀ | 0,94 | 0,959 | 0,977 | 0,996 | 1,013 | 1,031 |
| nC ₁₁ H ₂₄ | 5,98 | 6,522 | 7,105 | 7,731 | 8,401 | 9,116 | |
| T _{пл} , К | 343,0 | 345,8 | 348,6 | 351,4 | 354,2 | 357 | |
| P _{пл} , МПа | 58,1 | 59,0 | 59,9 | 60,8 | 61,7 | 62,7 | |
| Содержание nC ₁₁ H ₂₄ , г/м ³ | 388,8 | 424,1 | 462,0 | 502,7 | 546,2 | 592,7 | |

до $h = 5000$ м. Расчеты, результаты которых приведены в табл. 3, проведены авторами статьи по формуле (1). Изменение состава модельной смеси, приведенное в табл. 4, рассчитано по формуле (2) [5]. Глубина оценивалась исходя из представленных в табл. 3, 4 температур, шаг изменения $h = 200$ м.

Результаты расчетов (см. табл. 3, 4) имеют незначительное расхождение, что свидетельствует о возможности использования для оценочных расчетов более простой методики ВолгоУралНИПИгаза.

Расчет более точным методом [5] свидетельствует, что содержание nC₁₁H₂₄, модели-

рующего в расчетах группу УВ C₅₊, изменяется с глубиной от 5,98 (h_0) до 8,95 ($h_0 + 1000$ м), т.е. практически возрастает в 1,5 раза. Аналогично ведут себя плотность и молекулярная масса стабильного конденсата. Вместе с тем молярная доля метана в смеси уменьшается на 4,19 %. Содержание гомологов метана в пластовом газе изменяется в среднем от 9,44 до 10 % мол. Наблюдается относительное постоянство количества неуглеводородных компонентов (H₂S и CO₂).

На рис. 3 приведено сравнение результатов расчетных [2–5] и фактических значений изменения содержания УВ C₅₊ по глубине

Таблица 4

Изменение состава модели пластовой смеси Карачаганакского НГКМ по глубине [5]

| Параметр | Абсолютная отметка, м | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------|
| | $h_0 = 4000$ | $h_0 + 200$ | $h_0 + 400$ | $h_0 + 600$ | $h_0 + 800$ | $h_0 + 1000$ | |
| Содержание, % мол. | H ₂ S | 3,69 | 3,76 | 3,83 | 3,9 | 3,96 | 4,02 |
| | CO ₂ | 4,79 | 4,86 | 4,93 | 5 | 5,07 | 5,14 |
| | N ₂ | 0,7 | 0,7 | 0,69 | 0,69 | 0,69 | 0,69 |
| | CH ₄ | 75,4 | 74,58 | 73,73 | 72,88 | 72,05 | 71,21 |
| | C ₂ H ₆ | 5,45 | 5,48 | 5,52 | 5,54 | 5,56 | 5,58 |
| | C ₃ H ₈ | 2,62 | 2,67 | 2,72 | 2,76 | 2,8 | 2,84 |
| | iC ₄ H ₁₀ | 0,43 | 0,44 | 0,45 | 0,47 | 0,48 | 0,49 |
| | nC ₄ H ₁₀ | 0,94 | 0,97 | 1,00 | 1,03 | 1,05 | 1,08 |
| | nC ₁₁ H ₂₄ | 5,98 | 6,54 | 7,13 | 7,73 | 8,34 | 8,95 |
| $T_{пл}, K$ | 343 | 345,8 | 348,6 | 351,4 | 354,2 | 357 | |
| $P_{пл}, MPa$ | 58,1 | 59 | 59,9 | 60,8 | 61,7 | 62,7 | |
| ПС ₅₊ , г/м ³ | 388 | 425 | 463 | 502 | 542 | 581 | |

Примечание: ПС C₅₊ в расчетах приводятся в граммах на метр кубический с учетом того, что молекулярная масса C₁₁H₂₄ равна 153,3 г/моль.

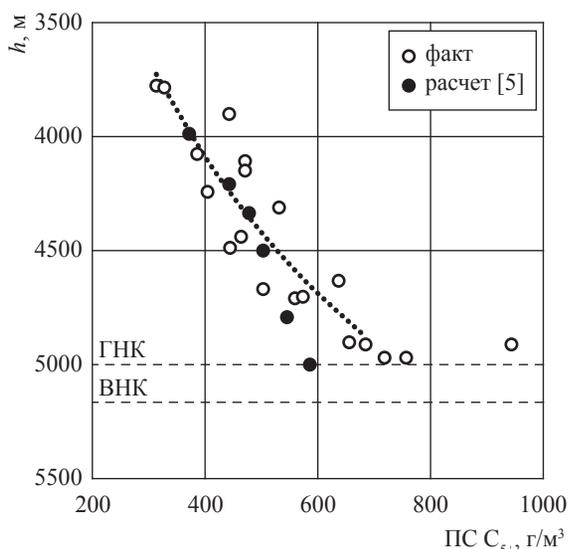


Рис. 3. Сравнение расчетных и фактических содержаний C₅₊ по глубине Карачаганакского НГКМ

Карачаганакского НГКМ. Следует отметить, что расчетные значения потенциального содержания конденсата несколько отличаются от фактических, что, по-видимому, связано с использованием упрощенной модели пластовой смеси, в которой УВ C₅₊ моделировались только н-ундеканом (nC₁₁H₂₄).

С учетом изменений термобарических условий ГКХ в процессе освоения на Карачаганакском НГКМ выделены три эксплуатационных объекта: I – газоконденсатный

Таблица 5

Геолого-физическая характеристика I, II и III объектов Карачаганакского НГКМ

| Параметр | Объект | | |
|---|-----------|-----------|-----|
| | I | II | III |
| Этаж газоносности, м | 750...850 | 700...800 | 200 |
| Эффективная мощность (максимальная), м | 490 | 300 | 170 |
| Начальное значение $P_{пл}$ (среднее), МПа | 53,9 | 56,9 | 60 |
| $T_{пл}$ (средняя), °C | 75 | 83 | 87 |
| ПС C ₅₊ в газе сепарации, г/м ³ | 470 | 640 | – |
| Газосодержание нефти, м ³ /т | – | – | 600 |

нижнепермский с нижней границей на глубине 4550 м; II – газоконденсатный в карбоне с нижней границей на глубине 5000 м; III – нефтяной в карбоне на глубине более 5000 м (табл. 5).

Для оценки текущего содержания и коэффициента извлечения конденсата (КИК) C₅₊ в процессе снижения $P_{пл}$ рассчитан² баланс распределения УВ C₅₊, ожидаемого в процессе разработки I объекта рассматриваемого месторождения (табл. 6 и рис. 4).

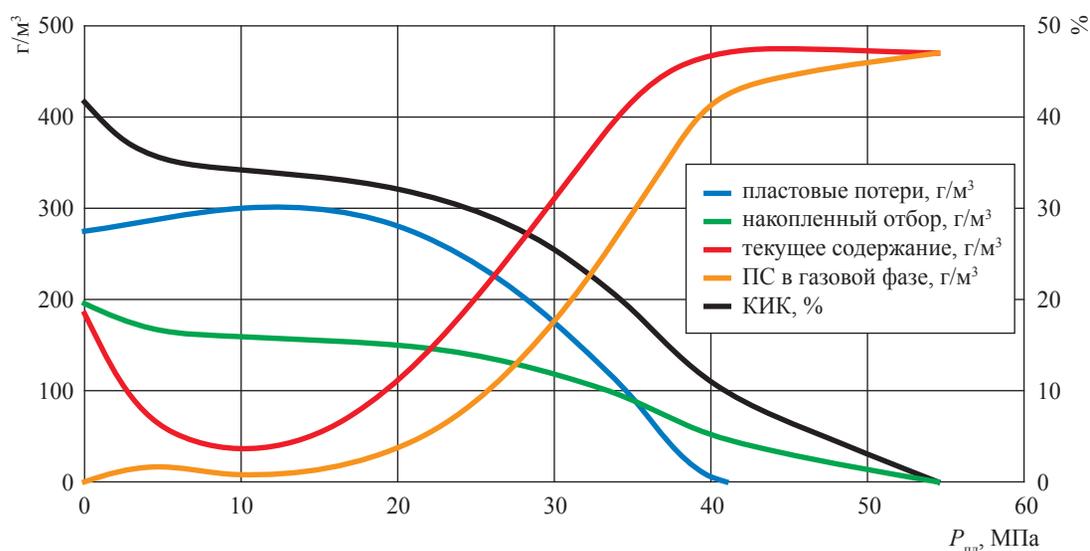
Табл. 6 и рис. 4 показывают, что КИК может составить по I объекту разработки 41,5 %, а с учетом давления забрасывания ($P_{збр} \approx 15$ МПа), по-видимому, не превысит 33 %. Аналогичные расчеты показали, что КИК

² См.: Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин / под ред. Г.А Зотова, З.С. Алиева. – М.: Недра, 1980.

Таблица 6

**Результаты расчета баланса распределения C_{5+} в процессе снижения пластового давления
(Карачаганакское НКГМ, I объект)**

| Этап | $P_{пл}$, МПа | Пластовые потери C_{5+} , г/м ³ | Текущее содержание C_{5+} , г/м ³ | Накопленный отбор C_{5+} , г/м ³ | Содержание C_{5+} в газовой фазе пласта, г/м ³ | КИК, % |
|------|----------------|--|--|---|---|--------|
| 0 | 54,5 | 0,00 | 471,00 | 0,00 | 471,00 | 0,00 |
| 1 | 41,0 | 0,00 | 471,00 | 47,10 | 423,90 | 10,00 |
| 2 | 35,0 | 90,90 | 417,53 | 88,85 | 291,25 | 18,86 |
| 3 | 30,0 | 173,60 | 308,90 | 119,74 | 177,62 | 25,42 |
| 4 | 25,0 | 240,70 | 202,13 | 139,96 | 90,31 | 29,71 |
| 5 | 20,0 | 282,50 | 112,54 | 151,21 | 37,28 | 32,10 |
| 6 | 15,0 | 299,70 | 55,44 | 156,75 | 14,52 | 33,28 |
| 7 | 10,0 | 299,20 | 37,11 | 160,46 | 11,38 | 34,07 |
| 8 | 5,0 | 288,20 | 59,92 | 166,46 | 16,38 | 35,34 |
| 9 | 2,5 | 280,50 | 107,35 | 177,19 | 13,28 | 37,62 |
| 10 | 0,1 | 275,60 | 182,40 | 195,43 | 0,00 | 41,49 |

Рис. 4. Баланс распределения C_{5+} в функции давления (Карачаганакское НКГМ, I объект)

для II объекта разработки (начальное содержание C_{5+} равно 640 г/м³) соответственно составит примерно 35 % при $P_{пл} = 0,1$ МПа, а при $P_{збр} = 15$ МПа не превысит 29 %.

Вуктыльское НКГМ

Вуктыльское НКГМ введено в опытно-промышленную эксплуатацию в 1968 г. Пластово-массивную газоконденсатную залежь вмещают преимущественно карбонатные каменноугольные и нижнепермские отложения, залегающие на глубинах 2100...3300 м. Вскрытый разрез (до глубины 6,4 км) сложен силурийскими, девонскими, каменноугольными, пермскими, триасовыми и четвертичными отложениями. Основная залежь Вуктыльского

НКГМ приурочена к органогенным известнякам, продуктивная толща которых по вертикали составляет около 800 м. Известняки перекрыты 50...100-метровой покрывшей. Залежь массивная сводовая, тектонически ограниченная. Резервуар залегает в диапазоне глубин 2400...3300 м. Имеется нефтяная оторочка.

Начальные термобарические условия залегания пластовой смеси Вуктыльского НКГМ: $P_{пл} = 34,8...37,3$ МПа, $T_{пл} = 320...338$ К. С глубиной увеличиваются как пластовое давление, так и температура (рис. 5).

Начальный компонентный состав пластовой смеси представлен в табл. 7, согласно которой содержание конденсата почти линейно (от 308 до 382,5 г/м³) изменяется по разрезу

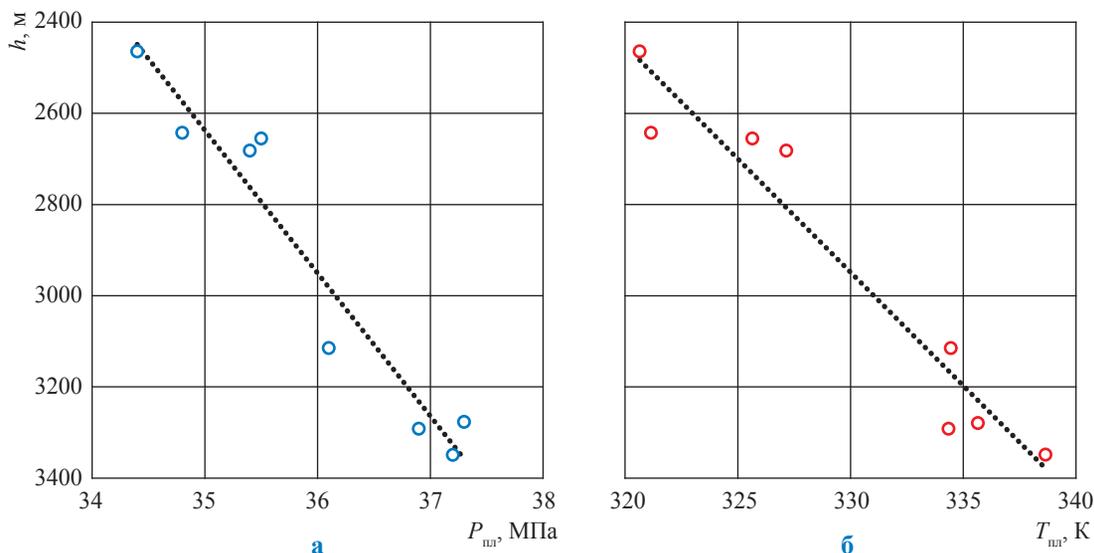


Рис. 5. Начальные термобарические условия залегания пластовой смеси Вуктыльского НГКМ: а – давление; б – температура

Таблица 7

Начальный компонентный состав пластовой смеси, извлеченной из скважин Вуктыльского НГКМ [1]

| Скважина | Возраст отложений | Интервал перфорации (средняя глубина), м | ПС C ₅₊ , г/м ³ | Содержание, % мол. | | | | | C ₅₊ | |
|----------|-------------------------------|--|---------------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| | | | | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | C ₅₊ | M, г/моль | ρ, г/см ³ |
| 3 | Нижняя пермь | 2413...2874 (2643) | 338,2 | 74,8 | 8,7 | 3,9 | 1,8 | 6,4 | 127 | 0,7382 |
| 8 | | 2746,8...2562,7 (2654) | 319,8 | 74,3 | 9,4 | 3,9 | 1,8 | 6,2 | 123 | 0,7419 |
| 11 | Средний карбон и нижняя пермь | 2322...2348; 2442...2607 (2464) | 349,9 | 74,2 | 9,0 | 3,9 | 1,5 | 7,0 | 120 | 0,7360 |
| 12 | | 2847...2515 (2682) | 299,3 | 75,6 | 9,1 | 3,5 | 1,5 | 5,9 | 122 | 0,7409 |
| 21 | Средний карбон | 3248...2982 (3115) | 345,5 | 75,6 | 7,7 | 3,5 | 1,9 | 6,6 | 126 | 0,7478 |
| 26 | Средний карбон | 3230...3324 (3277) | 365,1 | 73,8 | 9,2 | 3,9 | 1,9 | 6,5 | 135 | 0,7581 |
| 28 | | 3366...3332 (3349) | 357,4 | 74,8 | 9,1 | 3,8 | 1,8 | 6,4 | 134 | 0,7573 |
| 14 | Нижний карбон | 3194...3309; | 375,0 | 74,6 | 8,9 | 3,8 | 1,8 | 6,5 | 130 | 0,7487 |
| | | 3378...3390 (3292) | 388,0 | 74,5 | 8,9 | 3,7 | 1,8 | 6,7 | 137 | 0,7572 |

залежи. Доля основных компонентов C₂...C₄ по мере углубления остается практически неизменной, а плотность и молекулярная масса УВ C₅₊ увеличиваются.

В процессе разведки и в начале освоения Вуктыльского НГКМ исследованы фазовые превращения пластовой газоконденсатной смеси на установках PVT³ (УГК-3). Результаты этих исследований (табл. 8) свидетельствуют о следующем:

- давление начала конденсации (P_{нач.конд.}) изменяется от 32,6 до 34,6 МПа;
- давление максимальной конденсации (P_{макс.конд.}) нестабильного конденсата – от 15 до 17,6 МПа;
- количество выпавшего нестабильного конденсата при P_{макс.конд.} – в диапазоне

490...550 см³/м³; стабильного – в диапазоне 295...395 см³/м³;

- недонасыщенность системы – от 0,86 до 10,38 %;
- по мере увеличения глубины уменьшается недонасыщенность, или разница между P_{пл} и P_{нач.конд.}

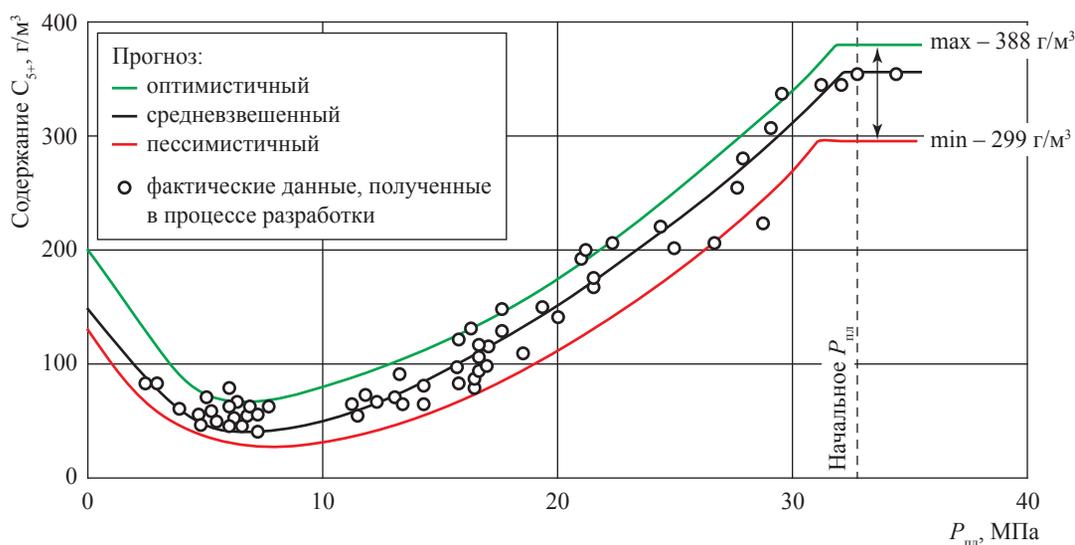
На базе начальных максимальных и минимальных значений ПС C₅₊ рассчитаны кривые динамики содержания C₅₊, которые, в принципе, отражают фактическое изменение содержания конденсата в добываемом пластовом газе в процессе разработки месторождения (рис. 6). Подобный подход к прогнозированию содержания C₅₊ при снижении P_{пл} позволяет наиболее корректно описывать диапазон возможного фактического изменения содержания C₅₊ в процессе разработки залежи.

³ Акроним от *англ.* pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

Таблица 8

Результаты PVT-исследований пластового газа скважин Вуктыльского НГКМ

| Показатель | Скв. 8 | Скв. 11 | Скв. 21 | Скв. 26 | Скв. 14 | Скв. 3 |
|---|--------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Середина работающего (вскрытого) интервала, м | 2536 | 2392 | 2941 | 3107 | 3223 | 2965 |
| $P_{пл}$, МПа | 34,8 | 33,7 | 35,3 | 36,5 | 36,3 | 34,5 |
| $T_{пл}$, К | 325,6 | 320,6 | 334,4 | 335,6 | 334,3 | 321,15 |
| $P_{нач.конт}$, МПа, нестабильного C_{5+} | 32,6 | 30,2 | 33,9 | 34,6 | 34,2 | 34,2 |
| $P_{макс.конт}$, МПа: | | | | | | |
| • нестабильного C_{5+} | 17,5 | 17,5 | 15,0 | 17,6 | 17,4 | 15,2 |
| • стабильного C_{5+} | 10,0 | 15,1 | 11,0 | 15,0 | 10,0 | 10,0 |
| Недонасыщенность системы, % | 6,32 | 10,38 | 3,96 | 5,20 | 5,78 | 0,86 |
| Содержание C_{5+} , г/м ³ | 319 | 349 | 345 | 365 | 375 | 338 |

Рис. 6. Сравнение расчетного и фактического содержаний УВ C_{5+} в добываемом газе при разработке Вуктыльского НГКМ на истощение

Р.М. Тер-Саркисовым и др. [6] приведены результаты расчетного моделирования изменения состава газа по скважинам Вуктыльского НГКМ при снижении $P_{пл}$ (табл. 9), которые в целом отражают возможное изменение содержания отдельных компонентов смеси в процессе разработки.

Авторами настоящей статьи рассчитан усредненный баланс распределения углеводородов C_{5+} в процессе разработки Вуктыльского НГКМ на истощение (табл. 10 и рис. 7).

Ранее на примере Карачаганакского НГКМ показано, что в залежах с большим этажом продуктивного горизонта происходит существенное изменение содержания, плотности и молярной массы УВ C_{5+} по глубине залежи. Под влиянием гравитационных сил

пластовая смесь у кровли может представлять газоконденсатную систему, а в нижней части — легкую нефть с большим количеством растворенных в ней углеводородов. При этом переход от газоконденсатной к газонефтяной системе осуществляется без образования поверхностей раздела.

Однако изменение ГКХ по глубине залежи на тех или иных НГКМ в зависимости от условий формирования может проявляться по-разному. Авторами статьи по методике ВолгоУралНИПИгаза выполнен расчет изменения содержания УВ C_{5+} по глубине залежи Вуктыльского НГКМ (табл. 11, рис. 8). Согласно рис. 8 фактическое распределение УВ C_{5+} по глубине залежи Вуктыльского НГКМ существенно отличается от расчетного.

Таблица 9

**Изменение состава добываемого газа по скважинам Вуктыльского НГКМ
в процессе разработки при снижении пластового давления [6]**

| $P_{пл}$, МПа | Содержание, % мол. | | | | | | ПС C_{5+} , г/м ³ |
|----------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------|--------------------------------|
| | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | C ₅₊ | N ₂ | |
| 32,4 | 74,80 | 8,80 | 3,90 | 1,80 | 6,40 | 4,30 | 359 |
| 24,1 | 77,30 | 8,77 | 3,75 | 1,65 | 3,90 | 4,63 | 219 |
| 20,8 | 78,06 | 8,72 | 3,70 | 1,60 | 3,25 | 4,67 | 182 |
| 17,7 | 78,72 | 8,70 | 3,65 | 1,55 | 2,70 | 4,68 | 151 |
| 14,7 | 79,27 | 8,70 | 3,60 | 1,55 | 2,20 | 4,68 | 123 |
| 12,3 | 79,70 | 8,75 | 3,55 | 1,50 | 1,85 | 4,65 | 104 |
| 49,8 | 79,90 | 8,80 | 3,55 | 1,50 | 1,60 | 4,65 | 90 |

Таблица 10

Расчетный баланс распределения C_{5+} на примере скв. 26 Вуктыльского НГКМ

| $P_{пл}$, МПа | Пластовые потери C_{5+} , г/м ³ | Содержание C_{5+} , г/м ³ | Суммарное извлечение C_{5+} из пласта, г/м ³ | Содержание C_{5+} в газовой фазе пласта, г/м ³ | КИК, % |
|----------------|--|--|---|---|--------|
| 37 | 0 | 365,0 | 0 | 365 | 0 |
| 34,6 | 0,00 | 365,0 | 36,5 | 328,5 | 10 |
| 30 | 75,00 | 320,9 | 68,6 | 221,4 | 18,7 |
| 25 | 152,00 | 225,4 | 91,1 | 121,9 | 24,9 |
| 20 | 220,00 | 121,8 | 103,3 | 41,7 | 28,3 |
| 15 | 235,00 | 55,8 | 108,9 | 21,1 | 29,8 |
| 10 | 233,00 | 44,4 | 113,3 | 18,7 | 31,0 |
| 5,5 | 232,00 | 48,1 | 118,1 | 14,9 | 32,3 |
| 5 | 230,00 | 53,5 | 123,4 | 11,5 | 33,8 |
| 3 | 225,00 | 74,2 | 130,9 | 9,1 | 35,8 |
| 0 | 220,00 | 140,8 | 145 | 0 | 39,7 |

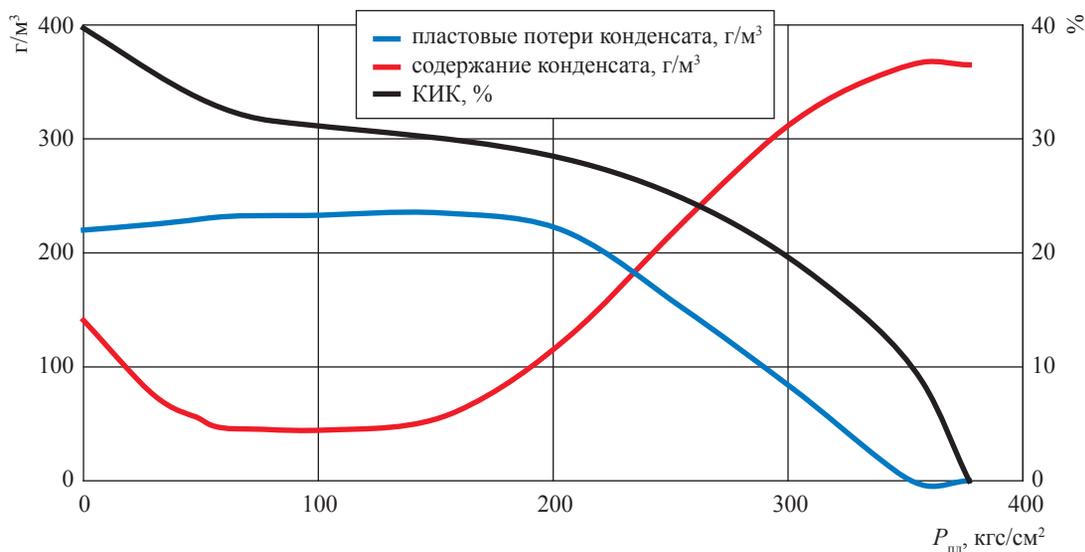


Рис. 7. Баланс распределения компонентов C_{5+} на примере скв. 26 Вуктыльского НГКМ

Таблица 11

**Изменение состава пластовой смеси Вуктыльского НГКМ
на абсолютных отметках $h = 2464...3292$ м согласно формуле (1)**

| Параметр | $h, \text{ м}$ | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| | 2464 | 2590,4 | 2716,8 | 2843,2 | 2969,6 | 3096 | 3222,4 | 3348,8 | 3349 | |
| Содержание, % мол. | CH_4 | 74,20 | 73,844 | 73,481 | 73,099 | 72,712 | 72,308 | 71,893 | 71,462 | 74,80 |
| | C_2H_6 | 9,00 | 9,015 | 9,029 | 9,039 | 9,048 | 9,055 | 9,059 | 9,061 | 9,10 |
| | C_3H_8 | 3,90 | 3,932 | 3,963 | 3,993 | 4,023 | 4,051 | 4,078 | 4,104 | 3,80 |
| | C_4H_{10} | 1,50 | 1,522 | 1,544 | 1,566 | 1,587 | 1,609 | 1,629 | 1,650 | 1,80 |
| | C_5H_{12+} | 6,20 | 6,481 | 6,777 | 7,089 | 7,419 | 7,767 | 8,133 | 8,519 | 6,40 |
| | H_2S | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| | CO_2 | 0,1 | 0,101 | 0,102 | 0,102 | 0,103 | 0,104 | 0,105 | 0,105 | 0,10 |
| | N_2 | 5,1 | 5,104 | 5,107 | 5,108 | 5,108 | 5,107 | 5,105 | 5,101 | 4,00 |
| | $M C_{5+} = f(h), \text{ г/моль}$ | 120,29 | 122,36 | 124,43 | 126,50 | 128,57 | 130,64 | 132,71 | 134,79 | 134,00 |
| $\text{ПС } C_{5+}, \text{ г/м}^3$ | 310,24 | 329,87 | 350,803 | 373,062 | 396,809 | 422,070 | 448,989 | 477,637 | 356,74 | |
| $\rho C_{5+}, \text{ г/см}^3$ | 0,7360 | 0,7382 | 0,7419 | 0,7409 | 0,7478 | 0,7581 | 0,7572 | 0,7573 | 0,7573 | |

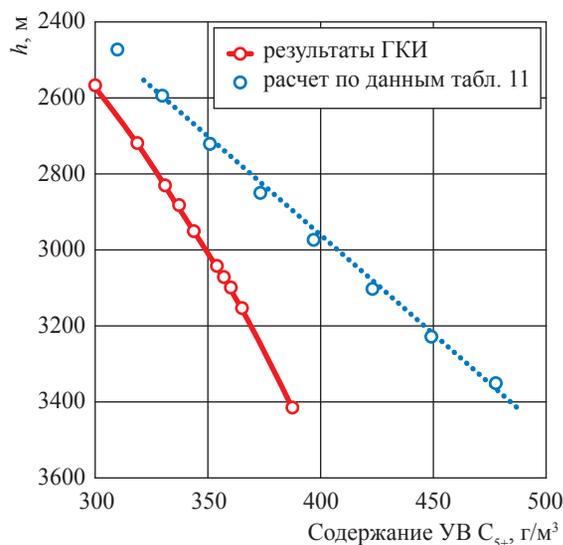


Рис. 8. Расчетное и фактическое содержание УВ C_{5+} по глубине залежи Вуктыльского НГКМ: ГКИ – газоконденсатные исследования

Для сравнения степени изменения ГКХ по мере погружения залежей авторами введено понятие градиента ГКХ, т.е. интенсивности изменения ГКХ залежи. В частности, рассматриваются градиенты следующих ГКХ: давления ($\Delta P_{пл}/\Delta h$), температуры ($\Delta T_{пл}/\Delta h$), плотности ($\Delta \rho/\Delta h$), молекулярной массы ($\Delta M/\Delta h$) и содержания ($\Delta C_{5+}/\Delta h$) конденсата C_{5+} . Фактические и модельные (расчетные)

значения перечисленных величин представлены в табл. 12, из которой следует:

1) средние градиенты давления и температуры для Карачаганакского НГКМ соответственно равны 0,0054 МПа/м и 0,0154 К/м, а для Вуктыльского НГКМ – 0,0027 МПа/м и 0,0174 К/м, т.е. градиент давления на первом месторождении выше чем на втором, а градиенты температуры примерно одинаковы;

2) интенсивность изменения плотности и молекулярной массы конденсата Карачаганакского НГКМ соответственно в 1,2 и 1,5 раза выше, чем конденсата Вуктыльского месторождения;

3) градиент ($\Delta C_{5+}/\Delta h$) на Карачаганакском месторождении в 5 раз выше, чем на Вуктыльском.

Незначительное, примерно на 20 %, увеличение содержания УВ C_{5+} при наблюдаемой толщине продуктивного горизонта в 800 м на Вуктыльском НГКМ свидетельствует о том, что гравитационный фактор, по-видимому, не является превалирующим при формировании залежи. Следовательно, методы^{1,2} расчета содержания УВ C_{5+} по глубине залежи с учетом гравитационной составляющей [2–6], результаты которого достаточно адекватно описывают распределение содержания УВ C_{5+} по глубине залежи Карачаганакского НГКМ, очевидно, не всегда могут применяться в отношении других месторождений.

Таблица 12

Сопоставление фактических и расчетных градиентов содержания и плотности УВ C_{5+} по глубине залежи Карачаганакского и Вуктыльского НГКМ

| Показатель | Карачаганак | | Вуктыл | |
|--|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | факт | модель | факт | модель |
| Глубина кровли ГНК, м | 3700...5000 | 3700...5001 | 2600...3349 | 2392...3223 |
| Содержание C_{5+} , г/м ³ | 400...1100 | 390...715 | 299,3...388 | 308...380 |
| ρ , г/м ³ | 0,760...0,810 | – | 0,732...0,757 | – |
| M , г/моль | 130...155 | 156,3 | 127...137 | 116...126 |
| $\Delta\rho/\Delta h$, (г/м ³)·м ⁻¹ | 0,538 | 9,25 | 0,18 | 0,086 |
| $\Delta C_{5+}/\Delta h$, (г/м ³)·м ⁻¹ | 0,000041 | – | 0,000034 | – |
| $\Delta M/\Delta h$, м ⁻¹ | 0,02 | – | 0,013351 | – |
| Вскрытая толщина h , м | 1300 | 1300 | 749 | 831 |
| $T_{пл}$, К | 340...360 | | 321...334 | 321...334 |
| $P_{пл}$, МПа | 53...59 | | 34,7...36,9 | |
| $\Delta P_{пл}/\Delta h$, МПа/м | 0,0054 | | 0,0027 | |
| $\Delta T_{пл}/\Delta h$, К/м | 0,0154 | | 0,0174 | |

Список литературы

1. 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. – 118 с.
2. Баталин О.Ю. Прогнозирование состава пластовой смеси и давления по глубине залегания залежи / О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, Н.Г. Вафина и др. // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – 1984. – № 10. – С. 9–11.
3. Баталин О.Ю. Фазовое равновесие многокомпонентных смесей в гравитационном поле / О.Ю. Баталин, С.Л. Критская, Н.Г. Вафина // Тр. МИНХиГП им. И.М. Губкина. – 1985. – № 192. – С. 96–101.
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. Баталин О.Ю. Опыт изучения термодинамических свойств многокомпонентных смесей: обз. инф. / О.Ю. Баталин, С.Л. Критская // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: ВНИИЭгазпром, 1987. – № 12. – 50 с.
6. Тер-Саркисов Р.М. Научные основы повышения эффективности разработки газоконденсатных месторождений / Р.М. Тер-Саркисов, В.Г. Подюк, В.А. Николаев. – М.: Недра, 1998. – 344 с.

Special features in determination of gas-condensate characteristics during development of deep-seated fields with huge productive strata

V.I. Lapshin^{1*}, A.G. Posevich¹, A.A. Konstantinov¹, A.N. Volkov²

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

² Ukhta Subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1A, Sevastopolskaya street, Ukhta, the Komi Republic, 169300, Russian Federation

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

Abstract. Exemplified by Karachaganak and Vuktyl oil-gas-condensate fields the peculiar features and results of gas-condensate characteristics (GCC) determination at the fields with huge productive strata are studied. Namely, these are the following GCCs: component composition of in-situ gas, potential yield of C_{5+} hydrocarbons, physical-chemical properties of condensate (density, molecular mass), PVT-characteristics of in-situ gas, prognostic dependencies of C_{5+} potential yield in case of pore pressure reduction. Article shows that a deposit of Karachaganak field is a classic example of how the influence of gravity brings considerable alteration of GCCs depth-wise a deposit.

Diversification is best expressed in case of C_{5+} hydrocarbons. Concentration of C_{5+} hydrocarbons increases 3 times and more at depths of 3700...5200 m. Density and molecular mass of condensate also increase.

The article reveals two methods for calculating variances of component composition at depths. The first method has suggested by V.F. Perepelichenko, the second one has been suggested by A.I. Brusilovskiy and O.Yu. Batalin, who have based on the strict laws of thermodynamics and have taken into account the real properties of fluids. It is shown that the calculated modulations of C_{5+} differ from the factual measurements; obviously it occurs due to application of a simplified in-situ fluid pattern where the C_{5+} hydrocarbons have been simulated only by $n-C_{11}H_{24}$.

Unlike Karachaganak field, C_{5+} yield of Vuktyl field changes depth-wise more delicately (from 308 to 382,5 g/m³); when depth of the deposit increases, values of density and molecular mass of C_{5+} also increase. PVT-plant analysis of phase transformations of Vuktyl in-situ gas-condensate fluid has enabled determination of phase characteristics of Vuktyl fluids. To estimate current C_{5+} yield and its recovery factors at reduction of pore pressure values, authors have calculated a balance of expected C_{5+} distribution during development of Karachaganak and Vuktyl deposits.

As GCCs' depth-wise transformations can manifest themselves differently depending on deposit generation conditions at various hydrocarbon fields, in order to compare extents of GCC fluctuations authors introduce a new term "GCC gradient" meaning intensity of GCC depth-wise transformations. Gradient of C_{5+} yield at Karachaganak field is five times higher than at Vuktyl, and gradients of density and molecular mass are 1,2...1,5 times higher. Low (nearly 20 %) increase of C_{5+} yield in case of considerable thickness (more than 800 m) of the productive horizon at Vuktyl field evidences that the gravity factor has not dominated while this deposit has been forming.

Keywords: Karachaganak field, Vuktyl field, determination of a gas-condensate characteristics, alteration of condensate properties thickness-wise a deposit, PVT-characteristics of in-situ gas, potential condensate yield.

References

1. LAPSHIN, V.I., V.A. NIKOLAYEV, D.V. IZUMCHENKO et al. *Forming, composition and recovery factors of in-situ fluidal systems from deep-seated carbon-bearing deposits* [Formirovaniye, sostav i komponentootdacha plastovyykh flyuidalnykh sistem glubokozalegayushchikh karbonatnykh zalezhey]: review. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2010. (Russ.).
2. BATALIN, O.Yu., A.I. BRUSILOVSKIY, N.G. VAFINA et al. Prognosis of in-situ fluid composition and pressure depthwise a deposit [Prognozirovaniye sostava plastovoy smesi i davleniya po glubine zalezhi]. *Neftepromyslovoye Delo i Transport Nefti*. 1984, no. 10, pp. 9–11. (Russ.).
3. BATALIN, O.Yu., S.L. KRITSKAYA, N.G. VAFINA. Phase equilibrium of multicomponent mixtures in the field of gravity [Fazovoye ravnovesiye mnogokomponentnykh smesey v gravitatsionnom pole]. *Trudy MINKhiGP im. I.M. Gubkina*. 1985, no. 192, pp. 96–101. (Russ.).
4. BATALIN, O.Yu., A.I. BRUSILOVSKIY, M.Yu. ZAKHAROV. *Phase equilibria in systems of natural hydrocarbons* [Fazovyye ravnovesiya v sistemakh prirodnykh uglevodorodov]. Moscow: Nedra, 1992. (Russ.).
5. BATALIN, O.Yu., S.L. KRITSKAYA. Experience of studying thermodynamic properties of multicomponent mixtures [Opyt izucheniya termodinamicheskikh svoystv mnogokomponentnykh smesey]: review. *Razrabotka i Eksploatatsiya Gazovykh i Gazokondensatnykh Mestorozhdeniy*. Moscow: VNIIEgazprom, 1987, no. 12. (Russ.).
6. TER-SARKISOV, R.M., V.G. PODYUK, V.A. NIKOLAYEV. *Scientific fundamentals improving performance of gas-condensate fields* [Nauchnyye osnovy povysheniya effektivnosti razrabotki gazokondensatnykh mestorozhdeniy]. Moscow: Nedra, 1998. (Russ.).

УДК 622 279

Проблемы исследования глубинных проб пластовой воды с низкой газонасыщенностью

А.Н. Волков¹, А.А. Латышев^{1*}, Л.М. Мачулин¹, М.Г. Терентьев¹

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

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

Тезисы. Исследование состава пластовых вод и растворенного в них газа является неотъемлемой частью процесса изучения перспективности нефтегазоносных бассейнов, поиска и разведки месторождений углеводородов (УВ), гидрохимического контроля разработки месторождений УВ, обоснования создания и контроля эксплуатации подземных хранилищ газа (ПХГ). Одним из основных источников информации в данном случае служат глубинные пробы пластовой воды, отбираемые специальным пробоотборным оборудованием, выбор типа которого зависит от горно-геологических и промышленно-технологических условий. По результатам лабораторных и экспериментальных исследований глубинных проб изучают состав и свойства пластовой воды и растворенного газа, представляющих собой важную геохимическую информацию для решения нефтегазопромысловых задач различной направленности.

В работе определены проблемы в части методического и технического обеспечения исследований глубинных проб пластовой воды, характеризующейся низкой газонасыщенностью. Получение представительных результатов исследований глубинных проб пластовой воды с низкой газонасыщенностью может быть осложнено низким качеством подготовки скважины к отбору глубинных проб, несовершенством методики разгазирования/дегазации пластовой воды и незначительными объемами выделяемого водорастворенного газа, методическими особенностями проведения и интерпретации результатов хроматографических исследований состава отбираемых проб водорастворенного газа.

Для условий низкой газонасыщенности авторами применен термовакuumный метод дегазации глубинных проб пластовой воды и предложена соответствующая установка, позволяющая извлекать из воды представительные пробы водорастворенного газа. В ходе хроматографического анализа состава водорастворенного газа детально исследуется углеводородная часть с индивидуальным определением компонентов $C_1 \dots C_9$ (в том числе непредельных – этилена, пропилена, бутиленов) с использованием 100-метровой капиллярной WCOT-колонки. Помимо углеводородов определяются неуглеводородные компоненты – азот, кислород, диоксид углерода, гелий, водород, сероводород.

Предложенные авторами методические подходы могут быть рекомендованы при проведении гидрогеохимического мониторинга пластовых вод месторождений УВ и ПХГ.

Все природные подземные воды в том или ином количестве содержат растворенные газы. В нефтегазоносных бассейнах преобладающими составляющими растворенных газов пластовых вод являются углеводороды (УВ), азот, углекислота; другие компоненты содержатся в крайне незначительных количествах. Показатели состава водорастворенных газов (ВРГ) наряду с прочими характеристикам пластовых вод относятся к группе гидрогеохимических критериев нефтегазоносности и используются для решения различных геолого-геохимических задач на всех этапах проведения геологоразведочных работ и при разработке месторождений УВ-сырья. В целом актуальность изучения состава и свойств ВРГ обусловлена следующими основными причинами: во-первых, гидрогеохимические критерии относятся к числу основных «прямых» показателей, применяемых при прогнозировании и поисках месторождений нефти и газа, а также служат надежными критериями региональной и локальной оценки перспектив нефтегазоносности; во-вторых, газогеохимические критерии выступают важнейшими показателями при мониторинге состояния геохимической среды при разработке месторождений УВ и эксплуатации подземных хранилищ газа (ПХГ); в-третьих, ВРГ относятся к источникам нетрадиционного сырья и считаются потенциальными ресурсами будущего.

Получение исходной информации о составе ВРГ в основном осуществляется посредством отбора и исследования глубинных проб пластовой воды. В настоящее время

Ключевые слова:

глубинная проба, пластовая вода, водорастворенный газ, хроматографические исследования.

в нефтепромысловой практике широко используются методики, изложенные в ОСТ 153-39.2-048-2003¹ и СТО РМНТК 153-39.2-002-2003² и устанавливающие требования к отбору и исследованию глубинных проб пластовых флюидов. Первый документ регламентирует методы и объемы исследований, второй – порядок подготовки скважины и отбора глубинных проб.

При исследовании глубинных проб пластовой воды, характеризующейся низкой газонасыщенностью, приходится решать ряд методических проблем:

- находить оптимальный метод разгазирования глубинной пробы пластовой воды, обеспечивающий получение представительной пробы ВРГ;
- выбирать методику хроматографического анализа, обеспечивающую получение кондиционных данных о составе ВРГ;
- обосновывать пересчет состава ВРГ с учетом содержащихся в нем примесей.

Для отбора глубинных проб в зависимости от существующих геолого-промысловых условий может использоваться пробоотборное оборудование различного типа – как автономное, так и элементы комплекта аппаратуры модульного испытателя пластов. Выбор типа автономного прибора определяется существующими условиями отбора и конструкцией скважины. Так, при отборе проб пластовой воды с малых глубин и высокой подвеске труб предпочтительны пробоотборники с ударным (ПД-3, ПРИЗ-1) или часовым (ПГПрЭ) механизмом управления клапанами.

В практике полевых гидрогеологических исследований для установления степени газонасыщенности пластовой воды наиболее широко используется метод разгазирования глубинной пробы пластовой воды путем постепенного снижения давления в камере пробоотборника. Посредством переводной головки осуществляются открытие пробоотборника и перевод выделяющегося газа в мерную емкость. Для обеспечения отбора представительной пробы ВРГ

переводную головку предварительно эвакуируют или заполняют солевым раствором.

При необходимости определения свойств пластовой воды в пластовых термобарических условиях исследования глубинных проб проводятся с использованием специального экспериментального оборудования. В этом случае степень газонасыщенности пластовой воды может быть определена посредством проведения опыта однократного разгазирования (стандартной сепарации) путем подачи пробы или ее части при поддержании постоянного давления в сепаратор-ловушку.

С точки зрения получения информации о газонасыщенности и составе ВРГ низкогазонасыщенных глубинных проб пластовой воды возможности данных методов ограничены, что обуславливает необходимость дополнительной дегазации проб. По способу извлечения газов из пластовой воды с низкой газонасыщенностью методы дегазации разделяются на естественные, вымывания, термические, вакуумные и термовакuumные [1]:

- естественная дегазация заключается в выделении УВ-газов при соприкосновении воды с воздухом из-за разности парциальных давлений газов в воде и воздухе. Степень дегазации невелика и не позволяет определить содержание в газе дегазации компонентов воздуха;

- метод вымывания трудоемок и основан на пропускании углекислого газа через пробу с последующим поглощением CO_2 щелочью;

- термическая дегазация предполагает выделение растворенных газов при кипячении пробы и позволяет достигнуть практически полного извлечения газов. Недостатками являются большая продолжительность дегазации (кипячение пробы 30...50 мин), образование в процессе кипячения водорода и выделение диоксида углерода из карбонатов;

- степень дегазации пробы под действием вакуума (вакуумный метод) сильно варьирует в зависимости от температуры пробы;

- термовакuumный метод, т.е. одновременное воздействие на пробу вакуума и нагревания, наиболее совершенен и обеспечивает эффективное извлечение газа при температуре пробы 60 °С. Для реализации этого комбинированного метода предложена специальная установка (рис. 1).

Для дегазации пробы пластовой воды пробоотборник *1* помещают в кольцевой

¹ ОСТ 153-39.2-048-2003. Нефть. Типовое исследование пластовых флюидов и сепарированных нефтей. Объем исследований и формы представления результатов. – М.: ВНИИнефть, 2003. – 89 с. В настоящее время официально не действует, так как современное законодательство РФ о стандартизации не предполагает наличия отраслевых стандартов.

² СТО РМНТК 153-39.2-002-2003. Нефть. Отбор проб пластовых флюидов. – М.: ВНИИнефть, 2003. – 30 с.

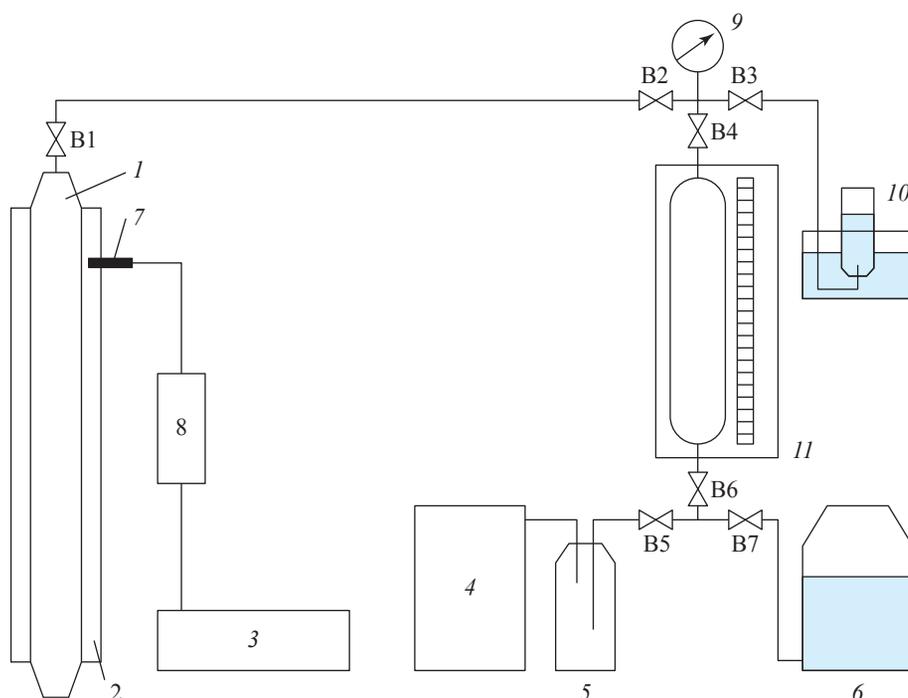


Рис. 1. Схема установки термовакuumной дегазации глубинных проб пластовой воды:

1 – проботборник; *2* – кольцевой нагреватель; *3* – терморегулятор Omron; *4* – вакуумный насос; *5* – каплеуловитель; *6* – уравнивательная склянка; *7* – термopара; *8* – твердотельное реле Omron; *9* – вакуумметр; *10* – емкость для сбора ВРГ; *11* – газометр; B1...B7 – вентили

нагреватель 2, который обеспечивает его нагрев и поддержание в нем температуры на уровне 60 °С. До начала разгазирования пробы все проботборные линии и газометр вакуумируют. Для этого открывают вентили B2, B4, B6 и B5 и включают на 15 мин вакуумный насос 4. После получасового прогрева проботборника при открытых вентилях B2 и B4 медленно открывают вентиль B1 и проводят отбор ВРГ в газометр 11. По завершении процесса дегазации закрывают вентиль B2, открывают вентиль B3, далее – вентили B7, B6 и с помощью уравнивательной емкости передавливают газ дегазации в емкость 10, которая может быть заменена на тефлоновый пакет для отбора проб газа. Отобранную пробу ВРГ направляют на хроматографический анализ.

Традиционные формы представления³ результатов исследований ВРГ, извлеченных из глубинных проб воды, близки к формам представления результатов исследований глубинных проб пластовой нефти (УВ C₁...C₆

индивидуально, далее C₇₊ псевдофракциями, далее сероводород, меркаптаны, диоксид углерода, гелий, азот), однако имеются и принципиальные отличия. В частности, дополнительным требованием к анализу ВРГ является обязательное определение водорода и легких олефинов (этилена, пропилена и бутиленов), отсутствующих в нефти.

Широко используемые методики хроматографического анализа природного газа (ПГ) не всегда применимы для анализа ВРГ, поскольку способ отбора, состав и степень заводшенности образцов ПГ и ВРГ существенным образом отличаются. Так, в составе ВРГ в непропорционально высоких концентрациях могут присутствовать продукты разложения воды (водород), расщепления алкановых УВ (олефины), альфа-распада окружающих и глубинных пород (гелий). Кроме того, на состав ВРГ способны повлиять различные техногенные факторы. В частности, заливка в контрольные скважины слоя нефтепродуктов для предотвращения перемерзания приводит к появлению в ВРГ бензино-керосиновых фракций C₇...C₁₃, накладывающихся на флюидный

³ Р Газпром 5.65-2016. Определение состава водорастворенных газов методом газовой хроматографии. – М.: Газпром, 2016. – 31 с. См. также сноску 1.

углеводородный ряд и усложняющих интерпретацию результатов анализа.

Из-за значительной завоздушенности проб углеводородные флюиды не всегда являются преобладающими компонентами ВРГ, поэтому возрастают требования к чувствительности анализа: если для исследования ПГ достаточно измерять мольные доли компонентов с точностью до 0,001 %, то для исследования ВРГ (вариант состава представлен в табл. 1) требуется снизить предел обнаружения до 0,00005 %.

Завоздушенность образцов ВРГ также носит специфический характер. Вода, контактирующая в скважине с атмосферой, помимо растворенного пластового флюида будет содержать значительные количества поглощенного воздуха, причем состав его не будет идентичен атмосферному из-за разной растворимости основных атмосферных газов.

Наконец, в отдельных случаях воздух может проникнуть непосредственно в пробу ВРГ при транспортировке либо в процессе дегазации воды через неплотности в стыках установки. В этом случае состав воздуха будет соответствовать атмосферному. Если имели

место обе контаминации (наиболее типичный случай), соотношение $N_2/O_2/CO_2$ занимает промежуточное положение, и сложно точно сказать, какая часть выделенных из воды азота и диоксида углерода имеет отношение к пластовому флюиду, а какая нет. Если же вода в скважине контактировала не с воздухом, а с искусственной азото-воздушной смесью неизвестного состава, сделать однозначный вывод, каким образом и в каких количествах посторонние газы попали в пробу ВРГ, практически невозможно. Описанный случай возможен при освоении водоносных объектов путем компрессирования воздушно-азотной смесью с изменением глубины подвески насосно-компрессорных труб. Отсутствие самоизлива на поверхность пластовой воды может негативно сказаться на представительности отбора глубинных проб.

Помимо присутствия в пробах воздуха исследования ВРГ зачастую сопряжены с проблемой недостаточного количества самой пробы. В случае когда объем выделившегося из воды газа исчисляется несколькими миллилитрами, правило о продувке петель-доз минимум 20-кратным объемом пробы представляется заведомо невыполнимым. Проба ВРГ, выделенная из воды с низкой газонасыщенностью, поступает на анализ в виде небольшого пузырька, плавающего над толщей насыщенного солевого раствора. При малейшей неосторожности это чревато попаданием рассола в аналитический тракт хроматографа, его закупоркой и выведением прибора из строя.

Таким образом, можно выделить следующие требующие решения методические проблемы проведения хроматографического анализа состава ВРГ:

- присутствие в пробе компонентов, нетипичных для природных и попутных газов;
- мешающее влияние водорастворенного воздуха, разбавляющего пробу и затрудняющего расчет содержания в ней азота и диоксида углерода;
- риск попадания в пробу ВРГ атмосферного воздуха в процессе дегазации и отбора пробы воды;
- малый объем пробы.

В процессе рассмотрения названных методических вопросов выяснилось, что решение задачи определения низких концентраций УВ (в том числе олефинов) парадоксальным образом лежит в плоскости использования

Таблица 1

Пример состава ВРГ азотного типа после вычета атмосферного и водорастворенного воздуха

| Компонент | Содержание, % мол. |
|----------------------------|--------------------|
| Метан | 5,7979 |
| Этилен | 0,0005 |
| Этан | 0,3282 |
| Пропилен | 0,0010 |
| Пропан | 0,1812 |
| Изобутан | 0,0440 |
| Н-бутан | 0,0993 |
| Бутилены (в сумме) | 0,0007 |
| Неопентан | 0,0005 |
| Изопентан | 0,0827 |
| Н-пентан | 0,0510 |
| Циклопентан | 0,0029 |
| Пентены (в сумме) | 0,0005 |
| C ₆ (в сумме) | 0,1464 |
| C ₇ (в сумме) | 0,0609 |
| C ₈ (в сумме) | 0,0144 |
| C ₉ (в сумме) | 0,0069 |
| C ₁₀₊ (в сумме) | 0,0009 |
| Азот | 90,1222 |
| Диоксид углерода | 0,0040 |
| Гелий | 1,6151 |
| Водород | 1,4388 |

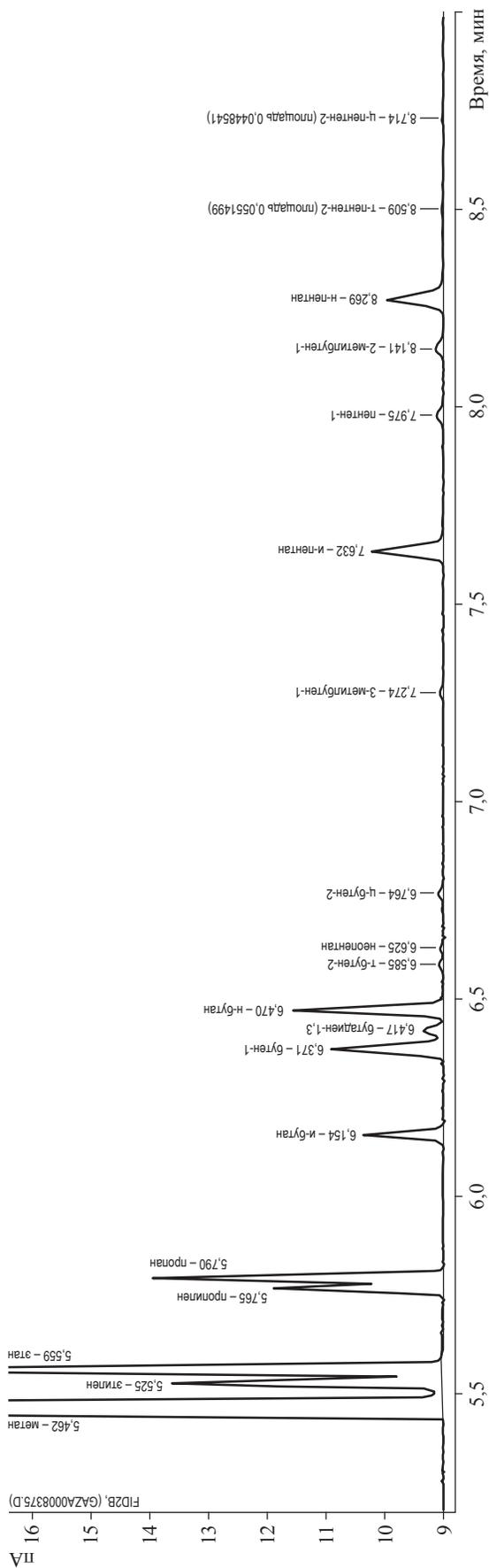


Рис. 2. Хроматограмма углеводородной части ВРГ, полученная на капиллярной колонке BP1-PONA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм)

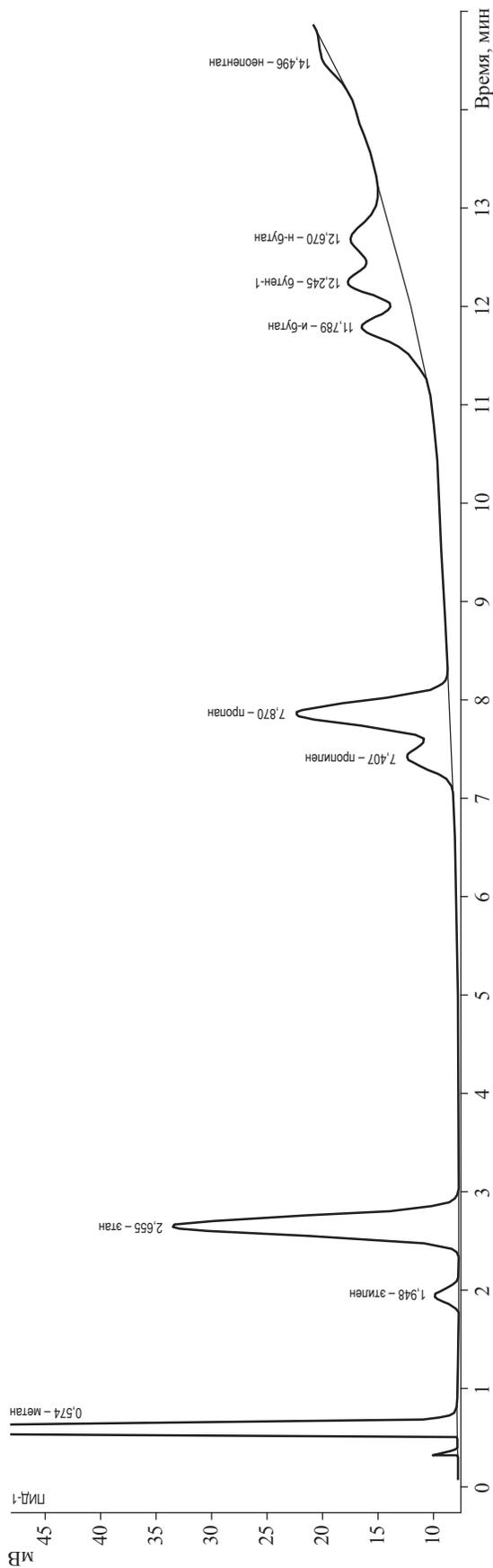


Рис. 3. Хроматограмма углеводородной части ВРГ, полученная на насадочной колонке HayeSep-Q (2 м × 2 мм)

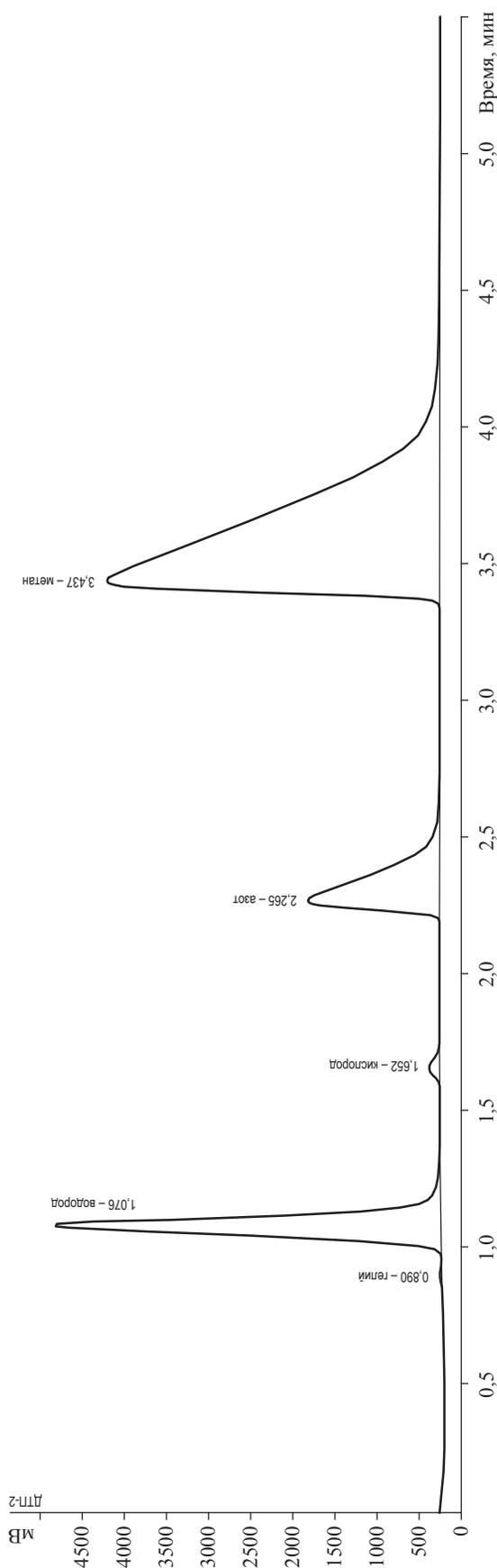


Рис. 4. Хроматограмма ВРГ с высоким содержанием водорода (3,5 %), полученная на насадочной колонке NaX (3 м × 3 мм) в токе аргона

микродоз и капиллярных WCOT⁴-колонок минимального диаметра с высоким коэффициентом деления потоков. Эффективность данного подхода наглядно демонстрирует сравнение хроматограмм углеводородного ряда ВРГ, полученных на капиллярной (рис. 2) и насадочной (рис. 3) колонках.

Видно, что капиллярная колонка делит компоненты качественнее (определяются девять непредельных УВ C₅ вместо одного-двух) и быстрее (время выхода н-бутана 6,5 мин против 12,7 мин). Выбор «бензиновой» колонки типа WCOT вместо традиционных для анализа газа PLOT⁵-колонок обусловлено необходимостью анализа углеводородного ряда значительной протяженности (до C₉ и далее в случае присутствия керосиновых фракций), чего PLOT-колонка обеспечить не может. В то же время при определенных условиях (высокий коэффициент деления потоков, сниженная начальная температура анализа, оптимальная скорость потока газа-носителя) 100-метровая WCOT-колонка малого диаметра удовлетворительно делит триплет метан-этилен-этан, что позволяет использовать ее при анализе не только бензина, но и газа. Кроме того, стремящаяся к нулю эффективная доза (в 200 раз меньшая, чем у насадочной колонки) делает возможным применение метрологически прогрессивной концепции единого углеводородного ряда с использованием теоретических мольных коэффициентов чувствительности пламенно-ионизационного детектора, зависящих лишь от числа атомов углерода в молекуле. При этом чувствительность метода за счет большой высоты и малой ширины пиков остается весьма высокой (например, транс-пентен-2 идентифицируется при концентрации 0,00003 %, см. рис. 2).

Насадочные колонки также используются в схеме анализа, но лишь для определения неуглеводородных компонентов. Так, гелий, водород, кислород и азот делятся в токе аргона на колонке с молекулярными ситами NaX (рис. 4), а диоксид углерода определяется на колонке Hayesep-Q в токе гелия. Снятие сигнала

⁴ *англ.* WCOT (wall-coated open-tubular) – полая капиллярная колонка со стенками, покрытыми жидкой фазой.

⁵ *англ.* PLOT (porous layered open tubular) – капиллярная колонка со стенками, покрытыми пористым сорбентом.

Таблица 2
**Составы водорастворенного воздуха
 при различных температурах насыщения,
 % об. (расчет по данным А.Ю. Намиота [2])**

| Компонент | Температура, °С | | | |
|------------------|-----------------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 |
| Азот | 61,97 | 62,91 | 63,84 | 64,59 |
| Кислород | 34,47 | 33,83 | 33,13 | 32,56 |
| Аргон | 1,53 | 1,50 | 1,47 | 1,45 |
| Диоксид углерода | 2,02 | 1,76 | 1,56 | 1,41 |

для неуглеводородной части осуществляется с помощью детектора по теплопроводности.

Проблема купирования атмосферного и водорастворенного воздуха должна быть решена прежде всего за счет исключения всех возможных причин попадания в пробу ВРГ воздуха из атмосферы. В частности, для этого поворотные краны и вентили установки термовакuumной дегазации тщательно проверяются, ведется учет остаточного давления и «мертвых» объемов в системе перед началом дегазации. Это позволяет достаточно точно рассчитать объем атмосферного воздуха, попавшего в пробу ВРГ в процессе разгазирования. Весь прочий кислород и азот вычитают из состава газа уже исходя из пропорций, присущих не атмосферному, а водорастворенному воздуху (табл. 2). Аналогичным образом исходя из растворимости газов в воде корректируют данные о диоксиде углерода. Аргон в таком пересчете можно игнорировать еще на стадии анализа, поскольку он практически весь попадает в пробу из воздуха и целевому определению не подлежит.

Проблему малых объемов пробы решают путем минимизации подводящих линий хроматографа (используются только короткие капилляры без каких-либо фильтров и мертвых объемов) и уменьшения петель-доз до 0,25...0,5 мл, а при объеме газа менее 5 см³ – методом разбавления дозы 2-кратным объемом атмосферного воздуха, учитываемого в дальнейшем расчете.

Таким образом, с учетом практического опыта изучения составов ВРГ различного генетического типа разработаны и апробированы методические подходы, обеспечивающие получение достоверных данных при проведении хроматографического анализа ВРГ пластовых вод с почти фоновой газонасыщенностью. На основе результатов методических исследований усовершенствована методика хроматографического анализа составов ВРГ, предполагающая проведение отбора глубинных проб пластовых вод, их термовакuumную дегазацию и определение компонентов газа с порогом обнаружения на уровне 0,5 млн⁻¹ (для УВ).

Список литературы

1. Левит А.М. Анализ газа и дегазация при разведке нефтяных, газовых и угольных месторождений / А.М. Левит. – М.: Недра, 1974. – 224 с.
2. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1991. – 177 с.

Challenges in studying subsurface samples of poorly gas-saturated fossil water

A.N. Volkov¹, A.A. Latyshev^{1*}, L.M. Machulin¹, M.G. Terentyev¹

¹ Ukhta Subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1A, Sevastopolskaya street, Ukhta, the Komi Republic, 169300, Russian Federation

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

Abstract. Studying composition of fossil water and associated gas is necessary when oil-gas-bearing capacity of formations is forecasted, or hydrocarbon fields are prospected, or hydrochemical control of deposit development is carried out, or creation of an underground gas storage is substantiated, and its operation is controlled. In this case, among the main sources of information are the subsurface samples of fossil water. To take these samples the special sampling equipment is chosen depending on geological and technological factors. According to the results of laboratory and experimental tests of the subsurface samples, the properties and composition of fossil water and associated gas are studied as the important geochemical data for fulfillment of different field tasks.

This article reveals challenges of methodological and technical provision of low-gas-saturated fossil water testing. Getting representative results of such tests could be troubled with the poor quality of well preparation to subsurface sampling, imperfection of a water degassing technique and negligible amounts of dissolved gas, and methodical specifics of interpretation of associated gas chromatograms.

For conditions of low-gas-saturated water, the authors applied a method of thermal vacuum degassing and suggested a correspondent plant, which supports extraction of representative samples of associated gas from water samples. In course of the chromatographic analysis of the associated gas composition the hydrocarbon part is studied in details with individual determination of $C_1 \dots C_9$ components (including the unsaturated ones, namely ethylene, propylene, butylene) using 100-meter WCOT column. Besides hydrocarbons, the nonhydrocarbon components, such as nitrogen, oxygen, carbon dioxide, helium, hydrogen, hydrogen sulfide, are determined.

The suggested methodical approach can be recommended for hydrogeochemical monitoring of fossil waters at hydrocarbon fields and underground gas storages.

Keywords: subsurface sample, fossil water, water-dissolved gas, chromatographic studies.

References

1. LEVIT, A.M. *Analysis of gas and degassing during prospecting surveys of oil, gas and coal fields* [Analiz gaza i degazatsiya pri razvedke neftyanykh, gazovykh i ugolnykh mestorozhdeniy]. Moscow: Nedra, 1974. (Russ.).
2. NAMIOT, A.Yu. *Solvability of gases in water* [Rastvorimost gazov v vode]. Moscow: Nedra, 1991. (Russ.).

УДК 536.22

Фундаментальное уравнение состояния нормального гексадекана

И.С. Александров^{1*}, А.А. Герасимов¹, Б.А. Григорьев²

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

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

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Тезисы. Показана актуальность разработки фундаментального уравнения состояния (ФУС) нормального гексадекана $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, необходимого как для расчета термодинамических свойств (ТДС), так и для моделирования фазовых равновесий газоконденсатных систем.

Выполнен анализ опубликованных данных о ТДС $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, в результате отобраны наиболее представительные и надежные данные, а также установлено, что экспериментально исследована только жидкая фаза при температурах до 573 К. Недостающие для разработки надежного и устойчивого ФУС значения ТДС в неисследованных областях получены расчетными методами. При этом авторами использовались апробированные обобщенные локальные уравнения как опубликованные другими исследователями, так и собственные, а также впервые полученные результаты молекулярного моделирования плотности методом Монте-Карло на основе оптимизированного потенциала межмолекулярного взаимодействия. На основе сформированного гибридного массива экспериментальных и расчетных данных методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге получено ФУС $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, применимое в диапазоне температур от тройной точки до 790 К при давлениях до 150 МПа. Уравнение описывает приведенный потенциал Гельмгольца в переменных «приведенная температура» и «приведенная плотность», содержит 15 членов, из которых 5 полиномиальных, 5 экспоненциальных и 5 гауссовых. Уравнение удовлетворяет условиям критической точки, правилам Максвелла и прямолинейного диаметра, а также правильно передает ход идеальных кривых и производных термодинамического потенциала. Давление насыщенных паров передается со средней относительной погрешностью $\pm 0,4\%$, плотность жидкой фазы, включая линию насыщения, передается со средней относительной погрешностью $\pm 0,25\%$, газовой фазы – $\pm 1,5\%$, изобарная теплоемкость в жидкой и газовой фазах, включая линию насыщения, – $\pm 2,0\%$, скорость звука в жидкой фазе – $\pm 0,3\%$.

Ключевые слова: уравнение состояния, плотность, температура, давление, теплоемкость, термодинамический потенциал.

Фазовое поведение газоконденсатных систем, взаимное расположение критической точки и точек криконденсермы и криконденбары зависят как от состава смеси в целом, так и от доли и компонентного состава «тяжелого остатка». При физическом моделировании газоконденсатных систем «тяжелый остаток» моделируют включением в состав смеси, как правило, n -алканов с числом атомов углерода в молекуле $n_c > 12$. Нормальный гексадекан $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ относится к «тяжелым» углеводородам и является последним жидким при комнатной температуре n -алканом в данном гомологическом ряду, входит в состав нефти и тяжелых газовых конденсатов, используется в производстве синтетических жирных кислот, является рабочим веществом в системах аккумуляции теплоты и др. Моделирование фазового поведения сложных углеводородных смесей на основе многоконстантных фундаментальных уравнений состояния (ФУС), описывающих, в отличие от кубических ФУС, с высокой точностью все термодинамические свойства (ТДС), является достаточно новым и не до конца разработанным подходом. Поэтому для проведения корректных модельных расчетов необходимо иметь надежные ФУС всех компонентов модельной смеси в той форме, в которой разрабатывается модель.

База данных

Как уже отмечалось, n -гексадекан относится к так называемым «тяжелым» углеводородам с высокой температурой кипения ($T_k = 559,98\text{ К}$), и опубликованные экспериментальные данные о ТДС относятся только к жидкой фазе. Поэтому для разработки

устойчивого ФУС, обладающего хорошими экстраполяционными возможностями, авторами использованы, наряду с экспериментальными [1–31], также и расчетные данные, полученные по различным хорошо проверенным обобщенным методикам, как собственным, так и других исследователей, а также в результате молекулярного моделирования методом Монте-Карло. Расчетные данные включали описанные далее свойства и диапазоны параметров.

Давление насыщенных паров. От тройной точки ($T_t = 291,34$ К) до 500 К использовались средние значения, рассчитанные по уравнению Кукса с коэффициентами, определенными К. Ружечкой и В. Майером [32], по обобщенному уравнению Вагнера с коэффициентами, определенными Е.В. Леммоном и А.Р.Х. Гудвином [33], и по методике П.А. Чмыхало [34]. При более высоких температурах вплоть до критической ($T_{кр} = 722,39$ К) усреднение производилось по уравнениям Леммона – Гудвина и Чмыхало [33, 34].

Плотность насыщенной жидкой фазы ($\rho_{ж}$). При температурах, превышающих 480 К, расчетные значения получены как средние между значениями, рассчитанными по методике Чмыхало [35] и формуле Филиппова [36]. В диапазоне температур $T = T_{ж} \dots 470$ К имеющиеся экспериментальные данные были аппроксимированы полиномом со среднеквадратичным отклонением 0,04 %:

$$\rho_{ж} = 958,6636 - 58,02315 \frac{T}{100} - 1,74772 \left(\frac{T}{100} \right)^2, \quad (1)$$

где $\rho_{ж}$, кг/м³; в обработку включались рассчитанные по формуле (1) значения.

Плотность насыщенной газовой фазы. Расчет производился по формуле Филиппова [36].

PVT¹-данные. В жидкой фазе в диапазоне температур 300...720 К при давлениях $P = 0,1 \dots 100$ МПа и плотности $\rho_{ж}/\rho_{кр} > 2$ (где $\rho_{кр} = 226,1$ кг/м³ – критическая плотность н-гексадекана) расчет производился по обобщенному уравнению, полученному для н-алканов Курумовым [37]. В критической области при $|\rho/\rho_{кр} - 1| < 0,5$ расчет производился

по двум обобщенным кроссоверным уравнениям состояния [38, 39], в обработку и сравнение включались средние значения. В газовой фазе расчет производился по обобщенному уравнению состояния Ли и Кеслера [40].

Изобарная теплоемкость на линии насыщения жидкой фазы. Расчет произведен по обобщенному уравнению, разработанному для н-алканов [41] и описывающему с высокой точностью данные на линии насыщения жидкой фазы в диапазоне температур от T_t до $0,99T_{кр}$.

Изобарная теплоемкость на линии насыщения газовой фазы. Расчет произведен по обобщенному уравнению, разработанному для н-алканов [42].

Изобарная теплоемкость в критической области. Расчет производился в диапазоне $|\rho_{ж}/\rho_{кр} - 1| < 0,5$ по двум обобщенным кроссоверным уравнениям состояния [38, 39]; в обработку и сравнение включались средние значения.

Молекулярное моделирование

Развитие компьютерной техники и новые данные о потенциалах межмолекулярного взаимодействия создают необходимую базу для молекулярного моделирования ТДС. Авторами методом Монте-Карло впервые получен массив данных о плотности для 14 состояний в неисследованной области жидкой фазы (табл. 1). Применительно к каждому состоянию производилось моделирование для 256 молекул в течение 25000 циклов в изобарно-изотермическом ансамбле. В качестве силового поля выбран оптимизированный потенциал TraPPE (англ. transferable potentials for phase equilibria), предложенный Мартином и Сипманом [43]. В общем виде потенциальная энергия системы $U(r)$ записывалась как сумма деформационных вкладов валентных связей и углов, торсионных и плоскостных напряжений и ван-дерваальсовских взаимодействий атомов (форма и параметры потенциала представлены ниже):

$$U(r) = U_{NB}(r_{ij}) + U_{BEND} + U_{TORS}. \quad (2)$$

В формуле (2) невалентные взаимодействия определялись вкладом

$$U_{NB}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где параметры потенциала Леннарда – Джонса для парного взаимодействия между

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

Таблица 1

Данные о плотности n-C₁₆H₃₄, полученные методом Монте-Карло

| P, МПа | T, К | ρ _ж | |
|------------|------|---|--|
| | | результат молекулярного моделирования, кмоль/м ³ | среднее относительное отклонение (COO) от ФУС (9), % (см. далее) |
| 50,072512 | 500 | 3,122401 | 2,273 |
| 99,917528 | 500 | 3,2115 | 0,600 |
| 199,707509 | 500 | 3,4205 | -0,923 |
| 250,155531 | 500 | 3,4996 | -1,747 |
| 299,752421 | 500 | 3,5673 | -2,566 |
| 49,924227 | 600 | 2,8475 | 2,646 |
| 150,153622 | 600 | 3,1799 | 1,452 |
| 199,924217 | 600 | 3,2842 | 0,214 |
| 299,762551 | 600 | 3,4455 | -1,047 |
| 49,930161 | 700 | 2,6636 | 2,692 |
| 99,740816 | 700 | 2,8959 | 2,453 |
| 200,023542 | 700 | 3,1635 | 2,118 |
| 249,856553 | 700 | 3,2575 | 1,987 |
| 299,986516 | 700 | 3,3381 | 1,238 |

псевдоатомами *i* и *j* имеют следующие значения: для псевдоатома CH₃: σ_{ij} = 3,75 Å, ε_{ij}/k_B = 98 К, где k_B – постоянная Больцмана; для псевдоатома CH₂: σ_{ij} = 3,95 Å, ε_{ij}/k_B = 46 К. Межатомное расстояние принималось равным 1,54 Å.

Деформационный вклад валентных связей и валентных углов θ описывается соотношением

$$U_{\text{BEND}} = \frac{k_0(\theta - \theta_0^2)}{2}, \tag{4}$$

где k₀/k_B = 62500 К/рад²; θ₀ = 114°.

Вклад от торсионных и плоскостных напряжений описывается соотношением

$$U_{\text{TORS}} = c_1[1 + \cos \varphi] + c_2[1 - \cos(2\varphi)] + c_3[1 + \cos(3\varphi)], \tag{5}$$

где c₁/k_B = 355,03 К; c₂/k_B = -68,19 К; c₃/k_B = 791,32 К; φ – торсионный угол, град.

Следует отметить, что большинство расчетных данных использовались лишь для сравнения с результатами, полученными по ФУС, и таким образом характеризовали экстраполяционные возможности уравнения.

Уравнение состояния

Уравнение разрабатывалось в форме зависимости безразмерной свободной энергии Гельмгольца от приведенной температуры и приведенной плотности. Свободная энергия Гельмгольца a(T, ρ) представлена в виде суммы частей – идеальноегазовой α⁰(τ, δ) и избыточной α^r(τ, δ):

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \frac{a^0(T, \rho)}{RT} + \frac{a^r(T, \rho)}{RT} = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta), \tag{6}$$

где δ = ρ/ρ_r, τ = T_r/T, ρ_r, T_r – соответственно приведенные и опорные значения плотности и температуры (принималось: T_r = T_{кр} = 722,39 К; ρ_r = ρ_{кр} = 226,1 кг/м³).

Значения критических свойств получены усреднением данных, отобранных Д. Амброзе [44].

Идеальная часть определяется из соотношения

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \frac{h_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{s_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau, \tag{7}$$

где δ₀ = ρ₀/ρ_{кр} – приведенная идеальноегазовая плотность при давлении 101325 Па и температуре T₀ = 298,15 К; τ₀ = T_{кр}/T₀; h₀⁰ – идеальноегазовая энтальпия в опорной точке; s₀⁰ – идеальноегазовая энтропия в опорной точке; R = 8,314472 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Значения изобарной теплоемкости в состоянии идеального газа c_p⁰, определялись по уравнению, коэффициенты которого заимствованы у К. Ружечки и В. Майера [32] (табл. 2):

$$c_p^0 = m_0 + \sum_{k=1}^2 m_k \left(\frac{\theta_k}{T} \right)^2 \frac{e^{(\theta_k/T)}}{(e^{(\theta_k/T)} - 1)^2}. \tag{8}$$

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (8)

| | | | |
|-------|-----------|------------|-----------|
| m_0 | 256,48610 | θ_0 | – |
| m_1 | 277,15855 | θ_1 | 2859,2830 |
| m_2 | 501,07642 | θ_2 | 1363,6061 |

Оптимизированное уравнение, описывающее избыточную часть термодинамического потенциала, содержит 15 слагаемых, из которых 5 – полиномиальные, 5 – экспоненциальные и 5 – гауссовы:

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum_{i=1}^5 N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} + \sum_{i=6}^{10} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum_{i=11}^{15} N_k \delta^{d_k} \tau^{t_k} \exp(-\eta_k (\delta - \varepsilon_k)^2 - \beta_k (\tau - \gamma_k)^2). \quad (9)$$

Коэффициенты и показатели степени определялись в нелинейной оптимизационной процедуре методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге и представлены в табл. 3.

Результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных с уравнением состояния

Результаты сравнения отобранных экспериментальных и расчетных данных с результатами, полученными по ФУС (6)–(9), представлены на рис. 1–3 и в табл. 4. Анализ табл. 4 показывает, что ФУС (6) разработано на весьма ограниченном массиве данных. Большинство данных, как расчетных, так и экспериментальных, использовались только для сравнения и не участвовали в оптимизационной процедуре. Экспериментальные данные о давлении

насыщенных паров ($p_{н.п}$), за исключением данных Камина и Россини [2], имеют достаточно большие отклонения. Это объясняется прежде всего тем, что измерения выполнены при температурах ниже температуры кипения и значении давления весьма мало. При этом расчетные значения описываются с высокой точностью. В целом можно заключить, что величина $p_{н.п}$ передается с погрешностью $\pm 0,4$ %. Экспериментальные PVT-данные получены только в жидкой фазе и, несмотря на то что в обработку включены только данные Регуэйра с соавторами [23], все данные описываются с отклонениями, соответствующими экспериментальной погрешности. Это подтверждает высокую точность обобщенного уравнения, разработанного Курумовым [37]. В целом можно заключить, что плотность жидкой фазы, включая данные на линии насыщения, определяется по ФУС (9) с погрешностью $\pm 0,25$ %. В газовой фазе экспериментальные данные отсутствуют. Сравнение с расчетными значениями, полученными разными методами, позволяет сделать вывод, что ошибки расчета плотности в газовой фазе по ФУС, включая плотность на линии насыщения, могут быть оценены значением $\pm 1,5$ %. Экспериментальные значения теплоемкостей c_s и c_p получены в узком диапазоне температур и передаются с отклонениями, близкими к погрешности экспериментальных данных. Учитывая результаты сравнения с расчетными значениями, можно сделать вывод, что величина c_p передается ФУС (6)–(9) с погрешностью $\pm 2,0$ %. Скорость

Таблица 3

Коэффициенты и показатели степени уравнения (9)

| i | N_k | t_k | d_k | l_k | η_k | β_k | γ_k | ε_k |
|-----|--------------|---------|-------|-------|----------|-----------|------------|-----------------|
| 1 | 0,039858029 | 0,99947 | 4 | 0 | | | | |
| 2 | 1,9445905 | 0,22447 | 1 | 0 | | | | |
| 3 | -3,7421362 | 0,95202 | 1 | 0 | | | | |
| 4 | -0,34250922 | 0,65176 | 2 | 0 | | | | |
| 5 | 0,34275095 | 0,50871 | 3 | 0 | | | | |
| 6 | -2,5191894 | 2,61805 | 1 | 2 | | | | |
| 7 | -0,89260770 | 2,66748 | 3 | 2 | | | | |
| 8 | 0,093576849 | 0,93811 | 2 | 1 | | | | |
| 9 | -1,3002097 | 2,14616 | 2 | 2 | | | | |
| 10 | -0,048192881 | 1,09447 | 7 | 1 | | | | |
| 11 | 4,2467480 | 1,24353 | 1 | – | -0,64105 | -0,51640 | 1,33504 | 0,75009 |
| 12 | -0,31690416 | 2,50951 | 1 | – | -1,00723 | -0,59988 | 1,19145 | 1,61597 |
| 13 | -0,71969681 | 1,79668 | 3 | – | -1,02599 | -0,25021 | 1,39017 | 0,46989 |
| 14 | -0,26682436 | 1,37447 | 2 | – | -1,20756 | -1,32339 | 1,22978 | 1,30586 |
| 15 | -0,78600033 | 1,81364 | 2 | – | -0,92991 | -2,09757 | 0,76301 | 0,45990 |

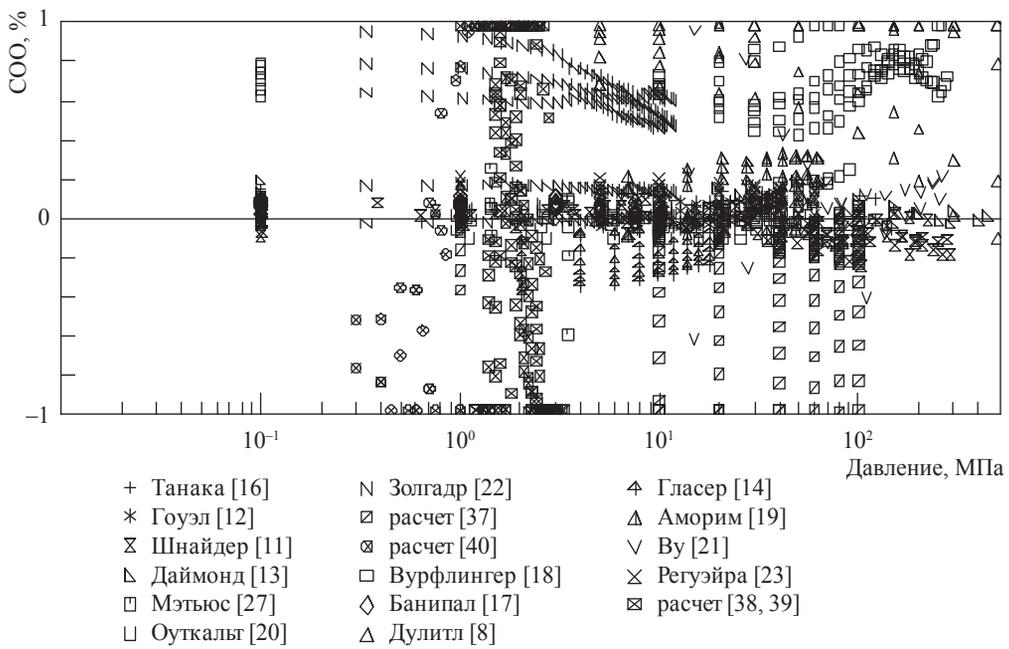


Рис. 1. Сравнение значений ρ , рассчитанных по ФУС (9), с экспериментальными и расчетными данными

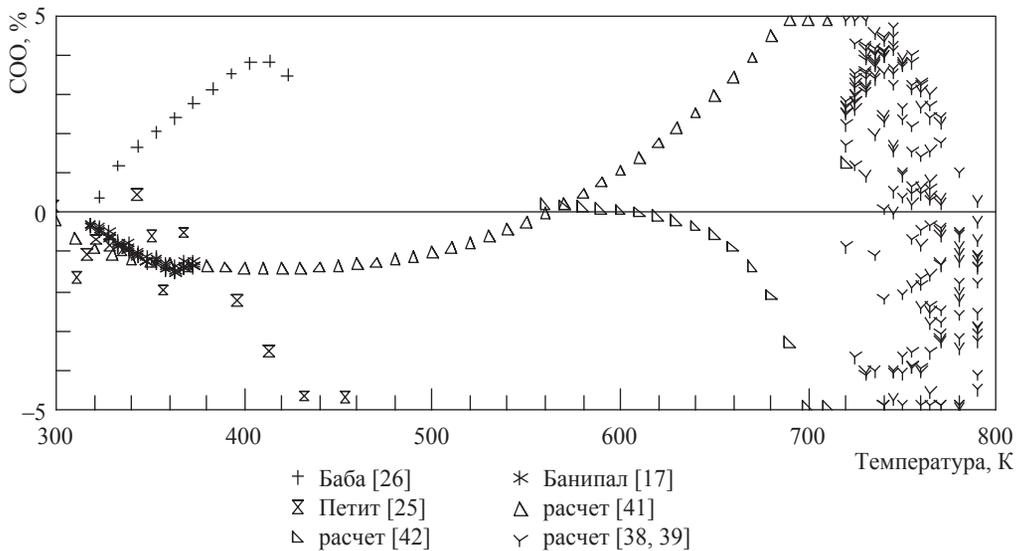


Рис. 2. Сравнение значений c_p , рассчитанных по уравнениям (6)–(9), с экспериментальными и расчетными данными

звука измерена только в жидкой фазе. Согласно табл. 4 имеющиеся экспериментальные данные описываются с отклонениями, составляющими в среднем $\pm 0,3\%$.

Ранее в табл. 1 результаты молекулярного моделирования плотности методом Монте-Карло сравнивались с расчетами по ФУС (9). СОО составило 1,71 %, при этом видно, что отклонения носят случайный характер.

Таким образом, на основе ограниченного массива гибридных данных разработано ФУС н-гексадекана, описывающее все ТДС с высокой точностью в диапазоне температур $T_r \dots 790$ К при давлениях до 150 МПа. Расчетные значения ТДС получены в неисследованных областях параметров состояния различными независимыми методами, прошедшими тщательную апробацию. Сравнение с этими данными позволяет сделать вывод

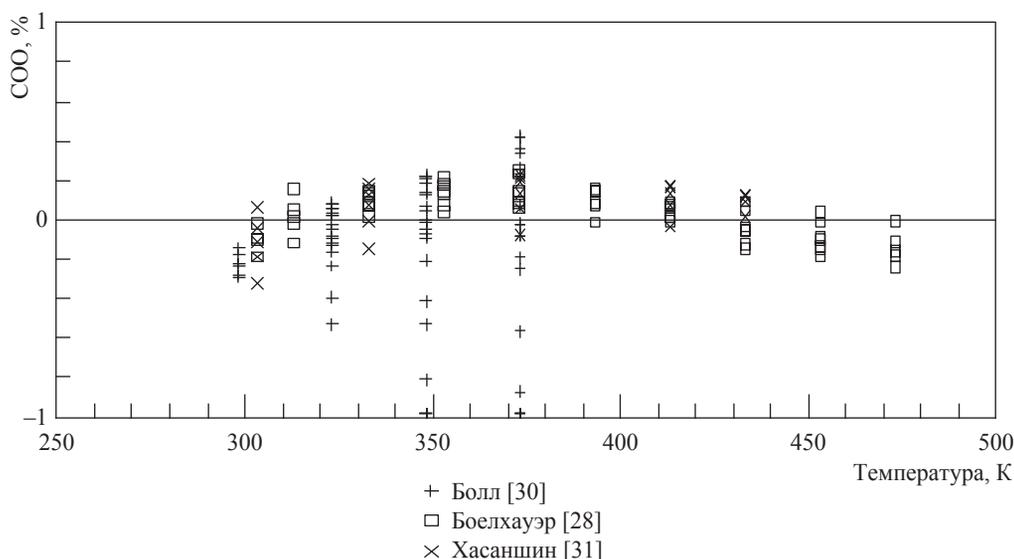


Рис. 3. Сравнение значений скорости звука, рассчитанных по уравнениям (6)–(9), с экспериментальными данными

Таблица 4

Сравнение экспериментальных и расчетных данных о термодинамических свойствах *n*-гексадекана с расчетными значениями по ФУС (6)–(9)

| Год | Данные: первый автор, источник | Число точек | Диапазон | | COO от ФУС (6)–(9), % | | |
|--|--------------------------------|-------------|---------------|----------------|-----------------------|-------|---------------|
| | | | <i>T</i> , К | <i>P</i> , МПа | жидкость | газ | крит. область |
| Давление насыщенных паров $p_{н.п}$ | | | | | | | |
| 1952 | Зойдервег [1] | 31 | 370,5...463,5 | | | 5,570 | |
| 1954 | Камин [2] | 16 | 463...560 | | | 0,349 | |
| 1955 | Мирс [3] | 26 | 354...559 | | | 2,800 | |
| 1969 | Эггертсен [4] | 10 | 299...413 | | | 2,885 | |
| 1987 | Миллс [5] | 11 | 389...560 | | | 0,639 | |
| 1994 | Морган [6] | 20 | 393...583 | | | 0,752 | |
| 1996 | Витон [7] | 22 | 324...467,3 | | | 0,902 | |
| | Расчет [32–34] | 47 | 292...722 | | | 0,116 | |
| Плотность насыщенной газовой фазы ρ_g | | | | | | | |
| | Расчет [36] | 16 | 600...722 | | | 1,181 | |
| Плотность насыщенной жидкой фазы $\rho_ж$ | | | | | | | |
| 1964 | Дулиттл [8] | 6 | 323...573 | | 0,830 | | |
| 1986 | Плебански [9] | 11 | 300...490 | | 0,098 | | |
| 2005 | Болотников [10] | 11 | 293...373 | | 0,069 | | |
| | Расчет (1) | 10 | 300...480 | | 0,079 | | |
| | Расчет [35, 36] | 18 | 500...720 | | 0,038 | | |
| PVT-данные | | | | | | | |
| 1964 | Дулиттл [8] | 60 | 323...573 | 5...500 | 0,924 | | |
| 1970 | Шнайдер [11] | 93 | 298...358 | 0,1...290 | 0,073 | | |
| 1978 | Гоул [12] | 75 | 315...392 | 5...40 | 0,056 | | |
| 1979 | Даймонд [13] | 27 | 298...373 | 0,1...450 | 0,075 | | |
| 1985 | Гласер [14] | 63 | 303...360 | 0,1...18 | 0,180 | | |
| 1987 | Мэтьюз [15] | 10 | 323...564 | 1,4...3,5 | 0,153 | | |
| 1991 | Танака [16] | 16 | 298...323 | 0,1...323 | 0,088 | | |
| 1991 | Банипал [17] | 72 | 318...373 | 0,1...10 | 0,057 | | |
| 2001 | Вурфлингер [18] | 131 | 298...398 | 0,1...280 | 0,588 | | |
| 2007 | Аморим [19] | 54 | 318...413 | 7...62 | 0,164 | | |
| 2010 | Оуткалт [20] | 92 | 310...470 | 1,1...51 | 0,035 | | |
| 2011 | Ву [21] | 31 | 323...523 | 14...255 | 0,208 | | |
| 2013 | Золгхард [22] | 165 | 313...393 | 0,3...11,4 | 0,412 | | |

| Год | Данные: первый автор, источник | Число точек | Диапазон | | СОО от ФУС (6)–(9), % | | |
|---|--------------------------------|-------------|--------------|-----------------------------|-----------------------|-------|---------------|
| | | | <i>T</i> , К | <i>P</i> , МПа | жидкость | газ | крит. область |
| 2015 | <i>Регуэйра</i> [23] | 51 | 298...463 | 0,1...60 | 0,104 | | |
| | <i>Расчет</i> [37] | 163 | 300...720 | 0,1...100 | 0,265 | | |
| | Расчет [38, 39] | 186 | 720...790 | 1,2...3,3 | | | 1,123 |
| | Расчет [40] | 48 | 620...780 | 0,3...1,55 | | 1,367 | |
| Теплоемкость по линии насыщения <i>c_s</i> | | | | | | | |
| 1954 | <i>Финке</i> [24] | 11 | 295...320 | <i>p_r</i> | 0,316 | | |
| Изобарная теплоемкость <i>c_p</i> | | | | | | | |
| 1974 | Петит [25] | 14 | 298...454 | 0,1 | 1,702 | | |
| 1991 | <i>Банисал</i> [17] | 60 | 318...373 | 0,1...10 | 1,005 | | |
| 1992 | Баба [26] | 11 | 323...423 | 5 | 2,575 | | |
| | <i>Расчет</i> [41] | 42 | 300...710 | <i>p_r</i> | 1,725 | | |
| | <i>Расчет</i> [42] | 17 | 560...720 | <i>p_r</i> | | 1,399 | |
| | Расчет [38, 39] | 182 | 720...790 | 1,2...3,3 | | | 2,731 |
| Энтальпия испарения <i>h_r</i> | | | | | | | |
| 1972 | Моравец [27] | 1 | 298,15 | <i>p_r</i> | 0,086 | | |
| Скорость звука <i>w</i> | | | | | | | |
| 1967 | <i>Боелхауэр</i> [28] | 74 | 293...473 | <i>p_r</i> ...100 | 0,196 | | |
| 2000 | <i>Плантиер</i> [29] | 9 | 303...383 | <i>p_r</i> | 0,466 | | |
| 2001 | Болл [30] | 65 | 298...373 | 0,1...101 | 0,440 | | |
| 2001 | Хасаншин [31] | 29 | 303...433 | 0,1...49 | 0,127 | | |

Примечание. Данные, которые непосредственно обрабатывались в оптимизационной процедуре, выделены курсивом.

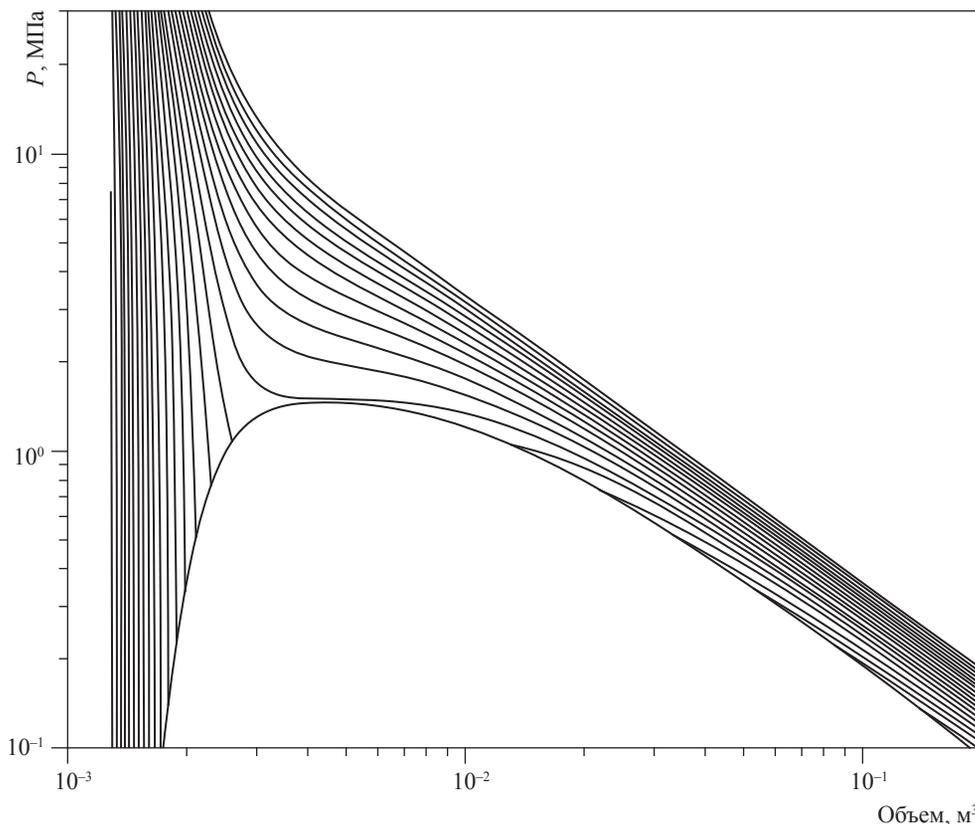


Рис. 4. Диаграмма «давление – объем» для *n*-гексадекана, рассчитанная по уравнению (9)

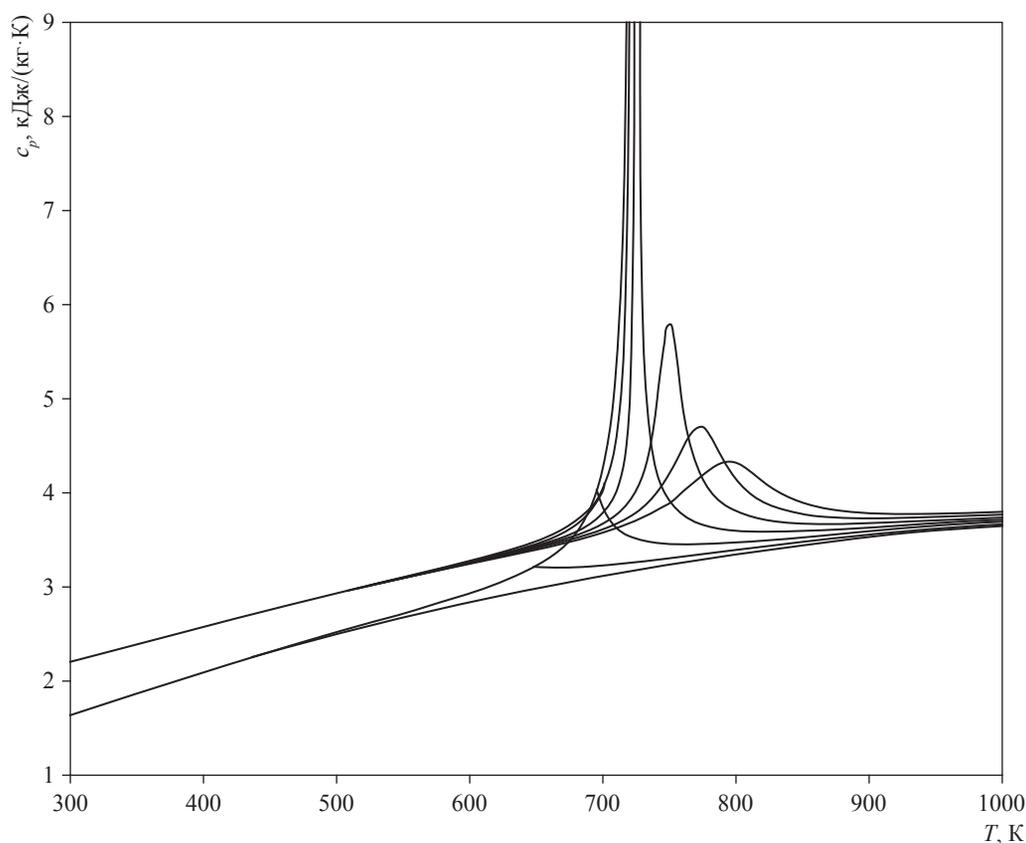


Рис. 5. Диаграмма «изобарная теплоемкость – температура» для н-гексадекана, рассчитанная по уравнениям (6)–(9)

о их высокой точности и термодинамической согласованности. Расчетные PVT- и c_p PT-данные в критической области не использовались в оптимизационной процедуре при определении коэффициентов и показателей степени ФУС. При этом отклонения этих данных от значений, определенных по ФУС, соответствуют значениям, которые могли быть получены при использовании высокоточных экспериментальных значений в данной области

параметров состояния. Таким образом, можно сделать обоснованный вывод, что новое ФУС н-гексадекана является надежным, устойчивым и демонстрирует хорошее экстраполяционное поведение. Устойчивость уравнения подтверждается также диаграммами, показанными на рис. 4 и 5.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 17-08-00135-а.

Список литературы

1. Zuiderweg F.J. Vacuum distillation I: Test mixtures for evaluation of low pressure columns / F.J. Zuiderweg // Chem. Eng. Sci. – 1952. – Т. 1. – С. 164.
2. Camin D.L. Physical properties of 14 American Petroleum Institute research hydrocarbons, C₉ to C₁₅ / D.L. Camin, F.D. Rossini // J. Phys. Chem. – 1955. – Т. 59. – С. 1173–1179.
3. Myers H.S. Measurement and correlation of vapor pressure data for high boiling hydrocarbons / H.S. Myers, M.R. Fenske // Ind. Eng. Chem. – 1955. – Т. 47. – № 8. – С. 1652–1658.
4. Eggertsen F.T. Volatility of high boiling organic materials by a flame ionization detection method / F.T. Eggertsen, E.E. Seibert, F.H. Stross // Anal. Chem. – 1969. – Т. 41. – № 10. – С. 1175–1179.
5. Mills P.L. Vapor pressures, liquid densities, liquid heat capacities, and ideal gas thermodynamic properties for 3-methylhexanal and 3,4-dimethylpentanal / P.L. Mills, R.L. Fenton // J. Chem. Eng. Data. – 1987. – Т. 32. – С. 266–273.

6. Morgan D.L. Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the C(10)-C(28) range / D.L. Morgan, R. Kobayashi // *Fluid Phase Equilib.* – 1994. – Т. 97. – С. 211–242.
7. Viton C. Vapor pressure of normal alkanes from decane to eicosane at temperatures from 244 K to 469 K and pressures from 0.4 Pa to 164 kPa / C. Viton, M. Chavret, E. Behar et al. // *Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data.* – 1996. – Т. 2. – С. 215–224.
8. Doolittle A.K. Specific volumes of n-alkanes / A.K. Doolittle // *J. Chem. Eng. Data.* – 1964. – Т. 9. – № 2. – С. 275–279.
9. Plebanski T. A dilatometric method for measuring the density of organic liquid at elevated temperatures / T. Plebanski, M. Wozniak, K. Wilanowska // *Nauchn. Appar.* – 1986. – Т. 1. – С. 47–59.
10. Bolotnikov M. F. Temperature dependence of the speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of hexane + hexadecane in the range of (293.15 to 373.15) K / M. F. Bolotnikov, Yu. A. Neruchev, Yu. F. Melikhov et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Т. 50. – С. 1095–1098.
11. Snyder P.S. The pressure, volume and temperature properties of liquid n-alkanes at elevated pressures / P.S. Snyder, J. Winnick // *Proc. 5th Symp. Thermophys. Prop.* – 1970. – Т. 5. – P. 115–129.
12. Gouel P. Density of alkanes (C6 to C16) cyclics and alkyl-benzenes / P. Gouel // *Bull. Cent. Rech. Explor. – Prod. Elf-Aquitaine.* – 1978. – Т. 2. – С. 211–225.
13. Dymond J.H. p, q, T behaviour for n-hexane + n-hexadecane in the range 298 to 373 K and 0.1 to 5000 MPa / J.H. Dymond, K.J. Young, J.D. Isdale // *J. Chem. Thermodyn.* – 1979. – Т. 11. – С. 887–895.
14. Glaser M. Phase equilibria of (methane + n-hexadecane) and (p, V_m, T) of n-hexadecane / M. Glaser, C.J. Peters, H.J. van der Kooi et al. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1985. – Т. 17. – С. 803–815.
15. Matthews M.A. High-temperature diffusion, viscosity, and density measurements in n-hexadecane / M.A. Matthews, J.B. Rodden, A. Akgerman // *J. Chem. Eng. Data.* – 1987. – Т. 32. – С. 317–319.
16. Tanaka Y. Viscosity and density of binary mixtures of cyclohexane with n-octane, n-dodecane, and n-hexadecane under high pressures / Y. Tanaka, H. Hosokawa, H. Kubota et al. // *Int. J. Thermophys.* – 1991. – Т. 12. – № 2. – С. 245–264.
17. Banipal T.S. Heat capacities and densities of liquid n-octane, n-nonane, n-decane, and n-hexadecane at temperatures from 318.15 K to 373.15 K and at pressures up to 10 MPa / T.S. Banipal, S.K. Garg, J.C. Ahluwalia // *J. Chem. Thermodyn.* – 1991. – Т. 23. – С. 923–931.
18. Wuerflinger A. pVT Measurements and related studies on the binary system nC₁₆H₃₄–nC₁₇H₃₆ and on nC₁₈H₃₈ at high pressures / A. Wuerflinger, D. Mondieig, F. Rajabalee et al. // *Z. Naturforsch. A.* – 2001. – Т. 56. – С. 626–634.
19. Amorim J. A. High-pressure density measurements for the binary system cyclohexane + n-hexadecane in the temperature range of (318.15 to 413.15) K / J.A. Amorim, O. Chivovone-Filho, M.L.L. Paredes et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Т. 52. – С. 613–618.
20. Outcalt S. Density and speed of sound measurements of hexadecane / S. Outcalt, A. Laesecke, T.J. Fortin // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – Т. 42. – С. 700–706.
21. Wu Y. Experimental measurements and equation of state modeling of liquid densities for long-chain n-alkanes at pressures to 265 MPa and temperatures to 523 K / Y. Wu, B. Bamgbade, K. Liu et al. // *Fluid Phase Equilib.* – 2011. – Т. 311. – С. 17–24.
22. Zolghadr A. Temperature and composition effect on CO₂ miscibility by interfacial tension measurement / A. Zolghadr, M. Escrochi, S. Ayatollahi // *J. Chem. Eng. Data.* – 2013. – Т. 58. – С. 1168–1175.
23. Regueira T. Densities of the binary systems n-hexane + n-decane and n-hexane + n-hexadecane up to 60 MPa and 463 K / T. Regueira, W. Yan, E.H. Stenby // *J. Chem. Eng. Data.* – 2015. – Т. 60. – С. 3631–3645.
24. Finke H.L. Low-temperature thermal data for the nine normal paraffin hydrocarbons from octane to hexadecane / H.L. Finke // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – Т. 76. – С. 333–341.
25. Petit J.C. Measurements of ($\partial V/\partial T$)_p, ($\partial V/\partial P$)_T, and ($\partial H/\partial T$)_p by flux calorimetry / J.C. Petit, L. Ter-Minassian // *J. Chem. Thermodyn.* – 1974. – Т. 6. – С. 1139–52.
26. Baba M. Calorimetric measurements of heat capacities and heats of mixing in the range 300–570 K and up to 30 MPa / M. Baba, L. Dordain, J.-Y. Coxam et al. // *Indian J. Tech.* – 1992. – Т. 30. – № 11/12. – С. 553–558.
27. Morawetz E. The correlation of enthalpies of vaporization of isomeric alkanes with molecular structure / E. Morawetz // *J. Chem. Thermodyn.* – 1972. – Т. 4. – С. 145–151.

28. Boelhouwer J.W.M. Sound velocities in and adiabatic compressibilities of liquid alkanes at various temperatures and pressures / J.W.M. Boelhouwer // *Physica*. – 1967. – Т. 34. – № 3. – С. 484–492.
29. Plantier F. Isentropic thermophysical properties of pure n-paraffins as a function of temperature and chain length / F. Plantier, J.-L. Daridon, B. Lagourette et al. // *High Temp.-High Press.* – 2000. – Т. 32. – № 3. – С. 305–310.
30. Ball S.J. Speed of sound of n-hexane and n-hexadecane at temperatures between 298 and 373 K and pressures up to 100 MPa / S.J. Ball, J.P.M. Trusler // *Int. J. Thermophys.* – 2001. – Т. 22. – № 2. – С. 427–443.
31. Хасаншин Т.С. Скорость звука в жидких n-алканах / Т.С. Хасаншин, А.П. Щемелев // *Теплофизика высоких температур*. – 2001. – Т. 39. – № 1. – С. 64–71.
32. Ruzicka K. Simultaneous treatment of vapor pressures and related thermal data between the triple and normal boiling temperatures for n-alkanes C_5 – C_{20} / K. Ruzicka, V. Majer // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1994. – Т. 23. – № 1. – С. 1–39.
33. Lemmon E.W. Critical properties and vapor pressure equation for alkanes C_nH_{2n+2} : normal alkanes with $n \leq 36$ and isomers for $n = 4$ through $n = 9$ / E.W. Lemmon, A.R.H. Goodwin // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2000. – Т. 29. – № 1. – С. 1–39.
34. ДССДД 7-2005. Методика расчетного определения давления насыщенного пара n-алканов (C_1 – C_{100}) и водорода на линии кипения / П.А. Чмыхало. – Киев: Держспоживстандарт Украины, 2005. – 34 с.
35. ДССДД 10-2006. Методика расчетного определения плотности жидких n-алканов (C_1 – C_{94}) и водорода на линии кипения / П.А. Чмыхало. – Киев: Держспоживстандарт Украины, 2006. – 92 с.
36. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: МГУ, 1988. – 252 с.
37. Курумов Д.С. Термические свойства n-алканов и фракций мангышлакской нефти в жидком и газообразном состояниях: дис. ... д-ра тех. наук / Д.С. Курумов. – Грозный, 1991. – 440 с.
38. Герасимов А.А. Обобщенное кроссоверное уравнение состояния в широкой окрестности критической точки / А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев // *Теплофизика высоких температур*. – 1993. – Т. 31. – № 2. – С. 25–33.
39. Герасимов А.А. Новое обобщенное кроссоверное уравнение состояния в широкой окрестности критической точки // *Известия КГТУ*. – 2003. – № 3. – С. 30–37.
40. Reid R.C. The properties of gases and liquids / R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood. – New York: McGraw-Hill, 1977. – 688 с.
41. Герасимов А.А. Новые обобщенные уравнения для расчета изобарной теплоемкости углеводородов на линии насыщения / А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев, М.А. Кузнецов // *ТВТ*. – 2001. – Т. 39. – № 3. – С. 426–433.
42. Герасимов А.А. Изобарная теплоемкость нормальных алканов C_7 ... C_{11} в паровой фазе / А.А. Герасимов, М.А. Кузнецов, В.Е. Харин и др. // *Инженерно-физический журнал*. – 1991. – Т. 11. – № 3. – С. 165–166.
43. Martin M. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-Atom description of n-alkanes / M. Martin, I. Siepmann // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – Т. 102. – № 14. – С. 2569–2577.
44. Ambrose D. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 2. Normal alkanes / D. Ambrose // *J. Chem. Eng. Data*. – 1995. – Т. 40. – № 3. – С. 531–546.

Fundamental equation of state for normal hexadecane

I.S. Aleksandrov ^{1*}, A.A. Gerasimov ¹, B.A. Grigoryev ²

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

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

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Abstract. The demand for development of the fundamental equation of state of normal hexadecane, which is necessary both for calculating the thermodynamic properties and for modeling the phase equilibria of gas condensate systems, is shown.

Literary data on the thermodynamic properties of n-hexadecane are collected and critically analyzed. Based on the analysis, it is found that only the liquid phase has been experimentally investigated at temperatures up to 573 K. To increase the stability of the equation in areas with a lack of experimental data, the calculated data and the molecular simulation data are included in the fitting process. Calculated data are obtained based on the approved author's and

literary generalized local equations. Molecular simulation of the density of n-hexadecane is performed by the Monte Carlo method based on the optimized intermolecular interaction potential. Based on a hybrid array of experimental and calculated data using the random search method, the fundamental equation of state of n-hexadecane is obtained. The equation is applicable in the temperature range from a triple point to 780 K at pressures up to 150 MPa. The presented equation of state describes the reduced Helmholtz potential and takes the reduced density and reduced temperature as variables. The functional form of the equation contains five polynomial terms, five exponential terms and five Gauss terms. The proposed equation satisfies the critical conditions, the Maxwell rule, the rectilinear diameter rule, and also physically correctly describes the ideal curves and the curvature of the thermodynamic potential derivatives. The average absolute deviations of properties are: $\pm 0,4\%$ for saturated vapor pressure; $\pm 0,25\%$ for liquid phase density including saturation line; $\pm 1,5\%$ for gas phase density; $\pm 2,0\%$ for isobaric heat capacity in liquid and vapor phases including saturation line; $\pm 0,3\%$ for speed of sound in liquid phase.

Keywords: equation of state, density, temperature, pressure, heat capacity, thermodynamic potential.

References

1. ZUIDERWEG, F.J. Vacuum distillation I: Test mixtures for evaluation of low pressure columns. *Chem. Eng. Sci.* 1952, vol. 1, pp. 164. ISSN 0009-2509.
2. CAMIN, D.L., F.D. ROSSINI. Physical properties of 14 American Petroleum Institute research hydrocarbons, C₉ to C₁₅. *J. Phys. Chem.* 1955, vol. 59, pp. 1173-1179. ISSN 0021-9606.
3. MYERS, H.S., M.R. FENSKE. Measurement and correlation of vapor pressure data for high boiling hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.* 1955, vol. 47, no. 8, pp. 1652-1658.
4. EGGERTSEN, F.T., E.E. SEIBERT, F.H. STROSS. Volatility of high boiling organic materials by a flame ionization detection method. *Anal. Chem.* 1969, vol. 41, no. 10, pp. 1175-1179. ISSN 0003-2700.
5. MILLS, P.L., R.L. FENTON. Vapor pressures, liquid densities, liquid heat capacities, and ideal gas thermodynamic properties for 3-methylhexanal and 3,4-dimethylpentanal. *J. Chem. Eng. Data.* 1987, vol. 32, pp. 266-273. ISSN 0021-9568.
6. MORGAN, D.L., R. KOBAYASHI. Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the C(10)-C(28) range. *Fluid Phase Equilib.* 1994, vol. 97, pp. 211-242. ISSN 0378-3812.
7. VITON, C., M. CHAVRET, E. BEHAR et al. Vapor pressure of normal alkanes from decane to eicosane at temperatures from 244 K to 469 K and pressures from 0.4 Pa to 164 kPa. *Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data.* 1996, vol. 2, pp. 215-224. ISSN 0047-2689.
8. DOOLITTLE, A.K. Specific volumes of n-alkanes. *J. Chem. Eng. Data.* 1964, vol. 9, no. 2, pp. 275-279. ISSN 0021-9568.
9. PLEBANSKI, T., M. WOZNIK, K. WILANOWSKA. A dilatometric method for measuring the density of organic liquid at elevated temperatures. *Nauchn. Appar.* 1986, vol. 1, pp. 47-59.
10. BOLOTNIKOV, M.F., Yu. A. NERUCHEV, Yu. F. MELIKHOV et al. Temperature dependence of the speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of hexane + hexadecane in the range of (293.15 to 373.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 2005, vol. 50, pp. 1095-1098. ISSN 0021-9568.
11. SNYDER, P.S., J. WINNICK. The pressure, volume and temperature properties of liquid n-alkanes at elevated pressures. In: Proc. 5th Symp. Thermophys. Prop. 1970, vol. 5, pp. 115-129.
12. GOUEL, P. Density of alkanes (C6 to C16) cyclics and alkyl-benzenes. *Bull. Cent. Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine.* 1978, vol. 2, pp. 211-225.
13. DYMOND, J.H., K.J. YOUNG, J.D. ISDALE. p, q, T behaviour for n-hexane + n-hexadecane in the range 298 to 373 K and 0.1 to 5000 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 1979, vol. 11, pp. 887-895. ISSN 0021-9614.
14. GLASER, M., C.J. PETERS, H.J. van der KOOI. Phase equilibria of (methane + n-hexadecane) and (p, V_m, T) of n-hexadecane. *J. Chem. Thermodyn.* 1985, vol. 17, pp. 803-815. ISSN 0021-9614.
15. MATTHEWS, M. A., J.B. RODDEN, A. AKGERMAN. High-temperature diffusion, viscosity, and density measurements in n-hexadecane. *J. Chem. Eng. Data.* 1987, vol. 32, pp. 317-319. ISSN 0021-9568.
16. TANAKA, Y., H. HOSOKAWA, H. KUBOTA et al. Viscosity and density of binary mixtures of cyclohexane with n-octane, n-dodecane, and n-hexadecane under high pressures. *Int. J. Thermophys.* 1991, vol. 12, no. 2, pp. 245-264. ISSN 0195-928X.
17. BANIPAL, T.S., S.K. GARG, J.C. AHLUWALIA. Heat capacities and densities of liquid n-octane, n-nonane, n-decane, and n-hexadecane at temperatures from 318.15 K to 373.15 K and at Pressures up to 10 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 1991, vol. 23, pp. 923-931. ISSN 0021-9614.
18. WUERFLINGER, A., D. MONDIEIG, F. RAJABALEE et al. pVT Measurements and related studies on the binary system nC₁₆H₃₄-nC₁₇H₃₆ and on nC₁₈H₃₈ at high pressures. *Z. Naturforsch. A.* 2001, vol. 56, pp. 626-634. ISSN 0932-0784.
19. AMORIM, J.A., O. CHIAVONE-FILHO, M.L.L. PAREDES et al. High-pressure density measurements for the binary system cyclohexane + n-hexadecane in the temperature range of (318.15 to 413.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 2007, vol. 52, pp. 613-618. ISSN 0021-9568.
20. OUTCALT, S., A. LAESECKE, T.J. FORTIN. Density and speed of sound measurements of hexadecane. *J. Chem. Thermodyn.* 2010, vol. 42, pp. 700-706. ISSN 0021-9614.

21. WU, Y., B. BAMGBADE, K. LIU et al. Experimental measurements and equation of state modeling of liquid densities for long-chain n-alkanes at pressures to 265 MPa and temperatures to 523 K. *Fluid Phase Equilib.* 2011, vol. 311, pp. 17–24. ISSN 0378-3812.
22. ZOLGHADR, A., M. ESCROCHI, S. AYATOLLAHI. Temperature and composition effect on CO₂ miscibility by interfacial tension measurement. *J. Chem. Eng. Data.* 2013, vol. 58, pp. 1168-1175. ISSN 0021-9568.
23. REGUEIRA, T., W. YAN, E.H. STENBY. Densities of the binary systems n-hexane + n-decane and n-hexane + n-hexadecane up to 60 MPa and 463 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2015, vol. 60, pp. 3631–3645. ISSN 0021-9568.
24. FINKE, H.L. Low-temperature thermal data for the nine normal paraffin hydrocarbons from octane to hexadecane. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, vol. 76, pp. 333–341. ISSN 0002-7863.
25. PETIT, J.C., L. TER-MINASSIAN. Measurements of $(\partial V/\partial T)_p$, $(\partial V/\partial P)_T$, and $(\partial H/\partial T)_p$ by flux calorimetry. *J. Chem. Thermodyn.* 1974, vol. 6, pp. 1139–52. ISSN 0021-9614.
26. BABA, M., L. DORDAIN, J.-Y. COXAM et al. Calorimetric measurements of heat capacities and heats of mixing in the range 300–570 K and up to 30 MPa. *Indian Journal of Technology.* 1992, vol. 30, is. 11/12, pp. 553–558. ISSN 0019-5669.
27. MORAWETZ, E. The correlation of enthalpies of vaporization of isomeric alkanes with molecular structure. *J. Chem. Thermodyn.* 1972, vol. 4, pp. 145–151. ISSN 0021-9614.
28. BOELHOUWER, J.W.M. Sound velocities in and adiabatic compressibilities of liquid alkanes at various temperatures and pressures. *Physica.* 1967, vol. 34, no. 3, pp. 484–492.
29. PLANTIER, F., J.-L. DARIDON, B. LAGOURETTE et al. Isentropic thermophysical properties of pure n-paraffins as a function of temperature and chain length. *High Temp.-High Press.* 2000, vol. 32, no. 3, pp. 305–310. ISSN 0018-1544.
30. BALL, S.J., J.P.M. TRUSLER. Speed of sound of n-hexane and n-hexadecane at temperatures between 298 and 373 K and pressures up to 100 MPa. *Int. J. Thermophys.* 2001, vol. 22, no. 2, pp. 427–443. ISSN 0195-928X.
31. KHASANSHIN, T.S., A.P. SHCHEMELEV. Speed of sound in liquid n-alkanes [Skorost zvuka v zhidkikh n-alkanakh]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur.* 2001, vol. 39, no. 1, pp. 64–71. ISSN 0040-3644. (Russ.).
32. RUZICKA, K., V. MAJER. Simultaneous treatment of vapor pressures and related thermal data between the triple and normal boiling temperatures for n-alkanes C₅–C₂₀. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1994, vol. 23, no. 1, pp. 1–39. ISSN 0047-2689.
33. LEMMON, E.W., A.R.H. GOODWIN. Critical properties and vapor pressure equation for alkanes C_nH_{2n+2}: normal alkanes with n ≤ 36 and isomers for n = 4 through n = 9. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2000, vol. 29, № 1, pp. 1–39. ISSN 0047-2689
34. DERZHSPZHIVSTANDART UKRAINY. DSSDD 7-2005. *Procedure for calculating pressure of heavy vapor of n-alkanes (C₇–C₁₀₀) and hydrogen at boiling line* [Metodika raschetnogo opredeleniya davleniya nasyshchennogo para n-alkanov (C₇–C₁₀₀) i vodoroda na line kipeniya]. Author: P.A. CMYKHALO. Kiyev, 2005. (Russ.).
35. DERZHSPZHIVSTANDART UKRAINY. DSSDD 10-2006. *Procedure for calculating density of liquid n-alkanes (C₇–C₉₄) and hydrogen at boiling line* [Metodika raschetnogo opredeleniya plotnosti zhidkikh n-alkanov (C₇–C₉₄) i vodoroda na line kipeniya]. Author: P.A. CMYKHALO. Kiyev, 2006. (Russ.).
36. FILIPPOV, L.P. *Methods for calculating and forecasting properties of substances* [Metody rascheta i prognozirovaniya svoystv veshchestv]. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 1988. (Russ.).
37. KURUMOV, D.S. *Thermal properties of n-alkanes and fractions of Mangyshlak oil in liquid and gaseous states* [Termicheskiye svoystva n-alkanov i fraktsiy mangyshlakskey nefti v zhidkom i gazoobraznom sostoyaniyakh]. Dr. thesis (engineering). Groznyy, 1991. (Russ.).
38. GERASIMOV, A.A., B.A. GRIGORYEV. [Обобщенное кроссоверное уравнение состояния в широкой окрестности критической точки]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur.* 1993, vol. 31, no. 2, pp. 25–33. ISSN 0040-3644. (Russ.).
39. GERASIMOV, A.A. A new generalized crossover equation of state widely about a critical point [Novoye obobshchennoye krossovernoye uravneniye sostoyaniya v shirokoy okrestnosti kriticheskoy tochki]. *Izvestiya Kaliningradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta.* 2003, no. 3, pp. 30–37. ISSN 1997-3071. (Russ.).
40. REID, R.C., J.M. PRAUSNITZ, T.K. SHERWOOD. *The properties of gases and liquids.* New York: McGraw-Hill, 1977.
41. GERASIMOV, A.A., B.A. GRIGORYEV, M.A. KUZNETSOV. New generalized equations for calculating isobaric heat capacity of hydrocarbons at a line of saturation [Novyye obobshchennyye uravneniya dlya rascheta izobarnoy teployemkosti uglevodorodov na linii nasyshcheniya]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur.* 2001, vol. 39, no. 3, pp. 426–433. ISSN 0040-3644. (Russ.).
42. GERASIMOV, A.A., M.A. KUZNETSOV, V.Ye. KHARIN et al. Isobaric heat capacity of normal alkanes C₇... C₁₁ in vapor phase [Izobarnaya teployemkost normalnykh alkanov C₇... C₁₁ v parovoy faze]. *Inzhenerno-fizicheskii Zhurnal.* 1991, vol.11, no. 3, pp. 165–166. ISSN 0021-0285. (Russ.).
43. MARTIN, M., I. SIEPMANN. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-Atom description of n-alkanes. *J. Phys. Chem. B.* 1998, vol. 102, no. 14, pp. 2569–2577. ISSN 1520-6106. (Russ.).
44. AMBROSE, D. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 2. Normal alkanes. *J. Chem. Eng. Data.* 1995, vol. 40, no. 3, pp. 531–546. ISSN 0021-9568.

УДК 533.15

Коэффициенты взаимной диффузии разреженных газовых смесей, содержащих CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$

А.Ф. Богатырёв^{1*}, М.А. Кучеренко¹, О.А. Макеенкова², А.Д. Козлов³

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

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

³ ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы», Российская Федерация, 119361, Москва, ул. Озерная, д. 46

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Тезисы. Предложен новый метод нахождения параметров потенциала взаимодействия разнородных молекул с использованием коэффициентов вязкости чистых газов для расчета коэффициентов взаимной диффузии (КВД) разреженных газов согласно кинетической теории Чепмена – Энскога.

Для эквимольных смесей газов, содержащих CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, рассчитаны КВД пяти систем газов в интервале температур 240...600 К. Результаты вычисления КВД сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и другими методами расчета. В пределах погрешности эксперимента наблюдается хорошее согласие с данными других авторов.

Ключевые слова: разреженные газовые смеси, взаимная диффузия, метод расчета, углеводородные газы.

При расчете транспортных свойств смесей разреженных газов обычно применяются либо формулы кинетической теории газов [1–3], либо различные полуэмпирические формулы [4]. Все методы расчета транспортных свойств разреженных газов в той или иной мере используют различные экспериментальные данные о чистых газах или их смесях. Коэффициенты вязкости чистых газов измеряют с наименьшей экспериментальной погрешностью. Поэтому некоторые методы расчета транспортных свойств базируются именно на этом коэффициенте. Однако, как показано в ряде публикаций, таких данных недостаточно для вычисления транспортных свойств смесей газов.

Расчет коэффициентов взаимной диффузии (КВД), как правило, требует наличия комбинационных правил для определения параметров межчастичного взаимодействия двух видов молекул, что не всегда возможно в рамках двухпараметрического потенциала. Погрешность экспериментального определения КВД в основном составляет 3...5%. Расчеты КВД различными методами согласуются между собой в пределах 3...15%. При этом погрешности эксперимента и расчета увеличиваются с ростом температуры.

Методика расчета

Расчет КВД производится на основе соотношений молекулярно-кинетической теории [1, 2], согласно которой выражение для расчета КВД двух компонентов смеси можно записать в виде

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

где M_1 и M_2 – молекулярные массы 1-го и 2-го компонентов соответственно, г/моль; p – давление, атм.; σ_{12} – эффективный диаметр столкновений разнородных молекул, нм;

$A_{12}^* = \frac{\Omega_{12}^{(22)*}}{\Omega_{12}^{(11)*}}$ (где $\Omega_{12}^{(22)*}$, $\Omega_{12}^{(11)*}$ – приведенные интегралы столкновения разнородных

молекул [1]) при приведенной температуре

$$T_{12}^* = \frac{kT}{\varepsilon_{12}} \quad (\text{где } k - \text{постоянная Больцмана, Дж/К;}$$

T – температура, К, ε_{12} – энергия взаимодействия разнородных молекул, Дж); f_D – корректирующий множитель [1], для большинства газов находящийся в пределах 1,00...1,03 (в отдельных случаях значение f_D больше, но не превышает 1,10 [3]). Комплекс $\Omega_{12}^2 \Omega_{12}^{(22)*}$ можно рассчитать по следующей формуле [5–8]:

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

где значения $\sigma_1^2 \Omega_1^{(22)*}$ и $\sigma_2^2 \Omega_2^{(22)*}$ вычисляются при различных температурах исходя из обобщенной зависимости вязкости чистых газов [9–12] или непосредственно из экспериментальных значений коэффициентов вязкости.

Имея значения $\Omega_{12}^2 \Omega_{12}^{(22)*}$ при различных температурах и воспользовавшись табулированными значениями интеграла столкновений для данного типа межмолекулярных взаимодействий, можно методом регрессии в данном интервале температур подобрать значение энергетического параметра потенциала ε_{12}/k и затем найти значение A_{12}^* .

Очевидно, что отношение приведенных интегралов столкновения A_{12}^* непосредственно влияет на расчет КВД по формуле (1), поэтому необходимо учитывать вид потенциала взаимодействия между молекулами.

Результаты расчетов

Ранее при расчете температурной зависимости КВД в интервале температур 240...1200 К для шести газовых смесей, в том числе содержащих метан, этан и пропан, авторы использовали потенциал взаимодействия Леннарда – Джонса [5, 6, 13]. Значения КВД, рассчитанные по предложенной методике, неплохо согласуются с экспериментальными данными и результатами вычислений по другим методикам. Отклонения в среднем находятся в пределах 5 %. Авторы

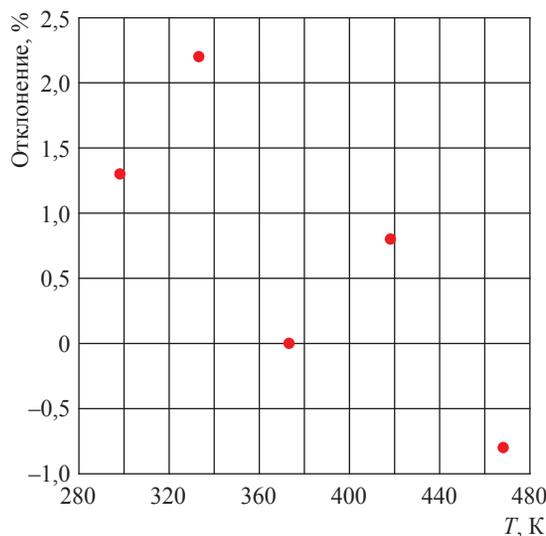


Рис. 1. Отклонения экспериментальных значений КВД смеси н-бутана и пропана ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-C}_3\text{H}_8$) [17] от результатов расчетов авторов (среднее отклонение – 1 %)

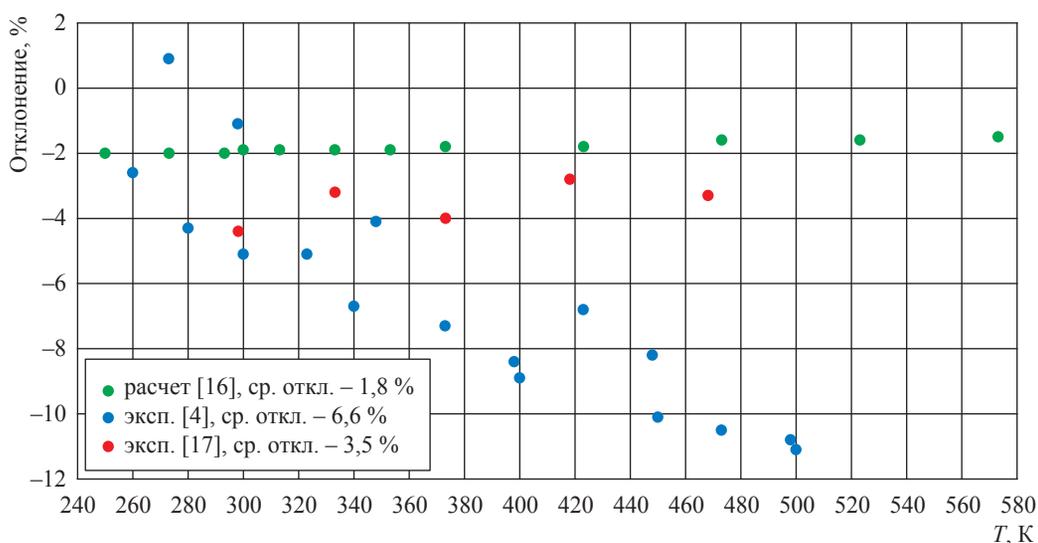


Рис. 2. Отклонения экспериментальных и расчетных значений КВД смеси этана и метана ($\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4$) от результатов расчетов авторов

многих экспериментальных исследований указывают на погрешность 1...3 %, однако, согласно Л.Р. Фокину и А.Н. Калашникову [14, 15], такая оценка погрешности экспериментов явно занижена и КВД в большинстве случаев изменяются с ошибкой в 5...6 %.

В таблице приведены значения КВД для разреженных бинарных газовых смесей $C_2H_6-CH_4$, $C_3H_8-CH_4$, $n-C_4H_{10}-CH_4$, $n-C_4H_{10}-C_2H_6$, $n-C_4H_{10}-C_3H_8$, вычисленные по приведенной ранее методике. В расчетах использовались

значения A_{12}^* при приведенной температуре T_{12}^* , взятые из таблиц для потенциала Леннарда – Джонса [1]. На рис. 1–3 для трех систем показаны отклонения вычисленных авторами значений КВД от данных других исследователей.

Для систем $C_2H_6-CH_4$, $C_3H_8-CH_4$ и $n-C_4H_{10}-C_3H_8$ наблюдается согласие с экспериментальными и расчетными значениями в пределах 5...6 %, вычисленные авторами КВД для потенциала Леннарда – Джонса в среднем на 2...5 % превышают экспериментальные

Расчетные КВД разреженных эквимольярных бинарных газовых смесей (см. формулу (1)*)

| T, К | $D_{12}, \text{см}^2/\text{с}$ | | | | |
|------|--------------------------------|---------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| | $C_2H_6-CH_4$ | $C_3H_8-CH_4$ | $n-C_4H_{10}-CH_4$ | $n-C_4H_{10}-C_2H_6$ | $n-C_4H_{10}-C_3H_8$ |
| 240 | 0,1037 | 0,0875 | – | – | – |
| 260 | 0,1209 | 0,1020 | – | – | – |
| 280 | 0,1394 | 0,1174 | 0,1064 | 0,0608 | 0,0445 |
| 300 | 0,1588 | 0,1339 | 0,1213 | 0,0695 | 0,0510 |
| 320 | 0,1792 | 0,1513 | 0,1370 | 0,0787 | 0,0578 |
| 340 | 0,2006 | 0,1694 | 0,1534 | 0,0884 | 0,0651 |
| 360 | 0,2232 | 0,1884 | 0,1706 | 0,0987 | 0,0728 |
| 380 | 0,2467 | 0,2084 | 0,1887 | 0,1095 | 0,0808 |
| 400 | 0,2711 | 0,2292 | 0,2075 | 0,1206 | 0,0893 |
| 420 | 0,2965 | 0,2508 | 0,2270 | 0,1324 | 0,0981 |
| 440 | 0,3227 | 0,2732 | 0,2473 | 0,1444 | 0,1073 |
| 460 | 0,3497 | 0,2963 | 0,2683 | 0,1570 | 0,1169 |
| 480 | 0,3776 | 0,3201 | 0,2899 | 0,1701 | 0,1269 |
| 500 | 0,4063 | 0,3447 | 0,3122 | 0,1837 | 0,1372 |
| 520 | 0,4358 | 0,3700 | 0,3352 | 0,1977 | 0,1477 |
| 540 | 0,4665 | 0,3959 | 0,3588 | 0,2121 | 0,1587 |
| 560 | 0,4976 | 0,4226 | 0,3831 | 0,2269 | 0,1700 |
| 580 | 0,5295 | 0,4502 | 0,4084 | 0,2422 | 0,1817 |
| 600 | 0,5625 | 0,4782 | 0,4340 | 0,2578 | 0,1937 |

* Вязкость чистых газов: CH_4 [9], C_2H_6 [10], C_3H_8 [11], $n-C_4H_{10}$ [12].

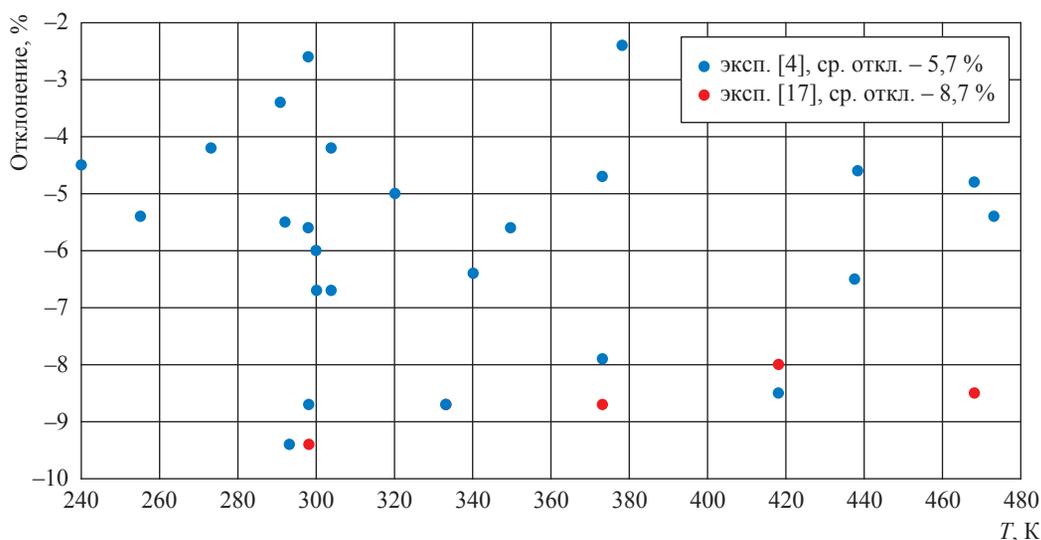


Рис. 3. Отклонения экспериментальных значений КВД смеси пропана и метана ($C_3H_8-CH_4$) от результатов расчетов авторов

и вычисленные другими методами значения, хотя температурная зависимость КВД параллельна усредненной экспериментальной зависимости [4, 16] и обобщающим зависимостям [17, 18]. При вычислении КВД существенное влияние оказывают погрешности обобщающих зависимостей коэффициентов вязкости чистых газов, поскольку непосредственно

влияют на точность нахождения величин $\Omega_{12}^2 \Omega_{12}^{(22)*}$ и A_{12}^* . Очевидно, что для углеводородных молекул необходимо использовать и другие модели потенциалов взаимодействия, хотя в современных источниках мало экспериментальных данных по рассматриваемым системам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00309).

Список литературы

1. Гиршфельдер Д. Молекулярная теория газов и жидкостей / Д. Гиршфельдер, Ч. Кергис, Р. Берд. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 929 с.
2. Ферцигер Д. Математическая теория процессов переноса в газах / Д. Ферцигер, Г. Капер. – М.: Мир, 1976. – 554 с.
3. Marrero T.R. Gaseous diffusion coefficients / T.R. Marrero, E.A. Mason // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. – Т. 1. – № 1. – С. 3–118.
4. Богатырёв А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии углеводородных и природных газов / А.Ф. Богатырёв, Б.А. Григорьев, М.А. Незовитина. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. – 144 с.
5. Bogatyrev A.F. Calculation of viscosity and diffusion coefficients in binary mixtures of dilute gases / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, V.R. Belalov et al. // Advanced Studies in Theoretical Physics. – 2017. – Т. 11. – № 6. – С. 283–296.
6. Богатырёв А.Ф. Расчет коэффициентов вязкости и диффузии разреженных бинарных смесей двуокси углерода с этаном и пропаном / А.Ф. Богатырёв, М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2018. – № 7 (73). – С. 7–12.
7. Bogatyrev A.F. Transport properties of natural gas mixtures related to viscosity / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Kucherenko // JP Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – Т. 15. – № 3. – С. 777–790.
8. Кучеренко М.А. Экспериментальные и расчетные значения отношения приведенных интегралов столкновения для коэффициентов вязкости и взаимной диффузии для систем H_2-CH_4 и H_2-CO_2 / М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова // Энергетика, информатика, инновации – 2017: сб. трудов VII Международной научно-технической конференции. – Смоленск: Универсум, 2017. – Т. 1. – С. 112–116.
9. Laesecke A. Correction to: Ab initio calculated results require new formulations for properties in the limit of zero density: The viscosity of methane (CH_4) / A. Laesecke, C.D. Muzny // Int. J. Thermophys. – 2018. – Т. 39. – С. 52.
10. Friend D.G. Thermophysical properties of ethane / D.G. Friend, H. Ingham, J.F. Ely // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1991. – Т. 20. – № 2. – С. 275–347.
11. Vogel E. Reference correlation of the viscosity of propane / E. Vogel, C. Kuechenmeister, E. Bich et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – Т. 27. – № 5. – С. 947–970.
12. Vogel E. Viscosity correlation for n-butane in the fluid region / E. Vogel, C. Kuechenmeister, E. Bich // High Temperatures – High Pressures. – 1999. – Т. 31. – С. 173–186.
13. Богатырёв А.Ф. Коэффициенты вязкости, диффузии и термодиффузионная постоянная в смеси разреженных газов H_2-N_2 / А.Ф. Богатырёв, В.Р. Белалов, М.А. Кучеренко и др. // Энергетика, информатика, инновации – 2017: сб. трудов VII Международной научно-технической конференции. – Смоленск: Универсум, 2017. – Т. 1. – С. 48–52.
14. Фокин Л.Р. Транспортные свойства смеси разреженных газов N_2-H_2 в базе данных ЭПИДИФ / Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47. – № 5. – С. 675–687.
15. Фокин Л.Р. Транспортные свойства смеси разреженных газов CH_4-N_2 / Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89. – № 1. – С. 240–249.
16. 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.
17. Moghadasi J. Transport coefficients of natural gases / J. Moghadasi, M.M. Papari, F. Yousefi et al. // J. Chem. Eng. Jpn. – 2007. – Т. 40. – № 9. – С. 698–710.
18. Abe Y. The viscosity and diffusion coefficients of the mixtures of four light hydrocarbon gases / Y. Abe, J. Kestin, H.E. Khalifa et al. // Physica A. – 1978. – Т. 93. – С. 155–170.

Binary diffusion coefficients of dilute gas mixtures containing CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$

A.F. Bogatyrev^{1*}, M.A. Kucherenko¹, O.A. Makeyenkova², A.D. Kozlov³

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

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

³ All-Russian Research Institute of Metrological Service, Bld. 46, Ozernaya street, Moscow, 119361, Russian Federation

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Keywords: dilute gas mixtures, binary diffusion, calculation method, hydrocarbon gases.

Abstract. A suggested by authors method for finding intermolecular potential parameters for unlike interactions using the viscosities of pure gases was used to calculate binary diffusion coefficients (BDC) of dilute gas mixtures according to the gas kinetic theory of Chapman and Enskog.

For equimolar gas mixtures containing CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 and $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, the BDCs for five gas systems have been calculated in the temperature range of 240...600 K. The results of BDC calculation have been compared with available experimental data and other calculated values. Within the experimental error, there was good agreement of calculation results with those of other authors.

References

1. HIRSCHFELDER, J.O., Ch.F. CURTISS, R.B. BIRD. *Molecular theory of gases and liquids* [Molekulyarnaya teoriya gazov i zhidkostey]. Translated from Engl. Moscow: Izdatelstvo Inostrannoy Literatury, 1961. (Russ.).
2. FERZIGER, J.H., H.G. KAPER. *Mathematical theory of transport processes in gases* [Matematicheskaya teoriya protsessov perenosa v gazakh]. Translated from Engl. Moscow: Mir, 1976. (Russ.).
3. MARRERO, T.R., E.A. MASON. Gaseous diffusion coefficients. *Phys. Chem. Ref. Data*. 1972, vol. 1, no. 1, pp. 3–118. ISSN 0047-2689.
4. BOGATYREV, A.F., B.A. GRIGORYEV, M.A. NEZOVITINA. *Mutual diffusion factors of hydrocarbon and natural gases* [Koeffitsiyenty vzaimnoy diffuzii uglevodorodnykh i prirodnykh gazov]. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2016. (Russ.).
5. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, V.R. BELALOV et al. Calculation of viscosity and diffusion coefficients in binary mixtures of dilute gases. *Advanced Studies in Theoretical Physics*. 2017, vol. 11, no. 6, pp. 283–296. ISSN 1313-1311.
6. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEENKOVA. Calculating viscosity and diffusion factors of dilute binary carbon dioxide mixtures with ethane and propane [Raschet koeffitsiyentov vyazkosti i diffuzii razrezhennykh binarnykh smesey dvoukisi ugleroda s etanom i propanom]. *Mezhdunarodnyy Nauchno-Issledovatel'skiy Zhurnal*. 2018, no. 7(73), pp. 7–12. ISSN 2227-6017. (Russ.).
7. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. KUCHERENKO. Transport properties of natural gas mixtures related to viscosity. *JP Journal of Heat and Mass Transfer*. 2018, vol. 15, no. 3, pp. 777–790. ISSN 0973-5763.
8. KUCHERENKO, M.A., O.A. MAKEENKOVA. Experimental and calculated ratios of reduced molecular collision integrals for viscosity factors and mutual diffusion factors of $\text{H}_2\text{-CH}_4$ и $\text{H}_2\text{-CO}_2$ systems [Eksperimentalnyye i raschetnyye znacheniya otnocheniya privedennykh integralov stolknoveniya dlya koeffitsiyentov vyazkosti i vzaimnoy diffuzii dlya sistem $\text{H}_2\text{-CH}_4$ и $\text{H}_2\text{-CO}_2$]. In: *Proc. of VII International scientific-technical conference “Power engineering, informatics, innovations – 2017”*. Smolensk, RF: Universum, 2017, vol. 1, pp. 112–116. (Russ.).
9. LAESECKE, A., C.D. MUZNY. Correction to: Ab initio calculated results require new formulations for properties in the limit of zero density: The viscosity of methane (CH_4). *Int. J. Thermophys.* 2018, vol. 39, pp. 52. ISSN 0195-928X.
10. FRIEND, D.G., H. INGHAM, J.F. ELY. Thermophysical properties of ethane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1991, vol. 20, no. 2, pp. 275–347. ISSN 0047-2689.
11. VOGEL, E., C. KUECHENMEISTER, E. BICH et al. Reference correlation of the viscosity of propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1998, vol. 27, no. 5, pp. 947–970. ISSN 0047-2689.
12. VOGEL, E., C. KUECHENMEISTER, E. BICH. Viscosity correlation for n-butane in the fluid region. *High Temperatures – High Pressures*. 1999, vol. 31, pp. 173–186. ISSN 0018-1544.
13. BOGATYREV, A.F., V.R. BELALOV, M.A. KUCHERENKO et al. Viscosity and diffusion factors, and thermal diffusion constant in a mixture of dilute gases $\text{H}_2\text{-N}_2$ [Koeffitsiyenty vyazkosti, diffuzii v termodiffuzionnaya postoyannaya v smesi razrezhennykh gazov $\text{H}_2\text{-N}_2$]. In: *Proc. of VII International scientific-technical conference “Power engineering, informatics, innovations – 2017”*. Smolensk, RF: Universum, 2017, vol. 1, pp. 48–52. (Russ.).

14. FOKIN, L.R., A.N. KALASHNIKOV. Transport properties of a mixture of dilute gases N_2-H_2 in the EPIDIF data base [Transportnyye svoystva smesi razrezhennykh gazov N_2-H_2 v baze dannykh EPIDIF]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*. 2009, vol. 47, no. 5, pp. 675–687. ISSN 0040-3644. (Russ.).
15. FOKIN, L.R., A.N. KALASHNIKOV. Transport properties of a mixture of dilute gases CH_4-N_2 [Transportnyye svoystva smesi razrezhennykh gazov CH_4-N_2]. *Inzhenerno-Fizicheskiy Zhurnal*. 2016, vol. 89, no. 1, pp. 240–249. ISSN 0021-0285. (Russ.).
16. KOSOV, N.D., B.P. SOLONITSYN. Temperature dependency of self-diffusion factors and mutual diffusion of gases [Temperaturnaya zavisimost koeffitsiyentov samodiffuzii i vzaimnoy diffuzii gazov]. *Teplofizicheskiye Svoystva Veshchestv i Materialov*. 1982, no. 17, pp. 4–24. (Russ.).
17. MOGHADASI, J., M.M. PAPARI, F. YOUSEFI et al. Transport coefficients of natural gases. *J. Chem. Eng. Jpn*. 2007, vol. 40, no. 9, pp. 698–710. ISSN 0021-9592.
18. Abe, Y., J. Kestin, H.E. Khalifa et al. The viscosity and diffusion coefficients of the mixtures of four light hydrocarbon gases. *Physica A*. 1978, vol. 93, pp. 155–170. ISSN 0378-4371.

УДК: 533.735

Термодиффузионное разделение в разреженной пятикомпонентной газовой системе

А.Ф. Богатырёв^{1*}, О.А. Макеенкова², М.А. Кучеренко¹

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

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

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Тезисы. Проведены экспериментальное исследование, а также расчет по ранее предложенной методике термодиффузионных характеристик пятикомпонентной смеси природных газов H_2 , He, CH_4 , N_2 и CO_2 . Измерения и расчет проводились при температурах газовой смеси, К: холодной области – 280; горячей – 400, 600 и 800. Исследована смесь, содержащая компоненты приблизительно в равных долях, а также определена зависимость термодиффузионных характеристик от концентрации H_2 и CO_2 при примерно равных соотношениях остальных газов. По ранее предложенной методике рассчитаны разделение и термодиффузионные постоянные экспериментально исследованных смесей газов. Расхождение измеренных и вычисленных значений находится в пределах 4...10 %, что говорит о неплохом согласии эксперимента и расчета для пятикомпонентных газовых систем.

Ключевые слова: пятикомпонентная разреженная газовая система, термодиффузионная постоянная, эксперимент, метод расчета.

Тепломассообменные процессы играют важную роль во многих областях науки и техники. Процессы, протекающие в различных тепломассообменных системах и аппаратах, требуют знания теплофизических свойств веществ в многокомпонентных газовых смесях в широком диапазоне концентраций и температур. Явление термодиффузии приводит к изменению состава газовой смеси при наличии градиента температур. Роль термодиффузии в природе и производстве многообразна. В одних случаях данный эффект используют самостоятельно, в других необходимо либо от него избавляться, либо учитывать его влияние на процессы тепломассообмена и теплофизические свойства веществ [1–6].

На сегодняшний день термодиффузия экспериментально исследована в основном в 3-компонентных, нескольких 4-компонентных и только в одной 5-компонентной системах в ограниченном интервале концентраций [1, 7–24]. В настоящей работе рассмотрено термодиффузионное разделение 5-компонентной системы H_2 –He– CH_4 – N_2 – CO_2 при трех вариантах разности температур холодной (T_1) и горячей (T_2) областей газовой смеси ($T_1 = 280$ К; $T_2 = 400$, или 600, или 800 К) в зависимости от концентрации водорода и углекислого газа при условии, что соотношение концентраций других компонентов примерно равно единице. Измерения выполнялись с помощью модифицированного двухколбового аппарата [20, 25, 26]. Анализ газовой смеси до и после разделения проводился при помощи весового, интерференционных и прецизионных лабораторных газовых анализаторов, а в отдельных экспериментах – хроматографическим методом.

Соотношение концентраций входящих в смесь газов измерялось с точностью до 10^{-3} , а термодиффузионных постоянных – с относительной погрешностью 5...8 %. В отдельных случаях при малом разделении компонентов погрешность составляла приблизительно 10 %.

Методика расчета термодиффузионной постоянной ($\alpha_{T_{ij}}^{mlt}$) в многокомпонентных газовых системах с использованием концентрационной зависимости в бинарных

системах описана ранее [7, 11, 15, 16, 20]. Рассмотрим данный метод подробнее. Так, для многокомпонентной смеси газов выполняется соотношение

$$\alpha_{T_{ij}}^{\text{mlt}} = \frac{\frac{\Delta x_i}{x_i} - \frac{\Delta x_j}{x_j}}{\ln \frac{T_2}{T_1}}, \quad (1)$$

где x_i и x_j – первоначальные значения мольных долей i -го и j -го компонентов в исследуемой смеси газов; Δx_i и Δx_j – сдвиги мольных долей i -го и j -го компонентов газовой смеси между областями с температурами T_1 и T_2 [12, 25, 27].

Далее можно получить уравнение для расчета термодиффузионного разделения Δx_i через соответствующее разделение в бинарных смесях газов Δx_{ij} [27–29]:

$$\Delta x_i = x_i^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{\Delta x_{ij}}{x_{ij}^2}, \quad (2)$$

где Δx_{ij} – разделение в соответствующей бинарной смеси при концентрации i -го компонента x_{ij} в исходной бинарной смеси газов при выполнении равенства

$$\frac{x_i}{x_j} = \frac{x_{ij}}{x_{ji}}. \quad (3)$$

Значения Δx_{ij} можно вычислить либо по экспериментальным данным, либо теоретически исходя из строгой или элементарной кинетических теорий [28, 30], либо используя полупирические методы расчета [31, 32]. В последнем случае для вычисления Δx_{ij} можно применить соотношение

$$\Delta x_{ij} = x_{ij} x_{ji} \left(1 - \frac{a_{ij}}{2} \right) \frac{\sqrt{m_j} - \sqrt{m_i}}{x_{ij} \sqrt{m_i} + x_{ji} \sqrt{m_j}} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4)$$

где m_i и m_j – массы молекул сортов i и j ; a_{ij} – эмпирический коэффициент [31, 32]. Значения a_{ij} для ряда бинарных систем газов опубликованы [20, 21, 33].

Вычислив значения Δx_i и Δx_j по формуле (2) при соблюдении условия (3), по формуле (1) рассчитывают соответствующие значения $\alpha_{T_{ij}}^{\text{mlt}}$ в многокомпонентной смеси. Экспериментальное значение $\alpha_{T_{ij}}^{\text{mlt}}$ также можно получить подстановкой в формулу (1) результата измерения Δx_i в многокомпонентной системе.

Смесь $\text{H}_2\text{--He--CH}_4\text{--N}_2\text{--CO}_2$ с равной концентрацией всех компонентов исследована при температурах $T_1 = 280$ К и $T_2 \in \{400$ К; 600 К; 800 К}. Результаты измерений и расчетные значения (см. формулы (1)–(4)) $\alpha_{T_{ij}}^{\text{mlt}}$ приведены в таблице.

Согласно данным таблицы в пределах экспериментальной погрешности можно пренебречь зависимостью от T_2 , хотя термодиффузионное разделение отдельных компонентов при увеличении температуры горячей области от 400 до 800 К возрастает примерно в 3 раза. Аналогичные результаты наблюдаются для данной смеси газов и в отношении термодиффузионных постоянных, вычисленных по формулам (1)–(4).

На рис. 1 и 2 приведены результаты измерений, а также вычисленные значения термодиффузионных постоянных при изменении концентрации самого легкого компонента – водорода ($x(\text{H}_2) = 0,1004; 0,2007; 0,2996; 0,3995; 0,5003; 0,6009; 0,7998; 0,9006$, см. рис. 1) и тяжелого – двуокиси углерода ($x(\text{CO}_2) = 0,0998; 0,2008; 0,3005; 0,3997; 0,5006; 0,5996; 0,7008; 0,9007$, см. рис. 2). Измерения проводились в основном при температурах $T_1 = 280$ К и $T_2 = 600$ К. Для отдельных смесей газов

Термодиффузионные постоянные 5-компонентной эквимольярной смеси $\text{H}_2\text{--He--CH}_4\text{--N}_2\text{--CO}_2$ разной температуры

| x(H ₂)/x(He) = 0,999; x(He)/x(CH ₄) = 1,001; x(CH ₄)/x(N ₂) = 1,000; x(N ₂)/x(CO ₂) = 0,999 | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|
| Режим | $\alpha_{T_{12}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{13}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{14}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{15}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{23}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{24}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{25}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{34}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{35}}^{\text{mlt}}$ | $\alpha_{T_{45}}^{\text{mlt}}$ | |
| $T_1 = 280$ К, $T_2 = 400$ К | эксперимент | 0,01 | 0,29 | 0,32 | 0,37 | 0,28 | 0,32 | 0,36 | 0,05 | 0,08 | 0,04 |
| | расчет | 0,011 | 0,284 | 0,328 | 0,373 | 0,272 | 0,316 | 0,362 | 0,044 | 0,089 | 0,045 |
| $T_1 = 280$ К, $T_2 = 600$ К | эксперимент | 0,01 | 0,28 | 0,33 | 0,37 | 0,28 | 0,31 | 0,37 | 0,04 | 0,09 | 0,05 |
| | расчет | 0,010 | 0,285 | 0,328 | 0,373 | 0,276 | 0,318 | 0,363 | 0,042 | 0,088 | 0,045 |
| $T_1 = 280$ К, $T_2 = 800$ К | эксперимент | 0,01 | 0,29 | 0,34 | 0,36 | 0,27 | 0,30 | 0,35 | 0,04 | 0,08 | 0,05 |
| | расчет | 0,009 | 0,286 | 0,328 | 0,373 | 0,277 | 0,319 | 0,364 | 0,042 | 0,087 | 0,045 |
| Погрешность эксперимента $\epsilon_{\text{эксп}}$, % | | 7,9 | 6,4 | 5,9 | 5,1 | 6,1 | 5,8 | 5,5 | 9,8 | 8,1 | 9,7 |

Примечание. Значения a_{ij} вычислены по ранее опубликованным данным [11, 20, 21].

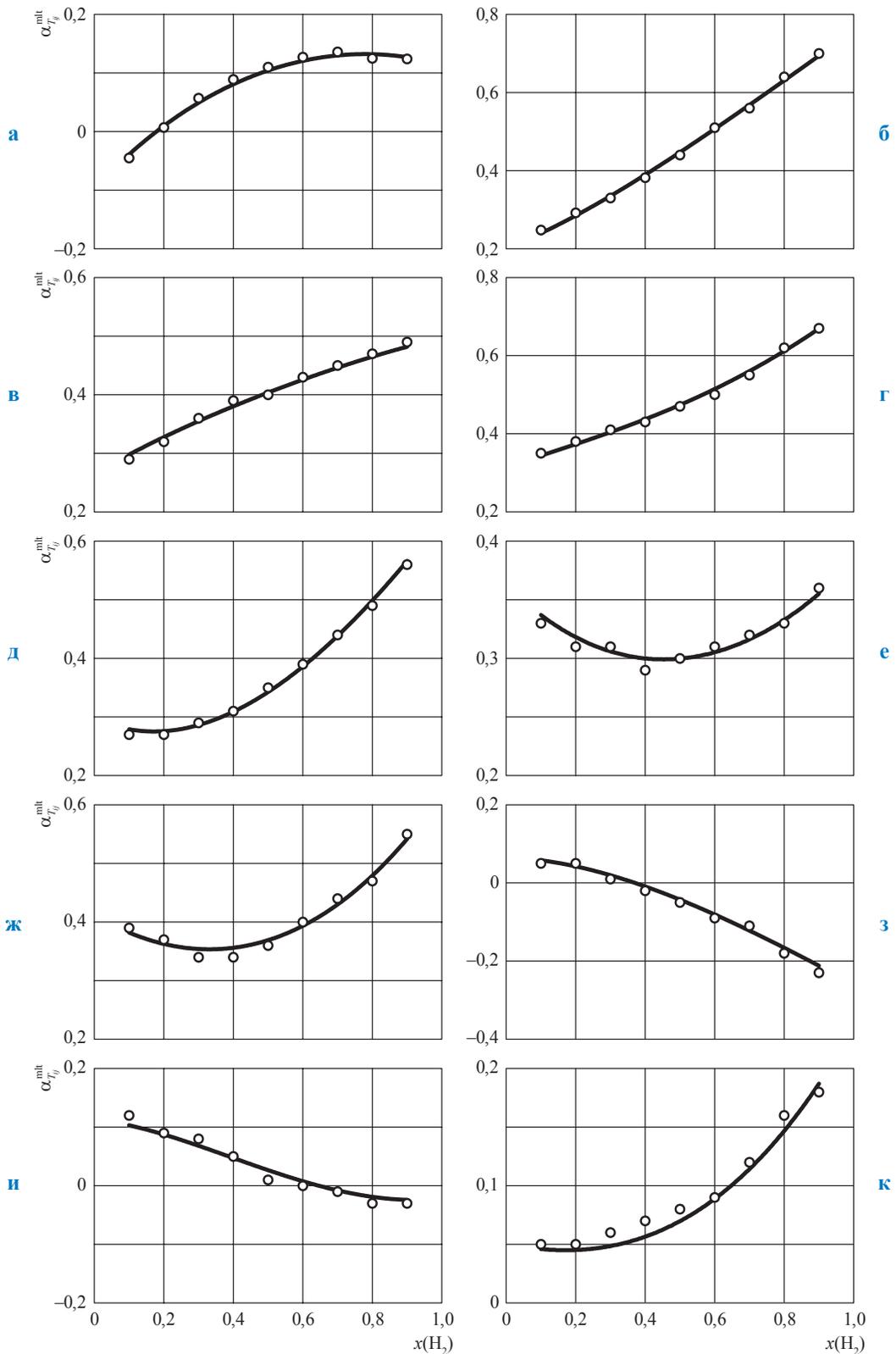


Рис. 1. Зависимость термодиффузионных постоянных $\alpha_{T_{ij}}^{mlt}$ в 5-компонентной газовой системе $H_2-Ne-CH_4-N_2-CO_2$ (где $x(He)/x(CH_4) = 1,001$; $x(CH_4)/x(N_2) = 1,000$; $x(N_2)/x(CO_2) = 0,999$) от мольной доли водорода при $T_1 = 280$ К, $T_2 = 600$ К: $i = H_2, j = He, \epsilon_{эксп} = 7,8$ % (а); $i = H_2, j = CH_4, \epsilon_{эксп} = 6,8$ % (б); $i = H_2, j = N_2, \epsilon_{эксп} = 5,7$ % (в); $i = H_2, j = CO_2, \epsilon_{эксп} = 6,1$ % (г); $i = He, j = CH_4, \epsilon_{эксп} = 7,5$ % (д); $i = He, j = N_2, \epsilon_{эксп} = 5,5$ % (е); $i = He, j = CO_2, \epsilon_{эксп} = 6,2$ % (ж); $i = CH_4, j = N_2, \epsilon_{эксп} = 6,4$ % (з); $i = CH_4, j = CO_2, \epsilon_{эксп} = 6,9$ % (и); $i = N_2, j = CO_2, \epsilon_{эксп} = 7,2$ % (к)

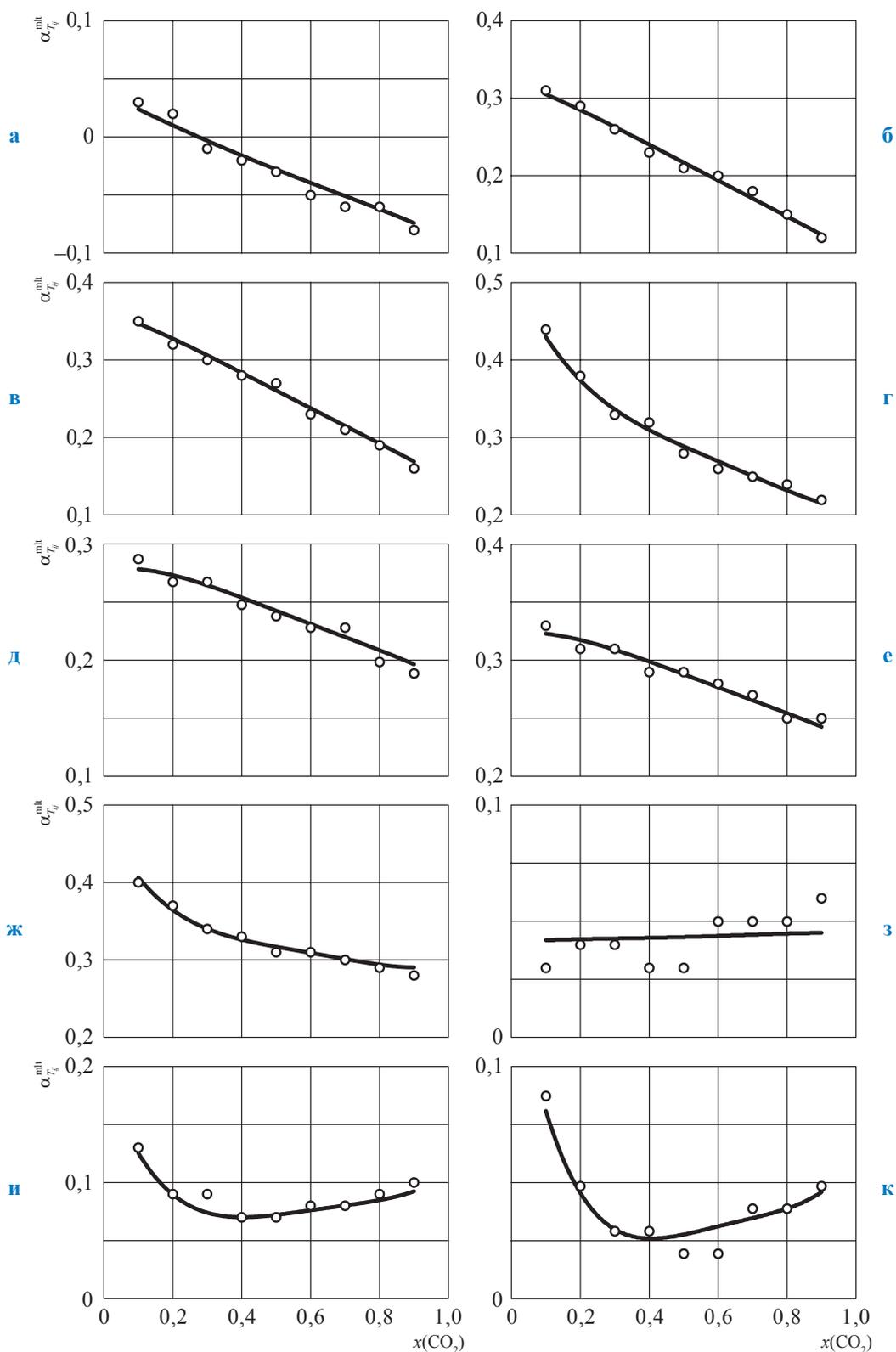


Рис. 2. Зависимость термодиффузионных постоянных $\alpha_{T_j}^{mlt}$ в 5-компонентной газовой системе $\text{H}_2\text{-He-CH}_4\text{-N}_2\text{-CO}_2$ от мольной доли двуокиси углерода при температуре $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 600 \text{ K}$. $\varepsilon_{\text{жсп}}$, %: 6,4 (а); 6,7 (б); 7,1 (в); 6,1 (г); 5,5 (д); 6,7 (е); 6,2 (ж); 7,2 (з); 7,1 (и); 7,6 (к). Эспликации к графикам см. в подписи к рис. 1

проводились контрольные измерения при $T_2 = 400$ К и $T_2 = 800$ К. Значения $\alpha_{T_y}^{\text{mlt}}$, вычисленные по результатам этих измерений, совпадают в пределах экспериментальной ошибки.

Как видно на графиках, увеличение концентрации наиболее легкого компонента – водорода – приводит к увеличению почти всех термодиффузионных постоянных других пар газов, кроме уменьшения $\alpha_{T_{\text{CH}_4, \text{N}_2}}^{\text{mlt}}$ и $\alpha_{T_{\text{CH}_4, \text{CO}_2}}^{\text{mlt}}$ и слабого изменения $\alpha_{T_{\text{He, N}_2}}^{\text{mlt}}$.

Добавка тяжелого компонента – углекислого газа – приводит к уменьшению почти всех термодиффузионных постоянных с ростом концентрации углекислого газа, за исключением системы $\text{CH}_4\text{--N}_2$, где $\alpha_{T_{\text{CH}_4, \text{N}_2}}^{\text{mlt}}$ остается

постоянной, и значений $\alpha_{T_{\text{CH}_4, \text{CO}_2}}^{\text{mlt}}$, $\alpha_{T_{\text{N}_2, \text{CO}_2}}^{\text{mlt}}$, которые сначала уменьшаются, а затем при росте концентрации CO_2 немного увеличиваются.

Предложенная ранее методика расчета термодиффузионной постоянной [16, 20, 21, 23] через термодиффузионные постоянные или величину термодиффузионного разделения бинарных газовых смесей, как показали эксперименты и расчеты, позволяет в пределах 4...10% рассчитывать термодиффузионные постоянные в трех-пятикомпонентных разреженных газовых системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00309).

Список литературы

1. Шашков А.Г. Фактор термодиффузии газовых смесей / А.Г. Шашков, А.Ф. Золотухина, В.Б. Василенко. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 239 с.
2. Джонс К. Разделение изотопов методом термодиффузии / К. Джонс, В. Ферри. – М.: ГИИЛ, 1947. – 168 с.
3. Рабинович Г.Д. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией / Г.Д. Рабинович. – М.: Атомиздат, 1981. – 144 с.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Интеллект, 2008. – 502 с.
5. Александров И.А. Массопередача при ректификации абсорбции многокомпонентных смесей / И.А. Александров. – Л.: Химия, 1975. – 319 с.
6. Ксандопуло Г.И. Химия пламени / Г.И. Ксандопуло. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
7. Laranjeira M.F. Experimental and theoretical thermal diffusion factors in gaseous mixture: III. Ternary mixtures / M.F. Laranjeira, J. Kistemaker // Physica. – 1960. – Т. 26. – № 6. – С. 431–439.
8. Deb S.K. Thermal diffusion in ternary gas mixtures / S. K. Deb, A. K. Barua // Physica. – 1967. – Т. 34. – №. 3. – С. 438–444.
9. Ghosh A.K. Thermal diffusion in multicomponent gas mixtures / A.K. Ghosh, A.K. Batabyal, A.K. Barua // J. Chem. Phys. – 1967. – Т. 47. – № 10. – С. 3704–3707.
10. Богатырёв А.Ф. Термодиффузионное разделение в многокомпонентных газовых смесях / А.Ф. Богатырёв, Ю.И. Жаврин, В.Ф. Крючков // Прикладная и теоретическая физика: сб. – Алма-Ата: КазГУ, 1977. – № 9. – С. 98–104.
11. Bogatyrev A.F. Effect of thermodiffusive separation of components on heat transfer in multicomponent gas mixtures / A.F. Bogatyrev, Y.I. Zhavrin, N.D. Kosov et al. // Heat Transfer. Sov. Res. – 1978. – Т. 10. – № 2. – С. 38–42.
12. Богатырёв А.Ф. Термодиффузия в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырёв, О.А. Куликова // Научное обозрение. – 2012. – № 3. – С. 160–166.
13. Богатырёв А.Ф. О некоторых особенностях термодиффузии в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырёв, О.А. Куликова, М.А. Незовитина // Научное обозрение. – 2013. – № 8. – С. 55–59.
14. Незовитина М.А. Анализ и обобщение опытных данных по термодиффузии в газовых смесях / М.А. Незовитина, А.Ф. Богатырёв, О.А. Макеенкова и др. – Смоленск: Универсум, 2014. – 156 с.
15. Bogatyrev A.F. Calculational method in treating thermal diffusion characteristics in ternary gas mixtures / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Nezovitina // Advanced Studies in Theoretical Physics. – 2014. – Т. 8. – № 28. – С. 1199–1204.

16. Bogatyrev A.F. Temperature and concentration dependences of thermal-diffusion separation in ternary gas systems / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Nezovitina // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2014. – Т. 87. – № 5. – С. 1255–1265.
17. Богатырёв А.Ф. Термодиффузионное разделение в бинарной смеси газов с добавкой инертного газа / А.Ф. Богатырёв, О.А. Макеенкова, М.А. Незовитина // *Естественные и технические науки*. – 2014. – № 2. – С. 37–42.
18. Незовитина М.А. К расчету термодиффузионных постоянных трехкомпонентной газовой системы в рамках строгой кинетической теории / М.А. Незовитина, А.Ф. Богатырёв, О.А. Макеенкова // *Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 4 (24). – С. 88–92.
19. Богатырёв А.Ф. Термодиффузионные постоянные в бинарных и трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырёв, О.А. Макеенкова, М.А. Незовитина // *Естественные и технические науки*. – 2015. – № 10 (88). – С. 105–108.
20. Bogatyrev A.F. Experimental study of thermal diffusion in multicomponent gaseous systems / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Nezovitina // *International Journal of Thermophysics*. – 2015. – Т. 36. – № 4. – С. 633–647.
21. Богатырёв А.Ф. Термодиффузия в разреженных трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырёв, Б.А. Григорьев, О.А. Макеенкова // *Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. – № 4 (28). – С. 50–55.
22. Bogatyrev A.F. Thermal diffusion in H_2 - CH_4 , H_2 - N_2 and N_2 - CO_2 gas mixtures with addition of third component / A.F. Bogatyrev, M.A. Kucherenko, O.A. Makeenkova et al. // *JP Journal of heat and mass transfer*. – 2016. – Т. 13. – № 4. – С. 533–546.
23. Nezovitina M.A. Dependence of the thermodiffusion constant of a mixture of two gases on the addition of a third gas to it / M.A. Nezovitina, A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2016. – Т. 89. – № 3. – С. 733–740.
24. Макеенкова О.А. Особенности термодиффузионного разделения в разреженных трехкомпонентных газовых системах / О.А. Макеенкова, В.Р. Белалов, А.Ф. Богатырёв // *Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2 (30). – С. 99–103.
25. Грю К.Г. Термическая диффузия в газах / К.Г. Грю, Т.Л. Иббс. – М.: Гостехиздат, 1956. – 183 с.
26. Куликова О.А. Методика измерения термодиффузионного разделения в многокомпонентных газовых системах / О.А. Куликова // *Сб. трудов 9-й Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Информационные технологии, энергетика и экономика»*. – Смоленск: Филиал МЭИ в г. Смоленске, 2012. – Т. 2. – С. 132–134.
27. Богатырёв А.Ф. Измерение и расчет термодиффузионного разделения в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырёв, О.А. Куликова // *Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 36–40.
28. Valk F., van der. Thermal diffusion in ternary mixtures. I. Theory / F. van der Valk // *Physica*. – 1963. – Т. 29. – № 5. – С. 417–426.
29. Вальдман Л.В. Явления переноса в газах при среднем давлении / Л.В. Вальдман // *Термодинамика газов: сб. / пер. с англ. и нем. яз. под ред. В.С. Зуева*. – М.: Машиностроение, 1970. – С. 169–414.
30. Whalley E. The elementary theory of thermal diffusion / E. Whalley, E.R.S. Winter // *Trans. Farad. Soc.* – 1950. – Т. 46. – С. 517–526.
31. Богатырёв А.Ф. Полуэмпирическая формула для вычисления термодиффузионного разделения в бинарных смесях газов / А.Ф. Богатырёв, Н.Д. Косов, Е.Е. Маклецова // *Инженерно-физический журнал*. – 1975. – Т. 29. – № 2. – С. 177–178.
32. Богатырёв А.Ф. К вычислению термодиффузионного разделения в бинарных газовых смесях / А.Ф. Богатырёв, В.Ф. Крючков // *Прикладная и теоретическая физика: сб.* – Алма-Ата: КазГУ, 1976. – № 8. – С. 107–111.
33. Богатырёв А.Ф. Методика обобщения экспериментальных данных по термодиффузионному разделению в разреженных газах / А.Ф. Богатырёв, С.Н. Гудоменко, Е.Е. Маклецова // *Теплофизические свойства веществ и материалов*. – 1982. – № 17. – С. 133–139.

Thermal diffusion separation in dilute five-component gas systems

A.F. Bogatyrev^{1*}, O.A. Makeyenkova², M.A. Kucherenko¹

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

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

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Abstract. This article presents an experimental study of thermal diffusion in an equimolar five-component H₂, He, CH₄, N₂ and CO₂ mixture, and its thermal-diffusion characteristics calculated using a previously suggested method. Measurements and calculations have been done for temperatures of 280 K (cold area of the gas mixture), and 400, 600 and 800 K (its hot area). The dependence of thermal diffusion factor on concentration of H₂ and CO₂ at approximately equal concentration of the remaining gases has been studied as well. With the help of the suggested method, the thermal diffusion separation and thermal diffusion factors have been calculated for experimentally studied gas mixtures. Deviations between the measured and the calculated values are in the range of 4...10 %, which indicates good agreement between the experiment and the calculation results for the five-component gas systems.

Keywords: five-component dilute gas system, thermal diffusion factor, experiment, calculation method.

References

1. SHASHKOV, A.G., A.F. ZOLOTUKHINA, V.B. VASILENKO. *Thermal diffusion factor of gas mixtures* [Faktor termodiffuzii gazovykh smesey]. Minsk: Belorusskaya nauka, 2007. (Russ.).
2. JONES, R.C., W.H. FURRY. *The separation of isotopes by thermal diffusion* [Razdeleniye izotopov metodom termodiffuzii]. Translated from English. Moscow: Gosudarstvennoye izdatelstvo inostrannoy literatury, 1947. (Russ.).
3. RABINOVICH, G.D. Fractionation of isotopes and other mixtures using thermal diffusion [Razdeleniye izotopov i drugikh smesey termodiffuziyey]. Moscow: Atomizdat, 1981. (Russ.).
4. FRANK-KAMENETSKIY, D.A. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics [Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike]. Moscow: Intellect, 2008. (Russ.).
5. ALEKSANDROV, I.A. *Mass transfer during rectification of asorbition of multi-component mixtures* [Massoperedacha pri rektifikatsii absorbtzii mnogokomponentnykh smesey]. Leningrad: Khimiya, 1975. (Russ.).
6. KSANDOPULO, G.I. *Chemistry of flame* [Khimiya plameni]. Moscow: Khimiya, 1980. (Russ.).
7. LARANJEIRA, M.F., J. KISTEMAKER. Experimental and theoretical thermal diffusion factors in gaseous mixture: III. Ternary mixtures. *Physica*. 1960, vol. 26, no. 6, pp. 431–439.
8. DEB, S.K., A.K. BARUA. Thermal diffusion in ternary gas mixtures. *Physica*. 1967, vol. 34, no. 3, pp. 438–444.
9. GHOSH, A.K., A.K. BATABYAL, A.K. BARUA. Thermal diffusion in multicomponent gas mixtures. *J. Chem. Phys.* 1967, vol. 47, no. 10, pp. 3704–3707. ISSN 0021-9606.
10. BOGATYREV, A.F., Yu.I. ZHAVRIN, V.F. KRYUCHKOV. Thermal-diffusion fractionation in multicomponent gas mixtures [Termodiffuzionnoye razdeleniye v mnogokomponentnykh gazovykh smesyakh]. *Prikladnaya i Teoreticheskaya Fizika*: collected papers. Alma-Ata: Kazakhskiy State University (KazGU), 1977, no. 9, pp. 98–104. (Russ.).
11. BOGATYREV, A.F., Y.I. ZHAVRIN, N.D. KOSOV et al. Effect of thermodiffusive separation of components on heat transfer in multicomponent gas mixtures. *Heat Transfer: Sov. Res.* 1978, vol. 10, no. 2, pp. 38–42. (Russ.).
12. BOGATYREV, A.F., O.A. KULIKOVA. Thermal diffusion in the ternary gas systems [Termodiffuziya v trekhkomponentnykh gazovykh sistenakh]. *Nauchnoye Obozreniye*. 2012, no. 3, pp. 160–166. ISSN 2500-0780. (Russ.).
13. BOGATYREV, A.F., O.A. KULIKOVA, M.A. NEZOVITINA. On some special features of thermal diffusion in ternary gas systems [O nekotorykh osobennostyakh termodiffuzii v trekhkomponentnykh gazovykh sistemakh]. *Nauchnoye Obozreniye*. 2013, no. 8, pp. 55–59. ISSN 2500-0780. (Russ.).
14. NEZOVITINA, M.A., A.F. BOGATYREV, O.A. MAKEYENKOVA. *Analysis and synthesis of the emperical data about thermal diffusion in gas mixtures* [Analiz i obobshcheniye opytnykh dannykh po termodiffuzii v gazovykh smesyakh]. Smolensk: Universum, 2014. (Russ.).
15. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. NEZOVITINA. Calculational method in treating thermal diffusion characteristics in ternary gas mixtures. *Advanced Studies in Theoretical Physics*. 2014, vol. 8, no. 28, pp. 1199–1204. ISSN 1313-1311.
16. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. NEZOVITINA. Temperature and concentration dependences of thermal-diffusion separation in ternary gas systems. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2014, vol. 87, no. 5, pp. 1255–1265. ISSN 1062-0125.

17. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. NEZOVITINA. Thermal-diffusion fractioning in a binary gas mixture with a neutral-gas additive [Termodiffuzionnoye razdeleniye v binarnoy smesi gasov s dobavkoy inertnogo gaza]. *Yestestvennyye i Tekhnicheskiye Nauki*. 2014, no. 2, pp. 37–42. ISSN 1684-2626. (Russ.).
18. NEZOVITINA, M.A., A.F. BOGATYREV, O.A. MAKEENKOVA. About the calculation of thermal diffusion factors for ternary gas system in the context of rigorous kinetic theory [K raschety termodiffuzionnykh postoyannykh trekhkomponentnoy gazovoy sistemy v ramkakh strogoy kineticheskoy teorii]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2015, no. 4 (24): Actual issues in research of stratal hydrocarbons systems, pp. 88–92. ISSN 2306-8949. (Russ.).
19. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. NEZOVITINA. Constants of thermal diffusion in binary and ternary gas systems [Termodiffuzionnyye postoyannyye v binarnykh i trekhkomponentnykh gazovykh sistemakh]. *Yestestvennyye i Tekhnicheskiye Nauki*. 2015, no. 10 (88), pp. 105–108. ISSN 1684-2626. (Russ.).
20. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. NEZOVITINA. Experimental study of thermal diffusion in multicomponent gaseous systems. *International Journal of Thermophysics*. 2015, vol. 36, no. 4, pp. 633–647. ISSN 0195-928X.
21. BOGATYREV, A.F., B.A. GRIGORYEV, O.A. MAKEENKOVA. Thermal diffusion in rarefield ternary gas systems [Termodiffuziya v razrezhennykh trekhkomponentnykh gazovykh sistemakh]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2016, no. 4 (28): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 50–55. ISSN 2306-8949. (Russ.).
22. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEENKOVA et al. Thermal diffusion in H_2-CH_4 , H_2-N_2 and N_2-CO_2 gas mixtures with addition of third component. *JP Journal of heat and mass transfer*. 2016, vol. 13, no. 4, pp. 533–546. ISSN 0973-5763.
23. NEZOVITINA, M.A., A.F. BOGATYREV, O.A. MAKEENKOVA. Dependence of the termodiffusion constant of a mixture of two gases on the addition of a third gas to it. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016, vol. 89, no. 3, pp. 733–740. ISSN 1062-0125.
24. MAKEENKOVA, O.A., V.R. BELALOV, A.F. BOGATYREV. Features of thermal diffusion separation in rarefied ternary gas systems [Osobennosti termodiffuzionnogo razdeleniya v razrezhennykh trekhkomponentnykh gazovykh sistemakh]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 99–103. ISSN 2306-8949. (Russ.).
25. GREW, K E., T.L. IBBS. Thermal diffusion in gases [Termicheskaya diffuziya v gazakh]. Translated from English. Moscow: Gostekhizdat, 1956. (Russ.).
26. KULIKOVA, O.A. Procedure to measure thermal-diffusion fractioning in multicomponent gas systems [Metodika izmereniya termodiffuzionnogo razdeleniya v mnogokomponentnykh gazovykh sistemakh]. In: *Proc. of 9th International scientific and technical conference of students and post-graduates "Informational technologies, power engineering and economics"*. Smolensk: Branch of National research university "MPEI" in Smolensk, 2012, vol. 2, pp. 132–134. (Russ.).
27. BOGATYREV, A.F. and O.A. KULIKOVA. Measurements and calculations of thermal diffusion separation in ternary gaseous systems [Izmereniye i raschet termodiffuzionnogo razdeleniya v trekhkomponentnykh gazovykh sistemakh]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 1 (12): Actual problems of studies of hydrocarbon field bedded systems, pp. 36–40. ISSN 2306-8949. (Russ.).
28. Valk, F., van der. Thermal diffusion in ternary mixtures. I. Theory. *Physica*. 1963, vol. 29, no. 5, pp. 417–426.
29. WALDMANN, L. Transfer phenomena in gases at moderate pressure [Yavleniya perenosa v gazakh pri srednem davlenii]. In: *Thermodynamics of gases [Termodinamika gazov]*: collected book. Translated from English and German. Moscow: Mashinostroyeniye, 1970, pp. 169–414. (Russ.).
30. WHALLEY, E., E.R.S. WINTER. The elementary theory of thermal diffusion. *Trans. Farad. Soc.* 1950, vol. 46, pp. 517–526.
31. BOGATYREV, A.F., N.D. KOSOV, Ye.Ye. MAKLETSOVA. Semiempiric formula for calculation thermal-diffusion fractioning in binary gas mixtures [Poluempiricheskaya formula dlya vychisleniya termodiffuzionnogo razdeleniya v binarnykh smesyakh gazov]. *Inzhenerno-Fizicheskiy Zhurnal*. 1975, vol. 29, no. 2, pp. 177–178. ISSN 0021-0285. (Russ.).
32. BOGATYREV, A.F., V.F. KRYUCHKOV. To calculation of thermal-diffusion fractioning in binary gas mixtures [K vychisleniyu termodiffuzionnogo razdeleniya v binarnykh gazovykh smesyakh]. In: *Applied and theoretical physics [Prikladnaya i teoreticheskaya fizika]*: collected papers. Alma-Ata: Kazakh State University, 1976, no. 8, pp. 107–111. (Russ.).
33. BOGATYREV, A.F., S.N. Gudomenko, Ye.Ye. MAKLETSOVA. Procedure for synthesising experimental data according to thermal-diffusion fractioning in dilute gases [Metodika obobshcheniya eksperimentalnykh dannykh po termodiffuzionnomu razdeleniya v razrezhennykh gazakh]. *Teplofizicheskiye Svoystva Veshchestv i Materialov*. 1982, no. 17, pp. 133–139. (Russ.).

УДК 543.544+543.42

Цели и предпосылки создания комплексной методики определения компонентно-фракционных и структурно-групповых составов углеводородных смесей

А.Г. Касперович^{1*}, О.А. Омельченко², Ю.В. Мамонтова²

¹ ООО «Газпром переработка», Российская Федерация, 194044, г. Санкт-Петербург, ул. Смолячкова, д. 6, к. 1, стр. 1

² ООО «Газпром геологоразведка», Российская Федерация, 625000, г. Тюмень, ул. Герцена, д. 70

* E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru

Тезисы. Компонентно-фракционные составы и базовые физико-химические свойства компонентов (псевдокомпонентов) являются необходимой информацией для современного моделирования процессов разработки месторождений и последующей подготовки и переработки углеводородного сырья. Эти данные определяются преимущественно экспериментально с привлечением адаптивного моделирования. При определении базовых свойств псевдокомпонентов (плотности, вязкости и др.) существует методологическая проблема несовпадения состава фракций, выделенных методом фракционной разгонки и сформированных по хроматограммам. В статье рассматриваются возможности и варианты создания новой методики хроматографического определения компонентно-фракционных составов углеводородных смесей в комплексе с определением структурно-группового состава псевдокомпонентов. Для расчетов физико-химических свойств псевдокомпонентов по их структурно-групповым составам необходимо получить зависимости базовых свойств групп углеводородов от температур кипения. Представлены и оценены предварительные результаты этой работы. Реализация данной методики позволит значительно упростить расчеты свойств разнообразных углеводородных смесей.

Ключевые слова: компонентно-фракционный состав, фракции, физико-химические свойства, хроматографические исследования, ректификация, индивидуальный состав, групповой состав, структурно-групповой состав.

Базовой информацией для применения цифровых технологий разработки газоконденсатных (ГКМ) и нефтегазоконденсатных (НГКМ) месторождений, промышленной подготовки и последующей переработки газа и газового конденсата являются компонентно-фракционный состав (КФС) углеводородного сырья (УВС) и физико-химические свойства (ФХС) входящих в его состав компонентов – легких индивидуальных веществ (преимущественно углеводородных, неуглеводородных и серосодержащих газов и пентанов) и псевдокомпонентов (фракций).

Для определения КФС УВС и выделенных из него продуктов промышленной подготовки и переработки в настоящее время обычно применяют различные варианты газовой хроматографии (полного потока или с его разделением и «сшивкой» результатов), более редко – фракционирование на аппаратах четкой ректификации, использовавшееся в недавнем прошлом.

Для определения ФХС псевдокомпонентов широко распространены различные способы моделирования на базе разных наборов экспериментальных данных о составах и свойствах исследованных проб. Соответствующая программная реализация включена в большинство современных систем гидродинамического и технологического моделирования. Однако более точным, хотя и более трудоемким способом является фракционирование проб УВС (жидких продуктов его сепарации) на аппаратах четкой ректификации с выделением узких фракций и экспериментальным определением их базовых ФХС – плотности, вязкости, температуры застывания, показателя преломления.

С этой целью в ООО «ТюменьНИИгазпрогаз» (далее – ТНГГ) в 1996 г. начата целевая методологическая и практическая работа по экспериментальным исследованиям ФХС узких фракций в комплексе с экспериментальным определением КФС продукции скважин и промышленной подготовки добываемого УВС северных месторождений Западной Сибири. Результаты многолетних исследований ФХС узких фракций распределены по унифицированным температурам кипения, статистически

систематизированы по типам добываемого сырья и успешно используются при моделировании технологических процессов промышленной подготовки и переработки УВС.

Однако после перехода на массовое определение КФС газохроматографическими методами взамен лабораторной ректификации возникла проблема достоверности определения ФХС псевдокомпонентов, которая носит принципиальный методологический характер. Присутствующим в КФС псевдокомпонентам, определяемым хроматографическими методами, присваиваются ФХС, полученные экспериментально для аналогичных по диапазонам значений температуры кипения узких фракций, выделенных методами лабораторной ректификации. В действительности это соответствие

лишь номинальное, поскольку фракции, сформированные по хроматограммам и выделенные ректификацией, резко отличаются составами (рис. 1). В результате и ФХС узких фракций, выделенных ректификацией и сформированных по хроматограммам, могут существенно отличаться, как показано на рис. 2 на примере сравнения их плотности.

Причиной такого отличия является неравномерное распределение углеводородов различных групп (парафины, нафтены, арены) по диапазонам температур кипения, что особенно характерно для наиболее легких фракций. На рис. 3 представлены усредненные групповые составы (ГС) 10-градусных фракций, полученные в результате обработки более 30 индивидуальных составов (ИС) газовых

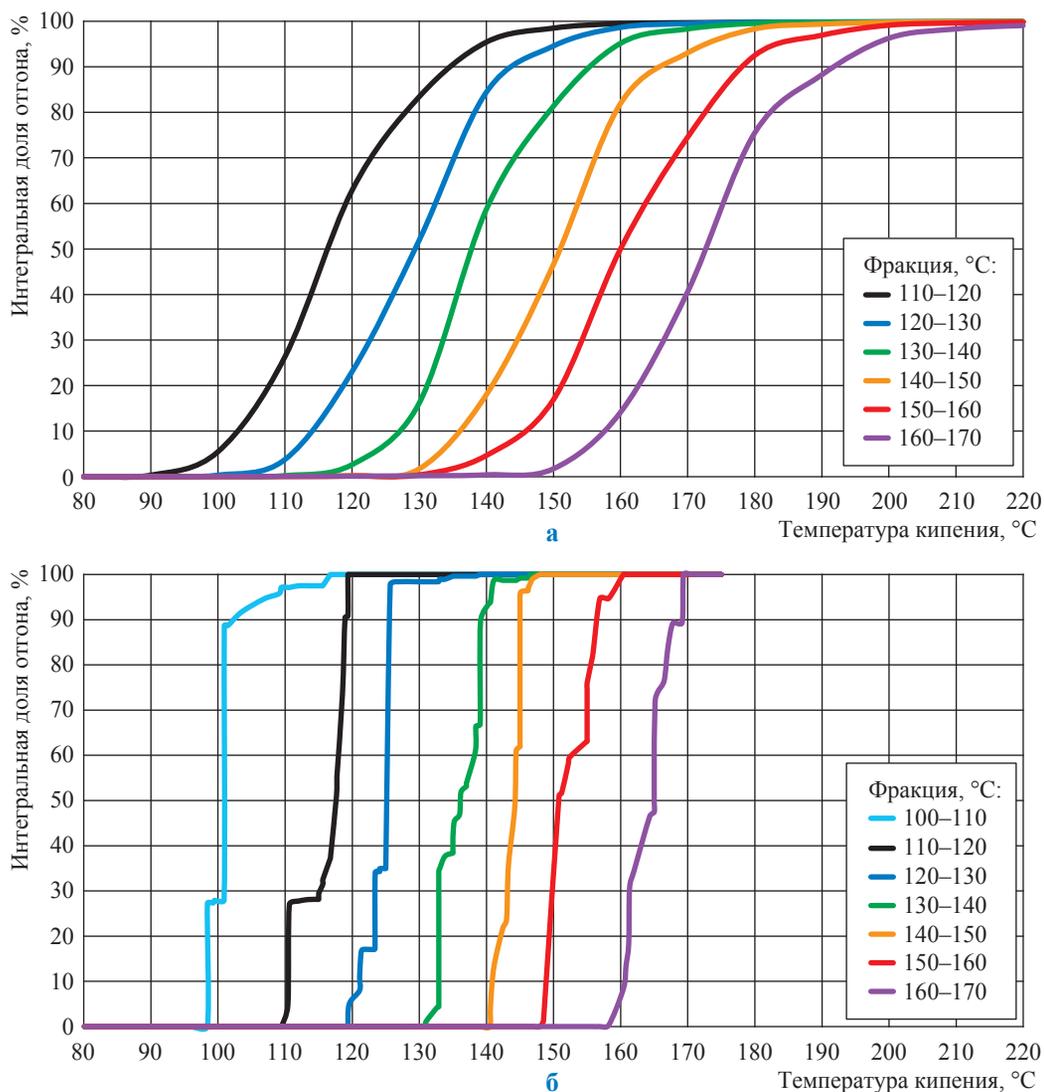


Рис. 1. Сравнение составов фракций, выделенных ректификацией (а) и сформированных по хроматограммам (б)

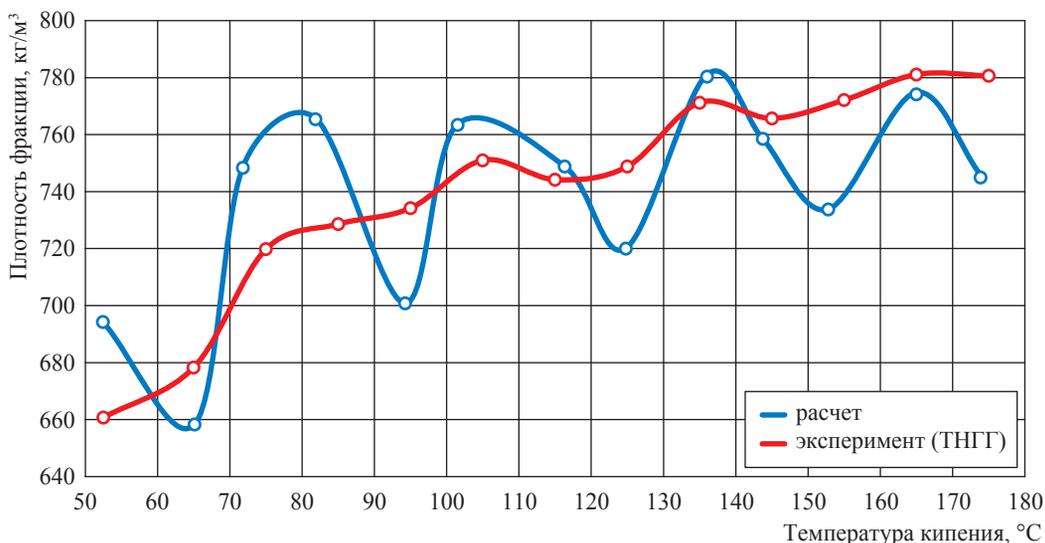


Рис. 2. Сравнение плотностей фракций, рассчитанных по индивидуальным составам и полученных экспериментально для фракций ректификации

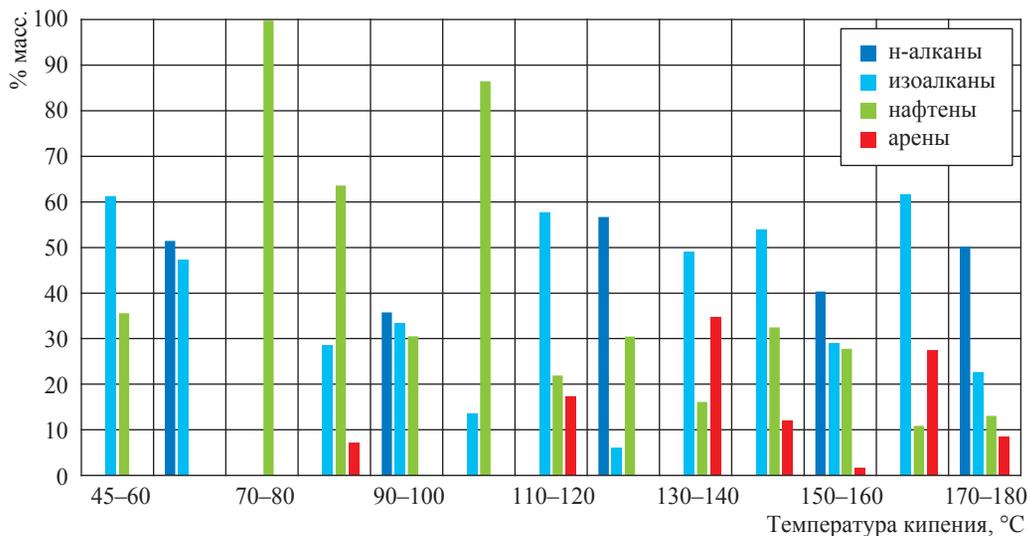


Рис. 3. Усредненные ГС узких фракций по результатам определений ИС углеводородных смесей

конденсатов и выделенных из них фракций северных ГКМ и НГКМ Западной Сибири (данные ТНГТ). Нужно отметить, что н-алканы, нафтены и арены, существенно отличающиеся по свойствам при близких температурах кипения, присутствуют не во всех хроматографических фракциях. По этой причине график зависимости свойств таких фракций имеет отчетливый волнообразный характер. В то же время при лабораторной ректификации в результате существенного наложения происходит значительно более равномерное распределение углеводородов различных групп по выделяемым фракциям. Из-за этого графики свойств таких

фракций в зависимости от температуры кипения имеют более сглаженный вид (см. рис. 2).

В результате такого несоответствия фракций, выделенных ректификацией для экспериментальных исследований ФХС, сформированным по хроматограммам фракциям КФС, используемым при моделировании технологических процессов, назначаются в некоторой степени искаженные свойства, что, естественно, ведет к снижению точности расчетов.

Негативно сказываются на точности расчетов и существенные расхождения некоторых свойств компонентов, входящих во фракции. Компоненты узких фракций сформированы

по близости температур кипения, что очень удобно для расчетов фазовых равновесий и переходов «жидкость – пар», поскольку в этих процессах такие фракции действительно ведут себя практически как один псевдокомпонент. Но по другим свойствам, например температуре кристаллизации, компоненты одних и тех же фракций, принадлежащие различным группам углеводородов, существенно отличаются. В результате возникают проблемы при расчетах по КФС и ФХС псевдокомпонентов таких процессов, как кристаллизация твердых парафинов.

Обозначенную проблему невозможно решить совершенствованием методик экспериментальных исследований (нет практически доступных процессов выделения фракций хроматографического состава). При этом необходимо отметить, что еще одним минусом обычно применяемой схемы экспериментальных исследований ФХС фракций является очень высокая трудоемкость получения исходных данных, в результате чего эти процедуры выполняются достаточно редко, соответственно, статистическая наработка по ним не очень представительна.

Возможным вариантом решения этой проблемы представляется разработка и реализация методики экспериментального хроматографического определения КФС углеводородных смесей в комплексе с определением ГС для легких фракций до 180...220 °С и структурно-групповых составов (СГС) для более тяжелых фракций.

Определение ГС легких фракций до 180 (220) °С давно осуществляется во многих лабораториях на основе хроматографического определения ИС углеводородных смесей методом детального углеводородного анализа (*англ.* detailed hydrocarbon analysis, ДНА). В справочной литературе опубликованы основные ФХС индивидуальных углеводородов, по которым с помощью известных и проверенных корреляций можно рассчитывать различные свойства как исследованных смесей в целом, так и сформированных в их составе фракций. Подобные расчеты также практикуются многими лабораториями, выполнены и систематизированы авторами для узких фракций вышеупомянутых углеводородных смесей северных ГКМ и НГКМ Западной Сибири по результатам хроматографических исследований их ИС в ТНГГ (усредненные расчетные плотности узких фракций, см. рис. 2).

Для более тяжелых фракций определение СГС предположительно возможно на базе хромато-масс-спектрометрии (ХМС). В настоящее время для этих целей разработан нормативный документ – СТО Газпром 5.23-2008. Поступают также предложения по реализации данного метода и созданию необходимого оборудования, например, от LECO, ЗАО СКБ «Хроматэк». Однако у многих специалистов есть сомнения в качественном определении СГС фракций таким способом, по крайней мере для фракций свыше 300...350 °С, вследствие очень высокой трудоемкости обработки и сложности интерпретации результатов исследований. Также следует учитывать и низкую доступность методики. Поэтому с позиции целесообразности развития обозначенного направления представляют практический интерес тестовые ХМС-исследования УВС северных месторождений Западной Сибири (до сих пор такие определения не проводились, данные отсутствуют).

Альтернативой является продолжение практики экспериментального определения ФХС для выделенных ректификацией фракций свыше 180 (220) °С при условии обработки результатов с применением более тонких методов моделирования для фильтрации и перераспределения полученных данных для фракций ректификации по формируемым на основе хроматографии псевдокомпонентам с последующим расчетом их СГС. Б.А. Григорьев с соавторами привели и систематизировали [1] большое количество корреляций (собственных и опубликованных другими исследователями), позволяющих рассчитывать по ФХС распределение углеводородов на группы с большей точностью. Выполненное ими тестирование некоторых из этих корреляций показало принципиальную возможность их практического применения.

Следует отметить, что задача корректного присвоения псевдокомпонентам, сформированным по хроматограммам, значений ФХС, полученных методом интерполяции по температуре кипения из экспериментального массива ФХС фракций ректификации, облегчается по мере утяжеления фракций. Связано это с более равномерным распределением групп углеводородов по температурам кипения. Так, начиная с 370...380 °С, н-алканы присутствуют в каждой фракции по одному (в некоторых более тяжелых – по двое). Нафтены и арены присутствуют в каждой фракции начиная с более

низких температур кипения. Поэтому принципиально просматриваются возможности определения СГС для фракций свыше 180 (220) °С на базе: (1) ХМС; (2) ректификации → исследований ФХС → расчета СГС; (3) комбинирования вариантов (1) и (2), т.е. ХМС – для фракций до 300...350 °С, ректификация + исследования ФХС + расчет СГС – для более тяжелых фракций.

Дополнительные возможности для уточнения определения или расчета СГС псевдокомпонентов открывает разработанный и практически освоенный в ТНГГ метод хроматографического определения долей n-алканов, идентифицируемых по стандартным образцам, в полном диапазоне температур кипения исследуемой пробы. Эта методика не требует дополнительных исследований, а заключается лишь в небольшой добавочной обработке той же хроматограммы – вычисления содержания нормальных алканов в пробе и во фракциях по их легко идентифицируемым пикам и интегрированным площадям пиков фракций и пробы в целом. В качестве примера на рис. 4 представлено среднестатистическое (на базе исследований более 100 проб) распределение n-алканов по фракциям УВС севера Западной Сибири.

Реализация данной методики не представляет сложности для всех лабораторий, выполняющих хроматографические определения

КФС. При успешном освоении вышеизложенного комплекса исследований появляется возможность определения СГС всех фракций углеводородной смеси. Далее для расчета ФХС фракций по их СГС необходимы зависимости базовых ФХС для групп углеводородов от температуры кипения. В данной задаче к базовым ФХС относятся: молярная масса, температура кипения, плотность, вязкость и температура кристаллизации. Критические свойства, ацентрический фактор и другие характеристики могут быть определены с достаточной точностью по рассчитанным базовым свойствам на основе имеющихся в открытых источниках корреляций [2–4 и др.].

Опять же для легких фракций до 180 (220) °С такие зависимости основных из перечисленных базовых свойств (молярной массы, плотности) несложно построить по свойствам индивидуальных веществ, имеющимся в справочной литературе, – процедура успешно проведена авторами. Для групп более тяжелых углеводородов получение таких зависимостей (трендов) от температуры кипения является, строго говоря, предметом специальной научно-исследовательской работы (авторам статьи не удалось найти опубликованных данных для решения этой задачи).

Для оценки целесообразности и возможности реализации предлагаемого методического

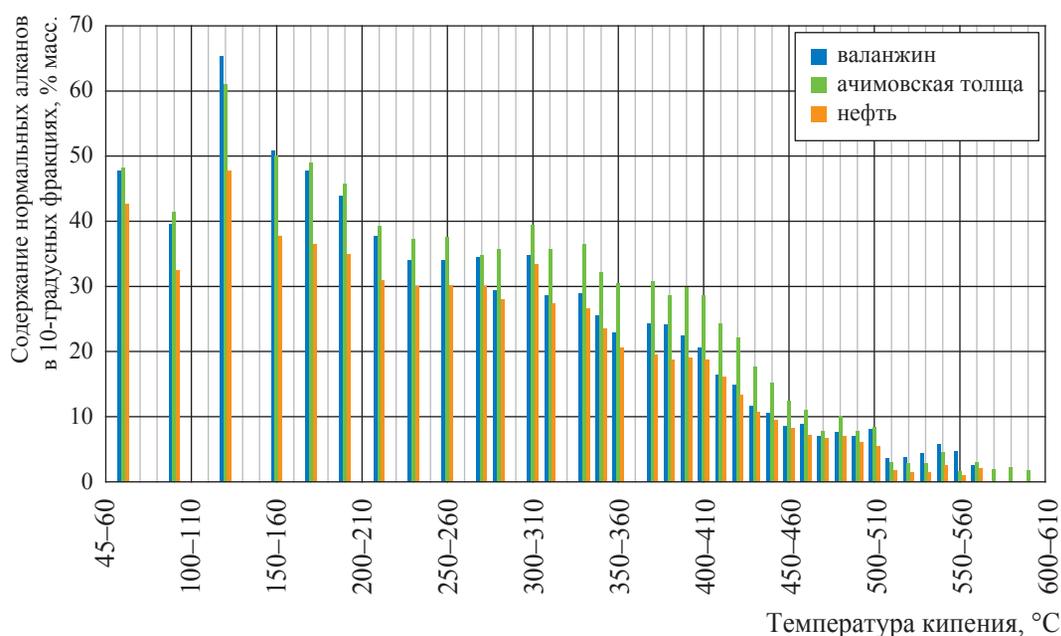


Рис. 4. Усредненное распределение n-алканов по фракциям УВС северных ГКМ и НГКМ Западной Сибири, по данным ТНГГ

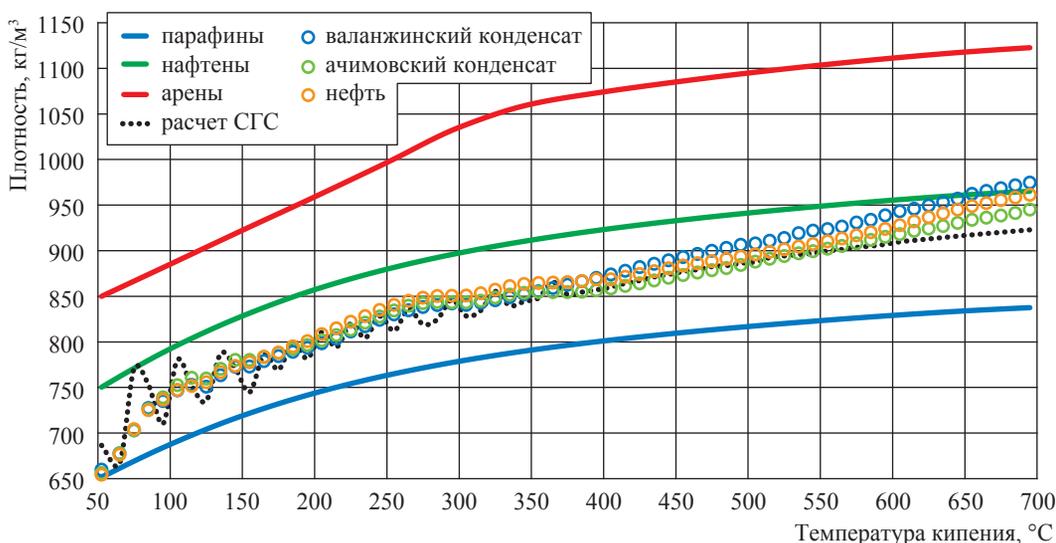


Рис. 5. Сравнение расчетов ФХС хроматографических фракций СГС-методом с экспериментальными данными для фракций разгонки

решения предпринята попытка пробного построения зависимостей ФХС групп углеводородов от температуры кипения. Построение трендов производилось методами интерполяции и экстраполяции с использованием ФХС нормальных алканов в полном диапазоне температур кипения и «коротких» данных о ФХС других групп углеводородов (при температурах до 180 °C). Применялись расчеты фактора Ватсона и сравнительный анализ трендов его значений для групп углеводородов.

На основе построенных в первом приближении оценочных трендов базовых ФХС групп углеводородов с использованием установленных и отработанных правил смешения (для свойств смешиваемых фракций потоков различного происхождения) выполнены тестовые расчеты ФХС узких фракций и проведено их сравнение со среднестатистическими экспериментальными ФХС фракций разгонки, систематизированными по типам добываемого сырья северных месторождений Западной Сибири. На рис. 5 на примере плотности представлены результаты расчетов (СГС-метод), оценочные тренды ФХС по группам углеводородов и экспериментальные ФХС узких фракций, выделенных ректификацией.

Полученные расхождения (волнообразный вид зависимостей ФХС для хроматографических фракций и сглаженный – для фракций разгонки) закономерны и ожидаемы. Общие отклонения по уровню для тяжелых фракций естественны, поскольку, как уже упоминалось, выполнена лишь пробная попытка построения

зависимостей на минимуме данных, для совершенствования которых необходимы специальные исследования на базе больших объемов информации и их масштабной статистической обработки.

По рассчитанным СГС-методом ФХС псевдокомпонентов сделаны также пробные расчеты сепарации ряда флюидов и ФХС выделенных газовой и жидкой фаз, проведено сравнение с аналогичными расчетами по экспериментальным ФХС. Результаты расчетов вполне сопоставимы (отклонения не превысили 2...3 %), что свидетельствует о возможности и целесообразности развития данного методического направления.

В заключение следует отметить важный позитивный момент использования СГС узких фракций вместо их ФХС – значительное упрощение расчета характеристик смешиваемых потоков при моделировании сложных схем промышленной подготовки и переработки УВС, поскольку весь расчет смешения заключается в этом случае лишь в арифметическом сложении масс псевдокомпонентов по группам углеводородов и не требует применения сложных корреляций и больших массивов памяти для пересчетов ФХС смешанных фракций. Надо сказать, что во избежание такого рода сложностей во многих системах технологического моделирования пересчеты свойств смешанных фракций не предусмотрены, и следует либо усреднять ФХС всех компонентов, либо формировать свои отдельные громоздкие массивы ФХС фракций разных потоков с одинаковыми пределами температуры кипения.

Список литературы

1. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков. – М.: МЭИ, 2007. – 344 с.
2. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
3. Kesler M.G. Improve predictions of enthalpy of fractions / M.G. Kesler, B.I. Lee // *Hydrocarbon Processing*. – 1976. – Т. 55. – С. 153.
4. Riazi M.R. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils / M.R. Riazi, T.A. Al-Sahhaf // *Fluid Phase Equilibria*. – 1996. – Т. 117. – С. 217.

Aims and prerequisites substantiating creation of a complex procedure for determination of component-fractional and structural-group compositions of hydrocarbon mixtures

A.G. Kasperovich^{1*}, O.A. Omelchenko², Yu.V. Mamontova²

¹ Gazprom Pererabotka LLC, Est. 6, Bld. 1, Structure 1, Smolyachkova street, St. Petersburg, 194044, Russian Federation

² Gazprom Geologorazvedka, Bld. 70, Gertsena street, Tyumen, 625000, Russian Federation

* E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru

Abstract. Information about component-fractional analysis and basic physical-chemical properties of the components (pseudo components) is necessary for timely modelling of field development and further treatment and processing of raw hydrocarbons. Commonly these data are determined experimentally using the agile modelling. When the basic properties of the pseudo components (namely density, viscosity etc.) are being determined, there is a methodological challenge lying in the incongruity of compositions of the distilled fractions and fractions formed according to chromatograms. This article studies possibility and variants to create a new procedure for chromatographic determination of the component-fractional compositions of the hydrocarbon mixtures together with determination of the structural-group composition of the pseudo components. To calculate physical-chemical properties of pseudo components according to their structural-group compositions, one needs to get dependencies of the basic properties of the hydrocarbon groups from boiling points. Authors present the draft results of such studies. Realization of the suggested procedure could considerably simplify calculations related to properties of different hydrocarbon mixtures.

Keywords: component-fractional composition, fractions, physical-chemical properties, chromatographic study, rectification, individual composition, group composition, structural-group composition.

References

1. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, G.A. LANCHAKOV. Thermal physical properties and phase equilibria of gas condensates and their fractions [Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовой конденсатов и их фракций]. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2007. (Russ.).
2. BRUSILOVSKIY, A.I. *Phase transformations at development of oil and gas fields* [Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа]. Moscow: Graal, 2002. (Russ.).
3. KESLER, M.G., B.I. LEE. Improve predictions of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon Processing*. 1976, vol. 55, pp. 153. ISSN 0887-0284.
4. RIAZI, M.R., T.A. AL-SAHHAFF. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. *Fluid Phase Equilibria*. 1996, vol. 117, pp. 217. ISSN 0378-3812.

УДК 622.276:533

Влияние межзерновой пористости и трещинной пустотности на проницаемость

В.С. Жуков^{1*}, В.В. Моторыгин¹

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

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

Ключевые слова:

межзерновая пористость, трещинная пустотность, проницаемость, фильтрация флюидов, трещина, песчаник.

Тезисы. Проницаемость, определяющая возможность добычи нефти и газа, зависит от размеров и конфигурации порового пространства породы. Зачастую более пористые породы имеют и большую проницаемость. Но в связи со сложной структурой порового пространства нельзя полагаться на обязательно выраженную связь между проницаемостью и пористостью, и необходимо оценить влияние типа структуры порового пространства (межзерновая или трещинная) на проницаемость горных пород.

Рассмотрены используемые для межзернового типа пористости уравнения Козени – Кармана и Пуазейля, описывающие фильтрацию жидкости в трубках различных форм и сечений. При этом теоретически должна выполняться зависимость проницаемости от эффективной пористости, возведенной в 3-ю степень, т.е. при отсутствии остаточной воды проницаемость должна зависеть от значения пористости в кубе.

Проницаемость трещин оценивается из соотношения уравнений Букингема и Дарси при фильтрации порового флюида через трещину с очень малым раскрытием. При этом проницаемость трещины пропорциональна квадрату раскрытия трещины. Авторы определяли раскрытие трещины, заменяя все трещины одной пересекающей весь образец эффективной трещиной, объем которой равен суммарному объему всех имеющихся в образце трещин.

Для оценки межзерновой и трещинной проницаемости предложены уравнения, учитывающие результаты определения электрических параметров для учета извилистости каналов фильтрации и акустических параметров для расчета величины трещинной пустотности горных пород. На примере песчаников вендского и сеноманского возрастов показаны применимость предложенных уравнений для расчета межзерновой и трещинной проницаемостей и соответствие расчетных и фактических данных.

Результаты исследования образцов песчаника двух типов показали, что межзерновая пористость и трещинная пустотность по-разному влияют на их газопроницаемость. Установлено, что для обоих видов песчаника главную роль играет межзерновая проницаемость, а трещинная имеет второстепенное значение. Выявлено, что с ростом доли трещинной пустотности растет трещинная проницаемость, но при этом значительно быстрее снижаются межзерновая и общая проницаемости, что позволило сделать вывод о том, что выявленные авторами трещины не взаимосвязаны и не образуют единой сети фильтрации.

Как известно, свойство пород пропускать газы, жидкости и их смеси при наличии перепада их давления называется *проницаемостью* [1] и зависит от размеров и конфигурации порового пространства породы. Для хорошо отсортированного материала теоретически проницаемость не должна зависеть от пористости. Но в условиях реальных коллекторов более пористые породы имеют и большую проницаемость. «Проницаемость пористых сред, в том числе горных пород, зависит не только от пористости, но и от проточности, извилистости и главным образом от радиуса поровых каналов. Поэтому полагаться на обязательно выраженную связь между проницаемостью и пористостью особых оснований нет» [2, с. 128].

Межзерновая проницаемость. Теоретическая зависимость коэффициента проницаемости ($K_{пр}$) от эффективной пористости породы ($K_{п.эф}$), удельной поверхности и извилистости поровых каналов наиболее полно представлена формулой Козени – Кармана:

$$K_{пр} = \frac{K_{п.эф}^3}{f S_{ф}^2 T_r^2}, \quad (1)$$

где f – коэффициент, учитывающий форму поровых каналов (для трубок любых форм изменяется от 2 до 3, обычно $f = 2,5$); S_{ϕ} – удельная поверхность каналов фильтрации на единицу объема породы; $T_r = L_k/L$ – извилистость поровых каналов (L_k – среднестатистическая длина каналов, L – кратчайшее расстояние между началом и концом канала, или длина канала).

Это означает, что для межзернового типа пористости, когда используются уравнения Козени – Кармана и Пуазейля, описывающие фильтрацию жидкости в трубках различных форм и сечений, теоретически должна выполняться зависимость проницаемости от эффективной пористости в кубе. Для сухих образцов, т.е. при отсутствии остаточной воды, эффективная пористость будет равна открытой пористости горных пород и проницаемость должна зависеть от пористости в кубе.

Аналитически зависимость проницаемости оценивается из уравнений Пуазейля и Дарси. При этом идеальная пористая среда представляется в виде системы прямых трубок одинакового сечения длиной L , равной длине пористой среды, а в случае лабораторных исследований – длине образца. Проницаемость при этом будет зависеть от радиуса поровых (капиллярных) каналов (трубок).

Уравнение Пуазейля описывает объемную скорость (Q) течения жидкости через прямую трубку (капилляр):

$$Q = \frac{nr^4 F \Delta P}{8\mu L}, \quad (2)$$

где n – число пор на единицу площади фильтрации; F – площадь фильтрации; μ – вязкость фильтрующейся жидкости; ΔP – перепад давления.

Подставляя в формулу (2) выражение для коэффициента пористости K_n

$$K_n = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{обр}}} = \frac{nFr^2L}{FL} = nr^2, \quad (3)$$

где $V_{\text{пор}}$ – объем порового пространства; $V_{\text{обр}}$ – объем образца; r – радиус поровых (капиллярных) каналов, м, получим уравнение Пуазейля в виде

$$Q = F \frac{K_n r^2 \Delta P}{8\mu L}. \quad (4)$$

Уравнение Дарси можно записать в виде

$$Q = FK_{\text{пр}} \frac{\Delta P}{\mu L} \quad (5)$$

и, приравняв правые части уравнений (4) и (5), получить взаимосвязь проницаемости и пористости для идеальной пористой среды

$$K_{\text{пр}} = \frac{K_n r^2}{8}$$

или, выражая r в сантиметрах,

$$K_{\text{пр.мз}} = 12,5 \cdot 10^6 \cdot r^2 K_n, \quad (6)$$

где $K_{\text{пр.мз}}$ – межзерновая проницаемость.

Уравнение (6) отражает зависимость межзерновой проницаемости от квадрата радиуса одного эквивалентного канала фильтрации идеальной межзерновой пористости. Если проницаемость выразить в микрометрах в квадрате, то радиус эквивалентного порового канала $R_{\text{эф}}$ в микрометрах будет определяться выражением

$$R_{\text{эф}} = 2,86 \sqrt{\frac{K_{\text{пр}}}{K_n}}. \quad (7)$$

Ф.И. Котяхов [2] предложил использовать для реальных условий эмпирическое уравнение

$$R_{\text{эф}} = \frac{2}{7 \cdot 10^5} \sqrt{\frac{K_{\text{пр}}^{\phi}}{K_n}}, \quad (8)$$

где $R_{\text{эф}}$ – эффективный радиус пор; ϕ – структурный коэффициент, описывающий извилистость порового пространства. Значение ϕ можно получить, используя результаты измерений электрического сопротивления горных пород по формуле

$$\phi = \sqrt{K_n P_n}, \quad (9)$$

где $P_n = \frac{УЭС_{\text{внп}}}{УЭС_{\text{H}_2\text{O}}}$ – параметр пористости, или

относительное сопротивление водонасыщенной породы ($УЭС_{\text{внп}}$ – удельное электрическое сопротивление породы, насыщенной пластовой водой; $УЭС_{\text{H}_2\text{O}}$ – удельное электрическое сопротивление воды, насыщающей горную породу).

Добавим коэффициент f , учитывающий форму каналов фильтрации, и, заменяя радиус пор r на его эффективное значение $R_{\text{эф}}$, получим

$$K_{\text{пр.мз}} = 12,5 \cdot 10^6 \cdot f \cdot R_{\text{эф}}^2. \quad (10)$$

В качестве коэффициента f в дальнейшем будем использовать или среднее значение извилистости каналов фильтрации, рассчитанное по формуле (9), или эмпирически подобранное значение. Формула (10) позволяет оценить

межзерновую проницаемость с использованием данных об удельном электрическом сопротивлении образца и сравнить ее с фактически полученными значениями проницаемости (см. далее рис. 3–6).

Трещинная проницаемость ($K_{\text{тр}}$). Оценка проницаемости через трещины выполняется исходя из соотношения уравнений Букингема и Дарси. Так, потери давления ΔP при фильтрации жидкости через трещину с очень малым раскрытием h описываются уравнением Букингема:

$$\Delta P = \frac{12\nu v L}{h^2}, \quad (11)$$

где v – линейная скорость фильтрации.

Подставляя это выражение в уравнение Дарси (5), получим $K_{\text{тр}} = h^2/12$ или, учитывая, что h измеряется в сантиметрах, а проницаемость $K_{\text{тр}}$ – в миллидарси,

$$K_{\text{тр}} = 84,4 \cdot 10^5 \cdot h^2. \quad (12)$$

Следует отметить, что уравнение (12) справедливо только когда трещина полностью открыта и свободна, т.е. нет остаточной водонасыщенности. Проницаемость при этом будет иметь малые значения; так, расчет по уравнению (12) дает значения 0,844 мД для трещины с раскрытием 0,1 мм и 84,4 мД при $h = 1$ мм. С учетом сложного строения трещины и наличия в ней остаточной воды Дж. Тиабом и Эрлом Ч. Доналдсоном [3] уравнение (12) предлагается в виде

$$K_{\text{тр}} = 8,444 \cdot 10^6 \cdot (1 - S_{\text{в.о}}) K_{\text{п.тр}} \cdot h^2, \quad (13)$$

где $S_{\text{в.о}}$ – остаточная водонасыщенность, при лабораторных исследованиях проницаемости сухих образцов керна она обычно равна нулю; $K_{\text{п.тр}}$ – трещинная пустотность, %.

В.Н. Кобранова [1] считает, что для расчета коэффициента трещинной проницаемости $K_{\text{тр}}$ сухих образцов может быть использована формула, не учитывающая $S_{\text{в.о}}$:

$$K_{\text{тр}} = 8,45 \cdot 10^6 \cdot K_{\text{п.тр}} \cdot h^2. \quad (14)$$

Авторами настоящей статьи $K_{\text{п.тр}}$ определялась по данным измерений скорости упругих волн, тогда как В.Н. Кобранова [1] предлагала определять $K_{\text{п.тр}}$ по шлифам.

Раскрытие трещины авторы определяли, заменяя все трещины одной пересекающей весь образец эффективной трещиной с раскрытием h и длиной $d/2$, равной половине диаметра образца. Объем эффективной трещины равен суммарному объему всех имеющих в образце трещин:

$$K_{\text{п.тр}} = \frac{V_{\text{тр}}}{V_{\text{обр}}} = \frac{hL \frac{d}{2}}{2\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 L},$$

где $V_{\text{тр}}$ и $V_{\text{обр}}$ – объем трещин и объем образца соответственно; L – длина образца. Тогда

$$h = K_{\text{п.тр}} \frac{\pi d}{2}. \quad (15)$$

Обсуждение результатов экспериментальных исследований. Для выявления влияния различных типов пористости авторами сопоставлены данные о фильтрационно-емкостных свойствах пород-коллекторов двух типов: с наличием трещинной пустотности (Чаяндинское месторождение, рис. 1) и с преобладанием межзерновой пористости (Семаковского месторождение, рис. 2). В отношении исследованной коллекции 19 образцов вендского возраста из Чаяндинского месторождения (см. рис. 1) ни линейная, ни степенная аппроксимации зависимости проницаемости от пористости не обладают достаточной достоверностью по причине сложного характера порового пространства [4]. Наилучшим образом эта зависимость описывается экспоненциальным уравнением (см. рис. 1), но, к сожалению, достоверность аппроксимации невысокая ($R^2 = 0,14$ при эффективном давлении $P_{\text{эф}} = 1,0$ МПа и $R^2 = 0,61$ при $P_{\text{эф}} = 37$ МПа).

В качестве пород, наиболее точно отражающих особенности межзерновой пористости, авторами исследован керн одной из скважин Семаковского месторождения, пробуренной на сеноманские отложения, и получена степенная зависимость проницаемости от пористости (см. рис. 2). Для сеноманских отложений Семаковского месторождения получены зависимости между газопроницаемостью и пористостью с более высокой достоверностью ($R^2 = 0,86 \dots 0,92$).

И в первом случае, когда исследовались образцы с наличием трещинной пустотности (до 1,1 %) в образцах горных пород Чаяндинского месторождения [4], и во втором

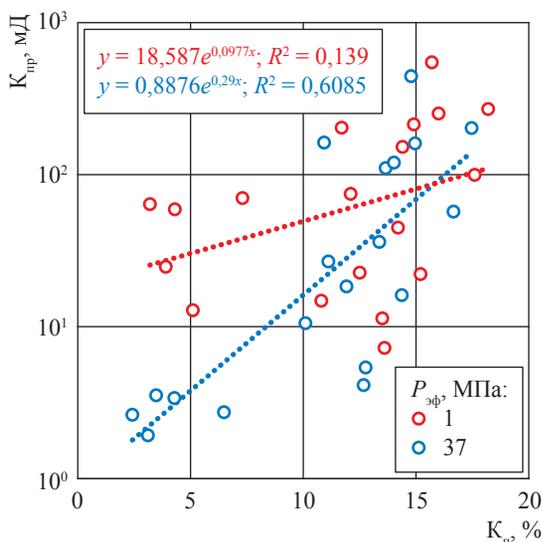


Рис. 1. Зависимость газопрооницаемости коллекции образцов вендских отложений Чайндинского месторождения от пористости

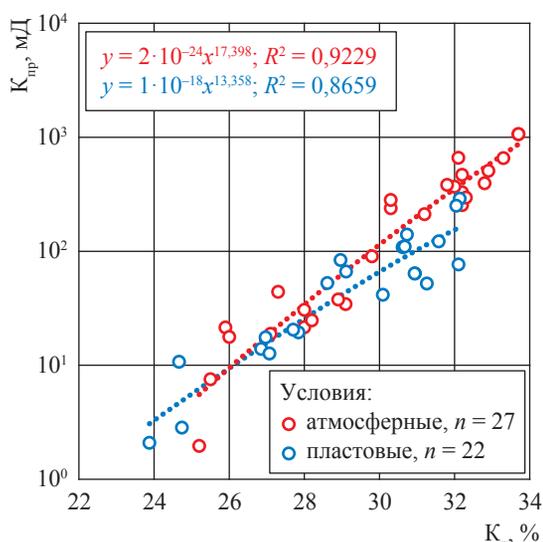


Рис. 2. Зависимость газопрооницаемости образцов сеноманских отложений Семаковского месторождения от пористости: n – количество образцов

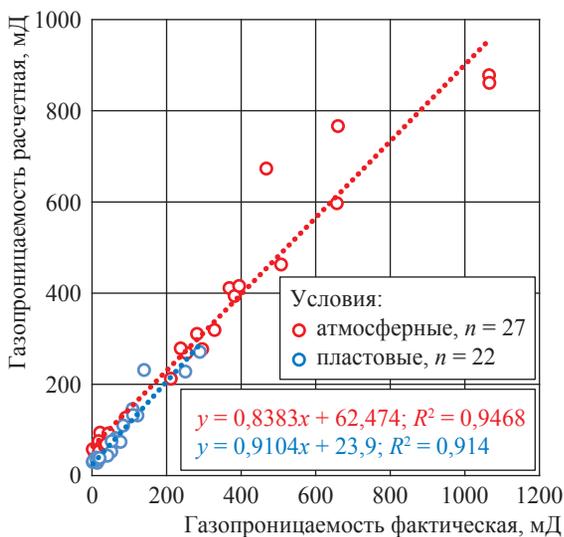


Рис. 3. Сопоставление расчетной и фактической газопрооницаемости образцов сеноманских отложений

случае, когда исследовались сеноманские отложения Семаковского месторождения с минимальной трещинной пустотностью, фактические зависимости проницаемости от пористости не совпадают с теоретическими предположениями (1) и (10) для межзерновой среды.

В связи с этим для каждого образца по формулам (10) и (14) были рассчитаны суммы значений $K_{пр.мз}$ и $K_{пр.тр}$ и сопоставлены с фактическими данными (рис. 3). Для расчета $K_{пр.мз}$ коэффициент f принимался как среднее

значение извилистости каналов фильтрации, равное 1,87 в атмосферных условиях и 1,95 в пластовых. Рис. 3 демонстрирует хорошее согласие расчетных и фактических данных для горных пород с преобладающей межзерновой пористостью, каковыми являются сеноманские отложения.

На рис. 4 видно, что главную роль играет $K_{пр.мз}$, а $K_{пр.тр}$ в этом случае не превышает 26 мД, или 25 % от общей проницаемости. И только для двух образцов, имеющих трещинную пустотность $K_{п.тр} > 0,5 \%$ (см. стрелку), $K_{пр.тр}$ достигает 80 мД, или 85 % общей проницаемости этих образцов (рис. 5, см. также рис. 4). Следует отметить, что указанные два образца имели открытую пористость 25...26 %, и доля трещинной пустотности составляла более 2,0 %, а также низкую проницаемость 2,1...2,8 мД, но наибольшую извилистость порового пространства f . С ростом $K_{п.тр}$ растет $K_{пр.тр}$, но значительно быстрее снижаются $K_{пр.мз}$ и общая проницаемость $K_{пр}$, что позволяет сделать вывод о том, что трещины в данном случае не взаимосвязаны, не образуют единой сети фильтрации и, возможно, частично заполнены глинистыми минералами.

Применимость уравнений (10) и (14) для расчета $K_{пр.мз}$ и $K_{пр.тр}$ рассмотрим также на примере результатов исследования ядра Чайндинского месторождения. Так, $K_{пр.мз}$ рассчитана по уравнению (10) с подбором эмпирического значения $f = 7,5$; $K_{пр.тр}$ рассчитана

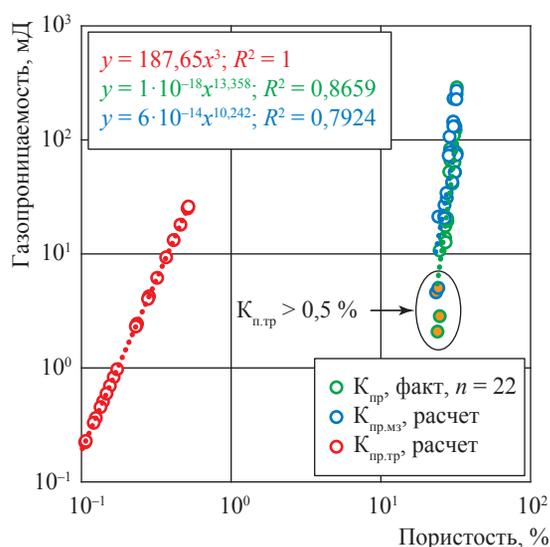


Рис. 4. Зависимость межзерновой и трещинной компонент проницаемости и фактической газопроницаемости от общей пористости и ее компонент для образцов сеноманского возраста Семаковского месторождения при моделировании пластовых условий

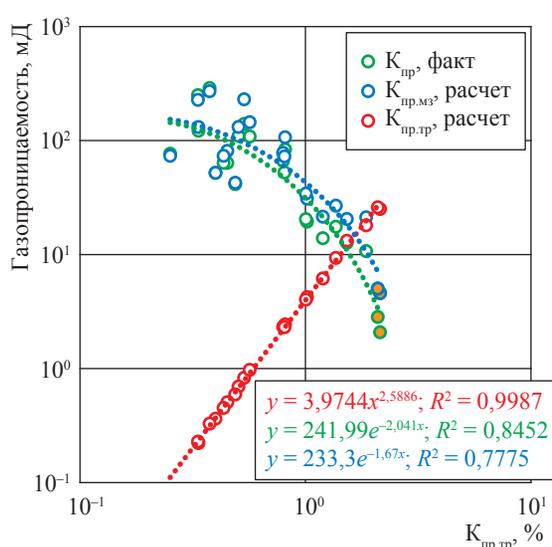


Рис. 5. Влияние доли трещинной пустотности на межзерновую и трещинную расчетные компоненты проницаемости и фактическую газопроницаемость образцов сеноманского возраста Семаковского месторождения при моделировании пластовых условий

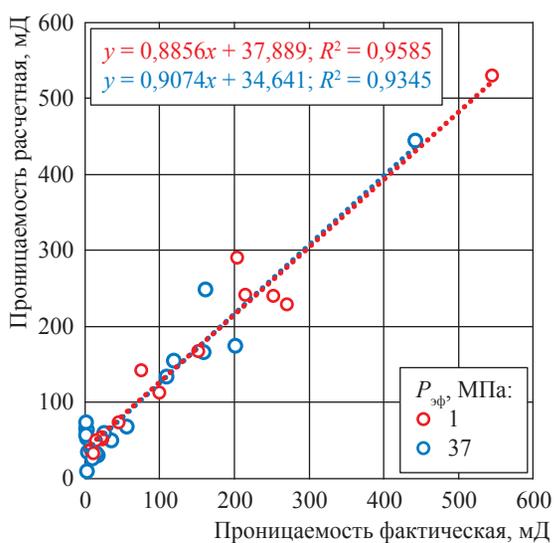


Рис. 6. Сопоставление расчетной и фактической газопроницаемости образцов песчаника вендского возраста Чагинского месторождения

по уравнению (14) с использованием данных о $K_{п.тр}$ и h для условий, моделирующих пластовые. Сопоставление значений проницаемости, полученных суммированием $K_{п.мз}$ и $K_{п.тр}$, рассчитанных по формулам (10) и (14), и фактических данных для Чагинского месторождения

приведено на рис. 6 и показывает хорошее соответствие между ними.

Как было установлено ранее [4], исследованные авторами образцы горных пород вендского возраста имели существенную долю трещинной пустотности, что дает возможность оценить ее влияние на проницаемость, рассматривая обе компоненты (межзерновую и трещинную) как пористости, так и проницаемости (см. рис. 5). Следует отметить значительное завышение значения $K_{п.мз}$ для образцов со значительной трещинной пористостью ($K_{п.тр} > 0,5\%$). Доля трещинной пустотности в них составляет от 9,5 до 21 % при среднем значении $K_{п.тр} = 5,9\%$. Завышение значения $K_{п.мз}$ обусловлено, очевидно, тем, что при расчете эффективного радиуса межзерновых каналов фильтрации $R_{эф}$ по формуле (7), а затем и при расчете $K_{п.мз}$ по формуле (10) использовалось значение общей (суммарной) проницаемости.

Рис. 7 и 8 показывают, что и для песчаников вендского возраста главную роль играет межзерновая проницаемость, а $K_{п.тр}$ в этом случае не превышает 25 мД, или 33 % от $K_{п.тр}$. И только для пяти образцов, имеющих $K_{п.тр} > 0,5\%$, $K_{п.тр} = 27...44$ мД, или 42...80 % $K_{п.тр}$ этих образцов. Следует отметить, что это образцы с наименьшими значениями общей пористости

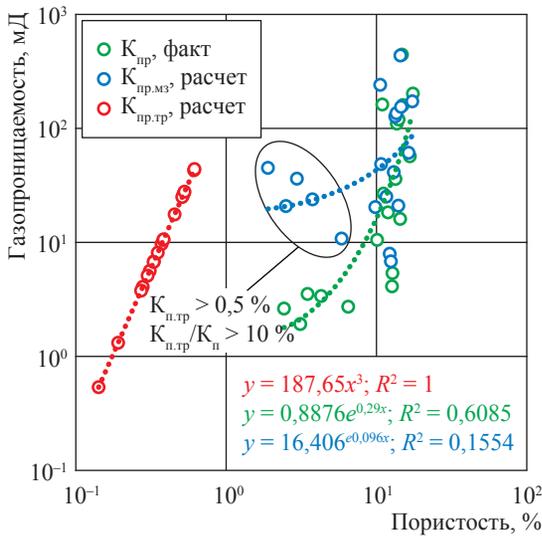


Рис. 7. Сопоставление межзерновой и трещинной расчетных компонент проницаемости и фактической газопроницаемости образцов вендского возраста Чаяндинского месторождения при моделировании пластовых условий $P_{\text{эф}} = 37$ МПа

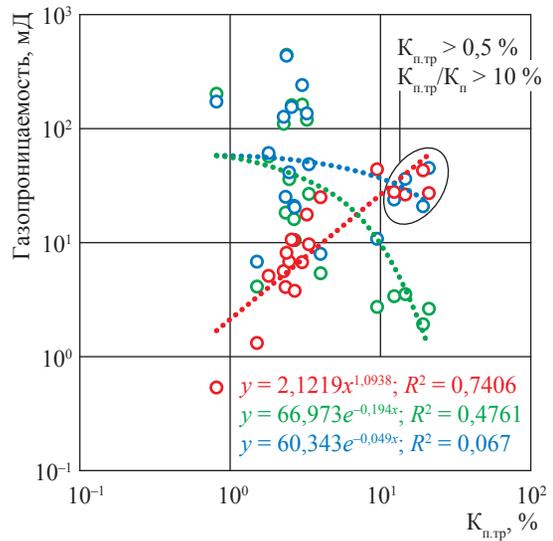


Рис. 8. Влияние доли трещинной пустотности на межзерновую и трещинную расчетные компоненты проницаемости и фактическую газопроницаемость образцов вендского возраста Чаяндинского месторождения при моделировании пластовых условий $P_{\text{эф}} = 37$ МПа: см. экспликацию к рис. 7

$K_{\text{п}} = 2,4 \dots 6,5$ % и $K_{\text{п,тр}}/K_{\text{п}} = 10 \dots 21$ % имели низкую проницаемость $K_{\text{пр}} = 1,9 \dots 3,5$ мД, но наибольшие значения извилистости порового пространства. Видно (см. рис. 7), что с ростом $K_{\text{п,тр}}$ растет $K_{\text{пр,тр}}$, но значительно быстрее снижаются $K_{\text{пр,мз}}$ и $K_{\text{пр}}$, что позволяет сделать вывод о том, что выявленные авторами трещины в данном случае не взаимосвязаны, не образуют единой сети фильтрации и, возможно, частично заполнены глинистыми минералами.

Хорошая сходимость фактической проницаемости и расчетной как суммы трещинной и межзерновой проницаемостей позволяет считать изложенный подход к оценке межзерновой и трещинной проницаемости, подразумевающий использование уравнений (10) и (14), приемлемым для практических

целей. Предложены уравнения (10) и (14), учитывающие результаты определения и электрических, и акустических параметров горных пород, и показана их применимость для оценки межзерновой и трещинной проницаемости. На примере коллекторов двух различных типов – песчаники вендского и сеноманского возрастов – установлено, что главную роль играет межзерновая проницаемость, а трещинная проницаемость имеет второстепенное значение; показаны отличия в характере влияния межзерновой пористости и трещинной пустотности на газопроницаемость. Выявлено, что с ростом доли трещинной пустотности растет трещинная проницаемость, но значительно быстрее снижаются межзерновая и общая проницаемость, что позволило сделать вывод о том, что выявленные авторами трещины в данном случае не взаимосвязаны и не образуют единой сети фильтрации.

Список литературы

1. Кобранова В.Н. Петрофизика: учеб. для вузов / В.Н. Кобранова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1986. – 392 с.
2. Котяхов Ф.И. Физика нефтяных и газовых коллекторов / Ф.И. Котяхов. – М.: Недра, 1977. – 287 с.
3. Тиаб Дж. Петрофизика: теория и практика изучения коллекторских свойств горных пород и движения пластовых флюидов / Дж. Тиаб, Эрл Ч. Доналдсон; пер. с англ. – 2-е изд. – М.: Премиум Инжиниринг, 2011. – 868 с.
4. Жуков В.С. Влияние различных видов пористости на фильтрационно-емкостные свойства коллекторов (на примере Чаюдинского месторождения) / В.С. Жуков, В.В. Моторыгин // Вести газовой науки: Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих регионов России. – М.: Газпром ВНИИГАЗ. – 2016. – №1 (25). – С. 63–67.

Impact of intergranular porosity and cracking cavitation to permeability

V.S. Zhukov^{1*}, V.V. Motorygin¹

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

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

Abstract. Permeability, which determines possibility to recover oil and gas, depends on dimensions and configuration of a rock's pore space. Often, the higher porosity of a rock, the higher its permeability. But due to complexity of the pore space one can't rely on the surely expressed connection between permeability and porosity, and must evaluate how a type of the pore-space structure (either intergranular, or cracking) influences the permeability of rocks.

The article discusses Kozeny–Carman and Poiseuille equations, which deal with the intergranular porosity and describe filtration of a liquid within the tubes of various forms and cuts. Herewith, in theory the permeability should depend on the cubed value of effective porosity, i.e. in absence of the residual water the permeability must depend on the cubed porosity.

Authors have estimated the permeability of cracks grounding on relations of Buckingham and Darcy equations at in-situ fluid filtration through a narrow crack. Herewith, the permeability of crack is in proportion to a squared width of the crack. Authors have determined width of the cracks substituting all the cracks in a core sample by one crack of equivalent volume.

To estimate intergranular and cracking permeability values, the equations considering electric parameters have been suggested in order to take into account acoustics and tortuosity of filtration channels and to calculate cracking cavitation of rocks. In the case of Vendurian and Cenomanian sandstones, authors have shown applicability of these equations for calculation of intergranular and cracking permeability values, as well as correspondence of calculations and measurements.

Testing the samples of two distinct sandstones has demonstrated that intergranular porosity and cracking cavitation would differently affect the gas permeability of core samples. Authors have discovered that the intergranular porosity have dominated for both sandstones, and the cracking cavitation has been secondary. When percentage of cracking cavitation grows, the cracking permeability will grow, but herewith intergranular permeability and general permeability will decrease quicker. It have enabled authors to conclude that the cracks they have discovered have not intersected and have not formed a united filtration net.

Keywords: intergranular porosity, cracking cavitation, permeability, filtration of fluids, crack, sandstone.

References

1. KOBRAKOVA, V.N. *Petrophysics* [Петрофизика]: textbook for universities. 2nd ed., revised and updated. Moscow: Nedra, 1986. (Russ.).
2. KOTYAKHOV, F.I. *Physics of oil and gas reservoirs* [Физика нефтяных и газовых коллекторов]. Moscow: Nedra, 1977. (Russ.).
3. TIAB, D., E.C. DONALDSON. *Petrophysics: Theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties* [Петрофизика: теория и практика изучения коллекторских свойств горных пород и движения пластовых флюидов]. Translated from English. 2nd ed. Moscow: Premium Inzhiniring, 2011. (Russ.).
4. ZHUKOV, V.S., V.V. MOTORYGIN. Influence of different types of porosity on filtration-capacitive properties of reservoirs (by the example of the Chayanda field) [Влияние различных видов пористости на фильтрационно-емкостные свойства коллекторов (на примере Чаюдинского месторождения)]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2016, no. 1 (25): Issues for resource provision of gas-extractive regions of Russia, pp. 63–67. ISSN 2306-8949. (Russ.).

УДК 552.1:536

Экспериментальные исследования коэффициента эффективной теплопроводности флюидонасыщенных горных пород при различных термобарических условиях для оценки коллекторских свойств нефтяных и газовых месторождений

С.Н. Эмиров^{1*}, Э.Н. Рамазанова², М.А. Кузнецов³

¹ Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Российская Федерация, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр-т Имама Шамиля, д.39а

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

³ Тамбовский государственный технический университет, Российская Федерация, 392000, г. Тамбов, ул. Мичуринская, д. 112

* E-mail: wemirov@mail.ru

Тезисы. Абсолютным стационарным методом плоского слоя измерены значения коэффициента эффективной теплопроводности образцов флюидонасыщенного песчаника (газ, вода, нефть) в условиях высоких гидростатических давлений до 400 МПа в области температур 275...423 К. Результаты экспериментальных измерений влияния температуры и давления на эффективную теплопроводность флюидонасыщенных образцов песчаника показывают, что полная зависимость может быть описана степенным законом.

Ключевые слова: стационарный метод плоского слоя, эффективная теплопроводность, флюидонасыщение, температура, высокое давление, степень кристаллизации.

Процессы разработки и эксплуатации нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений тесно связаны со свойствами пород-коллекторов. Бурение, выбор способа эксплуатации, методов интенсификации добычи, методов повышения коэффициента извлечения нефти и газа в какой-то степени зависят от теплофизических свойств горных пород-коллекторов и их поведения при различных воздействиях.

Изучению пород-коллекторов и процессов движения через них жидких и газообразных флюидов также придается большое значение в связи с поисками и разведкой нефтяных и газовых месторождений. Важную роль играет оценка тепловых свойств горных пород в условиях их естественного залегания. При этом одним из основных параметров горных пород, характеризующим их теплофизические свойства, является коэффициент эффективной теплопроводности ($\lambda_{эф}$), который согласно закону Фурье

$$q = -\lambda_{эф} \text{grad} \Delta T \quad (1)$$

описывает зависимость между плотностью теплового потока $q = \frac{Q}{S}$ (где Q – количество тепла в единицу времени; S – площадь) и градиентом температуры $\text{grad} \Delta T = \frac{T_2 - T_1}{h_2 - h_1}$,

(где T_1, T_2 – соответственно пластовые температуры на глубинах h_1 и h_2).

Результаты экспериментальных измерений $\lambda_{эф}$ флюидонасыщенных горных пород, в том числе абсолютным стационарным методом плоского слоя, позволяют оценить их тепловые и коллекторские свойства при создании условий, приближенных к условиям естественного залегания. Для измерений были взяты образцы песчаника (месторождение РФ, Буйнакский перевал, поверхностные отложения, открытая пористость 16,2 %, плотность $2,17 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) [1–2]. Результаты измерений, представленные в таблице и на рис. 1, 2 показывают, что зависимость эффективной теплопроводности

Зависимость $\lambda_{эф}$, Вт·м⁻¹·К⁻¹, флюидонасыщенного песчаника от давления и температуры:

λ_{400} , λ_{100} , λ_0 – теплопроводность материала при $P = 400$; 100 и 0 МПа соответственно

| T, К | P, МПа | | | | | | | |
|--------------------------|--------|-------|---------------------------------------|-------|-------|------|-------|---------------------------------------|
| | 0,1 | 50 | $100/\frac{\lambda_{100}}{\lambda_0}$ | 150 | 200 | 250 | 300 | $400/\frac{\lambda_{400}}{\lambda_0}$ |
| Газонасыщенный песчаник | | | | | | | | |
| 275 | 0,62 | 0,76 | 0,84 / 1,35 | 0,86 | 0,87 | 0,88 | 0,89 | 0,90 / 1,44 |
| 323 | 0,64 | 0,77 | 0,85 / 1,33 | 0,89 | 0,90 | 0,90 | 0,92 | 0,92 / 1,44 |
| 373 | 0,67 | 0,81 | 0,87 / 1,30 | 0,91 | 0,92 | 0,93 | 0,94 | 0,95 / 1,41 |
| 423 | 0,70 | 0,84 | 0,91 / 1,30 | 0,93 | 0,90 | 0,95 | 0,95 | 0,98 / 1,40 |
| +n | 0,27 | 0,24 | 0,18 / – | | | | | 0,18 / – |
| Нефтенасыщенный песчаник | | | | | | | | |
| 275 | 1,64 | 1,81 | 1,84 / 1,12 | 1,86 | 1,87 | 1,89 | – | – / 1,15 |
| 323 | 1,69 | 1,83 | 1,86 / 1,10 | 1,87 | 1,89 | 1,91 | – | – / 1,14 |
| 373 | 1,70 | 1,87 | 1,90 / 1,11 | 1,91 | 1,92 | 1,96 | – | – / 1,15 |
| 423 | 1,73 | 1,91 | 1,93 / 1,11 | 1,94 | 1,95 | 1,98 | – | – / 1,14 |
| +n | 0,10 | | | | | 0,08 | | |
| Влагонасыщенный песчаник | | | | | | | | |
| 275 | 2,25 | 2,43 | 2,46 / 1,09 | 2,47 | 2,48 | 2,50 | 2,51 | 2,52 / 1,12 |
| 323 | 2,26 | 2,44 | 2,46 / 1,09 | 2,48 | 2,49 | 2,51 | 2,52 | 2,53 / 1,11 |
| 373 | 2,27 | 2,45 | 2,46 / 1,08 | 2,49 | 2,50 | 2,53 | 2,53 | 2,54 / 1,11 |
| 423 | 2,30 | 2,48 | 2,48 / 1,08 | 2,52 | 2,53 | 2,53 | 2,55 | 2,55 / 1,11 |
| +n | 0,04 | 0,037 | 0,039 / – | 0,036 | 0,034 | 0,03 | 0,029 | 0,021 / – |

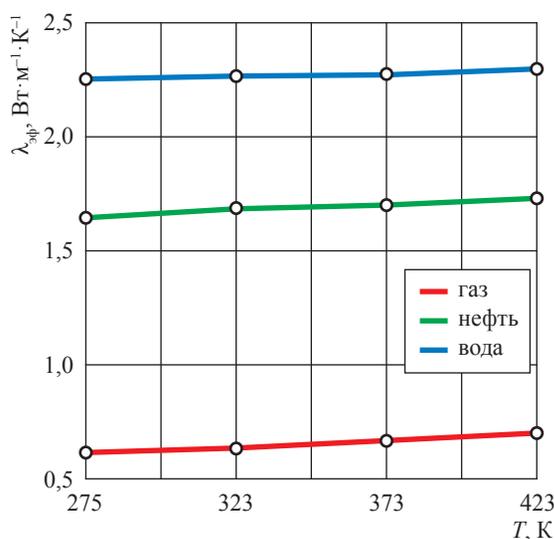


Рис. 1. Зависимость эффективной теплопроводности песчаника от температуры и вида насыщающего флюида

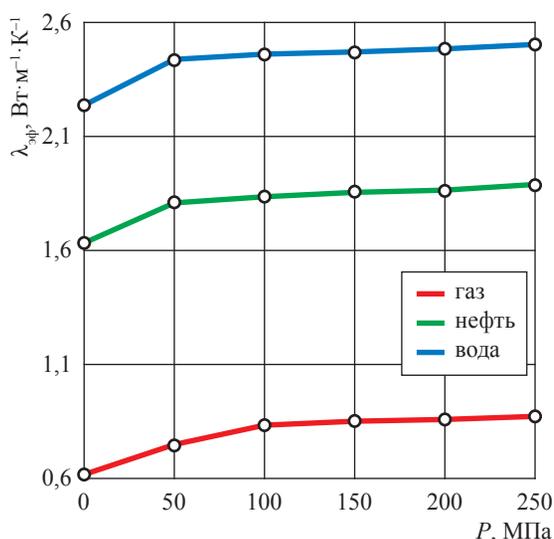


Рис. 2. Зависимость теплопроводности песчаника от давления и вида насыщающего флюида

флюидонасыщенного песчаника от давления (P) и температуры может быть описана степенным законом:

$$\lambda_{эф}(P, T) \approx T^{n-\alpha P}, \quad (2)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{dn}{dP}.$$

Так, зависимость эффективной теплопроводности образцов газонасыщенного песчаника при атмосферном давлении незначительно увеличивается и описывается равенством $\lambda_{эф}(T) \approx T^{+0,27}$ (см. 8-ю строку в таблице, где при $P = 0,1$ МПа, $n = 0,27$), что свидетельствует о том, что структура породы частично окристаллизована и содержит более 40 % химических элементов в аморфном состоянии [4].

Пористость исследуемого газонасыщенного песчаника (16,2 %) в нефтенасыщенном состоянии приводит к увеличению $\lambda_{эф}$ в 2,5 раза, а в водонасыщенном – в 3,5 раза, при этом она слабо зависит от температуры (см. рис. 1 и таблицу).

Под гидростатическим давлением наблюдается нелинейная зависимость теплопроводности образцов песчаника от давления, когда наиболее интенсивный рост теплопроводности происходит в области до $P = 100$ МПа, а затем нелинейная зависимость переходит в слабую линейную зависимость. Существующие теоретические и экспериментальные данные подтверждают возникновение в начальной стадии давления обратимого фазового перехода 2-го рода, который может происходить по разным механизмам за счет любого незначительного смещения атомов в кристаллической решетке, незначительного относительного изменения элементарного объема [4].

Влияние давления и температуры на некоторые поликристаллические соединения приводит к их переходу из хрупкого состояния в пластическое [4]. В свою очередь, снижение давления, действующего на тело, не испытывающее необратимых изменений структуры, сопровождается упругим восстановлением первоначального объема тела.

Прямой и обратный ход зависимости $\lambda_{эф}(P)$ исследуемых образцов флюидонасыщенного песчаника не показывает эффекта гистерезиса, что опровергает объяснения некоторых авторов о захлопывании пор и уплотнении контактов между зернами в начальной стадии давления.

Значительную роль при этом играет насыщающий флюид. В таблице и на рис. 2 видно,

что всестороннее давление до 400 МПа увеличивает $\lambda_{эф}$:

- газонасыщенного песчаника на 44 %, из которых 35 % приходится на начальную область P до 100 МПа,
- нефтенасыщенного на 15 %, из них 12 % – в начальной области P до 100 МПа,
- водонасыщенного на 12 %, из которых 9 % попадают в начальную область P до 100 МПа.

Таким образом, насыщение приводит к ослаблению зависимости $\lambda_{эф}(P)$ образцов песчаника.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00059а).

Список литературы

1. Emirov S.N. Thermal conductivity of certain rocks under high pressure and temperatures / S.N. Emirov // High Pressure Investigations in Geosciences. – Berlin, 1989. – С. 123–126.
2. Abdulgatova Z. Effect of temperature and pressure on the thermal conductivity of sandstone / Z. Abdulgatova, I.M. Abdulgatov, S.N. Emirov // Inter. J. of Rock Mechanics & Mining Sciences. – 2009. – № 49. – С. 1055–1071.
3. ГСССД МЭ 250-2016. Методика экспериментального определения теплопроводности твердых тел в условиях всестороннего сжатия / Н.Л. Крамынина, С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева и др. – М.: ВНИИМС, 2016.
4. Галкин А.А. К теории поглощения звука при переходе материала из хрупкого в пластическое состояние / А.А. Галкин, В.Г. Барьяхтар // ДАН СССР. – 1978. – Т. 239. – № 4. – С. 835–837.

Experimental studies of the coefficient of effective heat conductivity of fluid-saturated rocks under different thermobaric conditions for assessing collector properties of oil and gas fields

S.N. Emirov^{1*}, E.N. Ramazanova², M.A. Kuznetsov³

¹ Institute of Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Bld. 39a, prospect Imama Shamilya, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367030, Russian Federation

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

³ Tambov State Technical University, Bld. 112, Michurinskaya street, Tambov, 392000, Russian Federation

* E-mail: wemirov@mail.ru

Keywords: effective thermal conductivity coefficient, stationary flat layer method, fluidal saturation, temperature, high pressure, extent of crystallization.

Abstract. Effective thermal conductivity of sandstone samples with different fluid saturation (gas, water, oil) was measured under high hydrostatic pressures up to 400 MPa in the temperature range of 275...423 K using an absolute stationary flat layer method. Intensive heat conduction growth occurred in the pressure range up to 100 MPa. There was no hysteresis effect during forward and reverse loading of the sample by external pressure.

Authors suggested a theoretical interpretation of the established experimental laws of thermal conductivity behavior for a combination of crystalline and amorphous rock structures.

References

1. EMIROV, S.N. Thermal conductivity of certain rocks under high pressure and temperatures. In: *High Pressure Investigations in Geosciences*. Berlin, 1989, pp. 123–126.
2. ABDULAGATOVA Z., I.M. ABDULAGATOV, S.N. EMIROV. Effect of temperature and pressure on the thermal conductivity of sandstone. *Inter. J. of Rock Mechanics & Mining Sciences*. 2009, no. 49, pp. 1055–1071. ISSN 1365-1609.
3. ALL-RUSSIAN RESEARCH INSTITUTE OF METROLOGICAL SERVICE. GSSSD ME 250-2016. *Procedure for experimental determination of heat conductivity of solid bodies in conditions of triaxial compression* [Metodika eksperimentalnogo opredeleniya teploprovodnosti tverdykh tel v usloviyakh vsestoronnego szhatiya]. Authors: N.L. KRAMYNINA, S.M. LUGUYEV, N.V. LUGUYEVA et al. Moscow, 2016. (Russ.).
4. GALKIN, A.A., V.G. BARYAKHTAR. To the theory of acoustic reduction at transition of a material from brittle state to plastic state [K teorii pogloshcheniya zvuka pri perekhode materiala iz khрупkogo v plasticheskoye sostoyaniye]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1978, vol. 239, no. 4, pp. 835–837. (Russ.).

УДК 622.279.72

Исследование неравновесных изотермических фильтрационных течений углеводородной смеси в пористой среде

Е.Б. Григорьев¹, В.Н. Сокотущенко^{1*}

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 141717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

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

Тезисы. Рассматривается задача изотермической фильтрации 4-компонентной углеводородной смеси в пористой среде с учетом капиллярного давления, существования метастабильных состояний, наличия ретроградных областей. Разность давлений в паровой и жидкой фазах в процессе фильтрации обуславливает механическую неравновесность. Отличная от нуля разность химических потенциалов в фазах соответствует энергетической неравновесности фильтрационного процесса и определяет границы метастабильных состояний смеси. Исходя из определения метастабильные состояния – это неравновесные состояния, обладающие неустойчивостью, или нестабильностью, с соответствующим давлением, отличным от давления в стабильном состоянии фазы. Давления заданной углеводородной смеси в метастабильных фазовых состояниях определялись согласно теории нуклеации через значения равновесного давления в фазах, разности химических потенциалов и удельных объемов фаз. Построены линии спинодалей для данной многокомпонентной смеси.

Влияние ретроградных областей на процесс фильтрации можно изучать как с учетом метастабильных состояний на фазовой диаграмме, так и для равновесных состояний. Ретроградные области ограничены линиями максимальной конденсации (испарения). При этом не исключена возможность пересечения метастабильной и ретроградной областей. Для каждой углеводородной смеси размеры и характер расположения ретроградных и метастабильных областей на фазовой плоскости различны. В статье представлен сравнительный расчет фильтрационных течений углеводородной смеси в пористой среде с учетом перечисленных эффектов.

Ключевые слова: углеводородная смесь, неравновесная фильтрация, капиллярное давление, метастабильные состояния, ретроградные области, фазовые переходы, многоконстантные уравнения состояния.

Фазовые диаграммы с учетом метастабильных и ретроградных областей

Построение фазовых диаграмм с учетом метастабильных состояний и ретроградных областей представляет определенные трудности. При этом фазовое состояние углеводородных смесей в некоторых случаях невозможно изучить стандартными методами с помощью традиционных PVT¹-методов или кубических уравнений состояния [1].

Для построения фазовых диаграмм и расчета свойств фильтрующейся углеводородной смеси были применены многоконстантные фундаментальные уравнения состояния (МФУС), которые дают хорошо согласующиеся с экспериментами значения термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем [2]. МФУС, представленные в форме зависимости свободной энергии Гельмгольца от ее собственных переменных, являются альтернативой кубическим и многокоэффициентным уравнениям состояния, полученным на базе вириального разложения.

Для 4-компонентной смеси заданного состава (табл. 1) проведены расчеты термодинамических свойств с помощью МФУС, получены критические параметры смеси, а также значения криконденсермы и криконденбары (табл. 2), построены фазовые P-T, P-V-диаграммы (рис. 1–4) с учетом метастабильных состояний и ретроградных областей. В табл. 3, 4 для различных значений температур и давлений представлены соответственно значения давления максимальной конденсации ($P_{\text{макс.конд}}$) и температуры максимального испарения ($T_{\text{макс.исп}}$) при соответствующих им удельных объемах (v) и мольных долях жидкой (S_L) и паровой (S_G) фаз.

¹ Акроним от *англ.* pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

Таблица 1

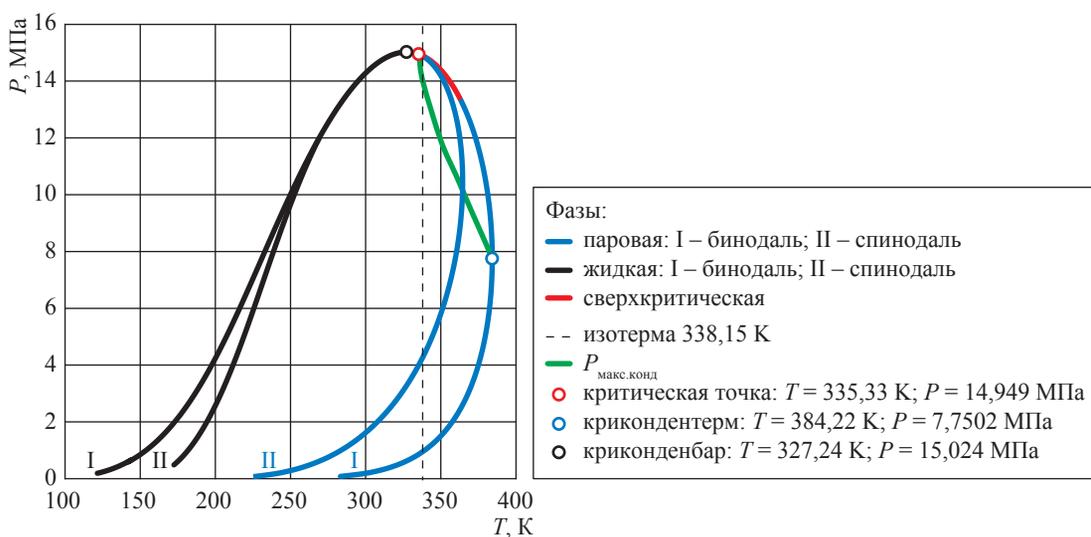
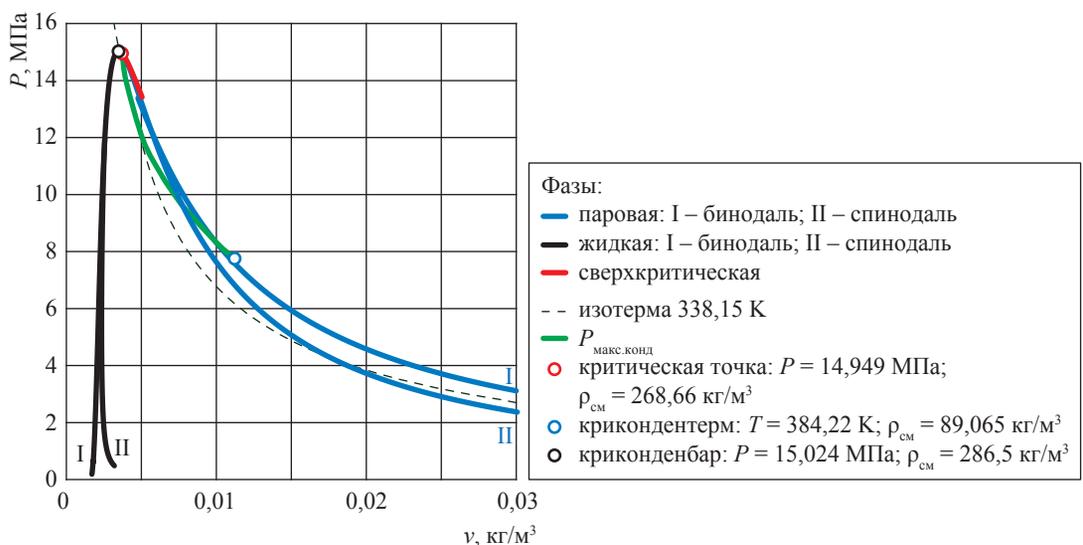
Характеристики исследуемой углеводородной смеси

| Показатель | Компонент | | | |
|--------------------------|-----------|--------|--------|--------|
| | метан | пропан | пентан | гептан |
| Молярная доля | 0,67 | 0,22 | 0,08 | 0,03 |
| Массовая доля, % | 36,776 | 33,191 | 19,748 | 10,285 |
| Молярная масса, кг/кмоль | 29,228 | | | |

Таблица 2

Термодинамические параметры исследуемой углеводородной смеси, вычисленные на базе МФУС

| Точка | Температура T , К | Давление P , МПа | Плотность $\rho_{см}$, кг/м ³ |
|----------------|---------------------|--------------------|---|
| Критическая | 335,33 | 14,949 | 268,66 |
| Криконтендерма | 384,22 | 7,7502 | 89,065 |
| Криконтенбар | 327,24 | 15,024 | 286,5 |

Рис. 1. Фазовая RT -диаграмма 4-компонентной смеси с учетом метастабильных и ретроградных областейРис. 2. Фазовая PV -диаграмма 4-компонентной смеси по уравнениям МФУС с учетом метастабильных и ретроградных областей

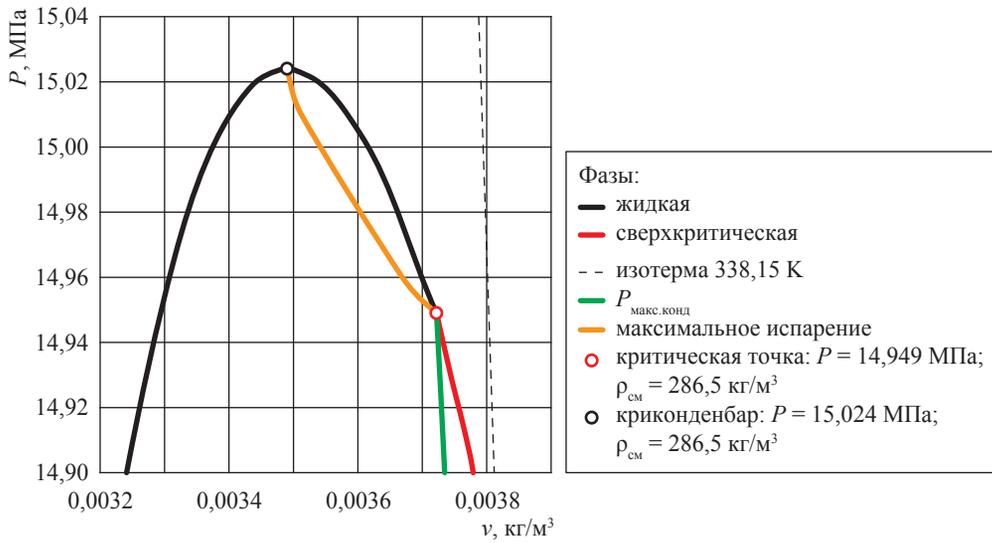


Рис. 3. Фрагмент фазовой PV-диаграммы в окрестности критконденбары

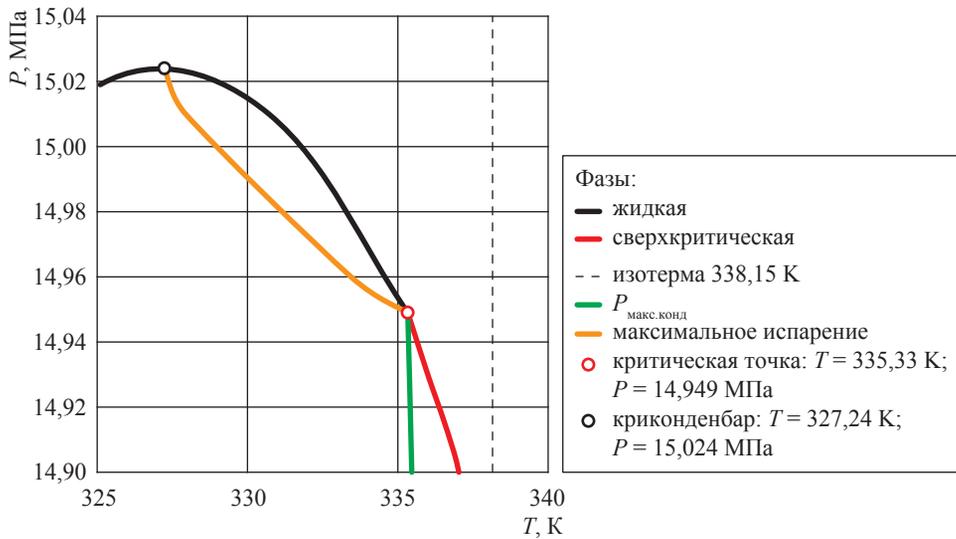


Рис. 4. Фрагмент фазовой PT-диаграммы в окрестности критконденбары

Таблица 3

Параметры максимальной конденсации в жидкой фазе при различных температурах

| T, K | $P_{\text{макс.конд}}, \text{ МПа}$ | $v, \text{ м}^3/\text{кг}$ | S_L |
|--------|-------------------------------------|----------------------------|--------|
| 335,33 | 14,949 | 0,00372 | – |
| 338,15 | 13,968 | 0,00399 | 0,3531 |
| 350,00 | 11,910 | 0,00512 | 0,233 |
| 360,00 | 10,700 | 0,00633 | 0,147 |
| 365,00 | 10,093 | 0,00708 | 0,111 |
| 370,00 | 9,472 | 0,00796 | 0,078 |
| 380,00 | 8,275 | 0,01009 | 0,021 |
| 384,22 | 7,750 | 0,01123 | – |

Таблица 4

Параметры максимального испарения в газовой фазе при различных температурах

| $P, \text{ МПа}$ | $T_{\text{макс.исп}}, K$ | $v, \text{ м}^3/\text{кг}$ | S_G |
|------------------|--------------------------|----------------------------|-----------|
| 15,024 | 327,24 | 0,0034904 | 0 |
| 15,010 | 327,94 | 0,0035122 | 0,0687994 |
| 14,960 | 333,44 | 0,0036691 | 0,3285675 |
| 14,949 | 335,33 | 0,0037222 | – |

Заметим, что область ретроградного испарения не видна на диаграммах (см. рис. 1, 2), поскольку существует в весьма малом диапазоне изменений P , v и T для данной смеси. Действительно, рассматривая фрагменты PV - и PT -диаграмм в окрестности криконденбары, обнаруживаем весьма узкую область ретроградного испарения (см. рис. 3, 4).

Превращение одной стабильной (устойчивой) фазы в другую стабильную фазу при фазовом переходе 1-го рода сопровождается изменением структуры вещества. Поэтому фазы резко отличаются друг от друга, в противовес фазовым переходам 2-го рода, когда фазы практически неразличимы. При метастабильном состоянии характерное время ожидания распада термодинамической системы больше остальных периодов релаксации (температурной, концентрационной и т.д.). В этом случае имеет место квазистатическое продолжение термодинамических свойств равновесной системы в область метастабильных состояний. Перевести систему в метастабильное состояние можно путем изотермического сжатия газа, получив пересыщенный пар, или путем изобарического нагрева жидкости, получив метастабильную перегретую жидкость. При этом ее химический потенциал в метастабильном состоянии будет выше химического потенциала в соответствующем равновесном фазовом состоянии.

При равенстве значений химических потенциалов μ_1 и μ_{II} на линии I и II соответственно (см. рис. 1, 2) кривая фазового равновесия бинадаль определяется уравнением $\mu_1(P, T) = \mu_{II}(P, T)$. Уравнение спинодали, или линии абсолютной неустойчивости фаз, имеет вид $(\partial P / \partial v)_T = 0$.

Область фазовой диаграммы, ограниченная спинодалью и бинадалью, соответствует однофазным метастабильным состояниям – перегретой жидкости и переохлажденному пару. При этом для фазовых переходов 1-го рода точки бинадали не являются особыми точками термодинамического потенциала. Определение значений термодинамических параметров, соответствующих спинодали, является необходимым условием правильной постановки и решения любой задачи фильтрации, поскольку только при достижении спинодали однофазное состояние безусловно теряет термодинамическую устойчивость и система распадается на сосуществующие фазы.

Чем больше $\Delta\mu = \mu_1(P, T) - \mu_{II}(P, T)$, тем менее устойчивым становится метастабильное состояние. Несмотря на то что образование микрочастицы новой фазы связано с уменьшением химического потенциала вещества, изменение свободной энергии или термодинамического потенциала системы при этом может быть положительным. Это обусловлено тем, что на начальных стадиях фазового перехода существенную роль играет межфазная поверхность, характеризующаяся коэффициентом межфазного натяжения σ . Согласно теории нуклеации Фольмера – Вебера – Френкеля в предположении, что центр конденсации имеет сферическую форму с радиусом r , изменение свободной энергии F системы в результате образования центра новой фазы (зародыша) имеет вид [3]:

$$F = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta\mu}{v}. \quad (1)$$

Критический размер зародыша новой фазы определяется из условия максимума свободной энергии:

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 8\pi r \sigma - 4\pi r^2 \frac{\Delta\mu}{v} = 0. \quad (2)$$

Решая уравнение (2), находим критический радиус зародыша новой фазы:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma v}{\Delta\mu}. \quad (3)$$

Равновесие, которое достигается при $r_{\text{кр}}$, является неустойчивым. Согласно теории нуклеации скорость зарождения W как статистическое число зародышей размером $r_{\text{кр}}$ (см. уравнение (3)) связана с величиной пересыщения P/P_s :

$$W \cong \exp\left(-\frac{1}{\ln\left(\frac{P}{P_s}\right)^2}\right), \quad (4)$$

где P_s – равновесное давление насыщенного пара при заданной температуре, которое соответствует точке пересечения изотермы с бинадалью; P – давление, соответствующее точке пересечения изотермы со спинодалью (см. рис. 1, 2).

При этом разность химических потенциалов фаз равна:

$$\Delta\mu = T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{2\sigma v}{r_{\text{кр}}} > 0. \quad (5)$$

Скорость зарождения W мала вплоть до критического значения пересыщения, после которого резко возрастает. Основное допущение теории Фольмера – Вебера – Френкеля состоит в том, что на начальной стадии фазового перехода функция распределения зародышей по размерам, или плотность вероятности изменения размеров зародыша, принимается равной квазистационарной функции распределения. В теории предполагают, что установление стационарной функции распределения зародышей по размерам происходит практически мгновенно и равновероятно во всех частях системы (гомогенное зарождение).

Теория Беккера – Деринга – Зельдовича² лишена этого недостатка и использует кинетический подход путем введения зависящей от времени функция распределения зародышей по размерам. В этой связи ищется решение уравнения Фоккера – Планка, описывающее эволюцию функции распределения. Решение задачи нестационарного зарождения впервые было получено Я.Б. Зельдовичем. Результат решения сводится к определению зависимости W от времени установления стационарной скорости зарождения t , которое в свою очередь определяется временем установления квазистационарного равновесия (временем релаксации) τ :

$$W(t) = W_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right), \quad (6)$$

где $W_0 = 2\sqrt{\frac{\sigma}{T}}B(r_{кр})f_0(r_{кр})$ – скорость квазистационарного зарождения (образования)

фазы; $f_0(r_{кр}) = \exp\left(\frac{-4\pi\sigma r_{кр}^2}{3T}\right)$ – функция распределения зародышей по критическим

размерам (плотность вероятности изменения размеров зародыша); $B(r_{кр}) = \frac{Dv^2C_0}{4\pi r_{кр}^3}$ –

коэффициент диффузии зародышей по размерам (D – коэффициент диффузии; C_0 – равновесная концентрация жидкой фазы);

$$\tau = \frac{r_{кр}^2}{4B(r_{кр})}. \quad (7)$$

Оценка времени релаксации τ , или конечного времени существования метастабильного состояния, которое соответствует появлению первого стабильного центра новой фазы, необходима при решении конкретных задач фильтрации с учетом неравновесных (метастабильных) состояний при фазовых переходах 1-го рода. В частности, при решении задачи фильтрации получено распределение времени релаксации по длине зерна (см. рис. 7 далее).

Дальнейшее уточнение параметров зарождения, развития и превращения одной фазы в другую при решении задач фильтрации флюидов в пористой среде должно быть связано с учетом адсорбции, когда центр зарождения образуется на твердой поверхности деформируемой пористой среды.

Общая математическая модель изотермического процесса неравновесной фильтрации

Поскольку фазовые превращения, которыми сопровождаются реальные течения многокомпонентных смесей с различными фазовыми скоростями и давлениями в фазах, представляют собой неравновесные процессы теплообмена между различными частями системы, то характер фильтрационных течений в пористой среде должен соответствовать термодинамике необратимых процессов [3, 4]. В различных процессах разработки залежей в результате отклонения пластовой системы

² Теория Беккера – Деринга – Зельдовича определяет начальную стадию кинетики фазового перехода. Кинетику роста новой фазы, когда масса новой фазы столь существенна, что влияет на процесс пересыщения, описывает теория Лифшица – Слезова.

от термодинамического равновесия, вызванного изменением термобарических условий в пористой среде, имеет место сложное движение многофазной N -компонентной смеси, при котором состав, а следовательно, физические свойства (вязкость, плотность и др.) и скорости движения отдельных фаз меняются во времени и в пространстве. Уравнения неравновесных изотермических фильтрационных течений N -компонентной углеводородной смеси в пористой среде можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(mS_L\rho_L X_{iL}^{\text{масс}}) - \text{div}\left(X_{iL}^{\text{масс}}\rho_L \frac{kk_L}{\eta_L} \text{grad}(P_L)\right) &= \lambda_i(\mu_i^L - \mu_i^G), \\ \frac{\partial}{\partial t}(mS_G\rho_G X_{iG}^{\text{масс}}) - \text{div}\left(X_{iG}^{\text{масс}}\rho_G \frac{kk_G}{\eta_G} \text{grad}(P_G)\right) &= \lambda_i(\mu_i^G - \mu_i^L), \\ \sum_{i=1}^N X_{iG}^{\text{масс}} &= 1, \quad \sum_{i=1}^N X_{iL}^{\text{масс}} = 1, \quad S_G + S_L = 1, \\ P_{\text{кап}} &= P_G - P_L = \alpha \cdot J \cos\theta \sqrt{\frac{m}{k}}, \quad i = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (8)$$

где ρ_G, ρ_L – плотности газовой и жидкой фаз соответственно; η_G, η_L – коэффициенты динамической вязкости газовой и жидкой фаз соответственно; $X_{iG}^{\text{масс}}, X_{iL}^{\text{масс}}$ – массовые доли i -го компонента в газовой и жидкой фазах; S_G, S_L – объемные доли газовой и жидкой фаз; μ_i^G, μ_i^L – химические потенциалы i -го компонента в соответствующих фазах; λ_i – коэффициент межфазного переноса вещества; J – безразмерная функция Леверетта; $P_{\text{кап}}$ – капиллярное давление; P_G, P_L – давление газообразной и жидкой фаз соответственно; m – эффективная пористость среды; k – абсолютная проницаемость среды; θ – угол смачивания. Относительные фазовые проницаемости задаем в виде эмпирических формул Чень – Чжун – Сяна:

$$\begin{aligned} k_G &= 0 \text{ при } 0 \leq S_G \leq 0,1 \text{ и } k_G = \left[\frac{S_G - 0,1}{0,9}\right]^{3,5} (4 - 3S_G) \text{ при } 0,1 \leq S_G \leq 1 \text{ для газа;} \\ k_L &= \left[\frac{0,8 - S_G}{0,8}\right]^{3,5} \text{ при } 0 \leq S_G \leq 0,8 \text{ и } k_L = 0 \text{ при } 0,8 \leq S_G \leq 1 \text{ для жидкости.} \end{aligned} \quad (9)$$

Заметим, что вязкости и плотности фаз, а также химические потенциалы и коэффициенты межфазного переноса вещества, входящие в уравнения (8), зависят от составов, температуры, насыщенности, давлений фаз и должны определяться экспериментально:

$$\begin{aligned} \eta_G &= \eta_G(P_G, T, Y_{iG}^{\text{масс}}), \quad \eta_L = \eta_L(P_L, T, X_{iL}^{\text{масс}}), \\ \rho_G &= \rho_G(P_G, T, Y_i^{\text{масс}}), \quad \rho_L = \rho_L(P_L, T, X_i^{\text{масс}}), \\ \mu_i^G &= \mu_i^G(P_G, T, Y_i^{\text{масс}}), \quad \mu_i^L = \mu_i^L(P_L, T, X_i^{\text{масс}}). \end{aligned} \quad (10)$$

В случае отсутствия соответствующих экспериментальных данных или их ненадежности для того или иного фильтрационного режима при заданных термобарических условиях для определения вязкости будем использовать уравнения Лоренца – Брея – Кларка [3], для определения плотности смеси – фундаментальные многоконстантные уравнения Б.А. Григорьева в соавторстве [2], для определения химических потенциалов – известное уравнение Дж. Гиллеспая – Лерберга [5].

Уравнения фильтрации (8)–(10) образуют замкнутую систему $(2N + 4)$ уравнений относительно $2N + 4$ неизвестных: $X_{iG}^{\text{масс}}, X_{iL}^{\text{масс}}, P_G, P_L, S_G, S_L$. Заметим, что система уравнений (8) при $\mu_i^L = \mu_i^G, (\lambda_i \rightarrow \infty)$ преобразуется в систему, соответствующую равновесным фазовым переходам.

Для расчетов по уравнениям (8)–(10) кроме равновесных фазовых соотношений и физических свойств фаз необходимо также знать коэффициенты межфазного

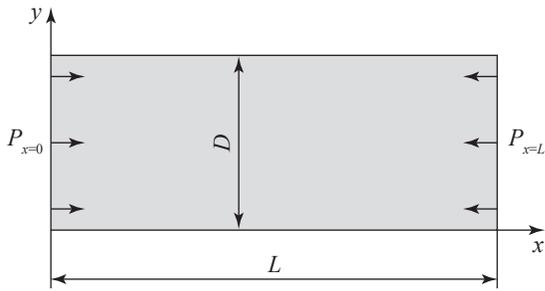


Рис. 5. Схема экспериментальной модели (керна)

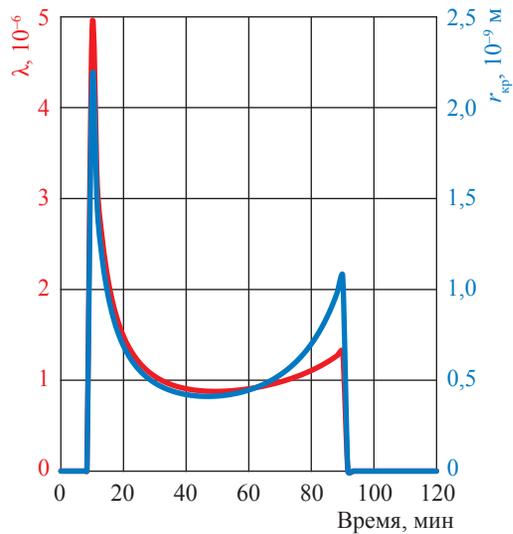


Рис. 6. Изменение коэффициента межфазного переноса и критического радиуса зародыша

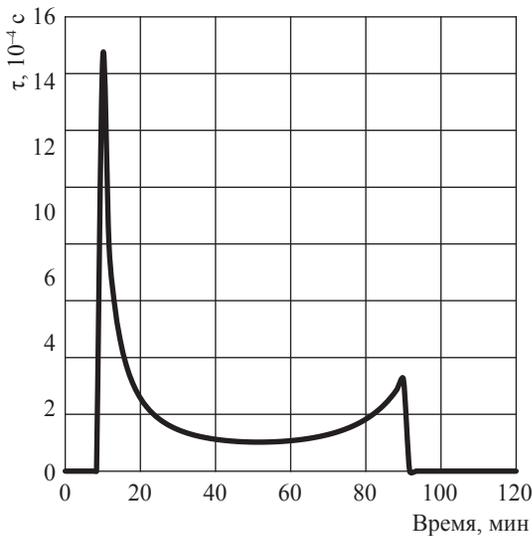


Рис. 7. Изменение времени релаксации конденсированной фазы во времени

переноса вещества λ_i . Для реальных нефтегазовых и газоконденсатных месторождений коэффициенты λ_i , характеризующие наличие неравновесных процессов в смеси, зависят от характеристики пористой среды, давления, насыщенности и состава фаз. Определение этих коэффициентов требует постановки специальных сложных лабораторных экспериментов по фильтрации многокомпонентных смесей через пористый керн с измерением распределений давлений, концентраций компонентов в фазах и насыщенности. При фильтрации равновесной смеси через пористый керн при незначительном изменении давления вдоль него практически не происходит массообмена между фазами, что исключает возможность экспериментального определения λ_i . Однако, если произвести подачу заведомо неравновесной смеси на вход экспериментальной модели (рис. 5), то значения λ_i для каждого компонента можно определить из эксперимента по стационарной фильтрации многокомпонентной углеводородной смеси с замерами концентраций компонентов в фазах только на выходе из экспериментальной модели при $x = L$.

Теоретически, средний по компонентам коэффициент межфазного переноса λ можно оценить исходя из равенства:

$$\lambda = \left| \frac{\partial \rho(P, T, X_{iL}^{\text{масс}}, X_{iG}^{\text{масс}})}{\Delta \mu \partial t} \right|. \quad (11)$$

Для смеси заданного углеводородного состава (см. табл. 1) при температуре эксперимента $T = 338,15 \text{ К}$ результаты расчета значений критического радиуса образования конденсированной фазы и времени релаксации приведены на рис. 6, 7.

Результаты и анализ численного решения уравнений

Рассмотрим задачу фильтрации 4-компонентной смеси $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-C}_7\text{H}_{16}$ заданного состава (см. табл. 1), находящейся в начальный момент времени $t = 0$ под давлением $P_{r=0} = 16 \text{ МПа}$ при температуре $338,15 \text{ К}$ в пористом керне (см. рис. 5) длиной $L = 15 \text{ см}$, диаметром $D = 6 \text{ см}$, проницаемостью $k = 10^{-13} \text{ м}^2$, эффективной пористостью $m = 0,3$. Смесь фильтруется в течение $t_{\text{экс}} = 2 \text{ ч}$ под действием перепада давления

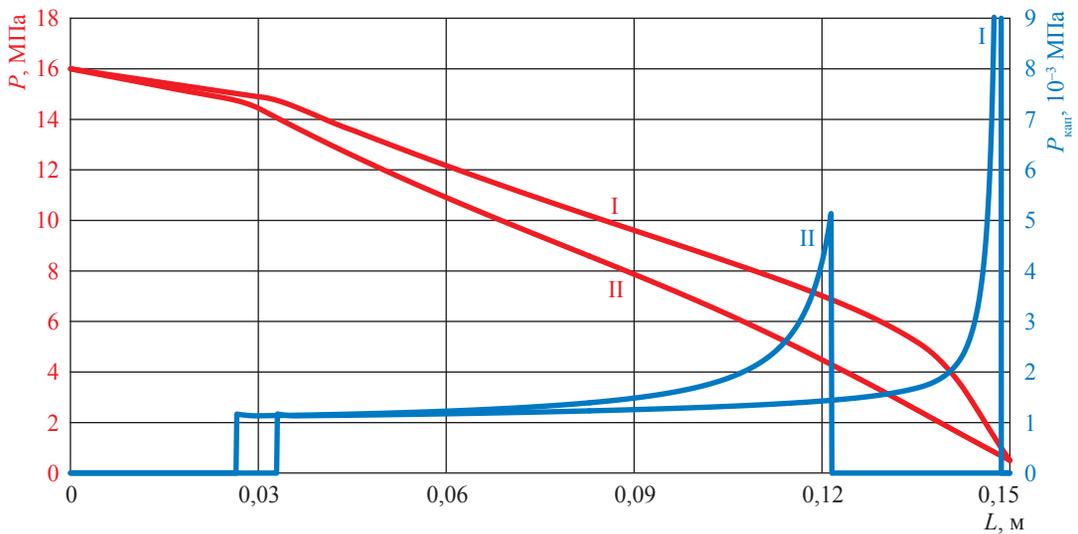


Рис. 8. Распределения давления и капиллярного давления по длине керна при равновесных (I) и неравновесных (II) фазовых переходах

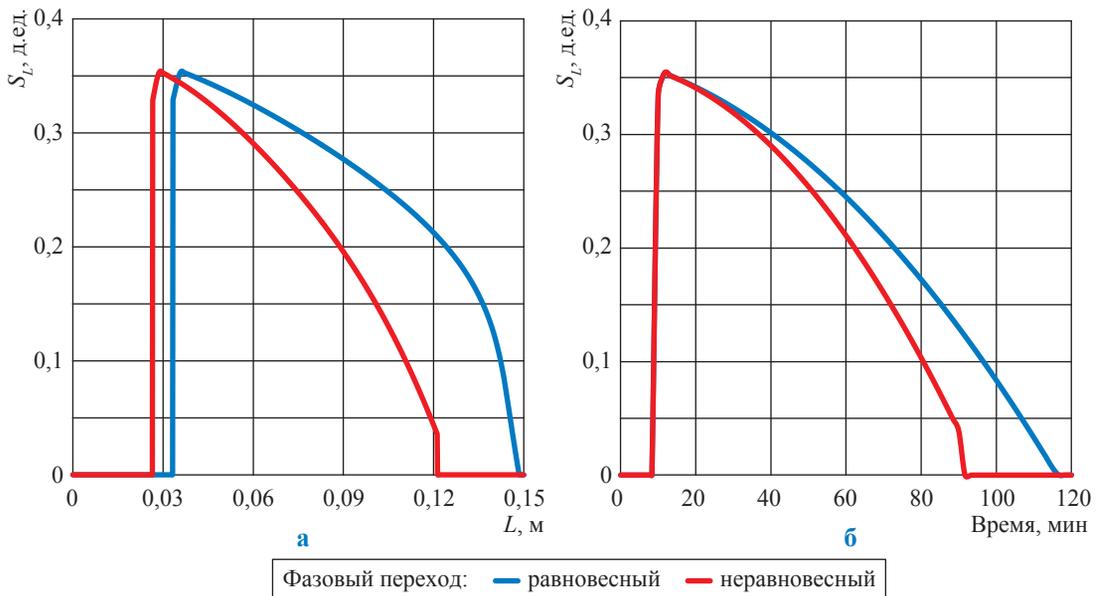


Рис. 9. Распределение насыщенности жидкой фазой по длине керна (а) и во времени (б)

$P_{x=L}(t) = P_{x=0} - \left(\frac{t}{t_{\text{эксп}}} \right) (P_{x=0} - P_{x=L}^0)$, где $P_{x=0} = P_{r=0} = 16$ МПа – давление на входе; $P_{x=L}(t)$ – давление на выходе в момент времени t ; $P_{x=L}^0 = 0,5$ МПа – начальное давление на выходе при $t_{\text{эксп}} = 0$. При этом функцию Леверетта принимаем в виде $J = A + \frac{B}{S_L}$, где $A = 0$; $B = 0,05617$; $\alpha \cdot \cos\theta = 1,6$ МПа/м.

При численном решении дифференциальных уравнений в частных производных используются в основном методы конечных разностей

и конечных элементов. В данном случае решение системы дифференциальных уравнений (8) произведено методом конечных элементов. Для решения поставленной задачи система дифференциальных уравнений заменяется дискретной конечномерной моделью. По существу, метод конечных элементов сочетает разностный метод с кусочно-полиномиальным интерполированием сеточных функций. Решение методом конечных элементов ищется в виде разложения по базису из кусочно-линейных (в более общем случае – кусочно-полиномиальных) функций, каждая из которых отлична от нуля

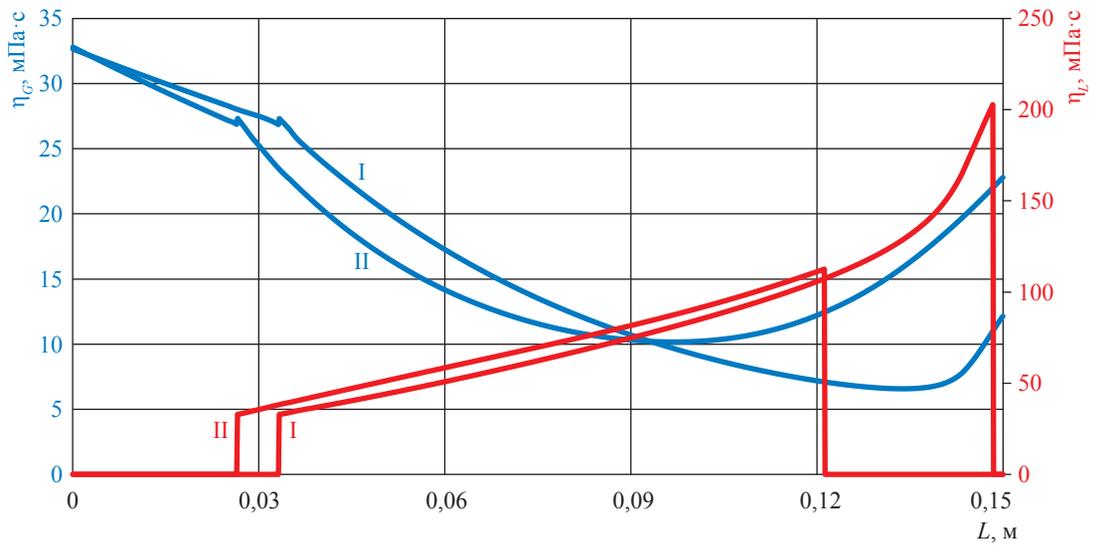


Рис. 10. Изменение коэффициента динамической вязкости фаз при равновесных (I) и неравновесных (II) фазовых переходах

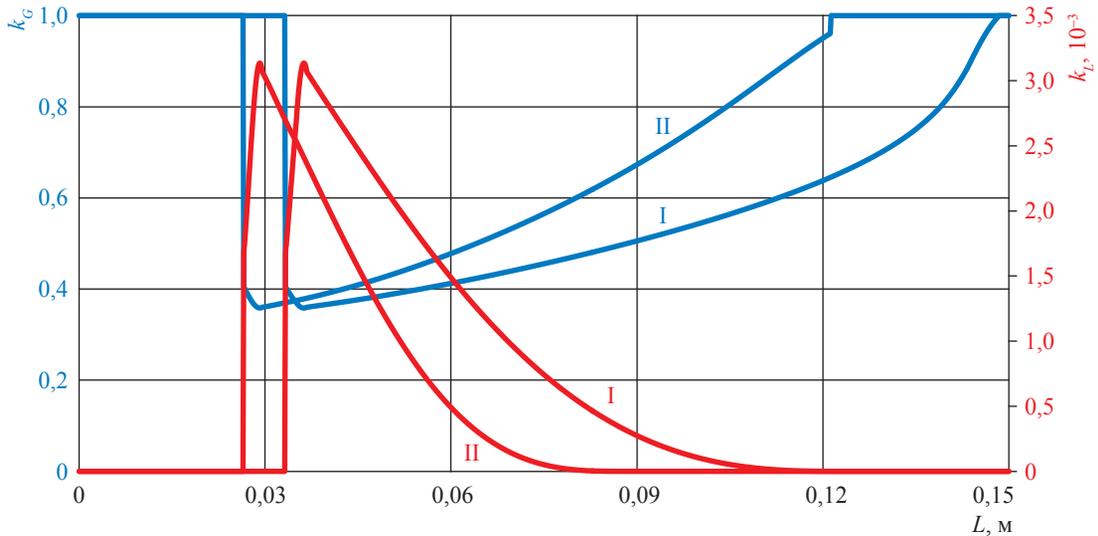


Рис. 11. Изменения относительных фазовых проницаемостей по длине ядра при равновесных (I) и неравновесных (II) фазовых переходах

лишь в некоторой достаточно малой области. Для определения коэффициентов разложения получают системы линейных алгебраических уравнений с большими разреженными матрицами специального вида.

При анализе задачи рассматривались три варианта решения системы уравнений фильтрации (8):

- без правой части, что соответствует равновесным фазовым переходам;
- без правой части, но с «неравновесным» давлением, соответствующим наличию метастабильных состояний (4)–(5);

- с учетом ненулевой правой части системы, соответствующей неравновесным фазовым переходам.

При заданных термобарических условиях фильтрации последние два решения практически совпали по всем искомым фильтрационным параметрам. Таким образом, можно сделать вывод, что решения для неравновесных метастабильных состояний и решения с учетом неравновесности фазовых переходов эквивалентны. Далее выполним сравнительный анализ результатов по упомянутым первым двум решениям системы уравнений (8).

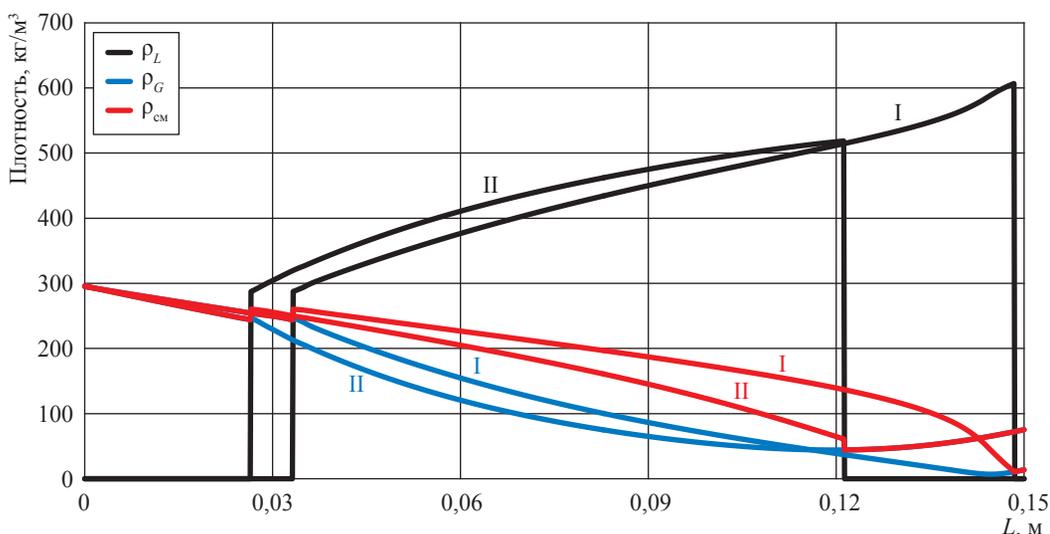


Рис. 12. Изменение плотностей фаз и смеси в целом по длине керн при равновесных (I) и неравновесных (II) фазовых переходах

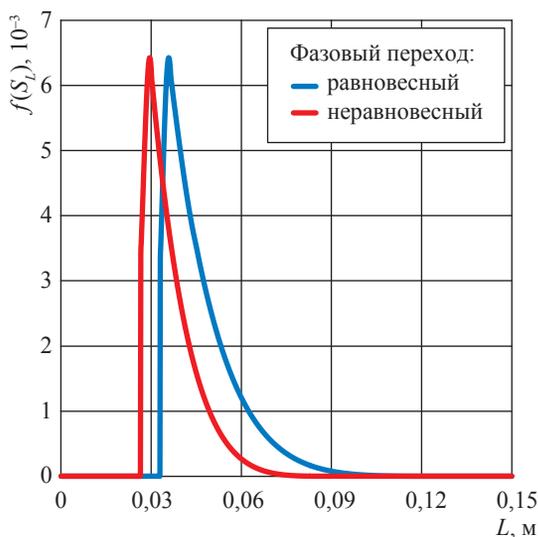


Рис. 13. Функция Бакли – Леверетта

На рис. 8 представлены изменения поля давлений по длине керн при равновесном и неравновесном фазовых переходах. При этом ненулевое значение $P_{\text{кап}}$ возникает в том сечении по длине керн, где P становится равным давлению начала конденсации, что соответствует расслоению углеводородной смеси на жидкую и паровую фазы. Капиллярное давление с учетом метастабильных состояний имеет несколько меньшее значение по сравнению с равновесными значениями³ и возникает

³ Здесь имеется в виду энергетическая равновесность, когда химические потенциалы в фазах равны друг другу. При этом механическая неравновесность присутствует, так как давления в фазах различны.

ближе к входному сечению. При этом давление метастабильных состояний смеси ниже равновесного, что соответствует расслоению смеси на фазы при меньшем давлении смеси по сравнению с равновесным давлением (см. рис. 1, 2).

Расчет насыщенности жидкой фазой (рис. 9) показывает, что при снижении давления по изотерме 338,15 К (см. рис. 1, 2) от 16 МПа до давления начала конденсации наблюдается скачок при давлении 14,746 МПа в значении насыщенности жидкой фазой, соответствующий переходу из чисто газообразного состояния в двухфазную область (см. рис. 1, 2). Затем по мере падения давления по изотерме конденсатонасыщенность возрастает до максимального при данных термобарических условиях значения 0,366, а затем начинает снижаться по мере продолжающегося падения давления. Увеличение, а затем уменьшение насыщенности при монотонном падении давления объясняется тем, что падение давления по изотерме $T = 338,15$ К (см. рис. 1, 2) происходит в ретроградной области.

При этом математическая модель дает точные значения изменения конденсатонасыщенности при входе в двухфазную ретроградную область, т.е. при возникновении жидкой фазы, достижении точки максимальной конденсации и далее падении значения до нуля, что соответствует выходу из двухфазной области (см. рис. 1, 2). Таким образом, характер изменения конденсатонасыщенности соответствует началу конденсации, максимальной конденсации и окончанию конденсации.

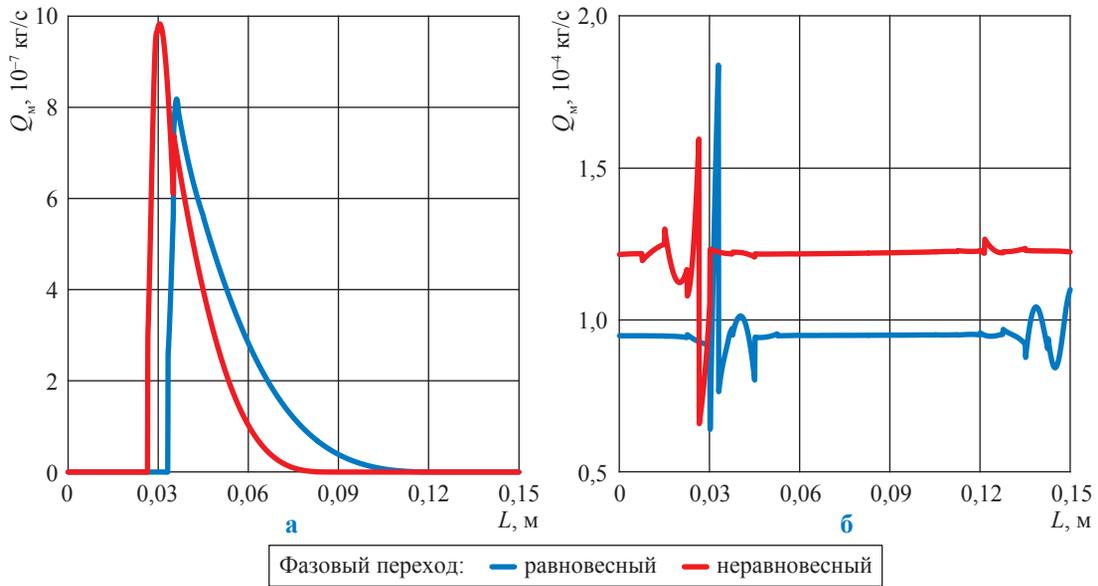


Рис. 14. Массовый расход конденсата (а) и пароконденсатной смеси (б) по длине керна

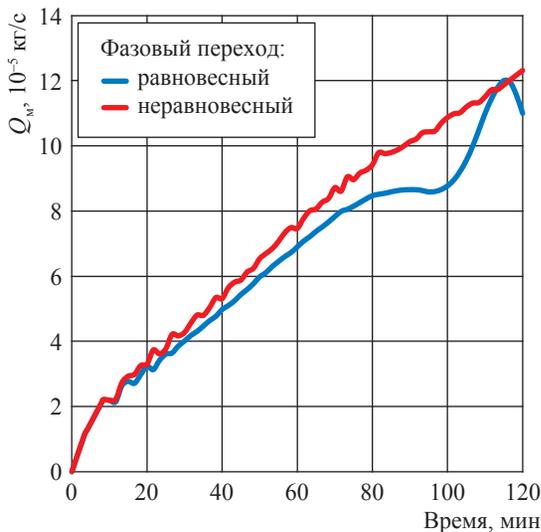


Рис. 15. Массовый расход смеси во времени

Поскольку спинодаль в окрестности критической точки при $T = 338,15$ К практически совпадает с бинадалью (см. рис. 1, 2), то расчеты с учетом существования метастабильной области и без нее не дают в околочритической области существенных различий в значениях насыщенности конденсатом. При этом по длине керна математическая модель улавливает некоторую релаксацию процесса, а именно: возникновение конденсата ($S_L \neq 0$) при равновесном процессе фильтрации несколько запаздывает по сравнению со значениями $S_L \neq 0$, полученными с учетом метастабильных состояний. Если решать задачу в реальном масштабе

призабойной зоны и интерпретировать входное давление $P_{x=0}$ как пластовое, а $P_{x=L}(t)$ как давление на забое, то математическая модель позволяет оценить, на каком расстоянии от забоя скважины начинается конденсация и где ее максимум в случае равновесных и неравновесных фазовых переходов. Эти выводы позволяют более обоснованно предсказывать режимы реальных (неравновесных) течений пластовых флюидов в призабойной зоне пласта. Графики вязкостей фаз и относительных фазовых проницаемостей представлены на рис. 10, 11.

Заметим, что решения уравнений фильтрационного течения (8) описывают фазовые переходы 1-го рода. Действительно, фазовый переход сопровождается скачком значений плотностей жидкой и паровой фазы и смеси в целом (рис. 12), что соответствует характеру изменений интенсивных параметров, в данном случае плотности, при фазовых переходах 1-го рода.

Задача повышения нефте- и газоконденсатотдачи в значительной степени сводится к применению таких воздействий на пласт, которые изменяют функцию Бакли – Леверетта $f(S_L)$ в направлении увеличения вытеснения. Выражение функции Бакли – Леверетта имеет вид

$$f(S_L) = \frac{k_L}{k_L + \frac{\eta_L}{\eta_G} k_G}, \tag{12}$$

где k_L, k_G определяются по формулам (9).

Изменения функции Бакли – Леверетта (12) по длине керна при заданных термобарических

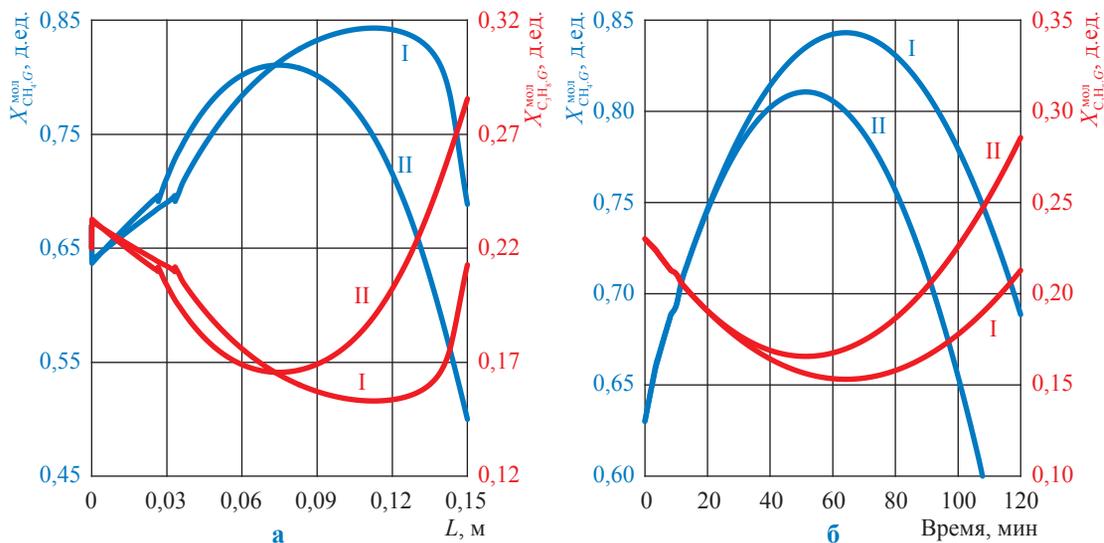


Рис. 16. Мольные доли паров метана ($X_{CH_4,G}^{мол}$) и пропана ($X_{C_3H_8,G}^{мол}$) по длине керна (а) и во времени (б) при равновесной (I) и неравновесной (II) фильтрации

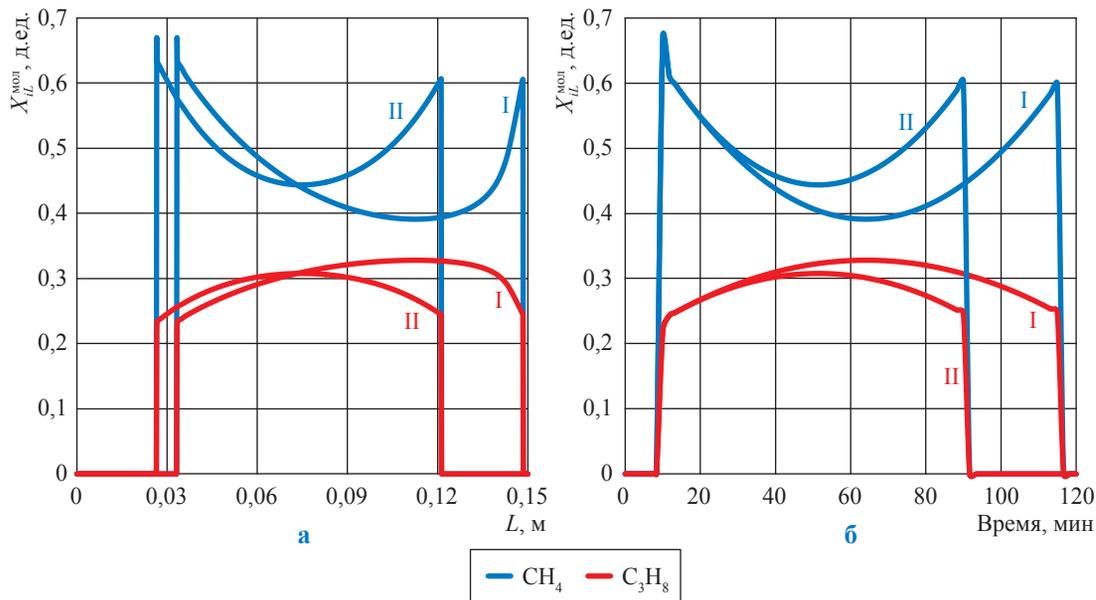


Рис. 17. Мольные доли жидкой фазы метана ($X_{CH_4,L}^{мол}$) и пропана ($X_{C_3H_8,L}^{мол}$) по длине керна (а) и во времени (б) при равновесной (I) и неравновесной (II) фильтрации

условиях при равновесных и неравновесных фазовых переходах с учетом метастабильных состояний фильтрующейся смеси представлены на рис. 13. Графики изменения массовых дебитов Q_m и мольных составов приведены на рис. 14–18. При этом мольные доли компонентов связаны с их массовыми долями известными выражениями:

$$X_{iG}^{мол} = \frac{X_{iG}^{масс} / M_i}{\sum_{i=1}^N X_{iG}^{масс} / M_i}, \quad X_{iL}^{мол} = \frac{X_{iL}^{масс} / M_i}{\sum_{i=1}^N X_{iL}^{масс} / M_i}, \quad (13)$$

где $X_{iG}^{мол}$, $X_{iL}^{мол}$ – мольные доли i -го компонента газовой и жидкой фазы соответственно; M_i – молекулярная масса i -го компонента.

Обоснованная с термодинамической точки зрения постановка математической модели фильтрации многокомпонентной смеси углеводородов с учетом неравновесной кинетики процессов массотеплообмена между фазами позволяет изучать и учитывать такие эффекты, как неустойчивость работы газоконденсатных скважин, а также на макроуровне

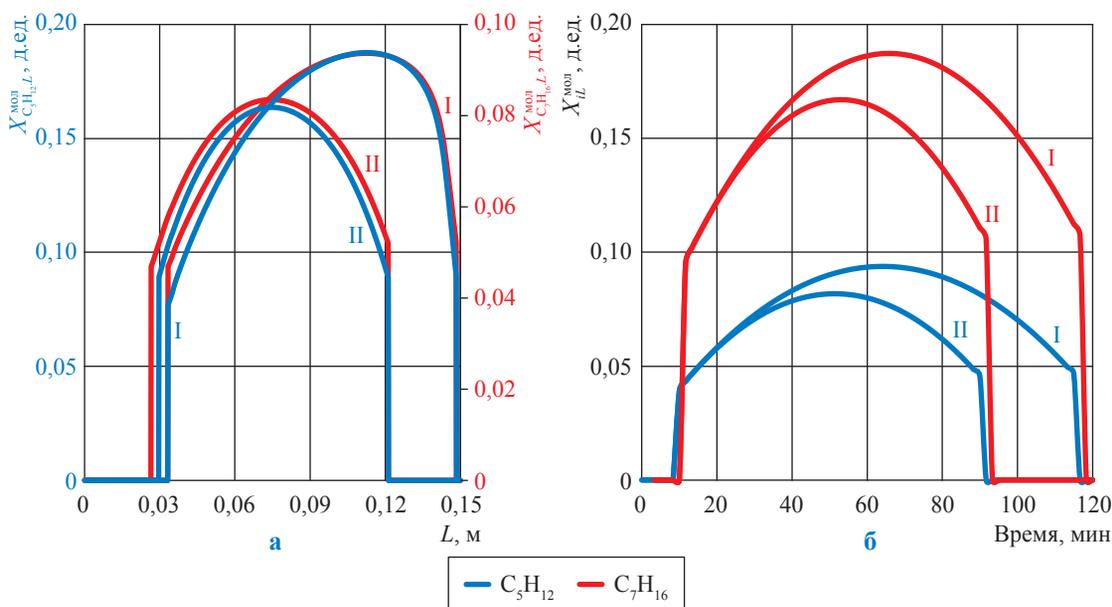


Рис. 18. Молярные доли жидкой фазы пентана ($X_{C_5H_{12}}^{mol}$) и гептана ($X_{C_7H_{16}}^{mol}$) по длине керна (а) и во времени (б) при равновесной (I) и неравновесной (II) фильтрации

формулировать рекомендации по управлению процессом разработки реальных многокомпонентных месторождений. Количественная оценка параметров состояния на базе МФУС дает возможность более обоснованно интерпретировать и описывать результаты эксперимента [1, 2]. При этом разница в термобарических параметрах, вычисленных по равновесной теории и с учетом метастабильных областей, соответствующих неравновесным

фазовым переходам, в той или иной мере имеет место быть для всех фильтрационных характеристик течения пластовых флюидов в пористой среде и должна учитываться при планировании реальных режимов добычи в призабойной зоне пласта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00326А).

Список литературы

1. Григорьев Б.А. Особенности фазового поведения углеводородных смесей с низким конденсатным фактором / Б.А. Григорьев, И.С. Александров, В.Н. Сокотущенко // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 4 (36). – С. 225–236.
2. Григорьев Б.А. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе фундаментальных многоконстантных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // Газовая промышленность. – 2013. – № 696: спецвыпуск. – С. 98–101.
3. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы = Kinetik der Phasenbildung / М. Фольмер; пер. с нем. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
4. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики / И.Р. Кричевский. – М.: Химия, 1970. – 440 с.
5. PVTi reference manual. – Schlumberger, 2009.

Studying non-equilibrium isothermal filtration flows of a hydrocarbon mixture in a porous medium

Ye.B. Grigoryev¹, V.N. Sokotushchenko^{1*}

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

* E-mail: sokotushenko@mail.ru

Abstract. The problem of isothermal filtration of a four-component hydrocarbon mixture in a porous medium is considered with account of:

- capillary pressure;
- existence of metastable states;
- and presence of retrograde areas.

The difference between the pressures of vapor and liquid phases during a filtration process causes mechanical non-equilibrium, but the difference of non-zero chemical potentials in the phases corresponds to the energy non-equilibrium of the filtration process and determines the boundaries of the metastable states of the mixture.

By definition, metastable states are non-equilibrium states tending to be unsteady, i.e. unstable (meta-stability), and are characterized by a corresponding pressure different from the pressure in the stable-phase state. The pressures of a given hydrocarbon mixture being in the metastable phase states have been determined using the nucleation theory in terms of the equilibrium pressure values in the phases, the difference in chemical potentials, and the specific volumes of the phases. The lines of spinodals for this multicomponent mixture have been constructed.

The influence of retrograde areas on the filtration process can be studied either taking into account metastable states in the phase diagram, or within the framework of the theory of equilibrium states. Retrograde areas are limited by lines of maximum condensation (evaporation). At the same time, there is possibility of crossing the metastable (non-equilibrium) and the retrograde areas. For each hydrocarbon mixture, sizes and locations of retrograde and metastable areas on a phase plane differ. The article presents a comparative calculation of filtration flows of a hydrocarbon mixture in a porous medium taking into account the listed effects.

Keywords: hydrocarbon mixture, non-equilibrium filtration, capillary pressure, metastable states, retrograde areas, phase transitions, multi-constant equations of state.

References

1. GRIGORYEV, B.A., V.N. SOKOTUSHCHENKO, I.S. ALEKSANDROV. Specific phase behavior of hydrocarbon mixtures with low condensation factor [Osobennosti fazovogo povedeniya uglevodorodnykh smesey s nizkim kondensatnym faktorom]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2018, no. 4 (36): Modern approach and promising technologies within the projects for development of oil-and-gas fields at Russian continental shelf, pp. 225–236. ISSN 2306-9849. (Russ.).
2. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. Modelling thermodynamic properties of oil and gas condensate systems on the basis of fundamental multi-constant equations of state [Modelirovaniye termodinamicheskikh svoystv neftnykh i gazokondensatnykh sistem na osnove fundamentalnykh mnogokonstantnykh uravneniy sostoyaniya]. *Gazovaya Promyshlennost*. 2013, no. 696: spec. is., pp. 98–101. ISSN 0016-5581. (Russ.).
3. FOLMER, M. *Kinetics of formation of a new phase* [Kinetika obrazovaniya novoy fazy] = *Kinetik der Phasenbildung*. Translated from German. Moscow: Nauka, 1986. (Russ.).
4. KRICHEVSKIY, I.R. *Concepts and fundamentals of thermodynamics* [Ponyatiya i osnovy termodonamiki]. Moscow: Khimiya, 1970. (Russ.).
5. PVTi Reference Manual. Schlumberger, 2009.

УДК 550.361:631.3:001.89

Сопряженный мониторинг теплового поля Земли для исследования геотермальных энергоресурсов Дагестана

Н.М. Булаева^{1*}, М.Н. Дадашев², Е.Б. Григорьев³

¹ ООО «Центр сопряженного мониторинга окружающей среды и природных ресурсов», Российская Федерация, 367027, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Селивантьева, д. 2

² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 65, к. 1

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

* E-mail: bulaeva_nurjagan@mail.ru

Тезисы. В работе представлены результаты многолетних экспериментальных и теоретических исследований температурного поля земной коры на территории Республики Дагестан, в том числе сводная цифровая карта месторождений и перспективных площадей геотермальных ресурсов Дагестана, полученная с использованием современных геоинформационных систем. Проведенные исследования доказали целесообразность применения дистанционных данных для исследования геотермальных энергоресурсов Дагестана. Большим преимуществом разрабатываемых технологий является возможность сопряжения разного рода данных. Показано, что кроме карты термальных площадей Дагестана с помощью 3D-моделей и систем интеграции данных дистанционные данные можно совмещать с результатами геодинимических исследований и просматривать связь с разломной тектоникой и т.д., повышая таким образом достоверность результатов научных исследований и получая новые знания о регионе. Сопоставительный анализ результатов сопряженного (подземно-наземно-аэрокосмического) мониторинга запасов геотермальных ресурсов, нефти и газа в рамках космобиоритмических циклов различной продолжительности позволит перейти к 4D-моделированию современных геофизических процессов.

Ключевые слова: температурное поле, земная кора, аэрокосмический мониторинг, нефть и газ, геоинформационные технологии, Республика Дагестан, 3D-модели, цифровая карта, сопряженный мониторинг, тектоника, геотермальные ресурсы, геофизические процессы.

Сегодня масштабы и темпы ухудшения состояния окружающей среды в результате антропогенного и техногенного воздействия настолько велики, что охватить наземными исследованиями огромные площади в единый момент времени не представляется возможным. В связи с этим одна из основных задач геоэкологии на данном этапе – это разработка, создание и использование современной приборной базы и технологий для мониторинга запасов геотермальных ресурсов нефти и газа и комплексной оценки техногенной обстановки окружающей среды с целью принятия соответствующих решений по обеспечению и сохранению природного равновесия в экосистемах.

В основу предлагаемого метода сопряженного мониторинга теплового поля земной коры на территории Республики Дагестан в условиях глобальных изменений окружающей среды легли результаты целенаправленных изысканий в области геофизических методов и технологий. Так, многоуровневые исследования теплового поля Земли – наземные измерения, приповерхностные измерения температуры, измерения температуры по данным глубокого бурения и дистанционное зондирование Земли с применением тепловой инфракрасной аэросъемки (ТИКАС) – позволяют ставить и решать задачу оценки природных ресурсов, например, по Тарумовской площади Дагестана. Полученные в 1985–1986 гг. данные ТИКАС Северного полигона площадью 105×60 км² в Кизляре легли в основу разработанного Н.М. Булаевой метода дистанционного фрагментирования земной коры (на примере Дагестана) [1].

В дальнейшем космический мониторинг приповерхностного теплового поля Земли позволил по-новому организовать научные исследования с целью получения конкретных данных и решения важнейших прикладных задач мониторинга природных ресурсов и прогнозирования возможных экологических последствий воздействия антропогенных и техногенных факторов. Результатом работ и стал предлагаемый

метод сопряженного мониторинга окружающей среды и природных ресурсов [2–6].

Решаемые мониторинговые задачи основываются на следующих данных:

- космических снимках в инфракрасном диапазоне;
- приповерхностной геотерморазведке (до глубины 3 м);
- геотермических исследованиях скважин малой глубины (до 50 м);
- данных геофизических исследований глубоких скважин.

Системная организация комплексного мониторинга предопределяет необходимость совместного выполнения исследований по основным направлениям с соблюдением иерархической соподчиненности и выявлением их взаимосвязей и взаимозависимостей. Тем самым намечается минимально необходимый объем информации для решения задач любого направления, а также определяется структура сопряженных баз данных в качестве научно-организационной основы прогнозирования и мониторинга глобальных изменений окружающей среды [3]. При этом особый интерес

представляют результаты обработки космических снимков (КС) в различных диапазонах частот (тепловом и видимом) [7, 8].

Для процесса обработки КС (рис. 1) необходимы:

- программа обработки файлов формата TDF;
- программа визуализации картографических 3D-моделей;
- детализация этапов обработки;
- визуализация КС с помощью 3D-модели.

Под «снимком» понимается именно файл формата TDF, поскольку все программы комплекса работают только с такими файлами. В ходе обработки TDF-файла получают файл-проекцию в формате BMP. Все программы хранятся в соответствующих каталогах.

Подготовка снимков к преобразованиям состоит из двух этапов:

- 1) создания каталога обработки снимков – рабочего каталога;
- 2) копирования всех обрабатываемых снимков в рабочий каталог.

Файл формата TDF имеет следующий формат имени:

n3_0783.tdf



Приняты следующие определители снимка: d – дневной (после восхода Солнца); n – ночной (до восхода Солнца); r – на восходе; s – на закате; D – наиболее подходящий дневной; N – наиболее подходящий ночной.

Модель «Дагестан 50000»

Все параметры программы настроены оптимально для модели «Дагестан 50000». Нужно только выбрать снимки и запустить процесс преобразования.

После запуска процесса преобразования КС открывается форма выбора палитры цветов (рис. 2). Границы области обработки задаются в верхней части формы. Границы температур $-30...50$ °C выбраны оптимально: очень редко температуры выходят за пределы данных значений и то только в случае облаков.



□ данные ■ процесс обработки

Рис. 1. Блок-схема процесса обработки КС

Также можно для файла окраски задать цвет фона, который будет использоваться, если в проекции снимка отсутствуют данные.

После выбора палитры запускается процесс преобразования (рис. 3). Длительность процесса прямо пропорциональна размеру BMP-файла.

Для каждого снимка (рис. 4) проводят коррекцию, сформировав файл окраски (рис. 5). На момент запуска формы коррекции файл окраски уже сформирован. Почти на всех снимках четко выделяется граница моря. Коррекция снимка заключается в совмещении границы моря на снимке с береговой линией, отмеченной на рис. 5 пунктиром. Также можно для файла окраски задать цвет фона, который будет использоваться, если в проекции снимка отсутствуют данные.

Коррекция выполняется в трех направлениях:

- 1) смещение по оси X;
- 2) смещение по оси Y;
- 3) поворот относительно точки поворота.

Следует отметить, что почти всегда достаточно только одного смещения снимка. Очень редко (приблизительно в одном случае

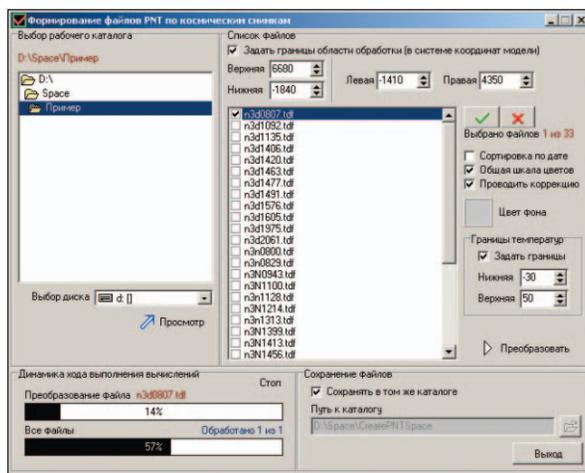


Рис. 2. Форма выбора палитры цветов

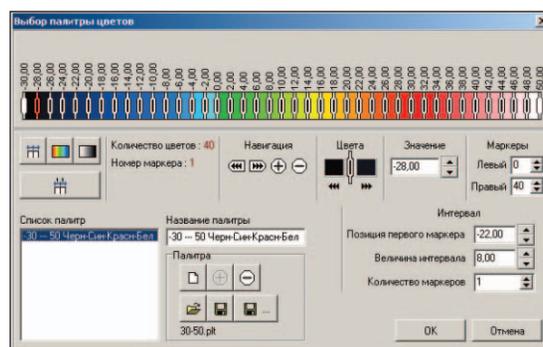


Рис. 3. Ход преобразования снимка

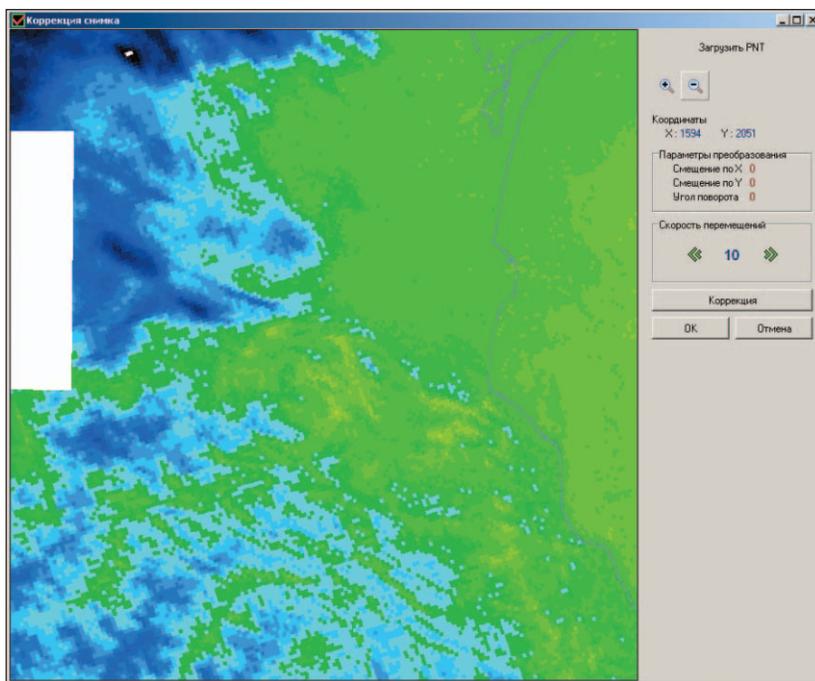


Рис. 4. Загруженный снимок

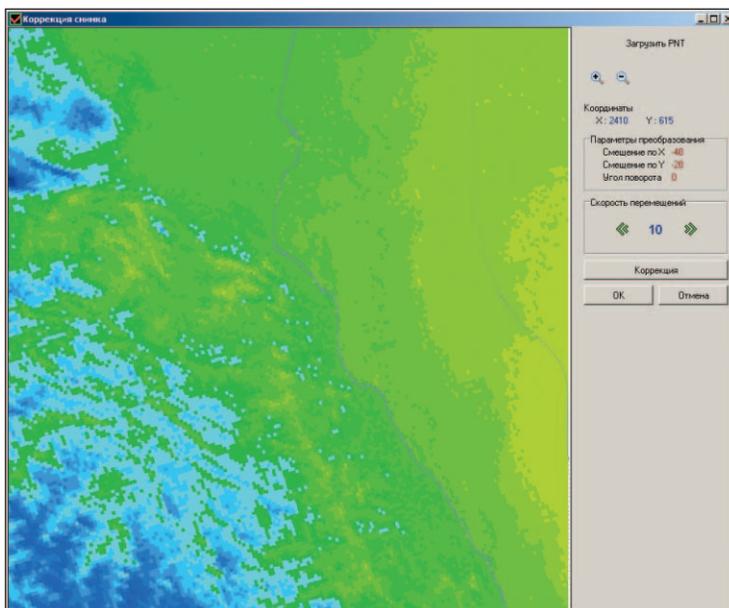


Рис. 5. Скорректированный снимок

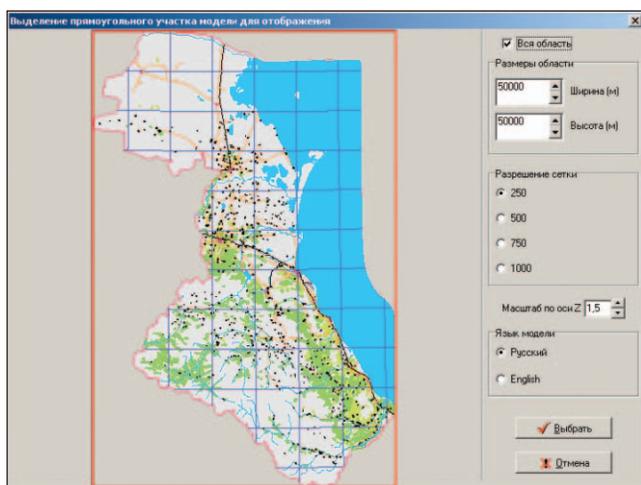


Рис. 6. Каталог Digital_Models, Дагестан

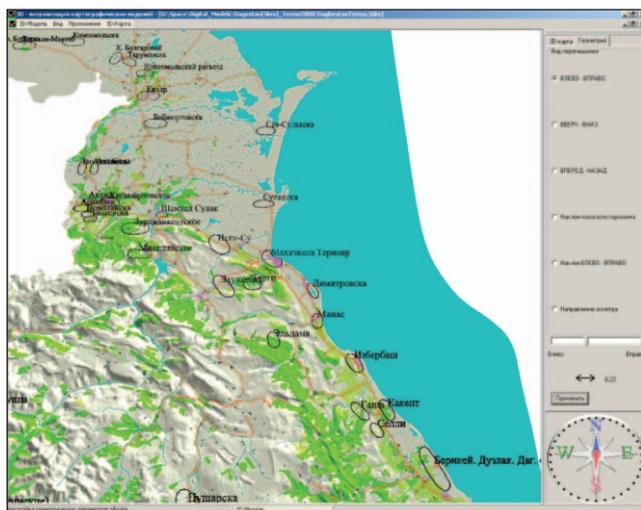


Рис. 7. Отрисовка модели

из двухсот) возникает необходимость выполнить поворот.

Скорректированные снимки (файлы окраски) сохраняют и размещают по каталогам: например, разбивают на дневные и ночные снимки и т.д. Для скорректированных файлов расширение PNTC меняют на PNT.

После завершения обработки KC файлы окраски интегрируют в 3D-модель. Визуализация выполняется с помощью программы 3D-Model/Visual.exe. В каталоге Digital_Models выбирают модель Дагестана (рис. 6) и задают ее ориентацию и положение (рис. 7).

Далее выбирают рабочий каталог (рис. 8). Если в каталоге содержатся файлы формата PNT, то выводится их список. В списке каждый из файлов можно отметить. Отмеченные файлы будут загружены в программу.

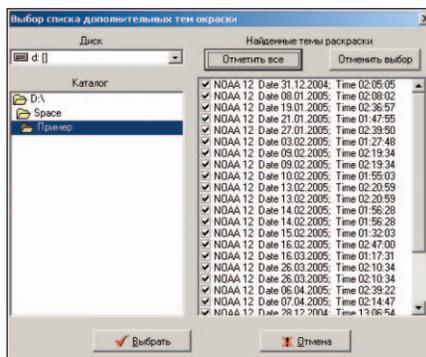


Рис. 8. Рабочий каталог

Процесс визуализации заключается в том, что для каждого выбранного файла окрашки поверхности будет построена модель. Полученный рисунок (рис. 9) будет сохранен в виде BMP-файла в рабочем каталоге.

На рис. 10 представлена построенная авторами сводная цифровая карта месторождений и перспективных площадей термальных вод Республики Дагестан [4, 8, 9]. Данные о месторождениях и перспективных площадях термальных вод были интегрированы в 3D-модель Дагестана. Сопоставление и анализ объектов карты с данными дистанционного зондирования с помощью геоинформационных систем (ГИС), разработанных в ООО «Центр сопряженного мониторинга окружающей среды и природных ресурсов», позволит ответить на вопрос, как связаны тепловые аномалии на спутниковых снимках с месторождениями и перспективными площадями термальных вод?

Одним из важнейших направлений деятельности Центра сопряженного мониторинга окружающей среды и природных ресурсов является использование данных дистанционного зондирования для исследования территории Дагестана и Восточного Предкавказья [1, 2, 10–13]. Поэтому с помощью банка дистанционных данных NOAA и системы интеграции дистанционных данных в 3D-модель на 3D-модель

месторождений и перспективных площадей термальных вод Дагестана (см. рис. 10) были наложены КС. На рис. 11 показана лишь небольшая часть снимков за 2005 г., относящихся к южной части Республики Дагестан.

Представленные на рис. 11 изображения достаточно четко показывают, что в пределах контуров некоторых площадей (например, №№ 51, 55, 56, 57, 68) имеются небольшие положительные температурные аномалии. На остальных полученных авторами изображениях некоторые контуры также совпадают с температурными аномалиями, но совпадение не так заметно, как на рис. 11. Конечно, совпадение может носить стохастический характер или являться следствием большого перепада высот в данном районе. Необходимо более детально изучить каждую площадь по снимкам большого разрешения.

Таким образом, на основе полученных результатов исследований температурного поля земли на территории Республики Дагестан авторами впервые построена сводная цифровая карта месторождений и перспективных площадей термальных вод Дагестана (см. рис. 11) [4, 8, 9], которая поможет объяснить связь тепловых аномалий на снимках дистанционного



Рис. 9. Цифровая карта термальных ресурсов



Рис. 10. Месторождения и перспективные площади термальных вод Республики Дагестан

зондирования Земли с месторождениями и перспективными площадями термальных вод.

Большим преимуществом разрабатываемых авторами технологий является возможность сопряжения разного рода данных. Например, кроме сопряжения дистанционных данных с картой термальных площадей Дагестана с помощью 3D-моделей и систем интеграции данных можно совмещать дистанционные данные и результаты геодинамических исследований, просматривать связь

с разломной тектоникой и т.д., повышая таким образом достоверность результатов научных исследований и получая новые знания о регионе.

Экспресс-метод исследования тепловых полей территории Дагестана, в частности геотермальных площадей, в комплексе с аэрокосмическими и богатейшими наземными материалами позволит получить уникальную методику геотермического информационного мониторинга природных ресурсов региона.

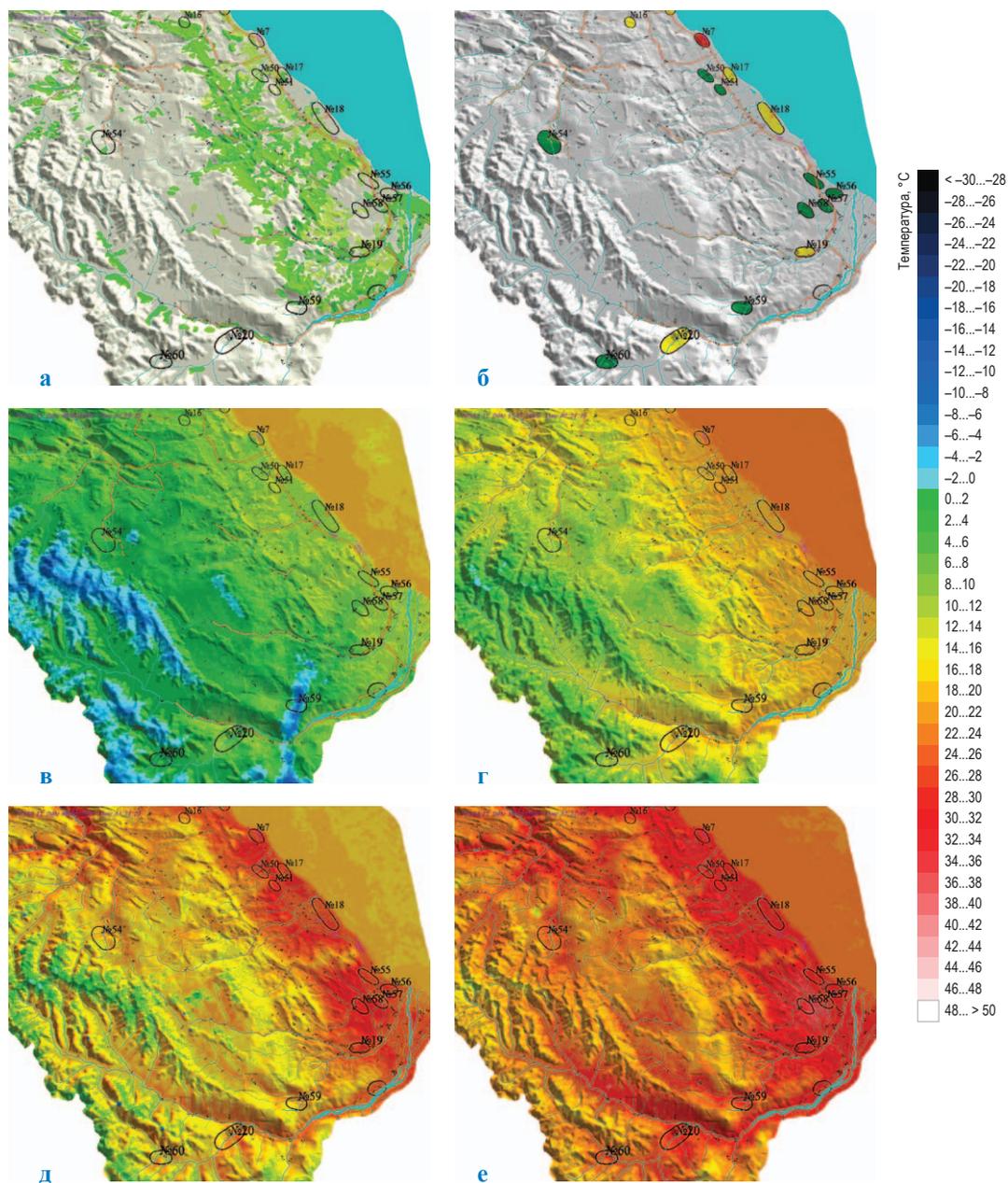


Рис. 11. Результаты интеграции и визуализации данных дистанционного зондирования в 3D-модель южной части Республики Дагестан: а – окраска по растительности; б – окраска по месторождениям и перспективным площадям термальных вод; в – 8 июня 2005 г. ночной снимок; г – 8 июня 2005 г. дневной снимок; д – 17 июля 2005 г. ночной снимок; е – 16 июля 2005 г. дневной снимок

Разработка собственных информационных технологий и систем решает сразу две очень важные задачи: исключает необходимость закупать дорогие лицензионные программные продукты, которые в любом случае приходится

дорабатывать под конкретные прикладные задачи, и дает возможность собственному кадровому потенциалу из числа студентов профильных специальностей использовать свои знания на практике.

Список литературы

1. Булаева Н.М. Изучение структуры земной коры Восточного Предкавказья по данным дистанционного ИК-зондирования: дисс. ... канд. физ.-мат. наук / Н.М. Булаева; Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. – М.: ИФЗ РАН, 1992. – 118 с.
2. Булаева Н.М. Сопряженный мониторинг теплового поля Земли для исследования геотермальных энергоресурсов Дагестана / Н.М. Булаева // Мониторинг. Наука и технологии. – 2009. – № 1 (1). – С. 27–36.
3. Гридин В.И. Системный подход к организации сопряженного мониторинга окружающей среды и природных ресурсов Дагестана / В.И. Гридин, Н.М. Булаева, М.Г. Даниялов // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 2 (3). – С. 30–41.
4. Булаева Н.М. Система сбора, накопления и интерпретации геофизических данных по Восточному Предкавказью для решения мониторинговых задач / Н.М. Булаева, Р.Ш. Османов // Информационные ресурсы России. – 2004. – № 2. – С. 22–25.
5. Булаева Н.М. Информационная система геоэкологического мониторинга Республики Дагестан / Н.М. Булаева, А.Д. Филенко, Б.И. Магомедов и др. // Геоинформатика. – 2007. – № 2. – С. 4–10.
6. Булаева Н.М. Комплексный мониторинг закономерностей формирования теплового поля для изучения и локализации перспективных площадей геотермальной энергии / Н.М. Булаева // Сб. ст. Всероссийской конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». – М., 2010. – Т. 1. – С. 162–173.
7. Булаева Н.М. Сопряженный мониторинг окружающей среды с использованием новых геоинформационных технологий / Н.М. Булаева, Ш.А. Исмаилов, Б.И. Магомедов и др. // Сб. трудов конференции «Информационные и телекоммуникационные системы: теоретические основы информационных технологий». – Махачкала, 2006. – С. 208–214.
8. Булаева Н.М. Использование дистанционных данных для исследования геотермальных энергоресурсов Дагестана / Н.М. Булаева, Р.Ш. Османов // Сб. науч. ст. Всероссийской конференции «Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса». – М.: ИКИ РАН, 2009. – С. 11–16.
9. Булаева Н.М. Трехмерное моделирование и анализ теплового поля Махачкалинского месторождения термальных вод / Н.М. Булаева, К.А. Кудрявцева, Д.Н. Кобзаренко // Физика Земли. – 2004. – № 7. – С. 65–70.
10. Гридин В.И. Мониторинг объектов топливно-энергетического комплекса в условиях глобальных изменений окружающей среды / В.И. Гридин, Н.М. Булаева // Мониторинг. Наука и технологии. – 2010. – № 3 (8). – С. 14–24.
11. Гридин В.И. Мониторинг запасов углеводородного сырья в условиях глобальных изменений окружающей среды // В.И. Гридин, Н.М. Булаева // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 4 (9). – С. 6–14.
12. Булаева Н.М. Система сбора и визуализации сейсмологической информации / Н.М. Булаева, М.Н. Дадашев, Р.Р. Мурсалов // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. – 2015. – № 3. – С. 35–41.
13. Булаева Н.М. Система экологического мониторинга углепромышленных регионов / Н.М. Булаева, М.Н. Дадашев, В.С. Пономарев и др. // Экология промышленного производства. – 2015. – № 2. – С. 34–39.

Coupled monitoring of the thermal field of the Earth for studying geothermal energy resources of Dagestan

N.M. Bulayeva^{1*}, M.N. Dadashev², Ye.B. Grigoryev³

¹ LLC Center of the Conjugated Monitoring of Environment and Natural Resources, Bld. 2, Selivantyeva street, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367027, Russian Federation

² National University of Oil and Gas “Gubkin University”, Bld. 1, Estate 65, Leninskiy prospect, Moscow, 119991, Russian Federation

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: bulayeva_nurjagan@mail.ru

Abstract. The paper presents the results of longstanding experimental and theoretical studies of the temperature field of the Earth’s crust in the Republic of Dagestan including a consolidated digital map of the fields and prospective areas of geothermal resources of Dagestan obtained with use of modern GIS-technologies. The conducted researches

proved expediency of application of remote data for research of geothermal energy resources of Dagestan. The great advantage of the developed technologies is the possibility of interfacing different kinds of data.

It is shown that besides the remote-data map of thermal areas of Dagestan the 3D models and data integration systems can help to combine remote data with the results of geodynamic studies, which will highlight relationship with fault tectonics etc., thereby improving reliability of scientific research and gaining new knowledge about the region. Comparative analysis of the results of the coupled (underground-surface-aerospace) monitoring of geothermal resources, oil and gas reserves in the framework of cosmobiorythmic cycles of different duration will allow converting to 4D simulation of modern geophysical processes.

Keywords: temperature field, crust, aerospace monitoring, oil and gas, GIS-technology, Republic of Dagestan, 3D-model, digital map, information technology, coupled monitoring, tectonics, geothermal resources, geophysical processes.

References

1. BULAYEVA, N.M. The study of the structure of the crust of the Eastern Caucasus according IR remote sensing [Izucheniye struktury zemnoy kory Vostochnogo Predkavkazy po dannym distantsionnogo IK-zondirovaniya]. Candidate thesis (Physics and Mathematics). Institute of Geothermal Problems, Dagestan scientific center of Russian Academy of Sciences. Moscow: Schmidt Institute of Physics of the Earth of the Russian Academy of Sciences, 1992. (Russ.).
2. BULAYEVA, N.M. Coupled monitoring of the Earth's thermal field aimed at studying geothermal resources of Dagestan [Sopryazhenny monitoring teplovogo polya Zrmla dlya issledovaniya geotermalnykh energoresursov Dagestana]. *Monitoring. Nauka i tekhnologii*. 2009, no. 1(1), pp. 27–36. ISSN 2076-7358. (Russ.).
3. GRIDIN, V.I., N.M. BULAYEVA, M.G. DANIALOV. System approach to organization of associated environmental and resource monitoring in Dagestan [Sistemny podkhod k organizatsii sopryazhennogo monitoringa okruzhayushchey sredy i prirodnykh resursov Dagestana]. *Monitoring. Nauka i tekhnologii*. 2010, no. 2(3), pp. 30–41. ISSN 2076-7358. (Russ.).
4. BULAYEVA, N.M., R.Sh. OSMANOV. A system for collection, accumulation and interpretation of geophysical data on Eastern Ciscaucasia aimed at fulfilment of monitoring tasks [Sistema sbora, nakopleniya i interpretatsii geofizicheskikh dannykh po Vostochnomy Predkavkazy dlya resheniya monitoringovykh zadach]. *Informatsionnye Resursy Rossii*. 2004, no. 2, pp. 22–25. ISSN 0204-3653. (Russ.).
5. BULAYEVA, N.M. Informational geoecological monitoring system of the Republic of Dagestan [Informatsionnaya sistema geoekologicheskogo monitoringa Respubliki Dagestan]. *Geoinformatika*. 2007, no. 2, pp. 4–10. ISSN 1609-364X. (Russ.).
6. BULAYEVA, N.M., A.D. FILENKO, B.I. MAGOMEDOV et al. Complex monitoring of patterns in generation of the thermal field in order to study and localize promising areas of geothermal energy [Kompleksny monitoring zakonomernostey formirovaniya teplovogo polya dlya izucheniya i lokalizatsii perspektivnykh ploshhadey geotermalnoy energii]. In: *Collected papers of The All-Russian conference "Renewable power engineering: challenges and outlooks"*. Moscow, 2010, vol. 1, pp. 162–173. (Russ.).
7. BULAYEVA, N.M., Sh.A. ISMAILIOV, B.I. MAGOMEDOV et al. Coupled environmental monitoring with application of new geoinformational technologies [Sopryazhenny monitoring okruzhayushchey sredy s ispolzovaniyem novykh geoinformatsionnykh tekhnologiy]. In: *Collected papers of the conference "Information and telecommunication systems: theoretical fundamentals of information technologies"*. Makhachkala, 2006, pp. 208–214. (Russ.).
8. BULAYEVA, N.M., R.Sh. OSMANOV. Application of remote sensing data for studying geothermal energy resources of Dagestan [Ispolzovaniye distantsionnykh dannykh dlya issledovaniya geotermalnykh energoresursov Dagestana]. In: *Collected papers of the All-Russian conference "Actual problems in remote sensing of the Earth from space"*. Moscow: Space Research Institute of Russian Academy of Sciences, 2009, pp. 11–16. (Russ.).
9. BULAYEVA, N.M., K.A. KUDRYAVTSEVA, D.N. KOBZARENKO. 3D simulation and analysis of the thermal field of Makhachkala deposit of thermal waters [Trehmernoye modelirovaniye i analiz teplovogo polya Makhachkalinskogo mestorozhdeniya termalnykh vod]. *Fizika Zemli*. 2004, no. 7, pp. 65–70. ISSN 0002-3337. (Russ.).
10. GRIDIN, V.I., N.M. BULAYEVA. Monitoring objects of the Fuel & Energy Complex in conditions of global environmental changes [Monitoring obyektov toplivno-energeticheskogo kompleksa v usloviyakh globalnykh izmeneniy okruzhayushchey sredy]. *Monitoring. Nauka i tekhnologii*. 2010, no. 3(8), pp. 14–24. ISSN 2076-7358. (Russ.).
11. GRIDIN, V.I., N.M. BULAYEVA. Monitoring reserves of raw hydrocarbons in conditions of global environmental changes [Monitoring zapasov uglevodorodnogo syr'ya v usloviyakh globalnykh izmeneniy okruzhayushchey sredy]. *Monitoring. Nauka i tekhnologii*, 2011, no. 4(9), pp. 6–14. ISSN 2076-7358. (Russ.).
12. BULAYEVA, N.M., M.N. DADASHEV, R.R. MURSALOV. A system for collection and visualization of seismic data [Sistema sbora i vizualizatsii seysmologicheskoy informatsii]. *Problemy Bezopasnosti i Chrezvychaynykh Situatsiy*. 2015, no. 3, pp. 35–41. ISSN 0869-4176. (Russ.).
13. BULAYEVA, N.M., M.N. DADASHEV, V.S. PONOMAREV et al. A system for ecological monitoring of coal-mining regions [Sistema uglepromyshlennogo ekologicheskogo monitoringa uglepromyshlennykh regionov]. *Ekologiya Promyshlennogo Proizvodstva*. 2015, no. 2, pp. 34–39. ISSN 2073-2589. (Russ.).

УДК 622.279.72

Концепция фазового поведения и основные принципы построения фазовых диаграмм углеводородных смесей с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов

В.М. Булейко^{1*}, Б.А. Григорьев¹, В.С. Музыкаина¹, Д.В. Булейко²

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

² ИПНГ РАН, Российская Федерация, 119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3

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

Ключевые слова:

адиабатическая калориметрия, фазовые равновесия, фаза, микрофаза, макрофаза, углеводородная смесь, конденсация, кристаллизация.

Тезисы. В статье представлены результаты прецизионных калориметрических измерений фазового поведения бинарных, тройных и 8-компонентных углеводородных смесей с малым содержанием высокомолекулярных компонентов. Теплоемкость, температурная производная давления при постоянном объеме, внутренняя энергия и давление были измерены в температурном диапазоне от 100 до 370 К и при давлениях от 0,1 до 40 МПа. Исследования показали, что фазовое поведение углеводородных смесей, содержащих малое количество высокомолекулярных компонентов, в значительной степени трансформировано по сравнению с традиционными представлениями. Углеводородная смесь расщепляется на макрофазу, обогащенную фракцией C_1-C_3 , и ряд микрофаз, обогащенных тяжелыми углеводородами фракции C_{4+} .

На основе полученных экспериментальных данных сформулированы концепция фазового поведения и основные принципы построения фазовых диаграмм углеводородных смесей, содержащих малое количество высокомолекулярных компонентов.

Экспериментальные данные являются основой современных методов построения фазовых диаграмм углеводородных смесей [1–3]. Точность расчетных методов в значительной степени предопределена возможностью эксперимента выявлять все фазовые переходы и, как результат, возможностью локализовать все фазы системы. Метод прецизионной адиабатической калориметрии позволяет с высокой точностью строить фазовые диаграммы многокомпонентных смесей. Использование конечных скачков изохорной теплоемкости и температурной производной давления для локализации фазовых переходов имеет значительное преимущество при исследовании фазовых переходов в многокомпонентных системах по сравнению с традиционными PVT¹-исследованиями.

Исследования, выполненные авторами с использованием метода прецизионной адиабатической калориметрии, позволили установить, что фазовое поведение углеводородных смесей, содержащих малое количество высокомолекулярных компонентов, имеет ряд особенностей. При всей своей индивидуальности в случае малой концентрации высокомолекулярных компонентов в смеси их воздействие на фазовое состояние системы в целом носит общий характер. Анализ результатов исследования фазового поведения бинарных, тройных и 8-компонентных углеводородных смесей с малым содержанием высокомолекулярных компонентов позволил выявить общие закономерности фазового поведения газоконденсатных смесей с низким конденсатным фактором. В предлагаемой работе на основе полученных экспериментальных данных рассматриваются концепция фазового поведения и основные принципы построения фазовых диаграмм углеводородных смесей, содержащих малое количество высокомолекулярных компонентов. Следует подчеркнуть, что предложенные принципы требуют расширенной экспериментальной проверки для других, не охваченных экспериментом, высокомолекулярных компонентов.

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

Составы исследованных смесей углеводородов, % мол.

| № смеси | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | iC ₄ H ₁₀ | nC ₅ H ₁₂ | nC ₇ H ₁₆ | nC ₈ H ₁₈ | nC ₁₀ H ₂₂ | nC ₁₆ H ₃₂ |
|---------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 90,85 | 5,41 | 2,15 | 0,58 | 0,23 | 0,19 | – | 0,11 | 0,48 |
| 2 | 79,79 | – | 17,16 | – | – | 3,05 | – | – | – |
| 3 | 92,68 | – | 6,32 | – | – | – | 1,00 | – | – |
| 4 | 93,61 | – | 6,39 | – | – | – | – | – | – |
| 5 | 93,56 | – | 6,38 | – | – | – | – | 0,06 | – |
| 6 | 93,50 | – | 6,38 | – | – | – | – | 0,12 | – |
| 7 | 93,38 | – | 6,37 | – | – | – | – | 0,25 | – |
| 8 | 93,15 | – | 6,36 | – | – | – | – | 0,50 | – |
| 9 | 92,62 | – | 6,33 | – | – | – | – | 1,05 | – |
| 10 | 91,69 | – | 6,30 | – | – | 2,01 | – | – | – |
| 11 | 92,44 | – | 6,31 | – | – | 1,25 | – | – | – |
| 12 | 93,13 | – | 6,36 | – | – | 0,51 | – | – | – |
| 13 | 93,38 | – | 6,37 | – | – | 0,25 | – | – | – |
| 14 | 93,61 | – | 6,39 | – | – | – | – | – | – |

Экспериментальная установка, методика исследований

Технология построения методом прецизионной адиабатической калориметрии фазовых диаграмм при исследовании бинарных, тройных и 8-компонентных углеводородных смесей с малым содержанием высокомолекулярных компонентов реализована на прецизионном калориметрическом комплексе, подробно описанном ранее [4–7]. Экспериментальный комплекс позволяет непосредственно измерять термодинамические потенциалы углеводородов (внутреннюю энергию U ; плотность термодинамического потенциала $\Omega/V = -P$, где Ω – большой термодинамический потенциал, V – объем, P – давление) и их температурные производные (теплоемкость C_V , температурную производную давления $(\partial P/\partial T)_V$ при постоянном объеме) в диапазоне температуры $T = 110 \dots 420$ К и при давлении до 60 МПа. На основе измеренных значений термодинамических потенциалов и их температурных производных построены фазовые диаграммы бинарных, тройных и 8-компонентных углеводородных смесей, содержащих малое количество высокомолекулярных компонентов. Фазовые переходы локализовались по скачкам непосредственно измеряемых значений теплоемкости и температурной производной давления по температуре при постоянном объеме. Измерения выполнены по оригинальной методике ГСССД МЭ 118-05². Составы исследованных смесей представлены в таблице.

Углеводородные смеси готовились в специальном пробоотборнике на основе имеющейся у авторов коллекции химически чистых компонентов углеводородов алканового ряда. Перед заполнением углеводородными компонентами пробоотборник тщательно промывался и в течение суток вакуумировался. После этого его взвешивали с точностью 0,05 мг на аналитических весах. Компоненты углеводородов подавались в пробоотборник поочередно, начиная с высокомолекулярных компонентов, по мере снижения их молекулярного веса. После закачки каждого последующего компонента пробоотборник взвешивали.

Приготовленная смесь подавалась в калориметрическую ячейку по системе капилляров. Для контроля состава закачиваемой в калориметрическую ячейку смеси количество вещества в пробоотборнике подбиралось так, чтобы заведомо обеспечить однофазное состояние смеси при комнатной температуре. Для обеспечения однородности углеводородная смесь в ячейке перемешивалась при помощи магнитной мешалки, приводимой каждые 10 с в действие электромагнитным полем, создаваемым посредством соленоида.

Для построения фазовой диаграммы углеводородной смеси в требуемом диапазоне плотностей ячейка заполнялась углеводородной смесью в максимальном количестве, обеспечивающем наибольшую плотность. Далее в процессе исследований плотность смеси уменьшалась

² ГСССД МЭ 118-05. Методика экспериментального исследования пограничных кривых и изохорной теплоемкости углеводородных смесей в диапазоне температур 110...420 К и давлений до 60 МПа / В.П. Воронов, П.В. Попов, В.М. Булейко; Российский науч.-техн. центр инф. по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. – М., 2005. – 42 с.

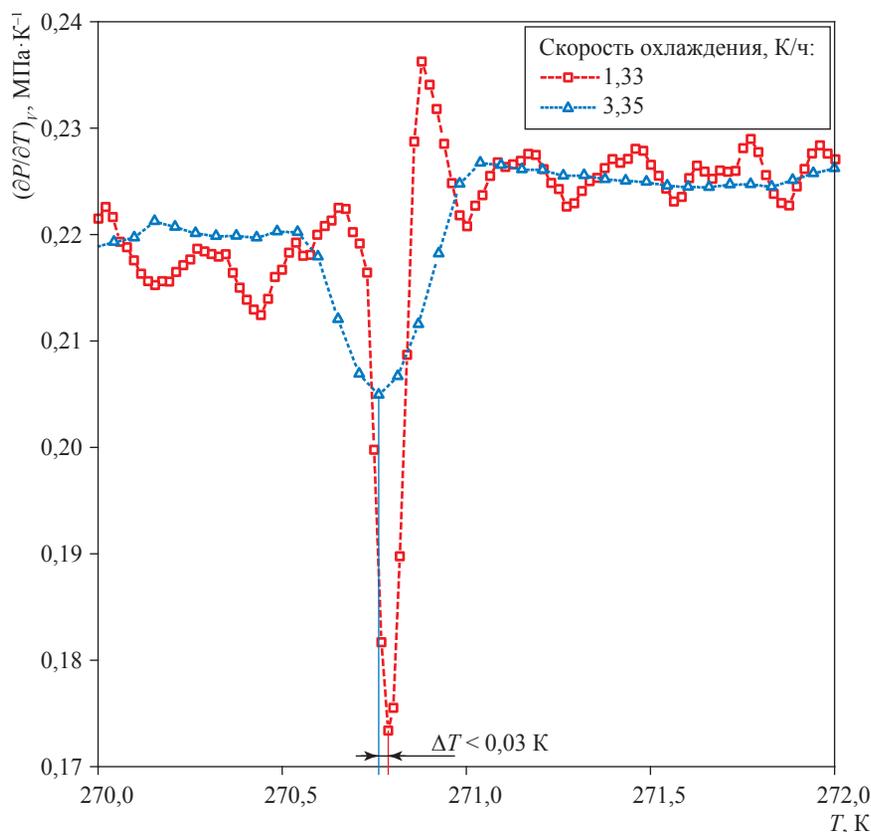


Рис. 1. Зависимости температурной производной давления при постоянном объеме от температуры смеси № 1, измеренные при двух скоростях охлаждения

путем выпуска из ячейки части вещества в пробоотборник. Во время выпуска вещество в ячейке находилось в однофазном состоянии. Изменение массы вещества в ячейке определялось взвешиванием пробоотборника.

В ходе исследования использовались два режима измерений: режим нагрева и режим охлаждения. Оптимальная скорость сканирования без потери точности измерений составляла 0,5...4,5 К/ч. В качестве примера на рис. 1 для смеси № 1 (см. таблицу) представлены зависимости $(\partial P/\partial T)_V$ от температуры, измеренные при скоростях охлаждения 1,33 и 3,35 К/ч. Видно, что при этих скоростях охлаждения значения температуры образования микрофазы отличаются менее чем на 0,03 К/ч.

Результаты исследования фазового поведения 2-, 3- и 8-компонентных углеводородных смесей с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов

На рис. 2 представлена экспериментальная фазовая диаграмма смеси № 1, включающая три ветви формирования микрофаз:

- 1) C_7 -микрофаза, обогащенная гептаном;
- 2) C_{10} -микрофаза, обогащенная деканом;
- 3) C_{16} -микрофаза, обогащенная гексадеканом.

Ветви, соответствующие фазовым огибающим:

- 1) $D'E$ – фазовая огибающая 8-компонентной углеводородной смеси;

2) $B'D$ – фазовая огибающая 7-компонентной углеводородной смеси фракции $C_1...C_{10}$. Микрофаза, обогащенная гексадеканом, присутствует в системе, но не влияет на фазовое поведение «жидкость – пар» 7-компонентной углеводородной смеси;

3) $A'B$ – фазовая огибающая 6-компонентной углеводородной смеси фракции $C_1...C_7$. Микрофазы, обогащенные деканом и гексадеканом, присутствуют в системе, но не влияют на фазовое поведение «жидкость – пар» 6-компонентной углеводородной смеси;

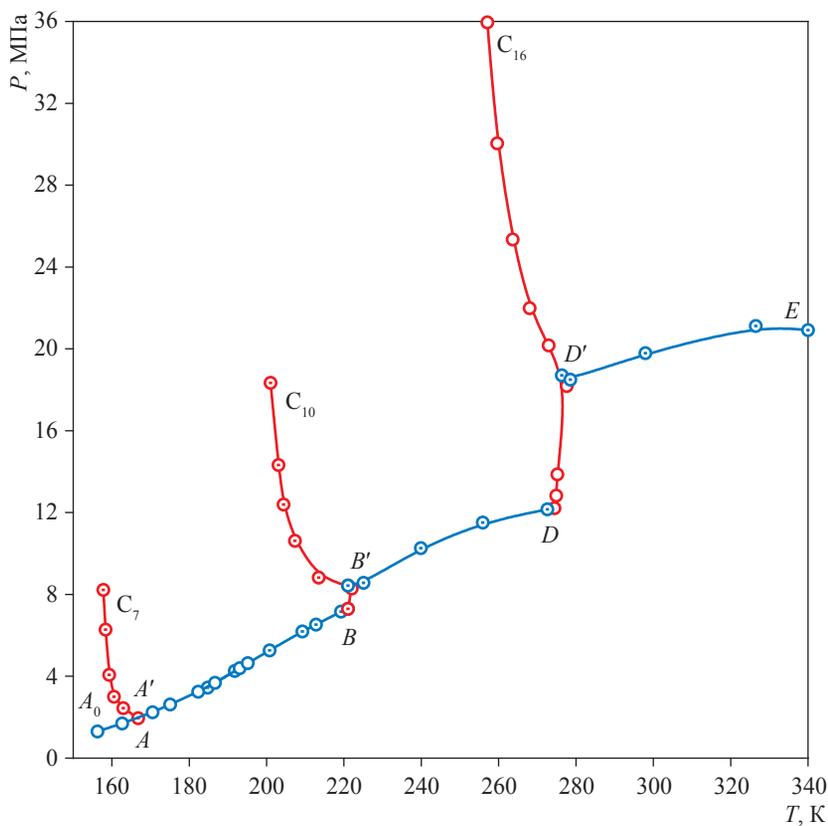


Рис. 2. Экспериментальная фазовая диаграмма смеси № 1 (см. таблицу)

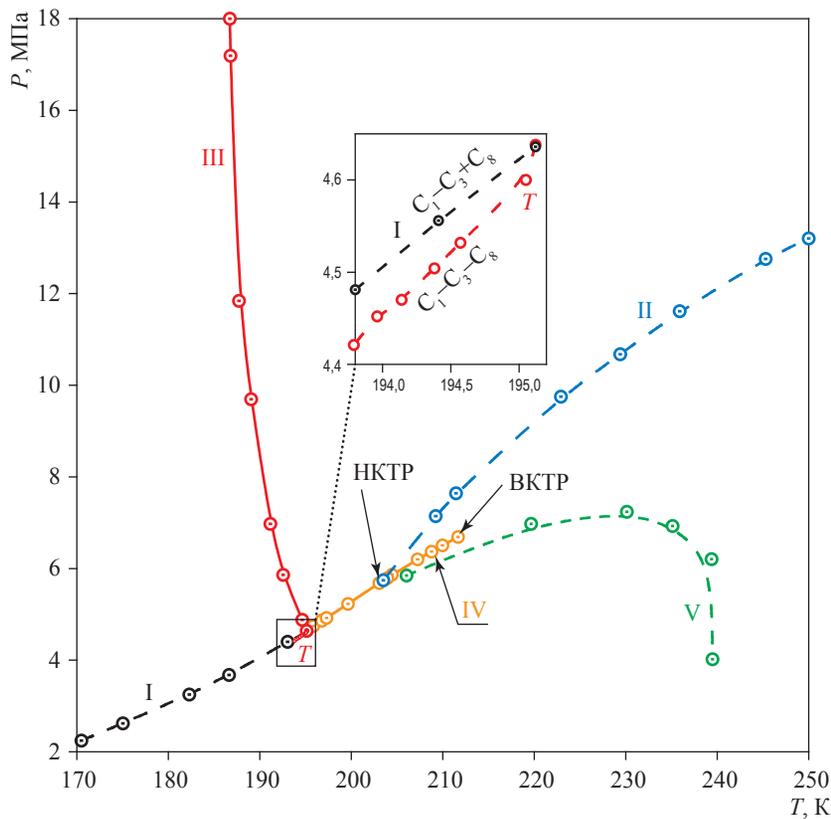


Рис. 3. Экспериментальная фазовая диаграмма смеси № 3 (см. таблицу)

4) A_0A – фазовая огибающая 5-компонентной углеводородной смеси фракции $C_1...C_5$. Микрофазы, обогащенные гептаном, деканом и гексадеканом, присутствуют в системе, но не влияют на фазовое поведение «жидкость – пар» 5-компонентной углеводородной смеси.

Ветви DD' и BB' и AA' являются продолжением линий формирования микрофаз в область пониженного давления.

На рис. 3 представлена экспериментальная фазовая диаграмма смеси № 3. Видно, что наряду с линиями формирования микрофазы (III) и фазовых огибающих углеводородных смесей (бинарной – I и 3-компонентной – II) она включает линию расслоения «жидкость – жидкость» (IV), которая ограничена нижней (НКТР) и верхней (ВКТР) критическими точками расслоения. На рис. 3 также представлена фазовая диаграмма V бинарной смеси № 14 (см. таблицу) – псевдокомпоненты исследуемой 3-компонентной смеси.

На рис. 4–6 представлены экспериментальные данные, иллюстрирующие изоморфность, дуализм и независимость фазового поведения микрофаз, образованных высокомолекулярными углеводородными компонентами.

Обсуждение результатов

Ранее технология построения калориметрическим методом фазовых диаграмм углеводородных флюидов продемонстрирована на примере традиционной фазовой диаграммы углеводородной смеси № 2 [4]. Согласно существующим представлениям, особенностями традиционной фазовой диаграммы углеводородной газожидкостной системы являются ее петлеобразный вид, наличие критической точки, криконденбара, крикондентерма и области ретроградных явлений [8]. На диаграмме «давление – температура» двухфазная смесь образует закрытую область. Линия, окружающая эту область, называется фазовой огибающей.

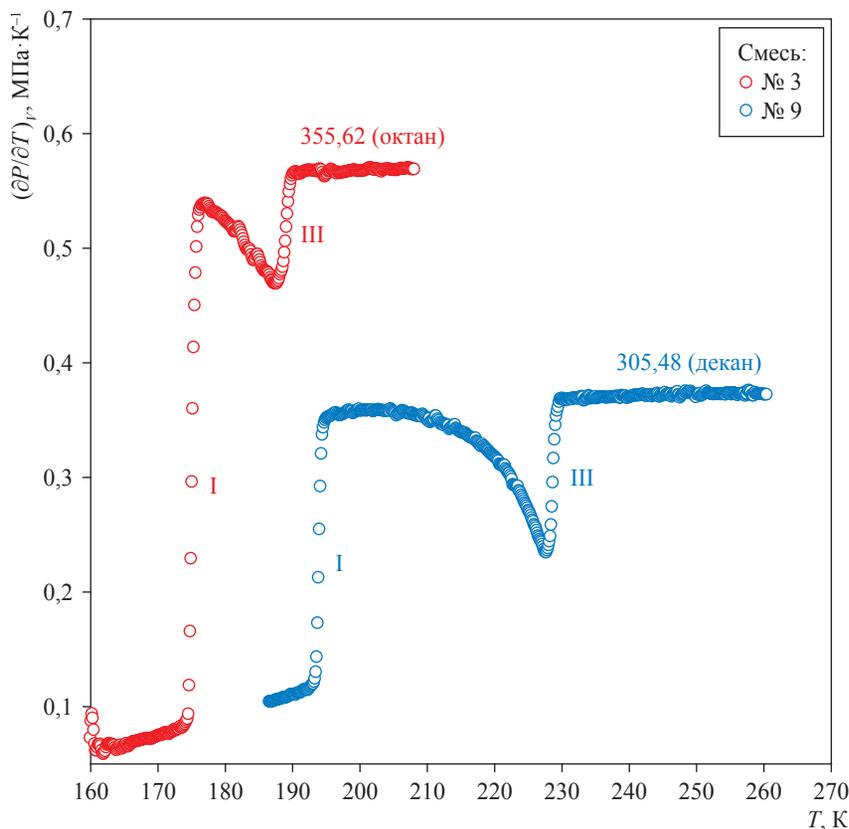


Рис. 4. Температурная производная давления при постоянном объеме как функция температуры смесей № 3 (высокомолекулярный компонент – октан) и № 9 (высокомолекулярный компонент – декан) (см. таблицу) на изохорах, отвечающих плотностям 355,62 и 305,48 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ соответственно, иллюстрирующая изоморфность высокомолекулярных углеводородных компонентов

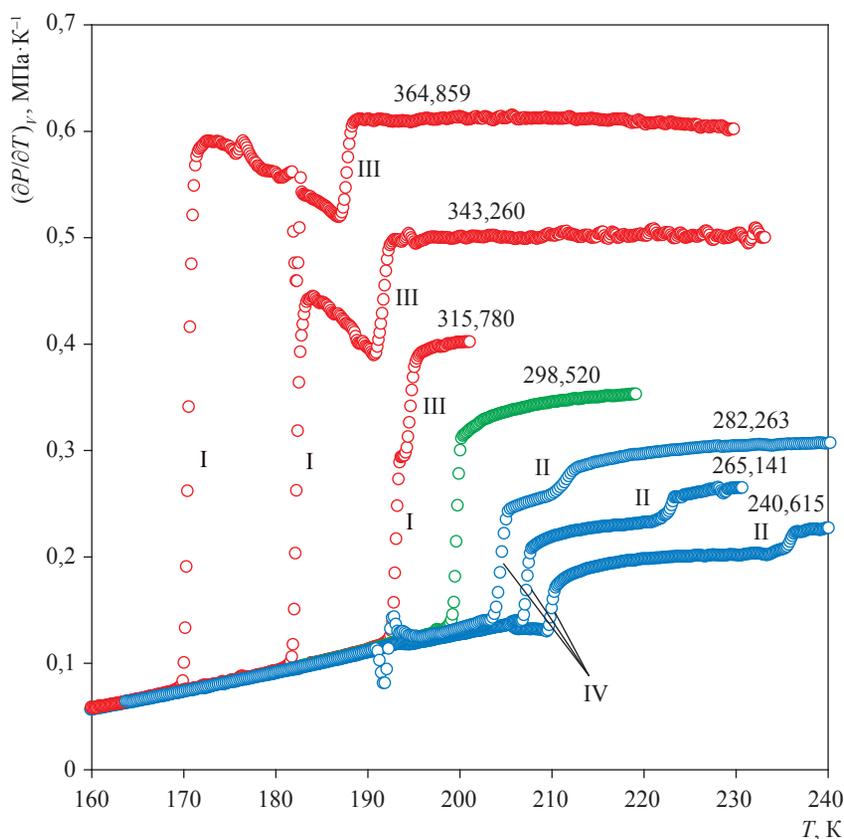


Рис. 5. Температурная производная давления при постоянном объеме как функция температуры смеси № 3, иллюстрирующая дуализм высокомолекулярных углеводородных компонентов: арабскими цифрами обозначены плотности, кг·м⁻³, соответствующие изохорам

Фазовая огибающая состоит из линий точек росы и точек кипения, встречающихся в критической точке смеси. На линии точек росы смесь газообразная и находится в равновесии с зарождающейся жидкостью. Газ (или пар), находящийся при этих условиях, является насыщенным. На линии точек кипения смесь находится в жидком состоянии в равновесии с зарождающимся газом. При этих условиях жидкость является насыщенной. В критической точке в равновесии находятся две одинаковые фазы, их составы эквивалентны составу системы.

Конфигурация фазовой диаграммы углеводородной смеси, содержащей малое количество высокомолекулярных компонентов, качественно отличается от традиционных представлений. Предваряя обсуждение фазового поведения углеводородных смесей, содержащих малое количество высокомолекулярных компонентов, дадим некоторые базовые определения.

1. Будем называть *высокомолекулярными компонентами* компоненты фракции C₄₊.

2. Под выражением «*малая концентрация высокомолекулярных компонентов*» будем понимать такую концентрацию этих компонентов, при которой начинает отчетливо проявляться необычный характер фазового поведения системы. Причем диапазон концентрации увеличивается с уменьшением молекулярного веса компонента.

3. Здесь уместно, наряду с традиционным определением фазы как макроскопической, физически однородной части вещества, отделенной от остальной части системы границами раздела так, что она может быть извлечена из системы механическим путем [9], ввести понятия микро- и макрофазы [4]. Будем называть *микрофазой* многокомпонентной смеси с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов фазу, состоящую из компонентов, имеющих малую концентрацию в гомогенной исходной смеси. *Макрофазой* многокомпонентной смеси с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов будем называть фазу, состоящую из компонентов, составляющих основную долю гомогенной исходной

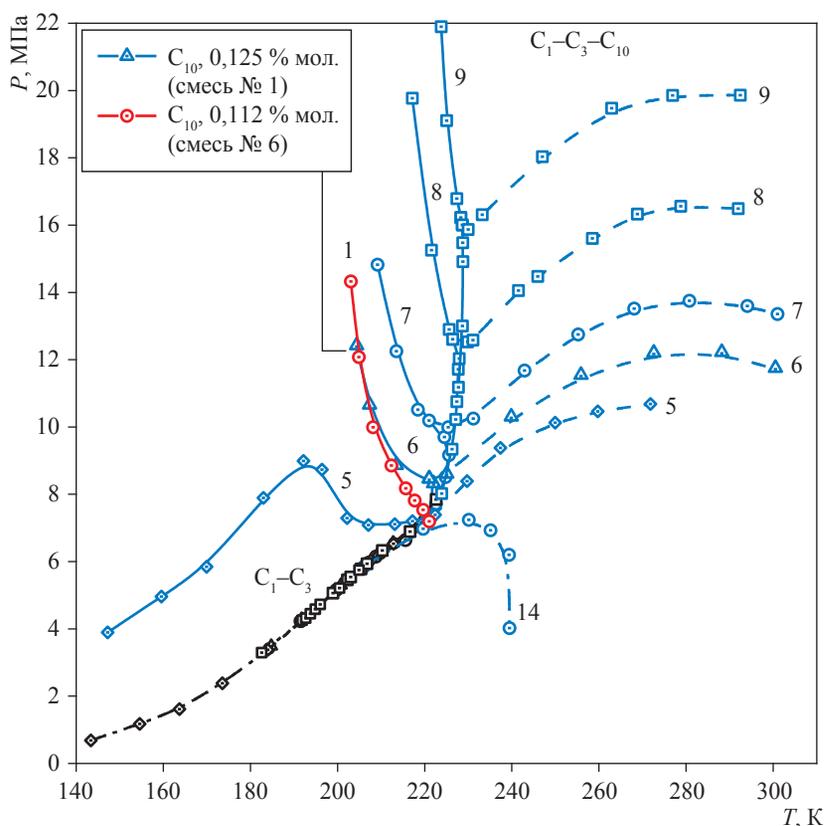


Рис. 6. Фазовые диаграммы смесей № 1 и 5–9 (см. таблицу), иллюстрирующие независимость фазового поведения микрофазы. Для смеси № 1 показана только ветвь формирования микрофазы декана

смеси. Углеводородная смесь при уменьшении концентрации высокомолекулярных компонентов расслаивается на макро- и микрофазы. Каждая микрофаза обогащена одним высокомолекулярным компонентом.

В основу концепции фазового поведения смесей с малым содержанием высокомолекулярных компонентов должны быть положены следующие принципы:

1) *расслаивания системы на макро- и микрофазы*. Углеводородная смесь при уменьшении концентрации высокомолекулярных компонентов расслаивается на макро- и микрофазы. Каждая микрофаза обогащена одним высокомолекулярным компонентом;

2) *изоморфизма микрофаз*. Общий характер поведения микрофаз, морфология их фазовых диаграмм конгруэнтны. С увеличением молекулярного веса компонента эффективность его влияния на фазовое поведение смеси увеличивается, а температурный диапазон смещается в область повышенной температуры;

3) *дуализма – двойственности влияния компонента на фазовое поведение и состояние*

системы. Каждый компонент провоцирует как формирование микрофазы, так и расслоение жидкой части макрофазы на две жидкие фазы. Эффект того и другого воздействия предопределяется молекулярным весом компонента, его концентрацией в гомогенной исходной смеси, а также термобарическими условиями;

4) *независимости микрофаз*. Фазовое поведение микрофазы, морфология ее фазовой диаграммы предопределены только концентрацией компонента, формирующего микрофазу, в гомогенной исходной смеси и не зависят от концентрации других высокомолекулярных компонентов. Ветви фазовой диаграммы, соответствующие формированию микрофазы компонента, имеющего одинаковую концентрацию в гомогенной исходной смеси, представленной как псевдобинарная, и в многокомпонентной смеси, конгруэнтны.

Каждая линия формирования микрофазы делит P - T -плоскость фазовой диаграммы на две области:

1) левее линии формирования микрофазы, при более низкой температуре, расположена

область макрофазы, включающая также микрофазу, которая практически не влияет на фазовое поведение макрофазы;

2) правее линии формирования микрофазы, при более высокой температуре, расположена область макрофазы с растворенным в ней компонентом микрофазы. Эта область простирается до линии формирования более высокотемпературной микрофазы и включает все высококипящие микрофазы.

Фазовое поведение смесей с малым содержанием высокомолекулярных компонентов благодаря малой концентрации последних отражает специфику поведения этих компонентов в смеси. Отчетливо виден вклад каждого высокомолекулярного компонента в фазовое поведение и состояние системы. Далее проиллюстрируем изложенные принципы фазового поведения смесей с малым содержанием высокомолекулярных компонентов результатами исследования фазового поведения представленных как псевдобинарные углеводородных смесей с малым содержанием высокомолекулярных компонентов.

Экспериментальные фазовые диаграммы смесей № 1 и № 3 демонстрируют расщепление системы на макро- и микрофазы (см. рис. 2, 3). Каждая микрофаза обогащена одним высокомолекулярным компонентом. Линии C_7 , C_{10} и C_{16} на рис. 2 – это линии формирования микрофаз, обогащенных гептаном, деканом и гексадеканом соответственно. Линия III на рис. 3 – это линия формирования микрофазы, обогащенной октаном.

Общность фазового поведения микрофаз, образованных разными компонентами, и конгруэнтность фазовых диаграмм можно видеть на рис. 4. С изменением молекулярного веса компонента изменяется только температура фазовых переходов.

Двойственность (дуализм) влияния компонентов на фазовое поведение и состояние системы отражает рис. 5. Каждый компонент смеси № 3 провоцирует как формирование микрофазы (III), так и расслоение жидкой части макрофазы на две жидкие фазы (IV). Эффекты того и другого воздействия предопределяются молекулярным весом компонента,

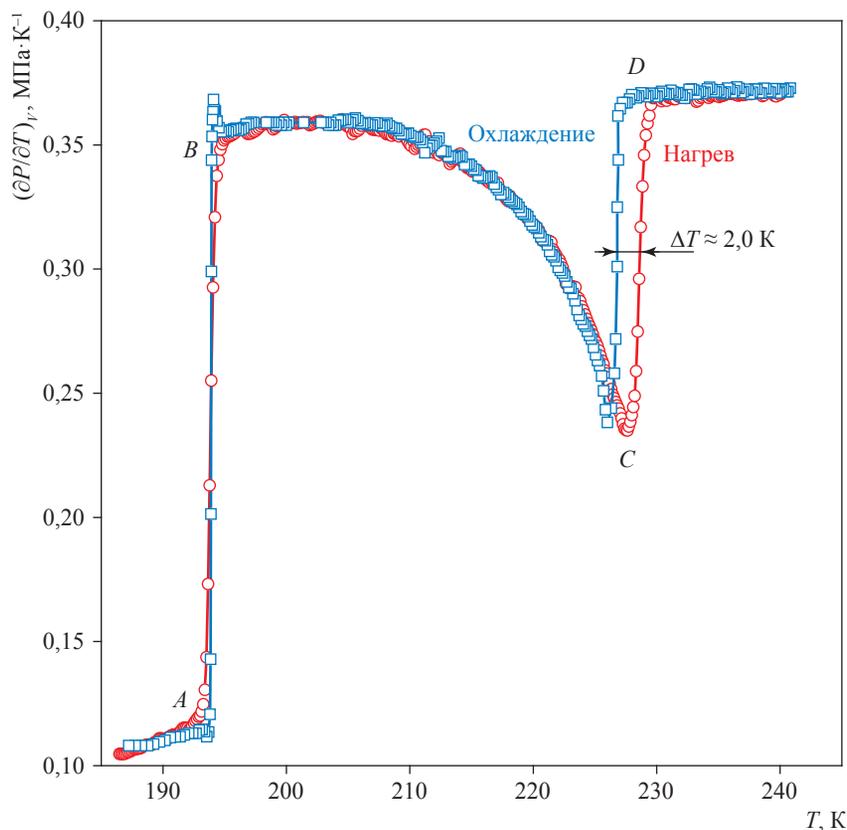


Рис. 7. Температурные производные давления при постоянном объеме на изохоре, соответствующей плотности $305,48 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, измеренные при нагреве и охлаждении

его концентрацией в гомогенной исходной смеси, а также термобарическими условиями.

Рис. 6 иллюстрирует независимость фазового поведения микрофазы. Видно, что фазовое поведение микрофазы, морфология ее фазовой диаграммы предопределены только концентрацией формирующего микрофазу компонента в гомогенной исходной смеси и не зависят от концентрации других высокомолекулярных компонентов. Ветви микрофаз компонентов, имеющих одинаковую концентрацию в гомогенной исходной смеси № 6, представленной как псевдобинарная (концентрация декана составляет 0,125 % мол.), и 8-компонентной смеси № 1 (на рисунке показана только ветвь формирования микрофазы декана, концентрация декана – 0,112 % мол.), конгруэнтны.

Как отмечалось ранее, измерения проводились в двух режимах: при нагреве и при охлаждении. Как нагрев, так и охлаждение дают совпадающие результаты при локализации точки фазового перехода «жидкость – пар» (рис. 7, см. скачок *AB*). Однако при локализации точки формирования микрофазы (скачок *CD*) наблюдается гистерезис образования (переохлажденная) и разложения микрофазы (ΔT). На рис. 7 переохлаждение микрофазы, обогащенной деканом, $\Delta T \approx 2,0$ К. Величина переохлаждения зависит от молекулярного веса компонента (чем тяжелее компонент, тем больше ΔT).

Для исследования фазового поведения флюидальных газоконденсатных систем применен оригинальный метод прецизионной адиабатической калориметрии. На основе экспериментальных значений теплоемкости и производной давления по температуре при постоянном объеме построены фазовые диаграммы бинарных, тройных и 8-компонентных углеводородных смесей с малым содержанием высокомолекулярных компонентов.

Исследования показали, что фазовое поведение углеводородных смесей с малой концентрацией высокомолекулярных компонентов существенно трансформировано по сравнению с традиционными представлениями. Установлено, что эти смеси расщепляются на равновесные макро- и микрофазы. Микрофазы изоморфны, и их фазовое поведение не зависит

от концентрации других высокомолекулярных компонентов. Высокомолекулярные компоненты при малой концентрации в смеси провоцируют наряду с формированием микрофаз расщепление жидкой фазы на две фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ). Грант № 19-08-00202.

Список литературы

1. Walas S.M. Phase equilibria in chemical engineering / Stanley M. Walas. – Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1985. – 664 с.
2. Пирсон С.Д. Учение о нефтяном пласте / С.Д. Пирсон. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 570 с.
3. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия / В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1968. – 432 с.
4. Булейко В.М. Фазовое состояние трехкомпонентной смеси «метан – пропан – декан» с малой концентрацией декана / В.М. Булейко, Б.А. Григорьев, В.С. Музыкакина // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – С. 20–29.
5. Булейко В.М. Исследование фазового поведения углеводородных смесей с низким конденсатным фактором / В.М. Булейко, Б.А. Григорьев, М.С. Овсяникова // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – С. 4–12.
6. Buleiko V.M. Calorimetric investigation of hydrates of pure isobutane and iso- and normal butane mixtures / V.M. Buleiko, B.A. Grigoriev, J. Mendoza // Fluid Phase Equilibria. – 2018. – Т. 462. – С. 14–24.
7. Buleiko V.M. Capillary effects on phase behavior of liquid and gaseous propane and dynamics of hydrate formation and dissociation in porous media / V.M. Buleiko, B.A. Grigoriev, V.A. Istomin // Fluid Phase Equilibria. – 2017. – Т. 441. – С. 64–71.
8. Pedersen K.S. Phase behavior of petroleum reservoir fluids / K.S. Pedersen, P.L. Christensen, J.A. Shaikh. – Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. – 445 с.
9. Tarek H.A. Equations of state and PVT analysis: Applications for improved reservoir modeling / Ahmed H. Tarek. – Houston, Texas: Gulf Professional Publishing, 2016. – 614 с.

The concept of phase behavior and basic principles to construct of phase diagrams for hydrocarbon mixtures when heavy hydrocarbons exist in small amounts

V.M. Buleyko, B.A. Grigoryev, V.S. Muzykina, D.V. Buleyko

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

² Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences, Bld. 3, Gubkina street, Moscow, 119333, Russian Federation

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

Abstract. The present work shows the accurate calorimetric measurements of the phase equilibrium of the binary, ternary and eight-component hydrocarbon mixtures. Heat capacity, temperature derivative of pressure at constant volume, internal energy and pressure as functions of temperature for these systems have been measured in the temperature range from 100 to 370 K and in the pressure range from 0.1 to 40 MPa.

Investigations show that when the heavy hydrocarbons exist in small amounts, the phase behavior of hydrocarbon mixture is drastically transformed compared to the classical concepts. The hydrocarbon mixture splits into a macrophase enriched by the C₁-C₃ fraction, and a set of microphases enriched by heavy hydrocarbons of the C₄₊ fraction. Based on experimental data the concept of phase behavior and basic principles of phase diagrams construction for hydrocarbon mixtures when heavy hydrocarbons exist in small amounts have been formulated.

Keywords: adiabatic calorimetry, phase equilibria, phase, microphase, macrophase, hydrocarbon mixture, condensation, crystallization.

References

1. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering*. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1985.
2. PIRSON, S.J. *Oil reservoir engineering* [Ucheniye o neftyanom plaste]. Translated from English. Moscow: Gostoptekhizdat, 1961. (Russ.).
3. KOGAN, V.B. *Heterogeneous equilibria* [Geterogenyye ravovesiya]. Leningrad: Khimiya, 1968. (Russ.).
4. BULEYKO, V.M., B.A. GRIGORYEV, V.S. MUZYKINA. Phase state of ternary mixture methane-propane-decane with low decane concentration. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2018, no. 5 (37): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 20–29. ISSN 2306-9849. (Russ.).
5. BULEYKO, V.M., B.A. GRIGORYEV, M.S. OVSYANIKOVA. Investigation of phase behavior of hydrocarbon mixtures with low condensate ratios [Issledovaniye fazovogo povedeniya uglevodorodnykh smesey s nizkim kondensatnym faktorom]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 4–13. ISSN 2306-8949. (Russ.).
6. BULEIKO, V.M., B.A. GRIGORIEV, J. MENDOZA. Calorimetric investigation of hydrates of pure isobutane and iso- and normal butane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 2018, vol. 462, pp. 14–24. ISSN 0378-3812.
7. BULEIKO, V.M., B.A. GRIGORIEV, V.A. ISTOMIN. Capillary effects on phase behavior of liquid and gaseous propane and dynamics of hydrate formation and dissociation in porous media. *Fluid Phase Equilibria*. 2017, vol. 441, pp. 64–71. ISSN 0378-3812.
8. PEDERSEN, K.S., P.L. CHRISTENSEN, J.A. SHAIKH. *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
9. TAREK, H. Ahmed. *Equations of state and PVT analysis: Applications for improved reservoir modeling*. Houston, Texas: Gulf Professional Publishing, 2016.

УДК 551.7:551.24

Уточнение внутреннего строения и условий формирования нижнепаршинской подсвиты на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении

А.Е. Рыжов

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1
E-mail: A_Ryzhov@vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова: месторождение, скважина, корреляционная схема, пласт, размыв, коэффициент пористости, коэффициент проницаемости.

Тезисы. Нижнепаршинская подсвита, которая представлена в основном аргиллитами и маломощными пропластками алевролитов, служит мощным непроницаемым экраном между хамакинскими и талахскими породами-коллекторами Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения. Тем не менее в некоторых скважинах в центральной и северо-западной частях месторождения разрезы нижнепаршинской подсвиты выбиваются из общей закономерности. В этих скважинах в нижней части нижнепаршинской подсвиты выделяется в керне и на каротажных диаграммах песчаный пласт, обладающий коллекторскими свойствами. Породы-коллекторы можно выделить и в верхней части нижнепаршинской подсвиты. Пространственное положение высокоемких отложений показано на ряде корреляционных схем и на карте общих толщин нижнепаршинской подсвиты Чаяндинского месторождения.

Древние отложения Восточной Сибири характеризуются наличием большого количества размывов. На сегодняшний день принято считать, что границей между нижнепаршинской подсвитой и залегающим над ней пластом Хм2 хамакинского продуктивного горизонта верхнепаршинской подсвиты служит эрозионная поверхность. Однако в результате изучения кернового материала наличия конгломерата, брекчии и иного грубообломочного материала в подошве хамакинского горизонта там, где принято проводить поверхность несогласия между верхней и нижней подсвитами паршинской свиты, не отмечается. Аргиллиты и глинистые алевролиты нижней подсвиты паршинской свиты постепенно и последовательно, как правило, без перерыва или размыва, замещаются мелкозернистыми и среднезернистыми песчаниками верхней подсвиты. По всей вероятности, пласт Хм2 является лишь верхней регрессивной частью крупного литологического цикла, берущего свое начало, возможно, с основания талахской свиты.

Необходимо отметить, что на Чаяндинском месторождении нижнепаршинскую подсвиту во всем ее объеме нельзя рассматривать как надежный и непроницаемый флюидоупор. Надлежит учитывать, что в нижней и верхней частях этой подсвиты встречаются пласты пород-коллекторов, которые обладают достаточно высокими фильтрационно-емкостными свойствами и могут служить резервуарами для скопления нефти и газа.

На сегодняшний день нижнепаршинская подсвита Чаяндинского месторождения изучена недостаточно и требует дальнейшего детального исследования: в первую очередь уточнения расположения ее границ в разрезах скважин, площадного распространения, литологического состава пород и их коллекторских и петрофизических свойств.

Будущий прирост запасов нефти и газа в Российской Федерации во многом связан с восточными регионами, где в последнее время открываются и начинают разрабатываться достаточно крупные месторождения жидких и газообразных углеводородов. На территории Республики Саха (Якутия) на северо-восточном склоне Непско-Пеледуйского свода Непско-Ботуобинской антеклизы расположено Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ), открытое в 1980 г. (рис. 1). По геологическому строению месторождение относится к очень сложным. Промышленные залежи пластовые, литологически и тектонически экранированные. Породы-коллекторы, которые содержат крупные скопления горючих ископаемых, приурочены в основном к трем продуктивным горизонтам: ботуобинскому, хамакинскому и талахскому. На сегодняшний день официально принято считать, что ботуобинский горизонт относится к нижнебюкской подсвите верхнего венда, хамакинский горизонт выделяется

в верхнепаршинской подсвите непского стратиграфического горизонта нижнего венда, к которому относятся и продуктивные отложения талахского горизонта. Два последних продуктивных горизонта характеризуются слабой геологической изученностью в результате предыдущих этапов поисково-разведочных работ [1].

Мощным непроницаемым экраном, расположенным между хамакинскими и талахскими породами-коллекторами, является нижнепаршинская подсвита. Представлена она переслаиванием серых, зеленовато-серых, иногда почти черных аргиллитов с темно-серыми, часто доломитизированными алевролитами и многочисленными маломощными слойками и линзами средне- и мелкозернистых песчаников. Порода плотная, средней крепости. В разрезе подсвиты присутствуют единичные линзы сидерита и мелкокристаллического беловато-

розового ангидрита. Текстура отложений тонко-параллельно-горизонтально-слоистая, иногда с элементами косой слоистости. Порода активно разбита частично открытыми трещинами самых различных направлений, стенки которых часто выложены ангидритом. Толщина нижнепаршинской подсвиты колеблется в пределах 40...100 м. Подсвита согласно залегает на талахской свите и, по сегодняшним представлениям, несогласно с региональным перерывом перекрывается верхнепаршинской подсвитой, т.е. породами-коллекторами пласта Хм2 хамакинского продуктивного горизонта.

В силу того, что нижнепаршинская подсвита является лишь покрывкой для ниже залегающих продуктивных отложений и особого интереса в плане добычи нефти и газа не представляет, ей значительного внимания не уделялось. Тем не менее в некоторых скважинах

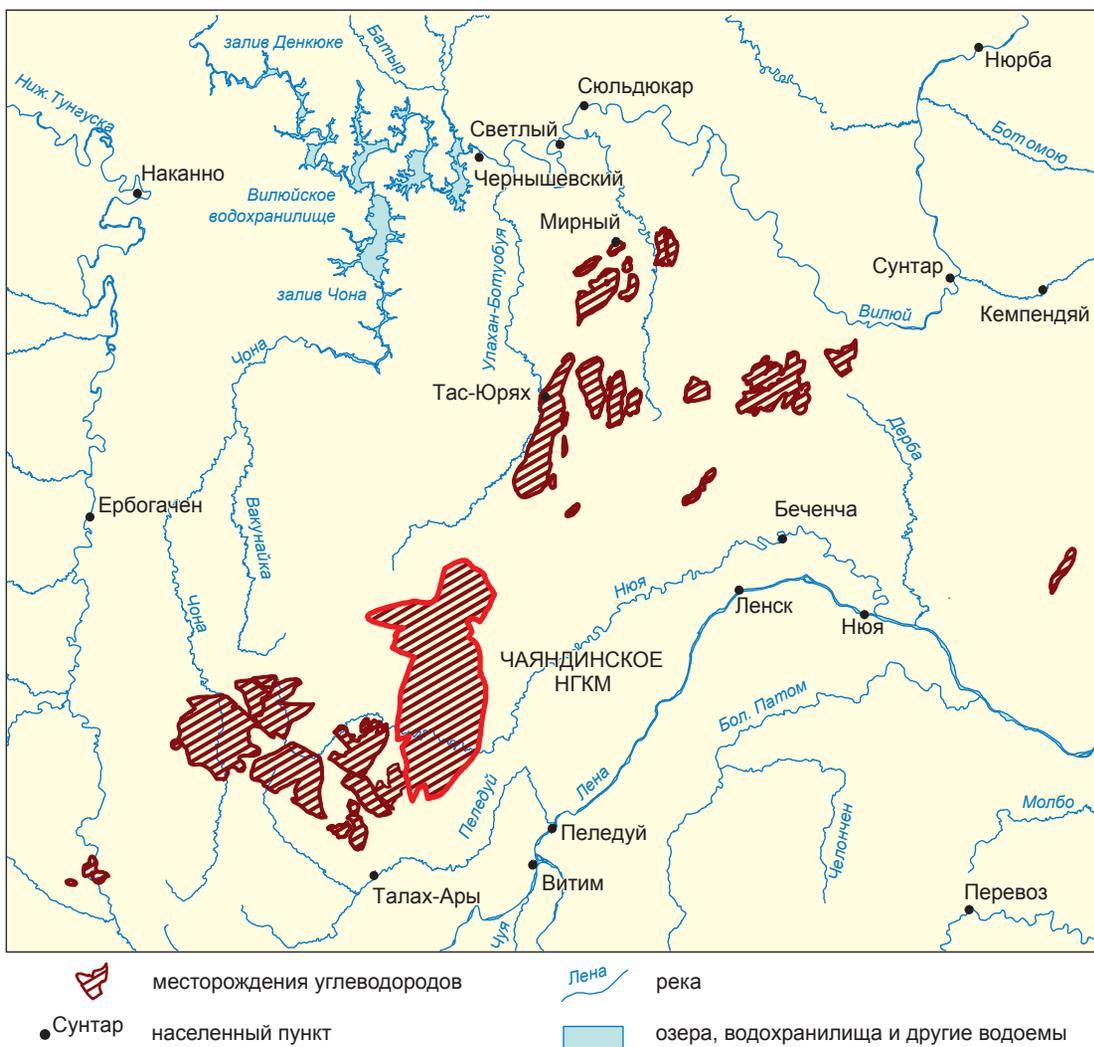


Рис. 1. Обзорная карта района работ

в центральной и северо-западной частях Чаяндинского НГКМ разрезы нижнепаршинской подсвиты выбиваются из общей закономерности. На рис. 2 приводится корреляционная схема (I–I), составленная через скв. 841 и 849, которые пробурены в центральной части месторождения. В этих скважинах на глубинах 1610...1624 м и 1686...1699 м соответственно выделен один и тот же пласт, который согласно интерпретации промыслово-геофизических каротажных диаграмм к аргиллитам и доломитизированным алевролитам отнести довольно сложно. Керн, к сожалению, из выше упомянутых интервалов не отбирался.

Следующая корреляционная схема (II–II) проходит через скв. 321-72 и 321-50 (рис. 3), которые территориально расположены примерно в 5 км юго-западнее от уже рассмотренных выше скважин. Здесь выявленный в нижнепаршинской подсвите песчано-алевритовый пласт выделяется в интервалах пород 1612...1621 м и 1630...1640 м соответственно. В скв. 321-72 на глубине примерно 1618...1621 м, по промыслово-геофизическим данным, выделяются породы-коллекторы. В этой скважине был отобран керн в интервале глубин 1619,9...1709,9 м. Его верхняя часть представлена серыми и светло-серыми мелкозернистыми кварцевыми песчаниками со слабо выраженной пятнистостью и горизонтальной слоистостью. Пятнистая текстура обусловлена наличием мелкозернистых песчаников более светлых оттенков. Слоистость создается за счет тонких слоев темно-серых битуминозных алевритистых аргиллитов мощностью до 4 мм. Согласно лабораторным исследованиям образцов керна открытая пористость песчаников меняется от 10,6 до 12,3 %, абсолютная проницаемость варьирует в пределах 0,38...10,54 мД. Ниже четкой границы распространения описанных выше песчаников залегают обычные нижнепаршинские алевритистые аргиллиты от серого до зеленовато-серого цвета.

Приблизительно в 10 км юго-восточнее скв. 321-72 расположена скв. 806. В этой скважине песчано-алевритовый пласт в приподшенной части нижнепаршинской подсвиты выделяется в интервале глубин 1595...1603 м (рис. 4). Здесь согласно макроописанию керна (1593,5...1600,0 м) плотные и массивные с полосчатой текстурой темно-серые и зеленовато-серые аргиллиты постепенно сменяются вниз по разрезу темно-серыми алевролитами

и светло-серыми песчаниками, из которых выделяются пузырьки газа. Фильтрационно-емкостные свойства песчаника, которые определяются в результате лабораторных исследований керна, неизвестны по ряду объективных причин, но наличие пузырьков газа свидетельствует о том, что данные отложения к породам флюидоупорам относить вряд ли уместно.

Примерно в 7 км к востоку от скв. 849 пробурена скв. 321-11. В этой скважине песчано-алевритовый пласт выделяется на глубине 1704...1710 м (рис. 5). Сверлящим керноотборником с глубин 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1710 м подняты образцы породы. Керн представлен мелкозернистым песчаником темно-серого и светло-серого цвета с выпотами и запахом нефти. Интервал глубин 1705...1710 м был перфорирован. В результате получен приток газа дебитом 16,6...44,3 тыс. м³/сут на диафрагмах диаметром 3,25...6,00 мм. Открытая пористость пород-коллекторов равна 9...16 %, абсолютная проницаемость – 72 мД, коэффициент нефтегазонасыщенности – 81...87 %.

Пространственное положение изометрической по форме песчано-алевритовой линзы, выявленной в центральной части Чаяндинского НГКМ в результате исследовательских работ, показано на карте общих толщин нижнепаршинской подсвиты (рис. 6). Ширина линзы в западной части достигает 18 км, а ее наибольшая длина в субширотном направлении превышает 35 км.

Аналогичный песчано-алевритовый пласт присутствует в низах нижнепаршинской подсвиты в скв. 750 и 760 (глубина 1820...1830 м и 1871...1878 м соответственно), которые расположены в северо-западной части Чаяндинского НГКМ (рис. 7). В скв. 750 был отобран керн в интервале пород 1821,8...1828,0 м. Литологически пласт образован неравномерным переслаиванием плотного серого с буроватым оттенком тонкозернистого кварцево-полевошпатового песчаника с прослоями зеленовато-серого аргиллита. По данным промысловой геофизики, открытая пористость песчаника составляет в среднем 15 %; по лабораторным исследованиям керна – это от 9,35 до 12,42 %. Абсолютная проницаемость меняется от 0,25 до 1,74 мД. В интервале глубин 1819,0...1827,0 м было проведено испытание. Получен слабый приток фильтрата бурового раствора дебитом 1,2 м³/сут. В скв. 760 керн отобран в интервале глубин 1870,4...1878,1 м

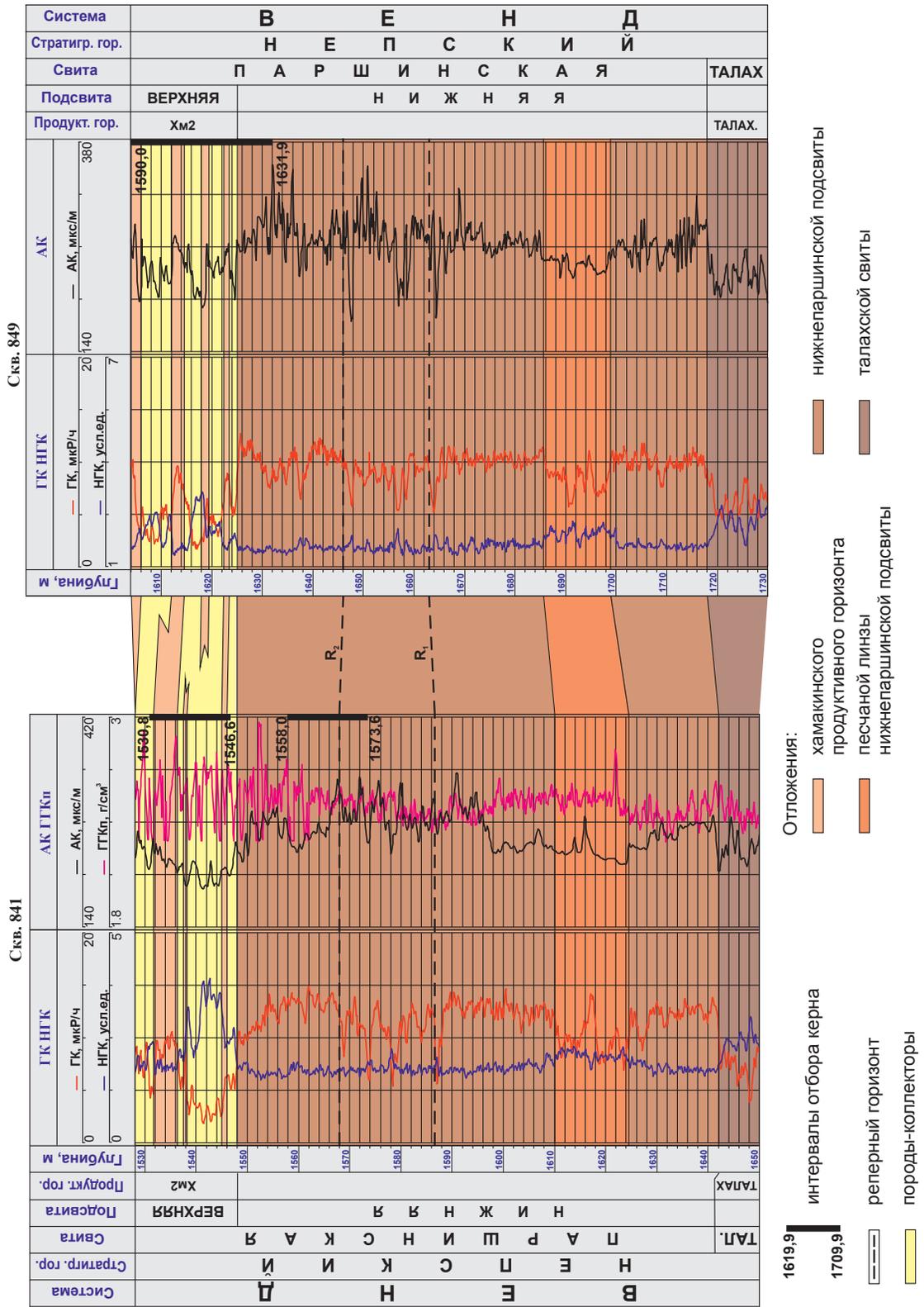


Рис. 2. Схема корреляции (I–II) по линии скв. 841, 849.

Каротаж: АК – акустический; ГК – гамма; ГГКл – плотностной гамма-гамма-; НГК – нейтронный гамма-

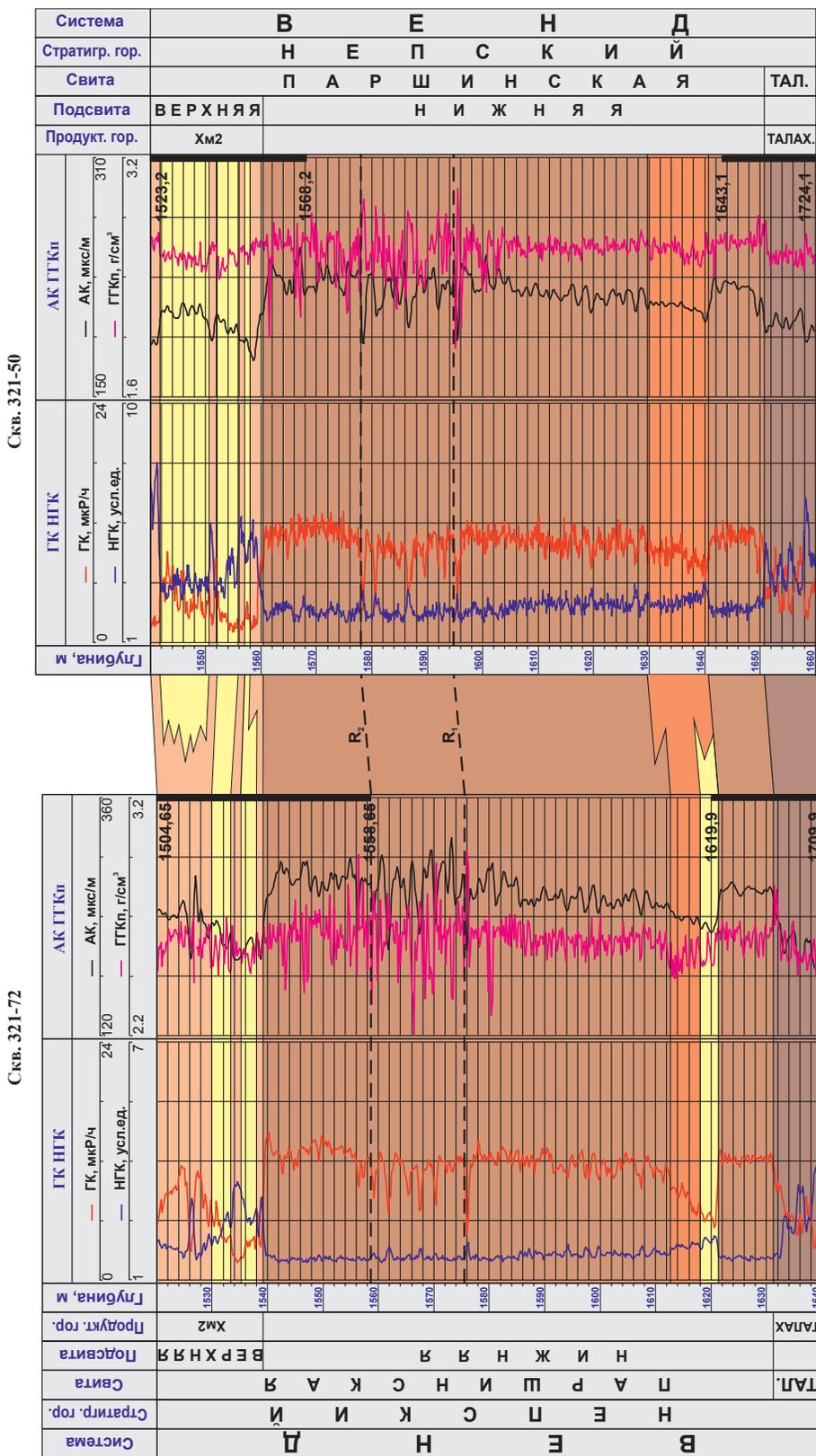


Рис. 3. Схема корреляции (II-II) по линии скв. 321-72, 321-50; см. экспликацию к рис. 2

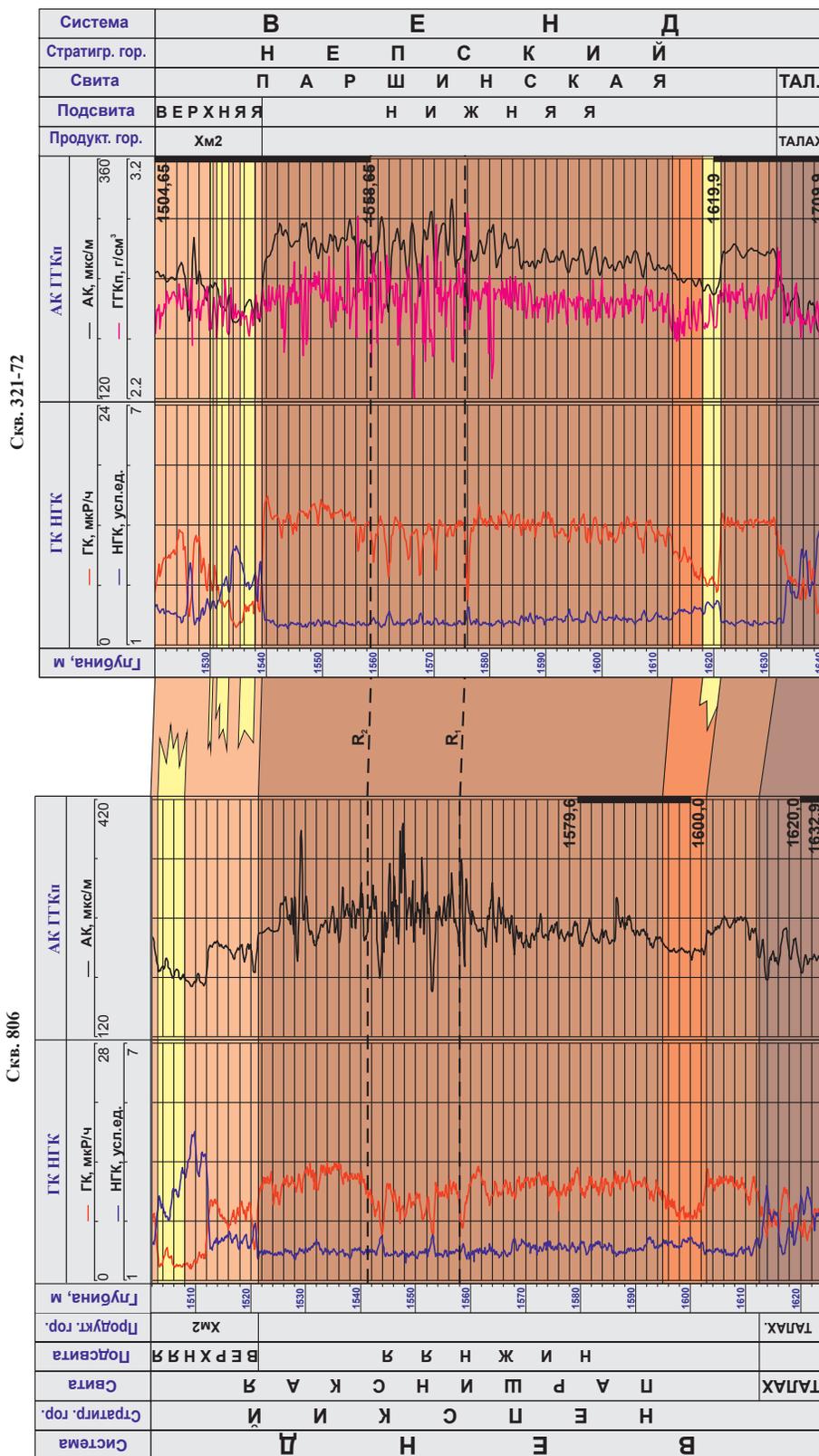


Рис. 4. Схема корреляции (Ш–Ш) по линии скв. 806, 321-72: см. экспликацию к рис. 2

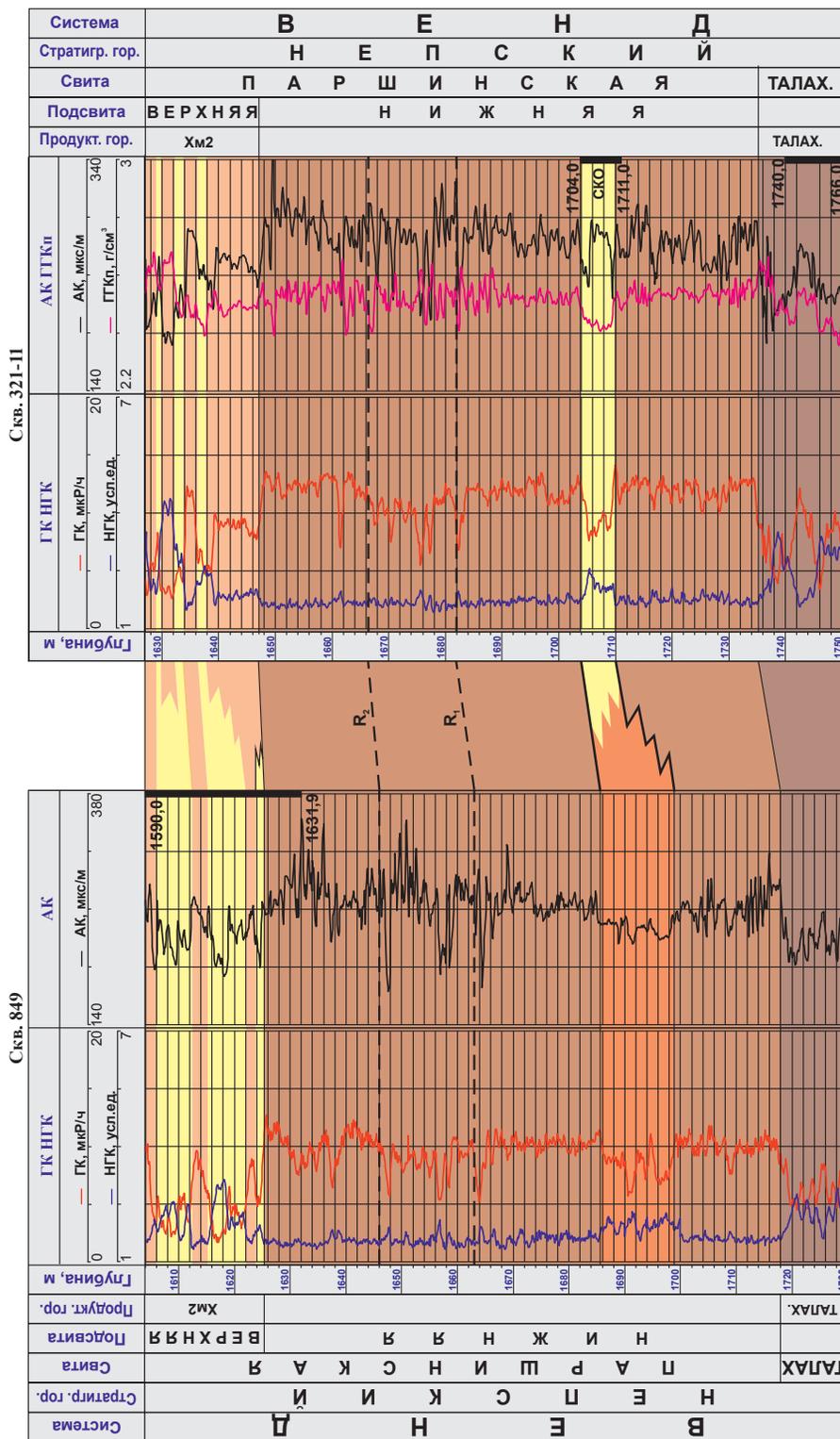


Рис. 5. Схема корреляции (IV-IV) по линии скв. 849, 321-II: см. экспликацию к рис. 2

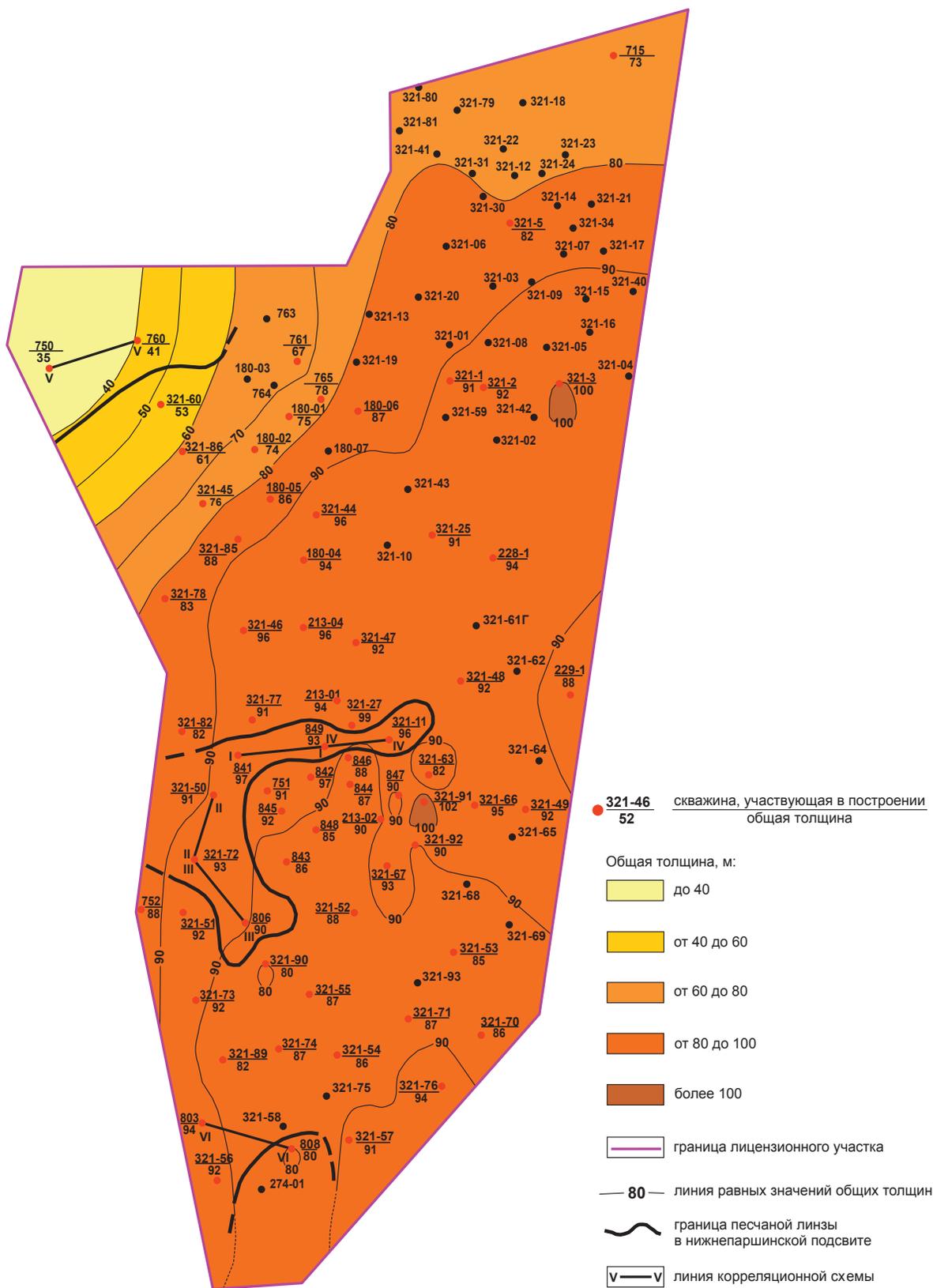


Рис. 6. Карта общих толщин нижнепарашинской подсвиты

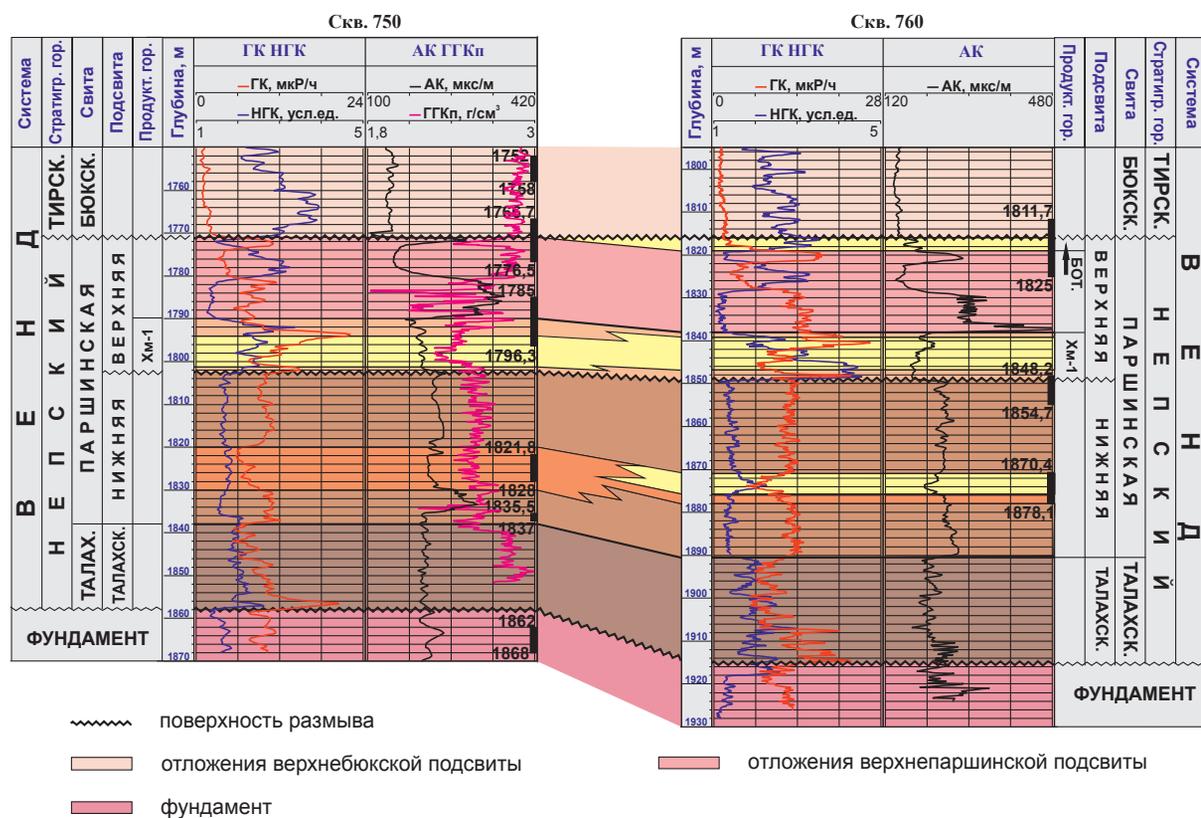


Рис. 7. Схема корреляции (V-V) по линии скв. 750, 760:
остальные условные обозначения см. в экспликации к рис. 2

(см. рис. 7). Порода представлена алевролитом с открытой пористостью от 14,5 до 21,9 %. Абсолютная проницаемость колеблется от 15,4 до 243,1 мД. Опробования в этих проницаемых отложениях не проводилось. Пространственную границу расположения рассмотренного пласта-коллектора в районе скв. 750 и 760, который обладает достаточно высокими значениями фильтрационно-емкостных свойств, установить сложно из-за недостаточного количества в данном районе пробуренных скважин.

Породы-коллекторы в нижнепаршинской подсвите отмечаются не только в ее подошвенной части. На рис. 8 приводится корреляционная схема по линии скв. 803, 808, 274-01. В скв. 808 в интервале глубин 1535...1547 м выделяется песчаный пласт толщиной до 12 м. Литологически он представлен серым и темно-серым плотным и крепким мелкозернистым песчаником с включениями серого аргиллита. Его открытая пористость колеблется от 5,6 до 11,5 %, абсолютная проницаемость – от 0 до 1,4 мД. Двухметровый пласт-коллектор, по данным газодинамического каротажа, нефтенасыщен, но его опробования не проводилось. Вполне возможно, что эта песчаная линза

простирается в юго-западном направлении, где примерно в 6 км находится скв. 274-01, в которой при опробовании аналогичного пропластка в интервале пород 1626...1629 м был получен приток нефти дебитом 9,3 м³/сут.

Древние отложения Восточной Сибири характеризуются наличием большого количества размывов. Перерывы в осадконакоплении в вендском периоде занимали значительную часть времени [2]. В терригенных отложениях нижнего венда выявить и проследить по площади поверхности структурных и стратиграфических несогласий с помощью сейсморазведки довольно сложно. На Чайядинском месторождении уверенно выделяется лишь отражающий сейсмический горизонт КВ (подошва верхневендского карбонатного комплекса пород). Происходит это из-за существенной фациальной изменчивости отложений и ряда иных факторов технического характера [3, 4].

На сегодняшний день принято считать, что границей между нижнепаршинской подсвитой и залегающим над ней пластом Хм2 хамакинско-го продуктивного горизонта верхнепаршинской подсвиты служит эрозивная поверхность.

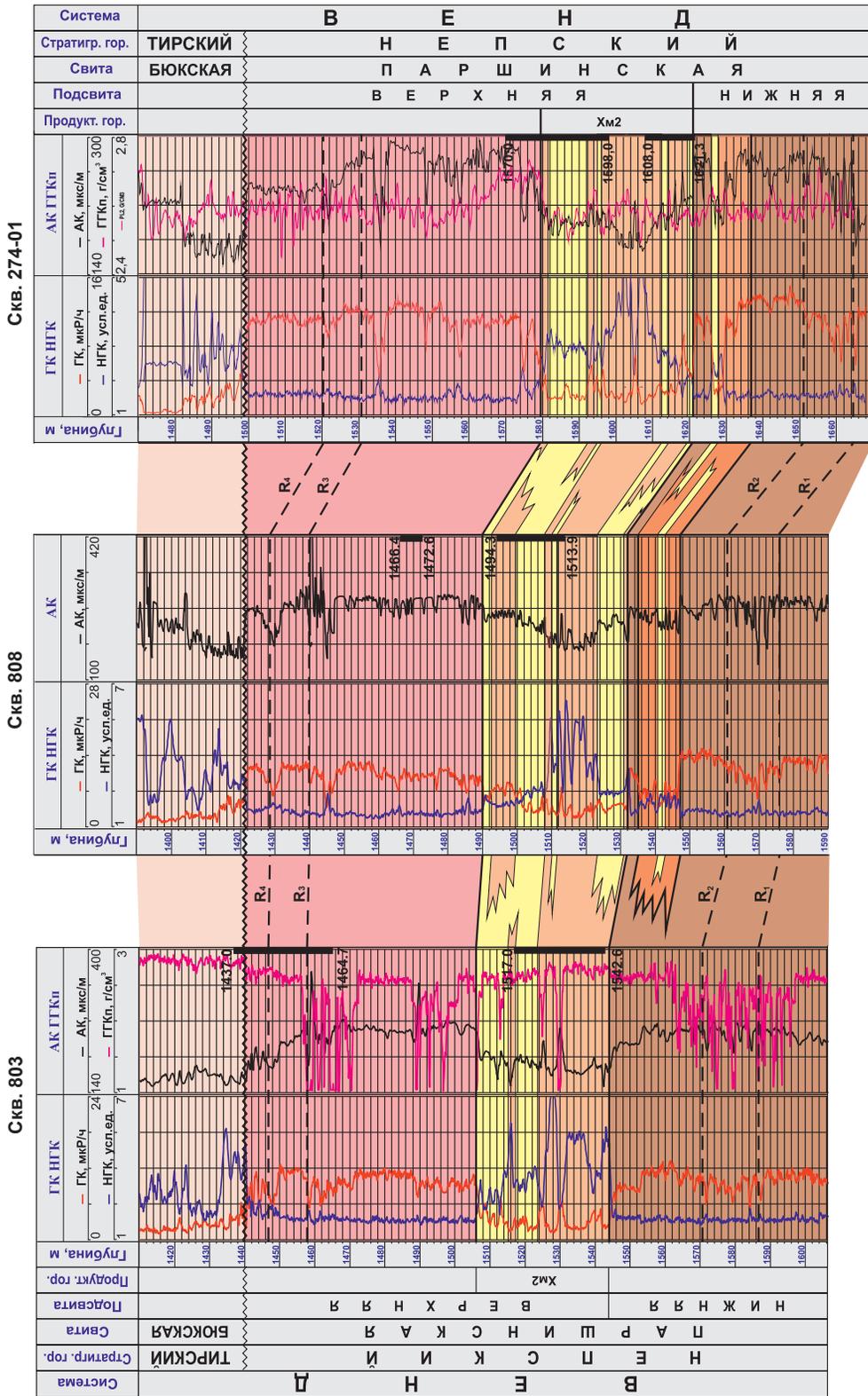


Рис. 8. Схема корреляции (VI-VI) по линии скв. 803, 808, 274-01: см. экспликации к рис. 2 и 7

Существование поверхности размыва в разрезах скважин, особенно если перерыв в осадконакоплении является региональным и охватывает значительную территорию, должно подтверждаться наличием в керне грубо-обломочного материала, такого, например, как брекчия или конгломерат. Рассмотрим в качестве примера описание керна из ряда скважин, как принимающих участие в составлении представленных выше корреляционных схем, так и выбранных произвольно.

В скв. 321-72 (см. рис. 3) подошва пласта Хм2 находится на глубине 1539,5 м. В интервале пород 1538,3...1541,2 м выход керна составил 100 %; его краткое макроописание:

- 1538,3...1538,6 м: серый, коричнево-серый разномерный песчаник с частыми линзами и прослоями темно-серого аргиллита;
- 1538,6...1539,5 м: коричнево-серый среднезернистый песчаник с единичными линзами и прослоями темно-серого аргиллита;
- 1539,5...1541,2 м: темно-серые, почти черные и зеленовато-серые алевролитистые нижнепаршинские аргиллиты с тонкими прослойками светло-серых глинистых алевролитов.

В скв. 321-50 (см. рис. 3) подошва пласта Хм2 находится на глубине 1560,7 м. В интервале 1556,0...1568,0 м выход керна составляет 100 %. Макроописание керна:

- 1559,0...1560,7 м: серый и темно-серый среднезернистый и крупнозернистый песчаник с алевролитом и мощными прослоями зеленовато-серых аргиллитов;
- 1560,7...1568,0 м: тонкое переслаивание темно-серого аргиллита и серого алевролита с единичными прослоями розового ангидрита, характеризующими собой нижнепаршинскую подсвиту.

В скв. 321-47 (см. рис. 6) подошва хамакинского горизонта отбивается на глубине 1705 м. Вынос керна в интервале пород 1701,4...1706,7 м составляет 100 %. Макроописание керна:

- 1701,4...1704,5 м: переслаивание серого мелкозернистого песчаника и зеленовато-серых аргиллитов;
- 1704,5...1706,7 м: тонкое переслаивание зеленовато-серых нижнепаршинских аргиллитов с серыми, темно-серыми, коричневатыми песчаниками и алевролитами.

В скв. 321-55 (см. рис. 6) подошва хамакинского продуктивного горизонта отбивается на глубине 1616,6 м. Вынос керна в интервале

пород 1600,8...1621,2 м составляет 100 %. Макроописание керна:

- 1604,9...1608,2 м: серый и темно-серый глинистый мелко- и среднезернистый песчаник с многочисленными линзами зеленовато-серого аргиллита;
- 1608,2...1618,4 м: серые и темно-серые мелкозернистые песчаники с прослоями и включениями алевролитов и зеленовато-серых нижнепаршинских аргиллитов.

Во всех рассмотренных скважинах наличия конгломерата, брекчии и иного грубо-обломочного материала в подошве хамакинского горизонта там, где принято проводить поверхность несогласия между верхней и нижней подсвитами паршинской свиты, не отмечается.

Аргиллиты и глинистые алевролиты нижней подсвиты паршинской свиты постепенно и последовательно, как правило, без перерыва или размыва, замещаются мелко- и среднезернистыми песчаниками верхней подсвиты. Говорить о существовании на границе этих двух подсвит поверхности регионального размыва должного основания нет [5–7]. Однако данное утверждение не исключает возможности существования в отдельных скважинах локальных несогласий в зависимости от фациальных условий, царивших на том или ином тектоническом блоке.

Изложенные факты говорят в первую очередь о том, что геологическая модель Чаяндинского месторождения, официально принятая на сегодняшний день, не является достаточно корректной и нуждается в доработке и уточнении.

Скважины, описание керна из которых приводится в качестве примера (321-47, 321-50, 321-55, 321-72, 808), располагаются в южной и центральной частях Чаяндинского НГКМ, т.е. на территории, где пласт Хм2 в основном и распространен. Если нижнюю границу этого пласта проводить по подошве пород-коллекторов, то его основание не будет постоянно приурочено к определенному литологическому или промыслово-геофизическому реперу. Происходит это по той причине, что в силу изменяющихся фациальных условий в обстановке чрезвычайного мелководья ко времени завершения формирования нижнепаршинской подсвиты в одних районах еще продолжали накапливаться глинистые осадки, а на соседних участках в это время формировались уже псаммитовые образования (см. рис. 2–8). Породы-коллекторы, представленные, как правило,

алевролитами и песчаниками, вниз по разрезу скважин постепенно замещаются на более глинистые, а следовательно, и более глубоководные отложения морского происхождения. Нижняя граница пласта Хм2 не имеет определенного и ясно выраженного на каротажных диаграммах положения. Она не опирается на поверхность размыва, которая, как предполагается сегодня, находится между ниже- и верхнепаршинскими подсветами, а сам пласт Хм2, скорее всего, является лишь верхней регрессивной частью крупного литологического цикла, берущего, возможно, свое начало с основания талахской свиты.

В заключение необходимо отметить, что на Чаяндинском НГКМ нижнепаршинскую подсвету во всем ее объеме нельзя рассмат-

ривать как надежный и непроницаемый флюидоупор. Надлежит учитывать, что в нижней и верхней частях этой подсветы встречаются пласты пород-коллекторов, которые обладают достаточно высокими фильтрационно-емкостными свойствами и могут служить резервуарами для скоплений нефти и газа. Из всего сказанного ранее следует, что нижнепаршинская подсвета Чаяндинского месторождения на сегодняшний день изучена еще далеко не достаточно и требует дальнейшего детального исследования. Касается это в первую очередь уточнения расположения ее границ в разрезах скважин, площадного распространения, литологического состава пород и их коллекторских и петрофизических свойств.

Список литературы

1. Люгай Д.В. Особенности освоения и проектирования разработки Чаяндинского НГКМ / Д.В. Люгай // Газовая промышленность. – 2010. – № 4/654. – С. 56–58.
2. Мельников Н.В. Венд-кембрийский соленосный бассейн Сибирской платформы (стратиграфия, история развития) / Н.В. Мельников; Мин-во природ. ресурсов РФ, Сиб. научн.-исслед. ин-т геологии, геофизики и минерального сырья. – Новосибирск: СО РАН, 2009. – 148 с. + 3 цв. вкл.
3. Давыдов А.В. Чаяндинское месторождение – проект внедрения новых технологий в Восточной Сибири / А.В. Давыдов, А.В. Погрецкий, О.А. Смирнов и др. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2017. – Т. 16. – № 2. – С. 113–128.
4. Крекнин С.Г. Современная геолого-геофизическая модель Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения / С.Г. Крекнин, А.В. Погрецкий, Д.Н. Крылов и др. // Геология нефти и газа. – 2016. – № 2. – С. 44–55.
5. 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 // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. / под ред. Б.А. Григорьева. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – С. 146–161.
6. 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.
7. Рыжов А.Е. Выяснение внутреннего строения хамакинского продуктивного горизонта и местоположения его стратиграфических границ в южной части Чаяндинского месторождения. / А.Е. Рыжов, А.И. Крикунов, Л.А. Филиппова (Рыжова) и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 19–26.

Clarification of the inner structure and conditions of generation for Lower Parshinskaya sub-series at Chayanda oil-gas-condensate field

A.Ye. Ryzhov

Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyecktiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation
E-mail: A_Ryzhov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. Lower Parshinskaya sub-series, where argillites and poor interstratified beds of siltstones predominate, represents a severe impenetrable screen between Khamaki and Tala reservoir rocks of Chayanda oil-gas field. Nevertheless, in some wells drilled in the central and northern-western parts of Chayanda field the Lower-Parshinskaya sub-series columns do not correspond with a general dependency. In the core and logs of these wells a sand layer with collecting properties manifests itself in the bottom part of Lower Parshinskaya sub-series. The reservoir (collecting) rocks could be outlined in the upper part of Lower Parshinskaya sub-series also. Several correlation schemes and a map of general thicknesses of Chayanda Lower Parshinskaya sub-series show the spatial location of high-capacity sediments.

The ancient sediments at Eastern Siberia are characterized with plural water erosions. It is generally accepted now that an erosion surface serves as a border between Lower Parshinskaya sub-series and an overlying KhM2 productive horizon of Upper Parshinskaya sub-series. However, according to the results of the core tests there are no babbly-rock, breccia, and other rudaceous materials in the bottom of Khamaki horizon, where a surface of unconformity is admitted. Argillites and clayey siltstones of Lower Parshinskaya sub-series in steps and sequentially usually without breaks and water erosion are being replaced by small-granular and medium-granular sandstones from the upper sub-series. Probably, the KhM2 layer is only an upper regressive part of a huge lithologic cycle, which could start from the bottom of Tala series.

It is necessary to point out that Lower Parshinskaya sub-series of Chayanda field in its entirety must not be regarded as a reliable and tight fluid seal. One should take into consideration that either in the lower part, or in the upper part of this sub-series there are the collecting layers having rather high porosity and permeability, and these layers may work as reservoirs for oil and gas agglomerations.

Nowadays, Lower Parshinskaya sub-series of Chayanda field is insufficiently studied and needs further detailed exploration, first of all its margins in well columns, square extension, lithologic composition of rocks and their collecting and petrophysical properties are to be clarified.

Keywords: field, well, correlation scheme, layer, water erosion, porosity factor, permeability factor.

References

1. LYUGAY, D.V. Peculiar features of development and design of production at Chayanda oil-gas-condensate field [Osobennosti osvoyeniya i proyektirovaniya razrabotki Chayandinskogo NGKM]. *Gazovaya Promyshlennost*. 2010, no. 4/654, pp. 56–58. ISSN 0016-5581. (Russ.).
2. MELNIKOV, N.V. *Vendian-Cambrian salt-bearing basin of Siberian platform (stratigraphy, history of development)* [Vend-kembriyskiy solenosnyy basseyn Sibirskoy platform (stratigrafiya, istoriya razvitiya)]. Novosibirsk: Siberian Branch of Russian Academy of sciences, 2009. (Russ.).
3. DAVYDOV, A.V., A.V. POGRETSKIY, O.A. SMIRNOV et al. Chayandinskoye field is the project of new technologies implementation in East Siberia [Chayandinskoye mestorozhdeniye – projekt vnedreniya novykh tekhnologiy v Vostochnoy Sibiri]. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering* [Geologiya. Neftegazovoye i Gornoye Delo]. 2017, vol. 16, no. 2, pp. 113–128. ISSN 2224-9923. (Russ.).
4. KREKNIN, S.G., A.V. POGRETSKIY, D.N. KRYLOV et al. Contemporary geological-geophysical model of Chayanda oil-gas-condensate field [Sovremennaya geologo-geofizicheskaya model Chayandinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. *Geologiya Nefti i Gaza*. 2016, no. 2, pp. 44–55. ISSN 0016-7894. (Russ.).
5. KRIKUNOV, A.I., L.A. RYZHOVA, N.Yu. KANUNNIKOVA. Results of lithologic and field geophysical studies of formations belonging to the Khamakinsky producing horizon at the Chayandinskoye field [Rezultaty litologicheskikh i promyslovo-geofizicheskikh issledovaniy porod khamakinskogo produktivnogo gorizonta na Chayandinskom mestorozhdenii]. In: *Vesti Gazovoy Nauki. Relevant issues of studies of field hydrocarbon formations*: collected book in 2 pts. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2011, pt. 1, pp. 146–161. (Russ.).
6. RYZHOV, A.Ye., A.I. KRIKUNOV, L.A. RYZHOVA et al. Definition of hamakinskiy productive horizon borders location in the well columns of Chayandinskoye field [Opredeleniye mestopolozheniya v razrezakh skvazhin Chayandinskogo mestorozhdeniya granits khamakinskogo produktivnogo gorizonta]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 1 (12): Actual problems of studies of hydrocarbon field bedded systems, pp. 174–183. ISSN 2306-8949. (Russ.).
7. RYZHOV, A.Ye., A.I. KRIKUNOV, L.A. FILIPPOVA (RYZHOVA) et al. Impact of the internal structure of the Khamakinsky producing horizon and location of its stratigraphic borders in the southern part of the Chayandinskoye field [Vyasneniye vnutrennego stroyeniya khamakinskogo produktivnogo gorizonta i mestopolozheniya yego stratigraficheskikh granits v yuznoy chasti Chayandinskogo mestorozhdeniya]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2014, no. 2 (18): Actual problems of research of stratal hydrocarbon systems, pp. 19–26. ISSN 2306-8949. (Russ.).

УДК 532.546.7

Перколяционный анализ основ гидродинамического моделирования разработки нефтегазовых месторождений

В.В. Кадет^{1*}, П.С. Чагиров¹

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

* E-mail: kadet.v@gubkin.ru

Тезисы. Проведены перколяционное моделирование процесса течения ньютоновской жидкости в пористой среде и экспериментальная проверка полученных результатов. Анализ течения на микроуровне позволил получить макроскопический закон фильтрации, а также критические значения градиентов давления, которые определяют границы применимости закона Дарси. Исследовано влияние параметров среды на значения пороговых градиентов. Показано, что при больших градиентах давления закон Дарси наиболее хорошо работает в мелкопористых коллекторах и нарушается во всем диапазоне градиентов для крупнопористых пород, а при низких градиентах линейный закон фильтрации выполнен только для крупнопористых пород.

Представлены постановка и результаты экспериментов по фильтрации газа при высоких скоростях и жидкости при низких скоростях, подтверждающие данные теоретических расчетов.

Ключевые слова: ньютоновская жидкость, течение в пористой среде, перколяционное моделирование, закон Дарси, лабораторный эксперимент.

В подземной гидромеханике существует ряд принципиальных вопросов, не решенных до конца к настоящему времени. Это связано прежде всего с тем, что феноменологический подход, традиционно используемый в этой области науки, себя исчерпал.

В связи с этим возникает потребность в поисках новых подходов, позволяющих получать новые знания, объясняющие основные закономерности физических процессов, имеющих место при течении флюидов в пористых средах. Соответственно, на базе новых научных знаний возможно создание новых и развитие существующих промышленных технологий.

Основная идея

Вектор развития научных исследований сориентирован на выяснение основных механизмов, определяющих характерные особенности макроскопических процессов, и, соответственно, возможностей влияния на них. Наиболее перспективным на сегодняшний день представляется перколяционный подход, позволяющий на основе теории перколяции «трансформировать» результаты микромеханического анализа в диапазоне от микро- до наноразмеров в законы течения на макроуровне и расчетные соотношения фильтрационных макрохарактеристик.

Еще такие корифеи, как Казени, Карман, Лейбензон предлагали подход, принципиальная схема реализации которого представлена на рис. 1. При этом этап моделирования порового пространства (рис. 2) ограничивался одномерной моделью пучка капилляров (рис. 3), радиусы которых имели некоторое распределение плотностью $f(r)$, соответствующее порометрической кривой реальной пористой среды. Такая модель позволила объяснить и описать ряд эффектов, имеющих место при однофазной фильтрации. При этом использования теории перколяции (см. схему на рис. 1), которой в те времена (конец XIX – середина XX в.) просто не существовало, не требовалось.

Однако при переходе к рассмотрению двухфазной фильтрации оказалось, что 1D-модель порового пространства (см. рис. 3) содержит имманентное противоречие: в рамках данной модели сумма относительных фазовых проницаемостей всегда должна быть равна единице, что опровергается обширным экспериментальным материалом.

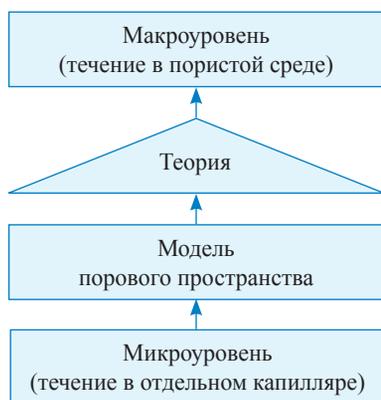


Рис. 1. Схема «лифта»
«микроуровень – макроуровень»

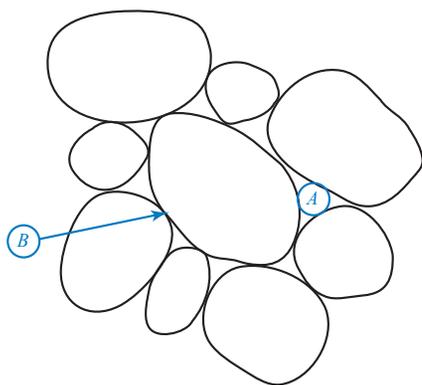


Рис. 2. Поры *A* и поровые каналы *B*
зернистой пористой среды



Рис. 3. Одномерная модель
порового пространства

Одномерная модель порового пространства оказалась «тесна» для описания многофазной фильтрации. Очевидно, требовался выход в 3D-пространство. Выполнить эту задачу казалось возможным лишь на базе качественно нового математического аппарата, позволяющего решать актуальнейшие задачи науки и производства на совершенно новом уровне обоснованности и глубины анализа. Это *теория перколяции*, описывающая процесс формирования, дальнейшего развития и взаимодействия конгломератов элементов с определенными свойствами в неупорядоченных системах, что приводит в конечном

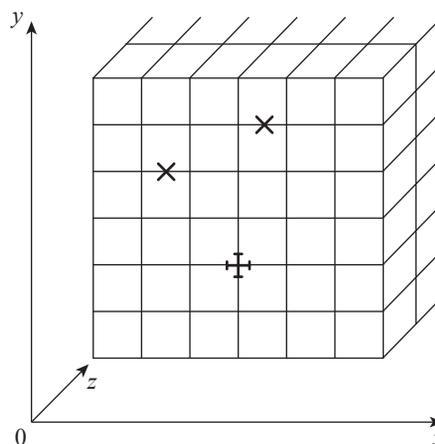


Рис. 4. 3D-решетка капилляров-связей

итоге к качественным изменениям макроскопических свойств этих систем (к так называемым фазовым переходам 2-го рода). Моментом ее «старта» можно считать вышедшую в 1957 г. работу¹ Бродбента и Хаммерсли, в которой были сформулированы основные идеи, положенные в фундамент этой теории. Таким образом, теория перколяции выдержала уже полувековое испытание временем, и сегодня можно говорить об активном использовании перколяционных подходов при рассмотрении широкого круга фильтрационных проблем.

Вообще говоря, могут быть предложены различные варианты 3D-моделей порового пространства. Наиболее очевидный и широко используемый – 3D-решетка капилляров-связей (рис. 4) как альтернатива «1D-решетки», т.е. пучка капилляров [1, 2].

Основные принципы перколяционного моделирования течения флюидов в пористой среде

Исходя из представлений о структуре бесконечного кластера (БК) (рис. 5), положенных в основу модели Шкловского – де Жена [1, 2], приходим к задаче определения проводимости его скелета, ответственного за транспортные свойства как собственно БК, так и, соответственно, пористой среды в целом. Проводящие каналы, по которым осуществляется течение флюида, представляют собой цепочки гидравлически связанных между собой поровых каналов (капилляров) различного радиуса.

¹ См. Broadbent S.R. Percolation processes / S.R. Broadbent, J.M. Hammersley // Proc. Camb. Phil. Soc. – 1957. – № 53. – С. 629–645.

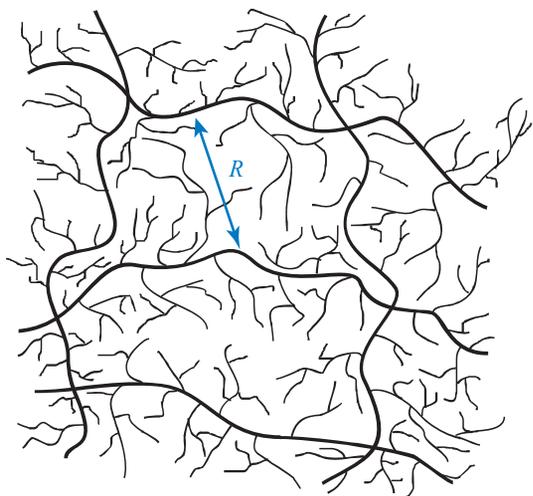


Рис. 5. Схематичное представление структуры БК, положенное в основу модели Шкловского – де Жена:
R – радиус корреляции бесконечного кластера

Проводимость цепочки будет определяться самым тонким капилляром, поэтому его радиус r естественно считать основной характеристикой такой цепочки. Используя его, введем понятие *r-цепочки*: будем так именовать цепочки капилляров, в которых минимальный радиус составляющих ее капилляров лежит в диапазоне $r \dots (r+dr)$.

Скелет БК будут составлять r -цепочки всего диапазона области определения функции $f(r)$, $0 < r < r_{\max}$, причем их количество для каждого r будет своим и, вообще говоря, заранее не известным. Поэтому необходимо построить некоторый алгоритм определения количества образовавшихся r -цепочек, их проводимостей и последующего суммирования с целью нахождения суммарной проводимости БК. Именно данный алгоритм и является главным элементом перколяционной модели.

Обобщая модель Шкловского – де Жена на случай фильтрационного течения в микро-неоднородной среде с нормированной функцией плотности распределения капилляров по радиусам

$$\int_0^{\infty} f(r)dr = 1$$

и учитывая извилистость (фрактальность) проводящих путей скелета БК, для проницаемости (K) 3D-решетки получаем соотношения [1, 2]

$$K = 2\gamma_{\kappa} v l^{-2} \int_0^{r_{\kappa}} \left[\int_{r_1}^{r_{\kappa}} f_0(r)dr \right]^v f_0(r_1) \frac{dr_1}{I(r_1)};$$

$$\frac{1}{I(r_1)} = \left[\int_{r_1}^{\infty} f_0(r) \frac{dr}{r} \right]^{-1} \left[\int_{r_1}^{\infty} f_0(r)dr \right];$$

$$\int_{r_{\kappa}}^{\infty} f(r)dr = P_{\kappa}^b. \tag{1}$$

Здесь v – индекс радиуса корреляции; P_{κ}^b – порог протекания (перколяции), r_{κ} – соответствующий критический радиус, определяемый из третьего соотношения выражения (1); $\gamma_{\kappa} \approx 1$ – численный коэффициент, зависящий от типа решетки и призванный скорректировать тот факт, что перетоки между проводящими параллельными цепочками во внимание не принимались (определяется сравнением аналитических и численных расчетов); l – длина капилляра. При этом фрактальная размерность r -цепочек, соответствующая показателю извилистости элементов БК, равна 1,1.

Возможности развитого математического аппарата могут быть проиллюстрированы на примерах изучения характера фильтрационных течений в нефтегазовых резервуарах.

Перколяционная модель течения электролита в пористой среде (эффeктивная вязкость, или электровязкость)

Закон фильтрационного течения

Пусть жидкость, текущая по решетке капилляров под влиянием приложенного градиента давления, представляет собой раствор бинарного электролита, обладающий диэлектрической проницаемостью ϵ и вязкостью μ_0 . При этом вблизи стенок капилляров возникает двойной электрический слой (ДЭС), основной характеристикой которого является дзета-потенциал ζ [3].

Для вывода зависимости макропараметров течения от микрохарактеристик среды получим вначале соотношение между внешним перепадом давлений в среде и расходом жидкости по каждому проводящему пути в такой системе. В качестве первого шага рассмотрим течение по отдельному каналу радиусом a (рис. 6). Когда жидкость течет за счет градиента давления через микроканал, ионы подвижной части ДЭС увлекаются жидкостью, что создает электрический ток I_s , называемый током протекания. Накопление избытка ионов в области, определяемой направлением течения, является причиной возникновения электрического потенциала ϕ , который принято называть

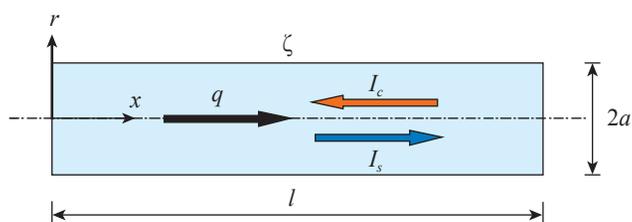


Рис. 6. Схема электрокинетического течения в капилляре: q – объемный расход жидкости

потенциалом протекания. В свою очередь потенциал φ способствует появлению тока ионов в направлении, обратном направлению течения жидкости (ток проводимости I_c). Массовая сила, действующая в такой системе, будет определяться взаимодействием φ с зарядом ионного облака объемной плотностью ρ_e .

Таким образом, установившееся течение в капилляре будет описываться уравнением Навье – Стокса следующего вида:

$$\mu_0 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right) - \nabla p - \rho_e \nabla \varphi = 0, \quad (2)$$

где u – скорость течения; μ_0 – динамическая вязкость каплярной жидкости; ∇p – градиент давления; $\nabla \varphi$ – градиент потенциала протекания; ρ_e определяется при этом уравнением Пуассона [3]

$$\rho_e = -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\varphi}{dr} \right), \quad (3)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Подставив (3) в (2) и проинтегрировав результат с граничными условиями прилипания ($u(a) = 0$) и равенства потенциала на стенке канала дзета-потенциалу ($\varphi(a) = \zeta$), а также условием симметричности решения относительно оси канала ($du/dr(0) = d\varphi/dr(0) = 0$), получим выражение для скорости течения в канале с учетом влияния потенциала ДЭС:

$$u = \frac{1}{4\mu_0} (r^2 - a^2) \nabla p - \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\mu_0} \left(\frac{\varphi}{\zeta} - 1 \right) \nabla \varphi. \quad (4)$$

Соотношение (4) показывает, что скорость существенно зависит от потенциала протекания.

Для иллюстрации физических процессов, происходящих на микроуровне (в отдельном поровом канале) и определяющих в дальнейшем картину макроскопического течения, по формуле (4) проведены расчеты профилей скорости в каналах различного радиуса. В частности, на рис. 7 представлен результат такого расчета

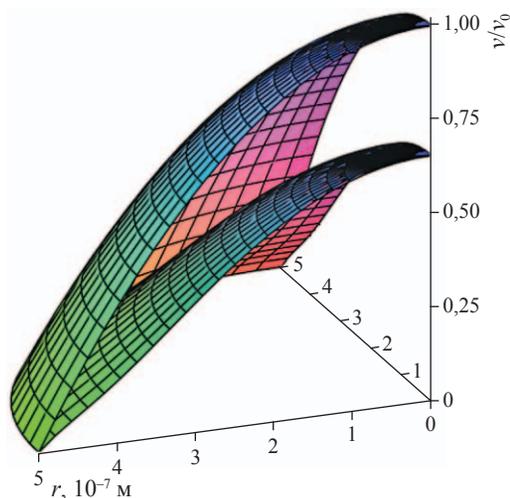


Рис. 7. Профили скоростей, рассчитанные без учета и с учетом ζ , в канале радиусом $a = 0,5$ мкм

в канале радиусом 0,5 мкм. Концентрация раствора – 10^{-2} моль/л, $\zeta = 50$ мВ. Видно, что скорость в центре канала почти в 2 раза меньше скорости v_0 пуазейлевского течения ($\approx 0,65v_0$ без учета влияния ДЭС).

Повышение эффективной вязкости μ связано не только с уменьшением среднего размера пор среды. На вязкость одновременно влияют как средний радиус капилляров, так и концентрация раствора электролита. Поэтому в крупнопористых средах максимальные значения эффективной вязкости будут достигаться при достаточно низких концентрациях электролита, а в низкопроницаемых тонкопоровых средах наоборот – при сравнительно больших концентрациях растворов солей (что позволит избежать перекрытия ДЭС по всей площади поперечного сечения каналов и увеличения проводимости за счет поверхностной составляющей).

Сравнение с экспериментальными данными [4, 5] показывает, что игнорирование влияния ДЭС вносит погрешность в расчеты скорости течения жидкости по микроканалам в сотни процентов. Результирующий электрический ток имеет аксиальное направление и состоит, как отмечалось ранее, из двух частей – конвекционного тока (тока протекания) и тока проводимости, при этом его плотность

$$j = ze(n_+ - n_-)u - m_+ ze(n_+ - n_-) \nabla \varphi, \quad (5)$$

где m_i – подвижность ионов (считается, что подвижности катионов (m_+) и анионов (m_-) равны, т.е. $m_i = m_+ = m_-$); $z = z_+ = z_-$ – их валентность;

e – заряд электрона; n_+ и n_- – объемные плотности (концентрации) катионов и анионов соответственно.

Когда ток проводимости становится равным току протекания ($I_s = I_c = I$), устанавливается равновесное состояние (установившийся режим течения). Распределение ионов, которое устанавливается у твердой стенки, аналогично равновесному распределению молекул газа в атмосфере под влиянием силы тяжести с тем лишь различием, что гравитационное поле не зависит от распределения молекул, а электрическое поле в случае двойного электрического слоя само является функцией распределения заряженных ионов. Число противоионов, находящихся у заряженной поверхности твердой фазы, по мере увеличения расстояния от границы раздела по направлению внутрь раствора уменьшается по закону распределения Больцмана, а число потенциалопределяющих ионов увеличивается согласно тому же закону. Поэтому примем, что локальная концентрация ионов n_{\pm} подчиняется закону распределения Больцмана [3, 6]

$$n_{\pm} = n_0 \exp(\mp ze\phi/k_b T), \tag{6}$$

где n_0 – суммарная объемная концентрация ионов (или концентрация ионов на бесконечно большом расстоянии от твердой фазы при $\phi = 0$); k_b – постоянная Больцмана; T – температура.

С учетом распределения (6) выражение (5) может быть записано в виде

$$j = \rho_e u - \sigma \nabla \phi. \tag{7}$$

Здесь проводимость жидкости

$$\sigma = 2m_i z e n_0 \operatorname{ch}(ze\phi/k_b T), \tag{8}$$

а

$$\rho_e = ze(n_+ - n_-) = -2ze n_0 \operatorname{sh}(ze\phi/k_b T). \tag{9}$$

Проинтегрировав уравнения (4) и (7) с учетом (8), (9) по области поперечного сечения канала, получим выражения для объемного расхода q и тока I :

$$q = L_{11} \Delta p + L_{12} \Delta \phi, \tag{10}$$

$$I = L_{21} \Delta p + L_{22} \Delta \phi. \tag{11}$$

Здесь $\Delta p = \nabla p l$, $\Delta \phi = \nabla \phi l$; значения комплексов L_{11} , L_{12} , L_{21} , L_{22} зависят от свойств жидкости, поверхности твердого тела и размеров канала. «Прямые» коэффициенты L_{11} и L_{22} выражают связь между потоком и «основной» силой, его вызывающей. Так, L_{11} – коэффициент связи между перепадом давления и потоком массы – является, по сути, гидропроводностью канала в законе Пуазейля; L_{22} связывает ток с разностью потенциалов и имеет смысл электропроводности в законе Ома. «Перекрестные» коэффициенты L_{12} , L_{21} отражают взаимосвязь различных процессов и характеризуют зависимость соответствующего потока от «другой» силы, т.е. являются коэффициентами пропорциональности между силами одной природы и потоками другой:

$$L_{11} = \frac{\pi a^4}{8\mu_0 l}, \tag{12}$$

$$L_{12} = L_{21} = -\frac{\pi \epsilon \epsilon_0 a^2 \zeta}{\mu_0 l} G_1, \tag{13}$$

$$L_{22} = \frac{\pi \epsilon^2 \epsilon_0^2 \zeta^2}{\mu_0 l} G_2 + \frac{\pi a^2 \sigma}{l} G_3, \tag{14}$$

$$G_1 = 1 - 2 \int_0^a \frac{r}{a^2} \frac{\phi}{\zeta} dr, \tag{15}$$

$$G_2 = 2 \int_0^a \frac{r}{a^2} \left[\frac{d(\phi/\zeta)}{d(r/a)} \right]^2 dr, \tag{16}$$

$$G_3 = 2 \int_0^a \frac{r}{a^2} \operatorname{ch} \left(\frac{ze\phi}{k_b T} \right) dr. \tag{17}$$

Соотношение (13) учитывает, что для перекрестных коэффициентов L_{ik} справедливы соотношения взаимности Онзагера [7, 8]. Для определения L_{ik} необходимо знать распределение потенциала в канале.

Подставляя выражение (9) в формулу (3), получаем уравнение Пуассона – Больцмана:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{2ze n_0}{\epsilon \epsilon_0} \operatorname{sh} \left(\frac{ze\phi}{k_b T} \right).$$

В области малых значений потенциала ДЭС ($0 < \phi < 50$ мВ) функция гиперболического синуса может быть линеаризована:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\phi}{dr} \right) = k^2 \phi, \tag{18}$$

где $k = (2z^2 e^2 n_0 / \epsilon \epsilon_0 k_b T)^{1/2}$ – параметр Дебая – Хюккеля, характеризующий эффективность

экранирования заряда поверхности канала диффузными противоионами электролита. Величину $1/k$ – дебаевский радиус, или дебаевскую длину – естественно использовать в качестве единицы измерения толщины ДЭС.

Решив уравнение (18) с граничными условиями $\varphi(a) = \zeta$ (условие равенства дзета-потенциала на стенке канала величине ζ)² и $\varphi'(0) = 0$ (условие симметричности решения относительно оси канала), получаем распределение потенциала в сечении канала:

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

Здесь $I_0(\cdot)$ – модифицированная функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка; ka обычно называют безразмерным электро-кинетическим радиусом (отношение радиуса канала к толщине ДЭС).

Тогда G_1, G_2, G_3 приобретают вид:

$$G_1 = 1 - \frac{2I_1(ka)}{(ka)^2 I_0(ka)},$$

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

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

$$I_1(ka) = \int_0^a I_0(kr) kr dr.$$

При установившемся электрокинетическом течении в канале ток проводимости равен току протекания, следовательно, общий ток I равен нулю. Тогда на основании уравнений (10), (11) перепад давления в канале представим в виде

$$\Delta p_i = q / (L_{11} - L_{12}^2 / L_{22}). \quad (19)$$

Реализуя алгоритм получения закона фильтрационного течения [1, 2], с учетом (19) для 3D-решетки получаем:

$$|\mathbf{w}| = \frac{|\nabla p|}{(1 - P_\kappa)^{2\nu}} 2\nu \gamma_\kappa I^{-1} \int_0^{r_\kappa} \left[\int_r^\infty \frac{f(r)}{L_{11} - L_{12}^2 / L_{22}} dr \right]^{-1} \left[\int_r^{r_\kappa} f(r) dr \right]^\nu f(r) dr. \quad (20)$$

Эффект электровязкости при течении в пористой среде

Уменьшение скорости течения жидкости в микроканалах возможно интерпретировать как повышение вязкости. Соответственно, движение жидкости в пористой среде можно характеризовать так называемой эффективной вязкостью, или электровязкостью [9–14].

Для того чтобы количественно проанализировать данный эффект, сравним формулу (20) с законом Дарси $|\mathbf{w}| = (K/\mu)|\nabla p|$.

В результате имеем

$$\mu = K \left[2\nu \gamma_\kappa (1 - P_\kappa)^{2\nu} I^{-1} \int_0^{r_\kappa} \left[\int_r^\infty \frac{f(r)}{L_{11} - L_{12}^2 / L_{22}} dr \right]^{-1} \left[\int_r^{r_\kappa} f(r) dr \right]^\nu f(r) dr \right]^{-1}. \quad (21)$$

Используя для расчета проницаемости пористой среды зависимость (1), выведенную в предположении физико-химической инертности поверхности поровых каналов

² Не имея возможности в рамках данной статьи углубляться в детали, отметим, что *обычно* дзета-потенциал *принимают приблизительно равным* потенциалу диффузионной части ДЭС ($\phi_\delta = \zeta$). Строго на стенке он несколько иной, но здесь принято такое условие.

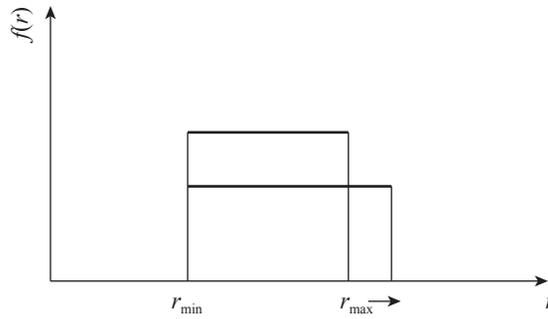


Рис. 8. Модельные функции плотности распределения для различных значений r_{max}

(когда течение жидкости в капиллярах подчиняется классическому закону Пуазейля), после подстановки ее в равенство (21) получаем выражение

$$\mu = \frac{\int_0^{r_k} \left(\frac{8}{\pi} \int_r^\infty \frac{f(r) dr}{r^4} \right)^{-1} \left(\int_r^\infty f(r) dr \right) \left[\int_r^{r_k} f(r) dr \right]^v f(r) dr}{l \int_0^{r_k} \left[\int_r^\infty \frac{f(r)}{L_{11} - L_{12}^2 / L_{22}} dr \right]^{-1} \left[\int_r^{r_k} f(r) dr \right]^v f(r) dr}, \tag{22}$$

определяющее эффективную вязкость электролита в процессе его течения в пористой среде. Используя формулы (12), (13), легко показать, что в случае $\zeta = 0$ эффективная вязкость флюида при течении в пористой среде μ равна вязкости объемной жидкости μ_0 .

Проведем анализ соотношения (22), используя для простоты расчетов и наглядности результатов модельную функцию плотности распределения (рис. 8)

$$\begin{cases} f(r) = 1 / (r_{max} - r_{min}), & r \in [r_{min}, r_{max}]; \\ f(r) = 0. \end{cases}$$

Возьмем типичные значения параметров решетки: координационное число $z_k = 6$, $l = 10^{-4}$ м. Основная цель данных расчетов – выяснить, как значение эффективной вязкости μ меняется в зависимости от доли толстых и тонких капилляров в функции распределения.

Вначале зафиксируем минимальный радиус r_{min} и рассмотрим влияние крупных капилляров, варьируя максимальный радиус r_{max} . При проведении численного эксперимента будем считать, что поверхность порового пространства представляет собой кремний, а электролит является раствором KCl. При этом используем зависимость дзета-потенциала от концентрации электролита [9]. Структуру пористой среды будем характеризовать средним электрокинетическим радиусом, который представляет собой отношение среднего радиуса канала к толщине ДЭС.

На рис. 9 показаны графики зависимости вязкости μ , отнесенной к $\mu_0 = \mu(\zeta = 0)$, от среднего электрокинетического радиуса³ $k\langle r \rangle$ при фиксированном $r_{min} = 10^{-7}$ м. Видно, что в области малых радиусов эффективная вязкость практически равна вязкости капельной жидкости. Это происходит из-за того, что расход через такие каналы невелик. Поэтому наводится маленький потенциал протекания, и скорость ионов, движущихся против основного потока, мала.

Самое значительное влияние на течение жидкости ДЭС оказывает, когда $k\langle r \rangle \approx 2$. При дальнейшем увеличении радиуса влияние ДЭС ослабевает. Это объясняется

³ $k\langle r \rangle$ – средний радиус $\langle r \rangle$, деленный на дебаевский радиус $1/k$.

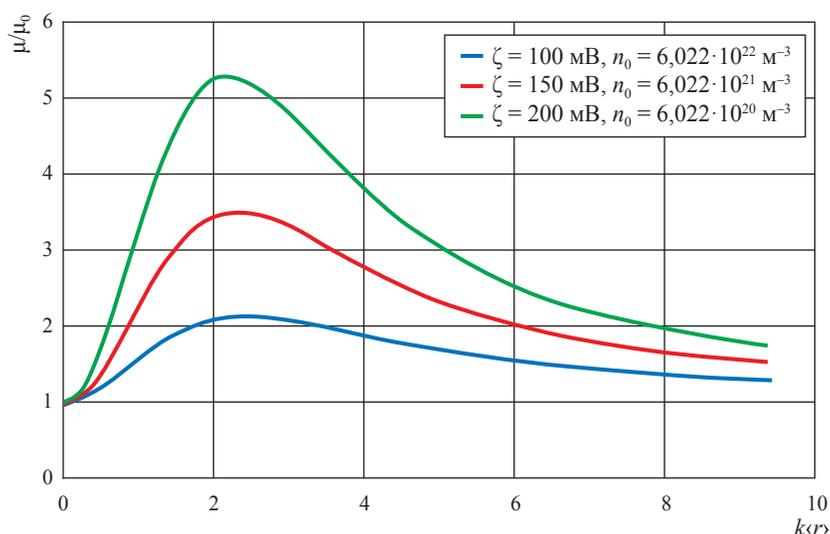


Рис. 9. Зависимость μ/μ_0 от среднего электрокинетического радиуса при фиксированном $r_{\min} = 10^{-7}$ м при $T = 293$ К

тем, что при больших радиусах движение ионов ДЭС против основного потока в капиллярах происходит только в тонкой пристеночной области и практически не влияет на общий поток (в области, где средний электрокинетический радиус достаточно велик, кривые асимптотически приближаются к единице, что соответствует классическому расчету течения при $\zeta = 0$).

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными как в отношении течения электролита в микроканалах [10, 15, 16], так и в отношении фильтрации в пористых средах. В частности, М.М. Элланским и др. представлены экспериментальные данные, согласно которым при уменьшении концентрации солей в пластовой воде увеличивается эффективная вязкость флюида при движении в образцах терригенных пород [17].

Перколяционный метод определения границ применимости линейного закона фильтрации

Закон Дарси является наиболее широко используемым законом течения ньютоновских флюидов в пористых средах. Вместе с тем существуют условия, при которых он нарушается, причем имеют место как нижняя, так и верхняя границы его применимости.

При малых скоростях фильтрации (нижняя граница) нарушение закона Дарси связывают главным образом с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия жидкости и породы в тонких капиллярах [18–24]. Перколяционный подход позволяет учесть данный эффект и получить нелинейный закон фильтрации (20), который с ростом градиента давления переходит в закон Дарси.

Верхняя граница применимости закона Дарси обусловлена проявлением инерционных сил. Традиционно для ее определения предлагается использовать сопоставление фильтрационного числа Рейнольдса с его критическим значением. Этим вопросом начиная еще с первой половины прошлого века занимались такие ученые, как Н.Н. Павловский [25], В.Н. Щелкачев [26], М.Д. Миллионщиков, Ф.Н. Котяхов [27], А.И. Абдулвагабов [28] и ряд других. Однако вследствие разнообразия предложенных выражений для фильтрационных чисел и большого разброса их критических значений применить данный метод на практике невозможно. В настоящей работе предлагается использовать подход, основанный на анализе течения в пористой среде на микроуровне. В этом случае при моделировании течения флюида в пористой среде удастся учесть как линейные гидравлические потери давления,

обусловленные силами вязкого трения, так и потери давления на местных сопротивлениях, связанные с внезапным сужением и расширением капилляров. Отклонение от линейного закона фильтрации возникнет, когда потери на местных сопротивлениях станут сопоставимы с гидравлическими потерями по длине (верхняя граница).

Нижняя граница справедливости закона Дарси. С учетом значений феноменологических коэффициентов (12)–(17) закон течения (20) представляется в виде

$$w = A \nabla P \frac{\pi a^2}{8 \mu_0} \int_0^{r_k} \left[\int_r^\infty \left(1 - \frac{8 G_1^2}{G_2 + \frac{\mu_0 a^2 \sigma}{\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \zeta^2} G_3(\zeta)} \right)^{-1} f(r) dr \right]^{-1} \left[\int_r^{r_k} f(r) dr \right]^v f(r) dr, \quad (23)$$

где A – комбинация констант, стоящих перед интегралом в выражении (20); ∇P – макроскопический градиент давления.

Дзета-потенциал связан с перепадом давления на концах микроканала Δp формулой Гельмгольца – Смолуховского [29]

$$\zeta = \frac{4 \pi \mu_0 \sigma}{\varepsilon \Delta p} \varphi, \quad (24)$$

где σ – удельная электропроводность жидкости.

С учетом (24) соотношение (23) преобразуется к виду

$$w = A \nabla P \frac{\pi a^2}{8 \mu_0} \int_0^{r_k} \left[\int_r^\infty \left(1 - \frac{8 G_1^2}{G_2 + \frac{a^2}{16 \pi^2 \varepsilon_0^2 \varphi^2 \mu_0 \sigma} \Delta p^2 G_3(\Delta p)} \right)^{-1} f(r) dr \right]^{-1} \left[\int_r^{r_k} f(r) dr \right]^v f(r) dr. \quad (25)$$

При этом в любом сечении рассматриваемого участка пористой среды макроскопический градиент ∇P по порядку величины совпадает с микроскопическим градиентом $\nabla p = \Delta p/l$, возникающим в проводящих флюид каналах. Наиболее точно данное соответствие проявится в случае однородной пористой среды, когда порометрическая кривая имеет форму, близкую к графику δ -функции. На практике такая функция будет иметь вид

$$f(r) = \begin{cases} \text{const}, & r_{\min} \leq r \leq r_{\max}; \\ 0, & r < r_{\min}, r > r_{\max}, \end{cases}$$

где r_{\min} и r_{\max} – величины одного порядка.

Таким образом, формулу (25) можно представить в следующем виде:

$$w = A \nabla P \frac{\pi a^2}{8 \mu_0} \int_0^{r_k} \left[\int_r^\infty \left(1 - \frac{8 G_1^2}{G_2 + \frac{a^2 l^2}{16 \pi^2 \varepsilon_0^2 \varphi^2 \mu_0 \sigma} \nabla P^2 G_3(\nabla P)} \right)^{-1} f(r) dr \right]^{-1} \left[\int_r^{r_k} f(r) dr \right]^v f(r) dr. \quad (26)$$

Соотношение (26) демонстрирует нелинейный характер зависимости $w(\nabla P)$. Причем оказывается, что функция $G_3(\nabla P)$ – величина порядка единицы в широком диапазоне градиентов, за исключением малой области вблизи нуля ($0 \leq \nabla P \leq 10^{-2}$ Па/м). Тогда формула (26) преобразуется к виду

$$w = A \nabla P \frac{\pi a^2}{8 \mu_0} \int_0^{r_k} \left[\int_r^\infty \left(1 - \frac{8 G_1^2}{G_2 + \frac{a^2 l^2}{16 \pi^2 \varepsilon_0^2 \varphi^2 \mu_0 \sigma} \nabla P^2} \right)^{-1} f(r) dr \right]^{-1} \left[\int_r^{r_k} f(r) dr \right]^v f(r) dr. \quad (27)$$

Анализ соотношения (27) показывает, что с ростом градиента давления закон течения переходит в закон Дарси. Началом такого перехода будет являться равенство слагаемых в знаменателе выражения, стоящего в круглых скобках. Именно это

равенство определяет нижнее значение порогового градиента давления ∇P_* :

$$\nabla P_* = \frac{4\pi\varepsilon_0\varphi}{al} \sqrt{\mu_0\sigma G_2}.$$

Влияние структуры порового пространства на отклонения от закона Дарси представлено на рис. 10, 11, где изображены расчетные кривые зависимости $w(\nabla P)$ для однородных пористых сред с $\langle r \rangle \sim 10^{-8}$ м, $\langle r \rangle \sim 10^{-6}$ м. При этом значения пороговых градиентов ∇P_* равны соответственно $1,4 \cdot 10^3$ и $2,1 \cdot 10^2$ Па/м. Параметры жидкости: $\mu_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $\rho = 0,85 \cdot 10^3$ кг/м³, $\varepsilon = 30$. На основании приведенных графиков можно сделать вывод, что отклонения от линейности в мелкопоровых коллекторах ($\langle r \rangle \sim 10^{-8}$ м) происходят при гораздо более высоких градиентах давления ($\sim 10^3$ Па/м), чем в крупнопоровых ($\langle r \rangle \sim 10^{-6}$ м), где переход к линейному характеру связи $w(\nabla P)$ происходит уже при $\nabla P \sim 10^2$ Па/м.

Верхняя граница справедливости закона Дарси. Для определения верхней границы существования линейного закона фильтрации рассмотрим течение вязкой ньютоновской жидкости в пористой среде с учетом как линейных гидравлических потерь давления, обусловленных силами вязкого трения, так и потерь на местных сопротивлениях, связанных с внезапными сужениями и расширениями капилляров [3]. Потери давления по длине в каждом капилляре радиуса r определяются законом Пуазейля

$$\Delta p_k = \frac{8\mu l q}{\pi r^4},$$

а потери давления на стыках капилляров с радиусами r_1 и r_2 – соотношением

$$\Delta p_{ст} = q^2 a(r_1, r_2),$$

где коэффициент местного сопротивления α задается формулами Борда – Карно

$$\alpha(r_1, r_2) = \rho r_1^{-4} (1 - r_1^2 r_2^{-2})^2, \quad r_1 \leq r_2$$

$$\text{и Жуковского } \alpha(r_1, r_2) = \rho r_1^{-4} (1 - r_2^2 r_1^{-2}), \quad r_1 > r_2$$

для расширения и сужения канала соответственно.

В результате получаем закон макроскопического течения, связывающий модуль скорости фильтрации жидкости, определяемый как расход через единичную площадку, и модуль градиента давления $|\nabla P|$, соответствующего в макромасштабе перепаду давления на единичную длину:

$$|w| = \int_0^{r_k} \frac{2F(r)|\nabla P| dr}{I_1(r) + (I_1^2(r) + 4I_2(r)|\nabla P|)^{1/2}}, \quad (28)$$

$$\text{где } I_1(r) = \frac{8\mu}{\pi} \int_r^\infty f(\rho) \rho^{-4} d\rho; \\ \int_r^\infty f(\rho) d\rho$$

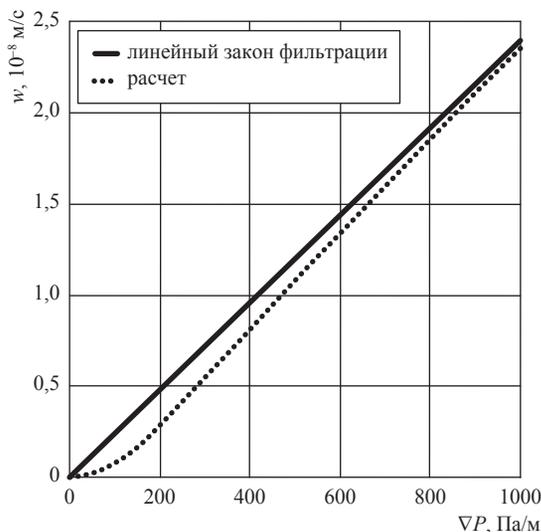


Рис. 10. Расчетная кривая зависимости $w(\nabla P)$ и линейный закон фильтрации в пористой среде при $\langle r \rangle \sim 10^{-8}$ м

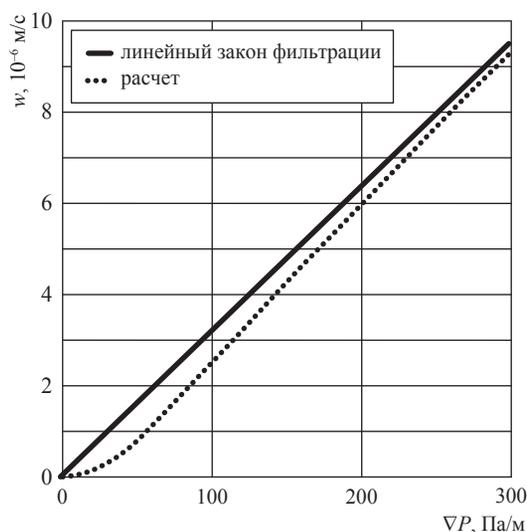


Рис. 11. Расчетная кривая зависимости $w(\nabla P)$ и линейный закон фильтрации в пористой среде при $\langle r \rangle \sim 10^{-6}$ м

$$I_2(r) = \frac{r^{-1} \int_r^\infty \int_r^\infty \alpha(\rho_1, \rho_2) f(\rho_1) f(\rho_2) d\rho_1 d\rho_2}{\left[\int_r^\infty f(\rho) d\rho \right]^2};$$

$$F(r) = v(D-1) r^{(1-D)} \left[\int_r^{r_k} f(\rho) d\rho \right]^{v(D-1)-1} f(r);$$

D – размерность пространства задачи. Для трехмерного пространства D , соответственно, равна 3, и вместо $(1 - D)$ можно просто поставить -2 , а вместо $(D - 1)$ – двойку.

Анализ соотношения (28) позволяет сделать вывод о том, что переход от линейного закона фильтрации к нелинейному произойдет тогда, когда потери по длине и потери на местных сопротивлениях (инерционные потери) станут одного порядка. Однако для количественного определения верхней границы применимости линейного закона фильтрации (закона Дарси) необходимо указать метод расчета порогового градиента, т.е. градиента давления, при котором в пористой среде будет выполняться указанное условие:

$$\nabla P^*(r) = \frac{I_1^2(r)}{4I_2(r)}. \tag{29}$$

Вследствие неоднородности коллектора для каждой группы капилляров диапазона $r \dots (r+dr)$ будет существовать свой пороговый градиент, определяемый соотношением (29). Поэтому необходимо установить «глобальное» значение порогового градиента, которое отвечает переходу от линейного к нелинейному закону макроскопического фильтрационного течения. Для этого учтем особенности формирования структуры бесконечного кластера проводимости в решеточной модели пористой среды.

В скелете бесконечного кластера наименьшее гидравлическое сопротивление имеет r_c -цепочка – цепочка с самым большим эффективным радиусом. Следовательно, именно в ней впервые произойдет нарушение линейного закона фильтрации.

Таким образом, минимальный пороговый градиент давления, ниже которого линейный закон фильтрации справедлив во всей пористой среде, однозначно определяется критическим радиусом r_c :

$$\nabla P^*(r) = \frac{I_1^2(r_c)}{4I_2(r_c)}. \tag{30}$$

Поскольку расчет ∇P^* сводится к вычислению коэффициентов $I_1(r_c)$ и $I_2(r_c)$, это дает

возможность проследить за тем, как структура порового пространства влияет на величину порогового градиента давления, т.е. на положение верхней границы справедливости закона Дарси.

В качестве иллюстрации рассмотрен реальный поровый коллектор, порометрическая кривая которого представлена на рис. 12 линейным сплайном по экспериментально определяемым точкам. Результаты расчетов представлены на рис. 13, где показаны распределение «локальных» пороговых градиентов для различных групп капилляров, определяемых зависимостью (29), а также положение «глобального» порогового градиента для данной пористой среды в целом, рассчитываемого по соотношению (30).

В случае фильтрации газа скорость его течения в микроканалах можно считать «пуазейлевской» и пользоваться соотношениями (28)–(30). Термодинамическое уравнение состояния идеального газа при постоянной температуре имеет вид

$$\rho = \frac{\rho_a}{P_a} P, \tag{31}$$

где ρ_a – плотность газа при атмосферном давлении P_a .

Стационарное распределение давления при плоскорадиальном фильтрационном потоке газа к скважине имеет вид

$$P(R) = \sqrt{P_c^2 + \frac{P_{к.п}^2 - P_c^2}{\ln \frac{R_{к.п}}{R_c}} \ln \frac{R}{R_c}}, \tag{32}$$

где R – расстояние от оси скважины; P_c – давление на забое скважины; $P_{к.п}$ – давление на контуре пласта; R_c – радиус скважины; $R_{к.п}$ – расстояние от скважины до контура пласта (половина расстояния между скважинами).

Подставив формулу (31) в формулу (32), получаем распределение плотности в окрестности скважины:

$$\rho(R) = \frac{\rho_a}{P_a} P(R).$$

Соответственно, уравнение (30) примет вид

$$\nabla P^*(R) = \frac{I_1^2(r_c)}{4I_2(r_c)} = \frac{\mu^2}{\rho(R)} \text{const}(r_c). \tag{33}$$

Уравнение (33) показывает распределение пороговых градиентов давления в окрестности скважины. На рис. 14 представлены

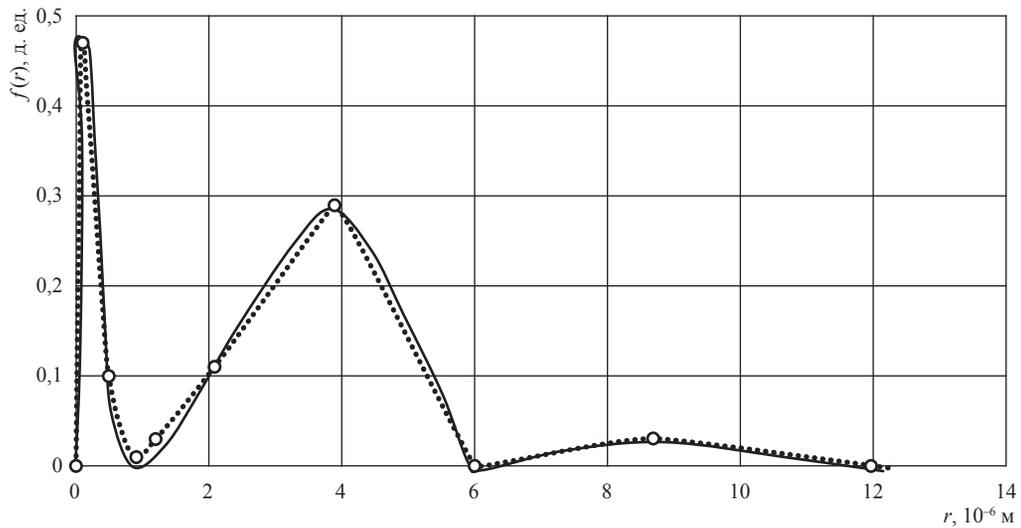


Рис. 12. Порометрическая кривая, определенная по керну реального коллектора

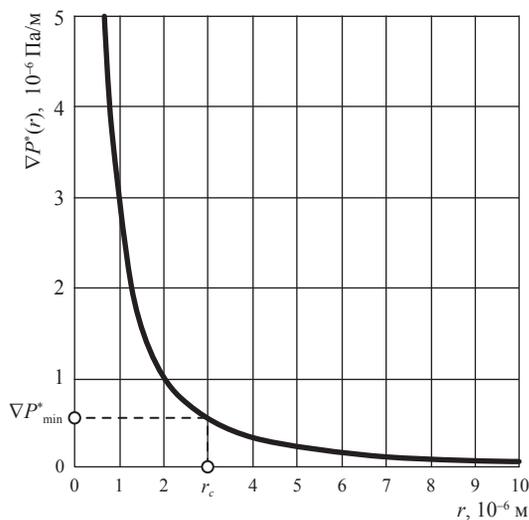


Рис. 13. Определение порогового градиента по критическому радиусу r_c

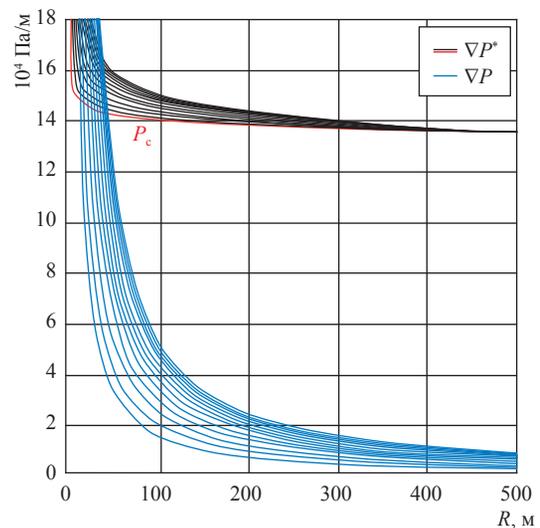


Рис. 14. Распределения градиентов давления и пороговых градиентов в окрестности газодобывающей скважины

распределения градиентов давления и их пороговых значений.

График показывает, что вдали от скважины градиенты давления значительно меньше критических градиентов. Это означает, что в данной области течение происходит по линейному закону. По мере продвижения флюида к скважине скорость фильтрации растет, и после пересечения штриховых и сплошных кривых газ уже течет по нелинейному закону. Также видно, что с уменьшением депрессии на пласт точка пересечения двух кривых сдвигается к скважине, т.е. зона фильтрации по нелинейному закону сужается.

Экспериментальные исследования

С целью верификации предложенной перколяционной модели и полученных на ее основе теоретических результатов проведен цикл экспериментальных исследований течений поляризованной жидкости и газа в различных пористых средах. Наиболее интересные с практической точки зрения вопросы – изучение движения электролитов при малых скоростях фильтрации и течения газа при больших скоростях фильтрации. На рис. 15 показан общий вид экспериментальной установки. Результаты экспериментов по исследованию течения поляризованной жидкости в пористой среде при низких скоростях фильтрации представлены на рис. 16.



Рис. 15. Общий вид экспериментальной установки для исследования течений поляризованной жидкости и газа в пористой среде

В рабочем элементе установки, имеющем секторальную геометрию для имитации радиального характера течения в окрестности скважины (верхняя часть установки, см. рис. 15), в качестве пористой среды использовался керновый материал, порометрическая кривая которого представлена ранее (см. рис. 12). В качестве цементирующей компоненты для создания однородного связного массива пористой среды была взята глина. Диаграммы, представленные на рис. 17, наглядно демонстрируют, что отклонение от закона Дарси тем сильнее, чем ниже скорость фильтрации.

Для изучения течения газа при больших скоростях естественно использовать крупнопористый коллектор. Модель такого коллектора представляла собой случайную упаковку гранул одного диаметра ≈ 1 мм (рис. 18).

Результаты эксперимента (рис. 19) показывают, что характерный градиент давления, при котором происходит переход от линейного закона фильтрации к нелинейному, составляет приблизительно 10^5 Па/м. Данные теоретических расчетов демонстрируют хорошее согласие с экспериментом: расчетные значения ∇P^* (см. рис. 14) лежат в интервале $(1,4 \dots 1,6) \cdot 10^5$ Па/м.

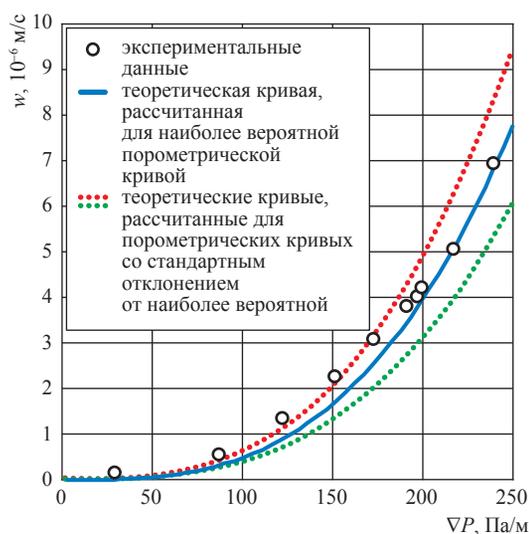


Рис. 16. График зависимости скорости фильтрации раствора электролита от приложенного градиента давления

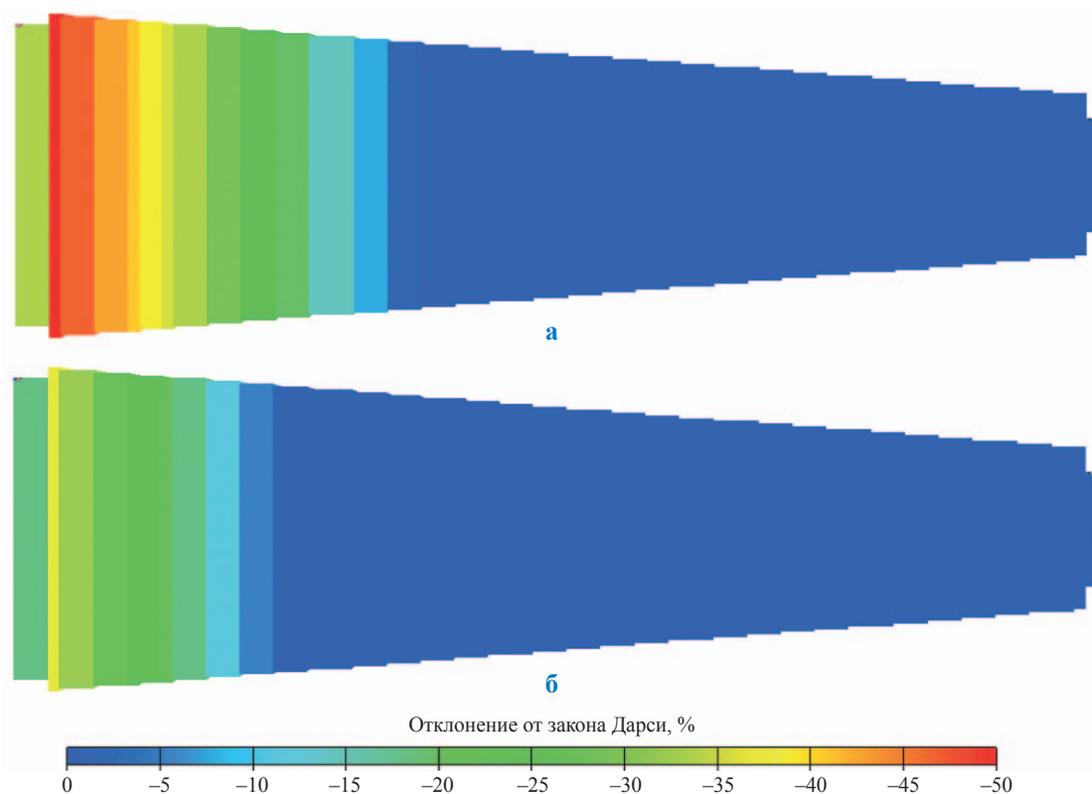


Рис. 17. Экспериментальное исследование течения поляризованной жидкости в пористой среде при низких скоростях фильтрации:

$q = 2$ мл/мин, $|\text{grad } P| = 130$ Па/м (а); $q = 7$ мл/мин, $|\text{grad } P| = 190$ Па/м (б)



Рис. 18. Калиброванные гранулы, используемые для засыпки в рабочий элемент установки при экспериментальных исследованиях течения газа в пористой среде при высоких скоростях фильтрации

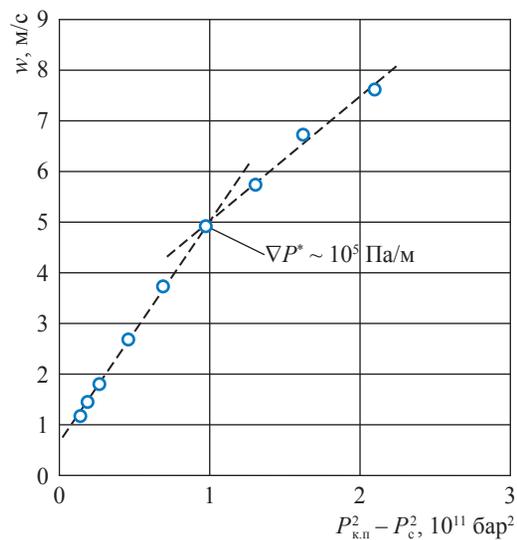


Рис. 19. Характерный предельный градиент (верхняя граница справедливости закона Дарси) при тчении газа в крупнопоровом коллекторе

Таким образом, теоретические расчеты показывают, что игнорирование влияния ДЭС вносит погрешность в расчеты скорости течения жидкости по микроканалам в сотни процентов. Это ведет к значительному отличию эффективной вязкости течения в пористой среде μ от классической вязкости капельной жидкости μ_0 , что подтверждается экспериментальными данными. Наибольшее влияние на течение жидкости ДЭС оказывает, когда средний электрокинетический радиус порового канала примерно равен 2.

Представленный метод определения граничных значений градиентов давления, в рамках которых для ньютоновских жидкостей справедлив линейный закон фильтрационного течения (закон Дарси), позволяет однозначно устанавливать величины пороговых градиентов по данным о структуре порового пространства (порометрической кривой пористого материала) и электрокинетическим характеристикам флюида – потенциале протекания, удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости жидкости.

Результаты расчетов пороговых градиентов показали, что вблизи нулевых градиентов давления в крупнопоровых коллекторах нарушением закона Дарси, как правило, можно пренебречь, в то время как в тонкопоровых его необходимо учитывать. При высоких градиентах давления нелинейный характер зависимости в случае течения жидкости следует учитывать прежде всего в крупнопоровых породах, а при фильтрации газа – во всех породах.

Результаты опытов по фильтрации газа при высоких скоростях в насыпных моделях пород подтверждают теоретические расчеты, дающие для «верхнего» предельного градиента в крупнопоровых породах значение порядка 1 атм/м.

Эксперименты показали, что отклонения от линейного закона фильтрации при низких скоростях течения полярных жидкостей возникают, в зависимости от структуры порового пространства, в диапазоне градиентов от 0 до 10^3 Па/м, что подтверждает теоретический результат, полученный в рамках представленной перколяционной модели.

Список литературы

1. Кадет В.В. Перколяционный анализ гидродинамических и электрокинетических процессов в пористых средах / В.В. Кадет. – М.: Инфра-М, 2013. – 256 с.
2. Селяков В.И. Перколяционные модели процессов переноса в микро неоднородных средах / В.И. Селяков, В.В. Кадет. – М.: 1 ТОПИМАШ, 2006. – 247 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. для вузов / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
4. Григоров О.Н. Электрокинетические явления / О.Н. Григоров. – Л.: ЛГУ, 1973. – 199 с.
5. Гольдберг В.М. Проницаемость и фильтрация в глинах / В.М. Гольдберг, Н.П. Скворцов. – М.: Недра, 1986. – 160 с.
6. Pride S. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media / S. Pride // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Т. 50. – С. 15678–15696.
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
8. Bear J. Dynamics of fluids in porous media / J. Bear. – N.Y.: Dover publications, Inc., 1988. – 764 с.
9. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 400 с.
10. Ермилов О.М. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа / О.М. Ермилов, В.В. Ремизов, А.И. Ширковский и др. – М.: Наука, 1996.
11. Hunter R.J. Zeta potential in colloid science: Principles and applications / R.J. Hunter. – N.Y.: Academic Press, 1981. – 125 с.
12. Ren L. Interfacial electrokinetic effects on liquid flow in microchannels / L. Ren, W. Qu, D. Li // *J. Heat and Mass Transfer.* – 2001. – Т. 44. – С. 3125–3134.
13. Ren L. Electro-viscous effects on liquid flow in microchannels / L. Ren, W. Qu, D. Li // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2001. – Т. 233. – С. 12–22.
14. Xuan X. Analysis of electrokinetic flow in microfluidic networks / X. Xuan, D. Li // *J. Micromech. Microeng.* – 2004. – Т. 14. – С. 290–298.
15. Добрынин В.М. Промысловая геофизика / В.М. Добрынин, Б.Ю. Вендельштейн, Р.А. Резванов и др. – М.: Нефть и газ, 2004. – 400 с.

16. Добрынин В.М. Петрофизика / В.М. Добрынин, Б.Ю. Виндельштейн, Д.А. Кожевников. – М.: Недра, 1991. – 368 с.
17. Элланский М.М. Влияние минерализации пластовой воды на остаточную водонасыщенность глинистых терригенных пород / М.М. Элланский, Г.О. Рынская, Т.А. Дмитриева и др. – М.: ВИНТИ, 1987. – 17 с.
18. Шестаков В.М. Динамика подземных вод / В.М. Шестаков. – М.: МГУ, 1973. – 328 с.
19. Гавич И.К. Гидрогеодинамика / И.К. Гавич. – М.: Недра, 1988. – 352 с.
20. Арье А.Г. Физические основы фильтрации подземных вод / А.Г. Арье. – М.: Недра, 1984.
21. Бондаренко Н.Ф. Физика движения подземных вод / Н.Ф. Бондаренко. – Л.: Гидрометеоздат, 1973.
22. Березкина Г.М. К вопросу изменения водопроницаемости связанных грунтов от градиента напора / Г.М. Березкина // Вестн. МГУ. Сер. IV. Геол. – 1965. – № 1. – С. 41–52.
23. Скворцов Н.П. Экспериментальные исследования процесса фильтрации в глинах / Н.П. Скворцов. – М.: АН СССР, 1979. – С. 25–31.
24. Демин Н.В. О зависимости проницаемости среды от градиента давления / Н.В. Демин, Ю.П. Кисяков, В.Т. Морозова. – Нефтяное хозяйство. – 1966. – № 12. – С. 25–33.
25. Кадет В.В. Закон течения вязкопластической жидкости в пористой среде с учетом инерционных потерь / В.В. Кадет, Д.Г. Полонский // Изв. РАН. МЖГ. – 1999. – № 1. – С. 68–73.
26. Павловский Н.Н. Теория движения грунтовых вод под гидротехническими сооружениями и ее основные приложения / Н.Н. Павловский // Павловский Н.Н. Собр. соч. в 2 т. Т. 2: Движение грунтовых вод / Н.Н. Павловский. – М.-Л.: Акад. наук СССР, 1956.
27. Щелкачев В.Н. Подземная гидравлика / В.Н. Щелкачев, Б.Б. Лапук. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 736 с.
28. Котяхов Ф.И. Физика нефтяных и газовых коллекторов / Ф.И. Котяхов. – М.: Недра, 1977.
29. Абдулвагабов А.И. О законе движения жидкостей и газов в пористой среде / А.И. Абдулвагабов // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1961. – № 4. – С. 83–91.
30. Кадет В.В. Электроосмотическое течение в тонких щелях. Теория и эксперимент / В.В. Кадет, П.С. Корюзлов // Прикладная механика и техническая физика. – 2009. – № 5. – С. 90–94.

Percolation analysis of principals for hydrodynamic simulation of oil and gas fields development

V.V. Kadet^{1*}, P.S. Chagirov¹

¹ National University of Oil and Gas «Gubkin University», Bld. 1, Estate 65, Leninskiy prospekt, Moscow, 119991, Russian Federation

* E-mail: kadet.v@gubkin.ru

Abstract. Percolation modelling of a Newtonian liquid flow in a porous medium and its experimental validations are presented. Micro-level analysis of the flow provided a macro law of filtration, as well as the critical values of pressure gradients, which determined the limits of Darcy's law applicability. Correlation between the parameters of the medium and the values of the threshold gradients is also studied. It is shown that in case of large pressure gradients the Darcy's law works well in the thin-pore reservoirs, and is violated within the whole range of gradients in the big-pore reservoirs; but in case of small pressure gradients the linear filtration law is true only for big-pore rocks.

The article describes the procedures and the results of the laboratory experiments on gas filtration at high velocities, and on liquid filtration at low velocities. The theoretical calculations are in a good agreement with the experimental data.

Keywords: Newtonian liquid, flow in a porous media, percolation modelling, Darcy's law, laboratory experiment.

References

1. KADET, V.V. *Percolation analysis of hydrodynamic and electrokinetic processes in porous media* [Perkolyatsionnyy analiz gidrodinamicheskikh i elektrokineticheskikh protsessov v poristykh sredakh]. Moscow: Infra-M, 2013. (Russ.).
2. SEL'YAKOV, V.I., V.V. KADET. *Percolation models of transfer processes in microheterogeneous media* [Perkolyatsionnyye modeli protsessov perenosa v mikroneodnorodnykh sredakh]. Moscow: I TOPMASH, 2006. (Russ.).

3. FROLOV, Yu.G. *Course of dispersoidology: surface phenomena and dispersoid systems* [Kurs kolloidnoy khimii: poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy]: textbook for universities. Moscow: Khimiya, 1982. (Russ.).
4. GRIGOROV, O.N. *Electrokinetic phenomena* [Elektrokineticheskiye yavleniya]. Leningrad: Leningrad state University, 1973. (Russ.).
5. GOLDBERG, V.M., N.P. SKVORTSOV. *Permeability and filtration in clays* [Pronitsayemost i filtratsiya v glinakh]. Moscow: Nedra, 1986. (Russ.).
6. PRIDE, S. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media. *Phys. Rev. B*. 1994, vol. 50, pp. 15678–15696. ISSN 1098-0121.
7. FRIDRIKHSBERG, D.A. *Course of dispersoidology* [Kurs kolloidnoy khimii]. Leningrad: Khimiya, 1984. (Russ.).
8. BEAR, J. *Dynamics of fluids in porous media*. N.Y.: Dover publications, Inc., 1988.
9. DERYAGIN, B.V., N.V. CHURAYEV, V.M. MULLER. *Surface forces* [Poverkhnostnyye sily]. Moscow: Nauka, 1985. (Russ.).
10. YERMILOV, O.M., V.V. REMIZOV, A.I. SHIRKOVSKIY et al. *Petrophysics, production and underground storage of gas* [Fizika plasta, dobycha i podzemnoye khraneniye gaza]. Moscow: Nauka, 1996. (Russ.).
11. HUNTER, R.J. *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*. N.Y.: Academic Press, 1981.
12. REN, L., W. QU, D. LI. Interfacial electrokinetic effects on liquid flow in microchannels. *J. Heat and Mass Transfer*. 2001, vol. 44, pp. 3125–3134. ISSN 0017-9310.
13. REN, L., W. QU, D. LI. Electro-viscous effects on liquid flow in microchannels. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2001, vol. 233, pp. 12–22. ISSN 0021-9797.
14. XUAN, X., D. LI. Analysis of electrokinetic flow in microfluidic networks. *J. Micromech. Microeng.* 2004, vol. 14, pp. 290–298. ISSN 0960-1317.
15. DOBRYNIN, V.M., B.Yu. VENDELSHTEYN, R.A. REZVANOV et al. *Petroleum geophysics* [Promyslovaya geofizika]. Moscow: Neft i Gaz, 2004. (Russ.).
16. DOBRYNIN, V.M., B.Yu. VENDELSHTEYN, D.A. KOZHEVNIKOV. *Petrophysics* [Petrofizika]. Moscow: Nedra, 1991. (Russ.).
17. ELLANSKIY, M.M., G.O. RYNSKAYA, T.A. DMITRIYEVA et al. *Effect of fossil water mineralization to residual water saturation of terrigenous rocks* [Vliyaniye mineralizatsii plastovoy vody na ostatochnuyu vodonasysyshchennost glinistyykh terrigennykh porod]. Moscow: VINITI, 1987. (Russ.).
18. SHESTAKOV, V.M. *Dynamics of subsoil waters* [Dinamika podzemnykh vod]. Moscow: Moscow state University, 1973. (Russ.).
19. GAVICH, I.K. *Gidrogeodynamics* [Gidrogeodinamika]. Moscow: Nedra, 1988. (Russ.).
20. ARYE, A.G. *Physical principals of filtration of subsoil waters* [Fizicheskiye osnovy filtratsii podzemnykh vod]. Moscow: Nedra, 1984. (Russ.).
21. BONDARENKO, N.F. *Physics of subsoil water transfer* [Fizika dvizheniya podzemnykh vod]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1973. (Russ.).
22. BEREZKINA, G.M. To changing of water saturation of binder soils depending on gradient of the fall head [K voprosy izmeneniya vodopronitsayemosti svyazannykh gruntov ot gradiyenta napora]. *Vetnik Moskovskogo Universiteta. Series. IV. Geology*. 1965, no. 1, pp. 41–52. ISSN 0145-8752. (Russ.).
23. SKVORTSOV, N.P. *Experimental studies of filtration in clays* [Eksperimentalnyye issledovaniya protsessa filtratsii v glinakh]. Moscow: Akademiya Nauk SSSR, 1979, pp. 25–31. (Russ.).
24. DEMIN, N.V., Yu.P. KISYAKOV, V.T. MOROZOVA. About dependency of medium's permeability from the gradient of pressure [O zavisimosti pronitsayemosti sredy ot gradiyenta davleniya]. *Neftyanoye Khozyaystvo*. 1966, no. 12, pp. 25–33. ISSN 0028-2448. (Russ.).
25. KADET, V.V., D.G. POLONSKIY. A law of viscoplastic liquid flowing in a porous medium with account of inertial losses [Zakon techeniya vyazkoplachestskoy zhidkosti v poristoy srede s uchetom inertsiyonnykh poter]. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Mekhanika Zhidkosti i Gaza*. 1999, no. 1, pp. 68–73. ISSN 0568-5281. (Russ.).
26. PAVLOVSKIY, N.N. Theory of groundwater flowing under hydraulic structure, and its main application [Teoriya dvizheniya gruntovykh vod pod gidrotekhnicheskimi sooruzheniyami i eye osnovnyye prilozheniya]. In: PAVLOVSKIY, N.N. *Collected edition in 2 vols*. Vol. 2: Groundwater transfer [Dvizheniye gruntovukh vod]. Moscow-Leningrad: Akademiya nauk SSSR, 1956. (Russ.).
27. SHCHELKACHEV, V.N., B.B. LAPUK. *Subsoil hydraulics* [Podzemnaya gidravlika]. Izhevsk: NITs “Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika”, 2001. (Russ.).
28. KOTYAKHOV, F.I. *Physics of oil and gas reservoirs* [Fizika neftnykh i gazovykh kollektorov]. Moscow: Nedra, 1977. (Russ.).
29. ABDULVAGABOV, A.I. On a law of liquids and gases transfer in a porous medium [O zakone dvizheniya zhidkostey i gazov v poristoy srede]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*. 1961, no. 4, pp. 83–91. ISSN 0445-0108. (Russ.).
30. KADET, V.V., P.S. KORYUZLOV. Electroosmotic flow in the narrow slits. Theory and experiment [Elektroosmoticheskoye techeniye v tonkikh shchelyakh. Teoriya i eksperiment]. *Prikladnaya Mekhanika i Tekhnicheskaya Fizika*. 2009, no. 5, pp. 90–94. ISSN 0869-5032. (Russ.).

УДК 006.3

Обеспечение единства измерений расхода и количества природного газа на основе стандартных справочных данных

А.Д. Козлов^{1*}, В.А. Колобаев¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Российская Федерация, 119361, г. Москва, ул. Озерная, д. 46

* E-mail: kozlov@vniims.ru

Ключевые слова: обеспечение единства измерений, стандартные справочные данные, средства измерений, метод измерений, относительная погрешность, расширенная неопределенность, свойства веществ и материалов, расход и количество природного газа, федеральный информационный фонд.

Тезисы. Работа посвящена применению стандартных справочных данных (ССД) для обеспечения единства измерений при операциях учета природного газа; приведены метрологические характеристики основных методов измерения расхода и количества природного газа, также перечислены соответствующие нормативно-технические документы.

Представлены данные о количестве утвержденных типов средств измерений расхода и количества природного газа, разработанных в таблицах ССД и методиках Государственной службы стандартных справочных данных (методиках ГСССД), предназначенных для обеспечения единства измерений при учетных операциях расхода и количества природного газа, указаны параметры природного газа, необходимые для измерения его расхода и количества.

Природный газ, нефтяной попутный газ, многокомпонентные газовые смеси, продукты их первичной и вторичной переработки занимают важное место в структуре современной экономики, поэтому обеспечение единства измерений их расхода и количества в промышленности и на транспорте имеет большое практическое значение, при этом важнейшим элементом технологической деятельности организаций, специализирующихся на добыче, транспортировке и переработке углеводородного топлива, является учет, который должен осуществляться в соответствии с требованием обеспечения единства измерений с целью получения достоверных результатов проводимых измерений расхода и количества природного газа.

Как известно, данные о расходе (количестве) углеводородов в нефтегазовом комплексе получают на основании измерений и обработки результатов этих измерений, а измерения расхода газа включают две составляющие: 1) результат измерений параметров потока газа для расчета расхода на их основе; 2) данные о свойствах (например, плотности) веществ при определенных параметрах измерения (температуре, давлении, компонентном составе и т.д.). Очевидно, что для получения наиболее точных результатов необходимо использовать средства измерений (СИ) утвержденных типов, которые, соответственно, имеют нормированные метрологические характеристики, а также иметь точные данные о свойствах измеряемых веществ и их компонентов, т.е. стандартные справочные данные (ССД), и методики их получения – методики Государственной службы стандартных справочных данных физических констант свойств веществ и материалов (далее – методики ГСССД), которые с целью обеспечения единства измерений внесены в программное обеспечение этих СИ.

Центральные вопросы учета – его достоверность и сведение баланса. Приведенные к стандартным условиям результаты измерений на узлах учета поставщика и суммарный объем газа, полученного потребителями, должны совпадать. Поскольку измерения проходящих объемов газа выполняются в различных условиях (при разных значениях температуры, плотности газа, давления), то результаты измерений должны быть приведены к единому стандартному условию, отвечающему ГОСТ 2939-63 «Газы. Условия для определения объема», а сами измерения должны осуществляться при строгом соблюдении требований к обеспечению единства измерений.

С учетом больших объемов транспортируемого газа погрешность (неопределенность) результатов измерений и расчетов является важнейшей величиной

(составляющей расчетов). Пределы допускаемой относительной погрешности измерений объема газа, приведенного к стандартным условиям, для СИ утвержденных типов (табл. 1) установлены в соответствии с приказом Минэнерго России от 15.03.2017 № 179, СТО Газпром 5.32-2009 «Организация измерений природного газа», МИ 3082-2007 «Выбор методов и средств измерений расхода и количества потребляемого природного газа в зависимости от условий эксплуатации на узлах учета. Рекомендации по выбору рабочих эталонов для их поверки».

Принятые на практике методы измерений расхода и количества природного газа приводятся в соответствие с разработанными нормативными документами: методиками (методами) выполнения измерений, национальными и межгосударственными стандартами с использованием ССД. Как правило, измерения осуществляются одним из следующих методов (рисунк):

- переменного перепада давления (сужающие устройства, осредняющие напорные трубки);

- измерения объемного расхода (объема) газа с помощью СИ объемного расхода (объема) (турбинных, камерных – ротационных и диафрагменных, вихревых, ультразвуковых, струйных) при рабочих условиях с последующим пересчетом к стандартным условиям;
- измерения массового расхода (массы) газа с помощью СИ массового расхода (корiolисовых, термоанемометрических – корпусных и погружных) с пересчетом к объемному расходу (объему) при стандартных условиях.

В табл. 2 представлены данные из Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (по состоянию на 01.01.2019 г.) об утвержденных типах СИ расхода и количества газа с соответствующими погрешностями. Видно, что погрешности СИ утвержденных типов лежат в пределах нормы (см. табл. 1).

В табл. 3 раскрываются основные принципы работы СИ с учетом применяемых методов, а также указаны параметры, необходимые для измерения расхода и количества газа соответствующим методом.

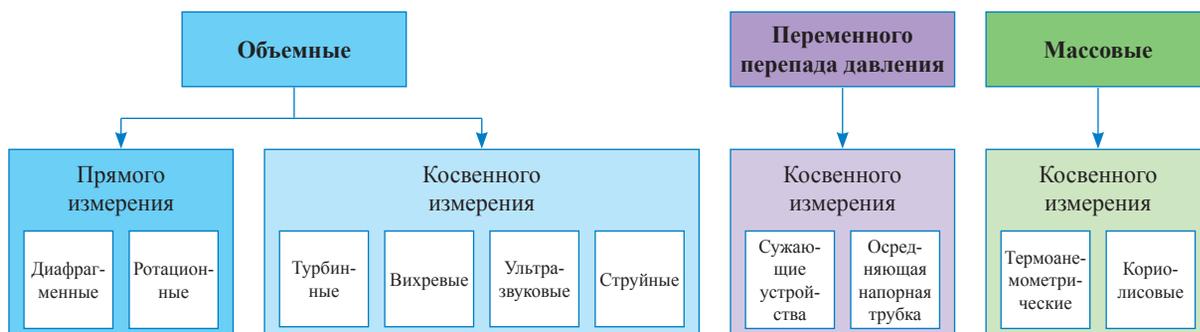
Для обеспечения точности перечисленных методов определения расхода и количества

Таблица 1

Пределы допускаемой относительной погрешности измерений объема газа, приведенного к стандартным условиям, для СИ утвержденных типов

| Категория узла измерений в зависимости от расхода (рабочий расход, м³/ч) | Пределы допускаемых относительных погрешностей измерений количества газа, % | | | |
|--|---|-----|---------------|--------------|
| | СТО 5.32-2009 | | МИ 3082-2007 | Приказ № 179 |
| | А | Б | | |
| I (более 6000) | 0,8 | 1,5 | 1,0 | 1,5 |
| II (более 1200 до 6000 включительно) | 0,8 | 1,5 | 1,5 | 2,5 |
| III (более 60 до 1200 включительно) | 0,8 | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| IV (до 60 включительно) | 0,8 | 2,0 | от 3,0 до 4,0 | 4,0 |

Примечание: А – газоизмерительная станция, газораспределительная станция (ГРС), пункты замера расхода газа на границе России и между ПАО «Газпром» и независимыми поставщиками; Б – ГРС, автоматизированная газораспределительная станция и пункты, предназначенные для измерения объемов газа, поставляемого отечественным потребителям.



Классификация методов измерений расхода и количества природного газа

Таблица 2

**Данные об утвержденных типах СИ расхода и количества газа
в Государственном реестре СИ**

| Метод измерений | Количество типов | Пределы допускаемых относительных погрешностей (номинальный расход), % |
|-----------------------|------------------|--|
| Диафрагменный | 144 | 1,5...3,0 |
| Ротационный | 121 | 1,0...2,0 |
| Турбинный | 84 | 1,0...2,0 |
| Вихревой объемный | 106 | 1,0...2,5 |
| Ультразвуковой | 93 | 1,6...2,5 |
| Струйный | 56 | 1,5...3,0 |
| Кориолисовый | 37 | 1,0...2,0 |
| Мембранный | 71 | 1,5...4,0 |
| Термоанемометрический | 4 | 1,5...2,5 |

Таблица 3

Методы измерений расхода и количества газа:

ΔP – перепад давления, Па; P_V – абсолютное давление газа при рабочих условиях, Па;

T_V – температура газа при рабочих условиях, °С; ρ_c – плотность газа при стандартных условиях, кг/м³;

V – объем газа при рабочих условиях, м³; ρ_V – плотность газа при рабочих условиях, кг/м³;

q_m – массовый расход газа, кг/с; m – масса газа, кг; X_A, X_Y – молярные доли соответственно азота и диоксида углерода в природном газе, %

| Метод измерений | Принцип работы СИ | Необходимые параметры |
|-------------------------------|---|---|
| Диафрагменный | Перемещение подвижных перегородок измерительных камер под давлением измеряемого газа | $\Delta P, P_V, T_V, \rho_c, X_A, X_Y$ состав газа |
| Ротационный | Вращение двух соосно расположенных роторов под воздействием поступающего газа | |
| Турбинный | Вращение турбинного колеса под воздействием потока измеряемого газа, скорость движения которого пропорциональна объемному расходу | $\rho_V, P_V, T_V, \rho_c, X_A, X_Y$ состав газа |
| Вихревой | Основан на зависимости частоты образования и срыва вихрей, возникающих при обтекании тел, размещенных в потоке, от расхода измеряемого газа | |
| Ультразвуковой | Основан на зависимости времени распространения ультразвуковых колебаний через поток измеряемого газа в трубопроводе заданного диаметра | |
| Струйный | Измерение частоты переключения струйного генератора, пропорциональной скорости (расходу) газа | $\Delta P, P_V, T_V, \rho_c, X_A, X_Y$ состав газа |
| Переменного перепада давления | Основан на зависимости перепада давления, создаваемого устройством, установленным в трубопроводе, от расхода измеряемого газа | |
| Термоанемометрический | Основан на эффекте термической диффузии и зависимости массового расхода от изменения температуры при прохождении потока | q_m, m, ρ_c состав газа |
| Кориолисовый | Измерение ускорения, сообщаемого потоку измеряемого газа колеблющимся трубопроводом и связанного с массовым расходом | |

природного газа необходимы достоверные данные о теплофизических свойствах как отдельных компонентов, так и многокомпонентных смесей природного газа, в состав которых входят углеводороды гомологического ряда метана с общей формулой C_nH_{2n+2} , а также неуглеводородных компонентов – азота N_2 ,

воды H_2O , углекислого газа CO_2 , сероводорода H_2S , меркаптанов RSH , редкоземельных (инертных) газов (гелия, аргона, криптона, ксенона) R , ртути и др.

С учетом этих требований в отношении всех методов измерений расхода и количества природного газа, на основе которых действуют

СИ, разработаны нормативные технические документы (НТД) – ГОСТы, методики измерений, стандарты организаций, в состав которых для обеспечения единства измерений, как правило, входят данные о свойствах перекачиваемого газа на основе таблиц ССД и методик ГСССД.

НТД, применяемые при измерениях расхода и количества природного газа на основе ССД:

• **межгосударственные стандарты:**

1) ГОСТ 8.586.1-5-2005. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. Ч. 1: Принцип метода измерений и общие требования. Ч. 2: Диафрагмы. Технические требования. Ч. 3: Сопла и сопла Вентури. Технические требования. Ч. 4: Трубы Вентури. Технические требования. Ч. 5: Методика выполнения измерений;

2) ГОСТ 8.611-2013. Расход и количество газа. Методика (метод) измерений с помощью ультразвуковых преобразователей расхода;

• **национальные стандарты:**

1) ГОСТ Р 8.740-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Расход и количество газа. Методика измерений с помощью турбинных, ротационных и вихревых расходомеров и счетчиков;

2) ГОСТ Р 8.741-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Объем природного газа. Общие требования к методам измерений;

3) ГОСТ Р 8.770-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Газ природный. Коэффициент динамической вязкости сжатого газа с известным компонентным составом. Метод расчетного определения;

• **стандарты организаций, рекомендации по метрологии:**

1) СТО Газпром 5.2-2005. Расход и количество природного газа. Методика выполнения измерений с помощью ультразвуковых преобразователей расхода;

2) СТО Газпром 5.32-2009 (см. ранее);

3) МИ 3082-2007 (см. ранее);

4) МИ 2667-2011. Расход и количество жидкостей и газов. Методика измерений с помощью осредняющих напорных трубок «annubar diamond ii+», «annubar 285», «annubar 485», «annubar 585». Основные положения.

Обеспечение единства измерений на основе данных о свойствах веществ и материалов

входит в компетенцию ГСССД, которая действует в соответствии с требованиями Федерального закона «Об обеспечении единства измерений» от 26.06.2008 № 102-ФЗ и обеспечивает разработку и аттестацию стандартных справочных данных и методик их получения с целью обеспечения на их основе единства измерений в науке, технике и технологиях. В числе приоритетных направлений деятельности ГСССД разработка таблиц ССД и методик ГСССД в области энергетики и энергосбережения.

В настоящее время разработаны и утверждены для добычи, переработки, транспортировки нефти и газа в интересах нефтегазового комплекса 40 таблиц ССД и 49 методик ГСССД. В списке литературы приводится перечень наиболее значимых утвержденных таблиц ССД [1–9] и аттестованных методик ГСССД [10–17] для определения расхода и количества природного газа.

При разработке применяемых с целью определения расхода и количества природного газа таблиц ССД и методик ГСССД для обеспечения гарантированной точности используются международные ГОСТы серии ИСО, межгосударственные стандарты, научные данные о свойствах веществ и материалов, полученные экспериментальным способом с приведенными погрешностями и неопределенностями. Разработанные проекты ССД подвергаются экспертизе и в дальнейшем утверждаются Росстандартом, что в конечном итоге обеспечивает достоверность ССД.

Для обеспечения единства измерений при разработке ССД по природному газу используются следующие стандарты:

• ISO 20765-2-2015. Natural gas – Calculation of thermodynamic properties – Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application (Природный газ. Расчет термодинамических свойств. Ч. 2: Свойства в однофазных областях);

• ГОСТ 30319.1-2015. Газ природный. Методы расчета физических свойств. Общие положения;

• ГОСТ 30319.2-2015. Вычисление физических свойств на основе данных о плотности при стандартных условиях и содержании азота и диоксида углерода;

• ГОСТ 30319.3-2015. Вычисление физических свойств на основе данных о компонентном составе;

- ГОСТ 34100.3-2017ю Неопределенность измерения. Ч. 3: Руководство по выражению неопределенности измерения.

ССД следует рассматривать как нормативно-справочные данные, обязательные для применения производителями, транспортными и перерабатывающими компаниями и потребителями углеводородов, так как они обеспечивают единство измерений с максимальной точностью. ССД необходимо применять при разработке следующих НТД, регламентирующих учет расхода и количества природного газа:

- ГОСТов, рекомендаций по стандартизации и метрологии, предназначенных для применения в области учета расхода и количества природного газа;
- стандартов организаций и предприятий, занимающихся добычей, транспортировкой и переработкой природного газа;
- технических условий и описаний типа утверждаемых СИ расхода и количества природного газа;
- методик (методов) измерений, утверждаемых для применения в операциях учета природного газа.

Исходя из практического значения ССД в рамках дорожной карты по выполнению плана мероприятий по реализации Стратегии обеспечения единства измерений в Российской Федерации до 2025 года подготовлены предложения по изменению статьи 5 Федерального

закона № 102-ФЗ об использовании ССД в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений при проведении измерений свойств веществ и материалов.

В 2019–2020 гг. планируется разработать следующие таблицы ССД и методики ГСССД:

- Таблица ССД. Этилен жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 104...450 К и давлениях до 100 МПа;
- Таблица ССД. Этанол жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 160...650 К и давлениях до 100 МПа;
- Таблица ССД. Бензол жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 280...725 К и давлениях до 100 МПа;
- Методика ГСССД. Методика расчетного определения термодинамических свойств и коэффициента динамической вязкости изобутана при температурах от 114 К до 600 К и давлениях до 35 МПа;
- Методика ГСССД. Методика расчетного определения термодинамических свойств и коэффициента динамической вязкости н-бутана при температурах от 135 до 600 К и давлениях до 70 МПа.

Список литературы

1. ГСССД 338-2018. Нормальный бутан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах от 135 К до 600 К и давлениях до 70 МПа.
2. ГСССД 337-2018. Изобутан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах от 114 К до 600 К и давлениях до 35 МПа.
3. ГСССД 332-2017. Пропан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах от 86 К до 700 К и давлениях до 100 МПа.
4. ГСССД 331-2017. н-Декан. Теплофизические свойства (плотность, теплоемкость, энтальпия, энтропия, скорость звука, коэффициенты теплопроводности и вязкости) в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа.
5. ГСССД 318-2017. Этан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах от 91 К до 675 К и давлениях до 100 МПа.
6. ГСССД 316-2015. н-Октан. Теплофизические свойства (плотность, теплоемкость, энтальпия, энтропия, скорость звука, коэффициенты теплопроводности и вязкости) в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К.
7. ГСССД 301-2014. п-Ксилол. Теплофизические свойства (плотность, теплоемкость, энтальпия, энтропия, скорость звука, коэффициенты теплопроводности и вязкости) в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа.
8. ГСССД 298-2013. Теплофизические свойства газового конденсата Шуртанского месторождения на линии начала кипения (линии насыщения) и в жидкой фазе в диапазоне температур от 250 К до 600 К при давлениях до 60 МПа.

9. ГСССД 284-2013. Метан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах от 91 К до 700 К и давлениях до 100 МПа.
10. ГСССД МР 273-2018 (взамен ГСССД МР 113-03). Методика расчетного определения плотности, фактора сжимаемости, скорости звука, показателя адиабаты и коэффициента динамической вязкости влажных газовых смесей в диапазоне температур от 263 К до 500 К при давлениях до 30 МПа.
11. ГСССД МР 272-2017. Методика расчетного определения теплофизических свойств нефтяного попутного газа в диапазонах температур от 30 °С до 50 °С и давлений от 14 до 27 МПа.
12. ГСССД МР 244-2015. Методика расчетного определения термодинамических свойств и коэффициента динамической вязкости пропана при температурах от 86 К до 650 К и давлениях до 100 МПа.
13. ГСССД МР 243-2015. Методика расчетного определения термодинамических свойств и коэффициента динамической вязкости этана при температурах от 91 К до 675 К и давлениях до 100 МПа.
14. ГСССД МР 229-2014. Методика расчетного определения термодинамических свойств и коэффициента динамической вязкости природного газа при температурах от 250 К до 350 К и давлениях до 30 МПа на основе ГОСТ Р 8.662-2009 и ГОСТ Р 8.770-2011.
15. ГСССД МР 136-07. Расчет плотности, показателя адиабаты и коэффициента динамической вязкости газовых водородосодержащих смесей в диапазоне температур от –15 °С до 250 °С и давлениях до 30 МПа.
16. ГСССД МР 118-05. Расчет плотности, фактора сжимаемости, показателя адиабаты и коэффициента динамической вязкости умеренно-сжатых газовых смесей.
17. ГСССД МР 116-04. Расчет фазового равновесия многокомпонентных углеводородных смесей в диапазоне температур от 100 К до 450 К при давлениях до 30 МПа.

Assuring measurement uniformity of natural gas flow rates and amounts by means of the standard reference data

A.D. Kozlov^{1*}, V.A. Kolobayev¹

¹ All-Russian Scientific Research Institute of Metrological Service, Bld. 46, Ozernaya street, Moscow, 119361, Russian Federation

* E-mail: kozlov@vniims.ru

Abstract. The article describes application of standard reference data for assurance of measurement uniformity during accounting natural gas flows. There are the metrological characteristics of basic procedures for measuring of flow rates and quantities of natural gas; the correspondent standards and regulations are listed.

There are figures on quantity of the certified types of instruments for measuring flow rate and amount of natural gas, on ready tables of standard reference data and procedures of the State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials (GSSSD) assuring measurement uniformity during accounting of gas amounts. Parameters of natural gas necessary for measuring of its amounts and flow rates in case of each measuring procedure are named.

Keywords: assurance of measurement uniformity, standard reference data, measuring instruments, measuring procedure, relative error, expanded uncertainty, properties of substances and materials, flow rate and amount of natural gas, federal information corpus.

References

1. GSSSD 338-2018. *Tables of Standard Reference Data. n-Butane Liquid and Gaseous. Thermodynamic properties, dynamic viscosity and thermal conductivity at temperatures from 135...600 K and pressures up to 70 MPa.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2018. (Russ.).
2. GSSSD 337-2018. *Tables of Standard Reference Data. i-Butane Liquid and Gaseous. Thermodynamic properties, dynamic viscosity and thermal conductivity at temperatures from 114...600 K and pressures up to 35 MPa.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2018. (Russ.).
3. GSSSD 332-2017. *Tables of Standard Reference Data. Propane Liquid and Gaseous. Thermodynamic properties, dynamic viscosity and thermal conductivity at temperatures from 86...700 K and pressures up to 100 MPa.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2017. (Russ.).

4. GSSSD 331-2017. *Tables of Standard Reference Data. n-Decane. Thermophysical properties (density, heat capacity, enthalpy, entropy, sound velocity, thermal conductivity and viscosity coefficients) for the temperature range from the triple point to 700 K at pressures up to 100 MPa.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2017. (Russ.).
5. GSSSD 318-2017. *Tables of Standard Reference Data. Ethane Liquid and Gaseous. Thermodynamic properties, dynamic viscosity and thermal conductivity at temperatures from 91...657 K and pressures up to 100 MPa.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2017. (Russ.).
6. GSSSD 316-2015. *Tables of Standard Reference Data. n-Octane. Thermophysical properties (density, heat capacity, enthalpy, entropy, sound velocity, thermal conductivity and viscosity coefficients) for the temperature range from the triple point to 700 K.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2015. (Russ.).
7. GSSSD 301-2014. *Tables of Standard Reference Data. p-Xylene. Thermophysical properties (density, heat capacity, enthalpy, entropy, sound velocity, thermal conductivity and viscosity coefficients) for the temperature range from the triple point to 700 K at pressures up to 100 MPa.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2014. (Russ.).
8. GSSSD 298-2013. *Tables of Standard Reference Data. Thermophysical properties of the gas condensate of Shurtan field on the start line boiling (saturation line) and in the liquid phase in the temperature range 250...600 K at pressures up to 60 MPa.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2013. (Russ.).
9. GSSSD 284-2013. *Tables of Standard Reference Data. Methane Liquid and Gaseous. Thermodynamic properties, dynamic viscosity and thermal conductivity at temperatures from 91...700 K and pressures up to 100 MPa.* Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2013. (Russ.).
10. GSSSD MR 273-2018. *Guidelines. Procedure for calculation of density, compressibility factor sound velocity, adiabatic exponent and dynamic viscosity for wet gas mixtures in the temperature range of 263...500 K at pressures up to 30 MPa (instead of GSSSD MR 113-03)* [Metodika raschetnogo opredeleniya plotnosti, faktora szhimayemosti, skorosti zvuka, pokazatelya adiabaty i koeffitsiyenta dinamicheskoy vyazkosti vlazhnykh gazovykh smesey v diapazone temperatur ot 263 K do 500 K pri davleniy do 30 MPa (vzamen GSSSD MR 113-03)]. Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2018. (Russ.).
11. GSSSD MR 272-2017. *Guidelines. Procedure for calculation of thermophysical properties of associated petroleum gas in the temperature ranges of 30...50 °C and pressure range of 14...27 MPa* [Metodika raschetnogo opredeleniya teplofizicheskikh svoystv nefyanogo poputnogo gaza v diapazonakh temperatur ot 30 °C do 50 °C i davleniy ot 14 do 27 MPa]. Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2017. (Russ.).
12. GSSSD MR 244-2015. *Guidelines. Procedure for calculation of thermodynamic properties and dynamic viscosity of propane at temperatures from 86...650 K and pressures up to 100 MPa* [Metodika raschetnogo opredeleniya termodinamicheskikh svoystv i koeffitsiyenta dinamicheskoy vyazkosti propana pri temperaturakh ot 86 K do 650 K i davleniyakh do 100 MPa]. Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2015. (Russ.).
13. GSSSD MR 243-2015. *Guidelines. Procedure for calculation of thermodynamic properties and dynamic viscosity of ethane at temperatures from 91...675 K and pressures up to 100 MPa* [Metodika raschetnogo opredeleniya termodinamicheskikh svoystv i koeffitsiyenta dinamicheskoy vyazkosti etana pri temperaturakh ot 91 K do 100 K i davleniyakh do 100 MPa]. Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2015. (Russ.).
14. GSSSD MR 229-2014. *Guidelines. Procedure for calculation of thermodynamic properties and dynamic viscosity of natural gas at temperatures from 250...350 K and pressures up to 30 MPa on the basis of GOST R 8.662-2009 and GOST R 8.770-2011* [Metodika raschetnogo opredeleniya termodinamicheskikh svoystv i koeffitsiyenta dinamicheskoy vyazkosti prirodno gaza pri temperaturakh ot 250 K do 350 K i davleniyakh do 30 MPa na osnove GOST R 8.662-2009 i GOST R 8.770-2011]. Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2014. (Russ.).
15. GSSSD MR 136-07. *Guidelines. Calculating density, adiabatic exponent and dynamic viscosity for hydrogenous gas mixtures in the temperature range of -15...250 °C and pressures up to 30 MPa* [Raschet plotnosti, pokazatelya adiabaty i koeffitsiyenta dinamicheskoy vyazkosti gazovykh vodorodosoderzhashchikh smesey v diapazone temperatur ot -15 °C do 250 °C i davleniy do 30 MPa]. Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2007. (Russ.).
16. GSSSD MR 118-05. *Guidelines. Calculating density, compressibility factor, adiabatic exponent and dynamic viscosity for moderately dense gas mixtures* [Raschet plotnosti, faktora szhimayemosti, pokazatelya adiabaty i koeffitsiyenta dinamicheskoy vyazkosti umerenno-szhatykh gazovykh smesey]. Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2005. (Russ.).
17. GSSSD MR 116-04. *Guidelines. Calculating phase equilibria of multicomponent hydrocarbon mixtures in the temperature range 100...450 K at pressures up to 30 MPa* [Raschet fazovogo ravnovesiya mnogokomponentnykh uglevodorodnykh smesey v diapazone temperatur ot 100 K do 450 K pri davleniyakh do 30 MPa]. Moscow: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials, 2004. (Russ.).

УДК 544.015:514.12

Application of graphic and graphic-analytic geometry systems on the liquid and gas phases of matter

Beycan Ibrahimoglu¹, Gözde Tekeli^{2*}

¹ Gazi University department of mechanical engineers, Rektörlüğü 06500, Ankara, Turkey

² Plasma Technology Center, Anatolia, Ankara, Turkey.

* E-mail: gozdettkl@gmail.com

Abstract. If we investigate the past, we will discover that the teachers of thermodynamics were always trying to interpret an important part of their science by using geometry. The relation between geometry and thermodynamics is of great interest and importance in teaching thermodynamics. In this respect, graphic system has been used extensively in fields such as physics, chemistry, mathematics, astronomy, space engineering, crystallography etc. Graphic system determines specifications of matter like its real dimensions or its geometry. Additively, it offers methods with simple operations. In our studies, it was possible to determine dissociation and ionization temperature of substances, pressure-dependent boiling and critical temperature, temperatures of freezing and triple point, the boundary range depending on the pressure in the liquid phases of the substance by applying graphic and graphic-analytic geometry system to the liquid and gas phases of matter.

Keywords: graphic, graphic-analytic geometry system, dissociation and ionization temperature, pressure-dependent boundary range of liquid phase, critical pressure.

For a long time, experimental results of many researches from fields of physics and chemistry have caused numerous misunderstandings owing to the existence of abundant number of terms, but in time an agreement was reached over the thermodynamic parameters. Ones, those have been accepted available for the energy and mass exchange, which are temperature, density, volume, enthalpy and some other thermodynamic parameters.

By applying the graphic system to the thermodynamic parameters like temperature, pressure, volume and density, it is possible to get information on the basic thermodynamic points of the matter. Also, it is possible to get different information on the matter by applying the graphic-analytic geometry system to the both gas and liquid phases of matter [1–8].

Graphic system has been used extensively in fields such as physics, chemistry, mathematics, astronomy, space engineering, crystallography etc. Graphic system determines specifications of matter like its real dimensions or its geometry. Additively, it offers methods with simple operations.

For this purpose, in 1840's William Kelvin Thomson determined a new scale of temperature ($T = 0$ K) of the gas phase of the matter under the condition of constant pressure (P) on P - T diagram (fig. 1). There are no negative numbers on the Kelvin scale, and so, 0 K is the lowest temperature possible in nature.

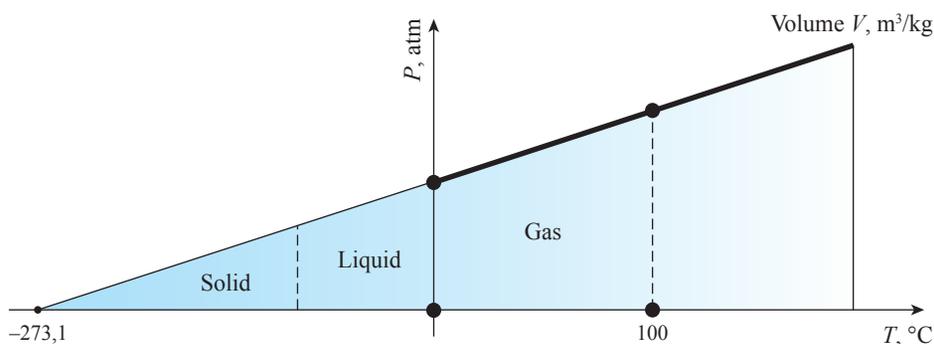


Fig. 1. Gas phase data in $V = \text{const}$ (P - T) diagram shows the absolute zero point on the T axis

In P - T diagram, the linear isochore line that passes through $P(0)$ and $P(100)$ intersect the T axis at a point. Research showed that this point is the absolute temperature ($T = -273,15$ °C) and this diagram is same for all substances [7–10].

As given in fig. 1, the isochores were obtained from the application in (P - T), $V = \text{const}$ dependence of a gas phase and showed a fundamental point of a solid phase. This indicates that the atoms of a gas phase have memory, and this information can only be obtained by using graphical method.

By analogy, applying the graphic system to the gas phase under the context of density-temperature

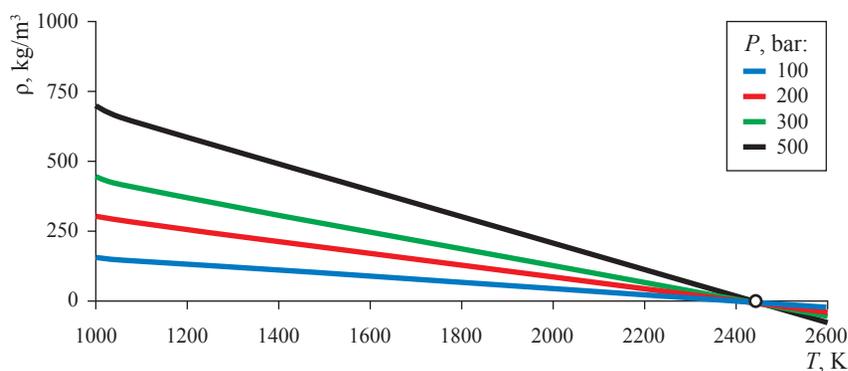
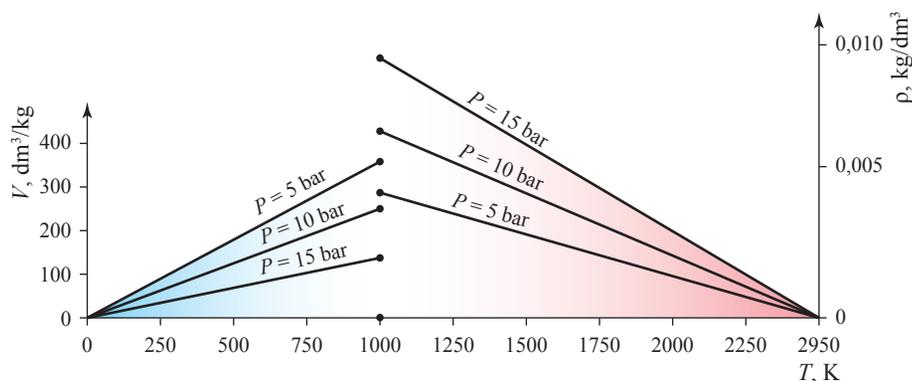
(ρ - T), $P = \text{const}$, it was observed that all isobars intersect the T axis in the direction of temperature increase [8]. Conducted studies showed that the isobars intersect on the T axis in the direction of increasing temperature, and intersection point coincides with the temperature which matter starts to dissociate or ionize (table 1). The point where the isobars intersect the temperature axis in the direction of increasing temperature differs for each gas. Differences in between dissociation and ionization energies for each gas substances cause them to gather at different points where the isobars intersect the T axis in the direction of temperature

Table 1

Dissociation temperatures for various gases, K

| Gas | Graphic-analytic method | Measurements |
|----------------|-------------------------|-------------------|
| Oxygen | 2550 | 2573 [11] |
| Argon | 2920 | – |
| Air | 2690 | – |
| Nitrogen | 3700 | 3500 ¹ |
| Carbon dioxide | 2223 | 2273 ¹ |
| Xenon | 2500 | |

¹ See: NIKOLSKIY, B.P. et al. (eds.). Chemist's Handbook [Spravochnik khimika]: in 7 volumes. Moscow & Leningrad: Khimiya (Leningrad department), 1965–1968. (Russ). = Справочник химика: в 7 т. / под. ред. чл.-кор. АН СССР Б.П. Никольского (глав. ред.) и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.-Л.: Химия [Ленингр. отд-ние], 1965–1968.

Fig. 2. (ρ - T), $P = \text{const}$ diagram for XenonFig. 3. Correlation of (V - T), $P = \text{const}$ and (ρ - T), $P = \text{const}$ for Argon

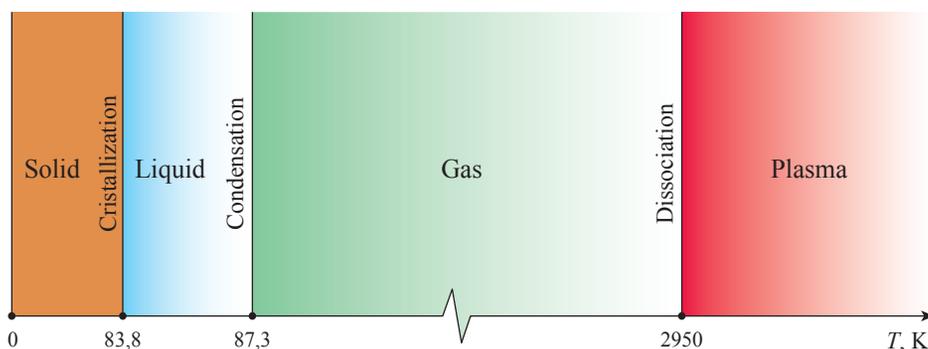


Fig. 4. Phase diagram of Argon with respect to temperature

increase. Fig. 2 illustrates the ρ - T diagram of the Xenon gas. Experimental data to plot this diagram was taken from literature [7, 8].

With the application of the graphic system, $(V-T)$, $P = \text{const}$ and $(\rho-T)$, $P = \text{const}$ diagrams were obtained. Direct extrapolation of isobars in directions of both the increase and the decrease in temperature provided two basic points for absolute temperature: dissociation and ionization points. Determination of absolute temperature by William Kelvin and our studies in assignment of dissociation or ionization temperature using graphical method led us to show all the phases of a certain substance together as given in figs. 3 and 4.

Analytic Geometry System

Analytic geometry offers methods to determine real dimensions of matters. With simple operations, they can determine some points', lines' or geometrical objects' specifications like their location or real geometry by graphic method. Graphic method provides a better technique for pressure, temperature, constant density lines or constant viscosity lines, increasing visibility of physical processes, abstract thinking, intuition, analysis and comparison problems, by bringing the basic principles and methods of analytic geometry. By applying a graphic system to the thermodynamic parameters of matter in gas phase, information can be gathered on the basic thermodynamic

points of the matter, such as absolute temperature, dissociation and ionization temperatures.

A graphic-analytic geometry system created by the merger of the graphic method and an analytic geometry system provides incredible opportunities. This system allows to obtain wide amount of information on triple points of matters in high pressure and temperature, critical parameters, freezing and boiling temperatures and other basic points. For example, this system under $(V-T)$, $P = \text{const}$ condition made it possible to find a pressure value that coincide with the critical temperature of a certain matter.

Method for determination of the pressure fitting the critical temperature

Graphic analytic geometry system applied to the $(V-T)$, $P = \text{const}$ condition enables to determine the pressure (P_{cr}) matching the critical temperature (T_{cr}). For this purpose, V_1 axis is drawn parallel to the V axis, and the projection of AB isobaric line on the V_1 axis is drawn. In comparable way, projections of CD and EF lines on the V_1 are determined (fig. 5). After that, a point where the isotherm line that passes through A_{11} , C_{11} , and E_{11} points intersects V_1 axis is the pressure point that coincides with the T_{cr} value of a given gas (table 2). More detailed information is given in references [4, 5].

Table 2

The comparison of experimental pressure values at critical temperatures, determined with the graphic analytic method vs the literature values

| Gas | P_{cr} , bar | | Deviation, % |
|-----------------|-------------------------|------|--------------|
| | graphic-analytic method | [12] | |
| O ₂ | 47,5 | 50,1 | 5,2 |
| N ₂ | 33,0 | 33,6 | 1,78 |
| CO ₂ | 75,8 | 73,8 | -2,71 |
| CH ₄ | 48,3 | 46,4 | -4,52 |

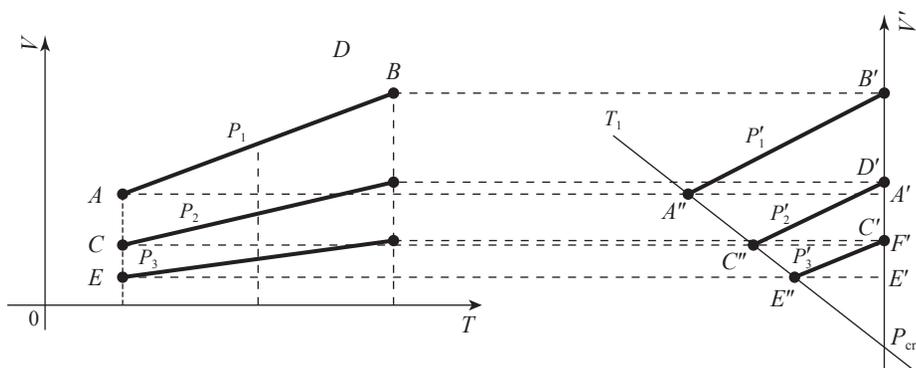


Fig. 5. Pressure that coincides with the critical temperatures of gases in $(V-T)$, $P = \text{const}$ condition

Applying graphic system to the liquid phase of matter

The graphic system was applied to the liquid ortho, meta and para toluidines. Density and viscosity experimental results for para toluidine at elevated temperatures and pressures are given in tables 3 and 4.

Experimental results of the viscosity of para toluidine under high pressure and temperature were plotted [11], and with the application of graphic analytic geometry system method (fig. 6) to the $(\eta-P)$, $T = \text{const}$ diagram it was possible to determine T_{cr} value of the para toluidine, depending on the pressure (fig. 7).

Experimental results of the density ρ , kg/m^3 , [11, 13] of para toluidine under high pressure and

temperature were drawn, and graphic analytic geometry system method was applied (fig. 8) to the $(\rho-P)$ diagram. Thus, the freezing and absolute temperatures of the para toluidine depending on the pressure were determined (fig. 9).

Application of $(\rho-P)$, $T = \text{const}$ dependence on substances in the liquid phase indicates the presence of a new point. $(\rho-P)$, $T = \text{const}$ dependence was applied to liquids such as hydrocarbons, alkanes, nitriles, paraffin carbohydrate (table 5). This new point that on the liquid-solid phase needs explanation. As an example, benzene $(\rho-P)$ under $T = \text{const}$ condition graph is represented in fig. 10.

The P_{cr} on the liquid-solid phase curve obtained from the application of $(P-\rho)$ dependence

Table 3

Dynamic viscosity values η , $10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, for para toluidine at high temperatures and pressures

| P, MPa | T, K | | | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 323 | 348 | 373 | 398 | 423 | 448 | 473 | 498 | 523 |
| 0,1 | 1518,0 | 1022,4 | 749,4 | 587,6 | 498,0 | 414,4 | – | – | – |
| 5 | 1554,1 | 1028,2 | 768,6 | 609,3 | 504,6 | 422,0 | 350,5 | 301,6 | 265,2 |
| 10 | 1612,4 | 1068,4 | 794,0 | 630,2 | 520,8 | 438,2 | 364,0 | 318,4 | 381,1 |
| 20 | 1723,3 | 1172,0 | 861,2 | 672,0 | 557,0 | 469,4 | 393,0 | 340,6 | 304,3 |
| 30 | – | 1262,6 | 922,3 | 716,2 | 594,8 | 487,0 | 428,0 | 368,2 | 331,4 |
| 40 | – | 1354,8 | 987,0 | 759,6 | 623,0 | 514,2 | 459,6 | 397,4 | 355,2 |
| 50 | – | 1442,1 | 1051,0 | 801,4 | 659,6 | 559,8 | 489,5 | 422,0 | 381,6 |

Table 4

Density values ρ , kg/m^3 , for para toluidine at high temperatures and pressures

| P, MPa | T, K | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 323 | 348 | 373 | 398 | 423 | 448 | 473 | 498 | 523 |
| 0,1 | 951,9 | 907,9 | 847,8 | 797,7 | 745,7 | 685,7 | – | – | – |
| 5 | 953,9 | 908,9 | 851,8 | 803,8 | 751,7 | 703,7 | 643,6 | 565,5 | 485,4 |
| 10 | 955,9 | 909,9 | 855,8 | 811,8 | 763,7 | 714,9 | 667,6 | 607,6 | 551,5 |
| 20 | 957,9 | 912,9 | 870,8 | 823,8 | 779,7 | 737,7 | 695,6 | 649,6 | 609,6 |
| 30 | – | 915,9 | 875,8 | 835,8 | 795,7 | 755,7 | 715,7 | 675,6 | 635,6 |
| 40 | – | 918,9 | 880,8 | 844,0 | 816,7 | 778,7 | 740,0 | 709,5 | 650,0 |
| 50 | – | 921,9 | 899,8 | 853,9 | 839,0 | 803,2 | 771,5 | 740,0 | 700,0 |

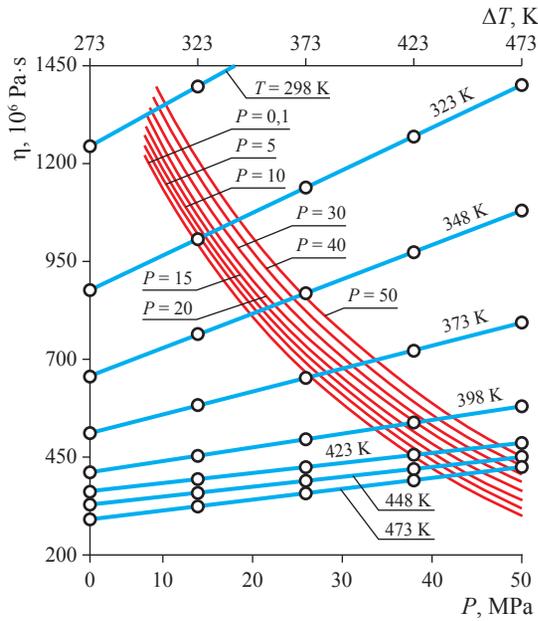


Fig. 6. Experimental results for the viscosity of para toluidine (η - P), $T = \text{const}$

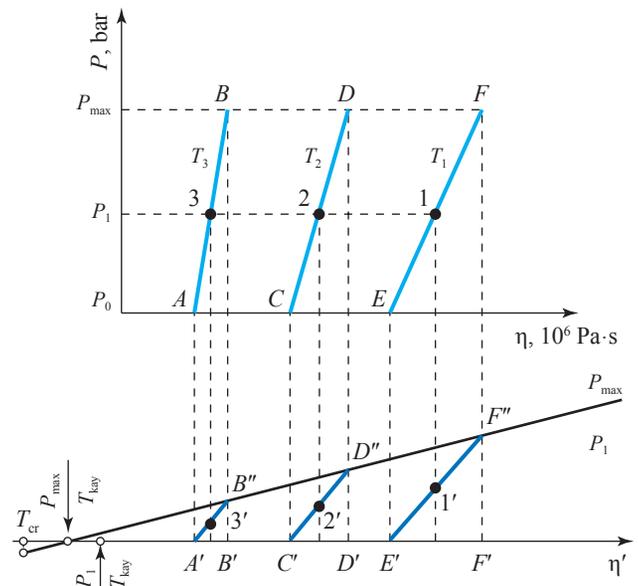


Fig. 7. Analytical geometry diagram of para toluidine, (P - η), $T = \text{const}$

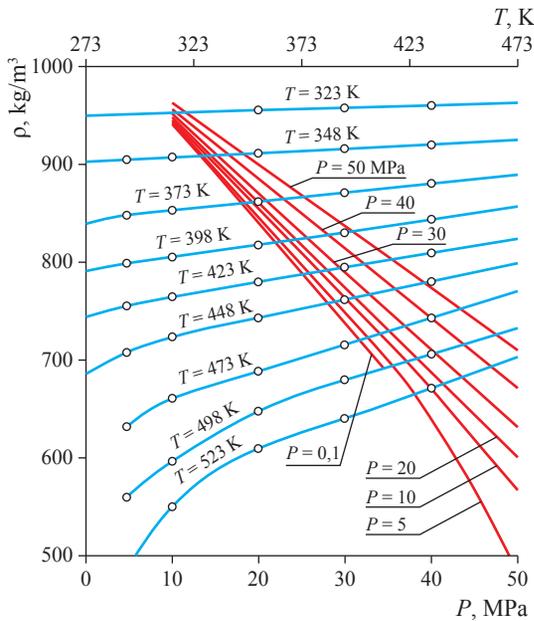


Fig. 8. Experimental results for the density of para toluidine (ρ - P), $T = \text{const}$

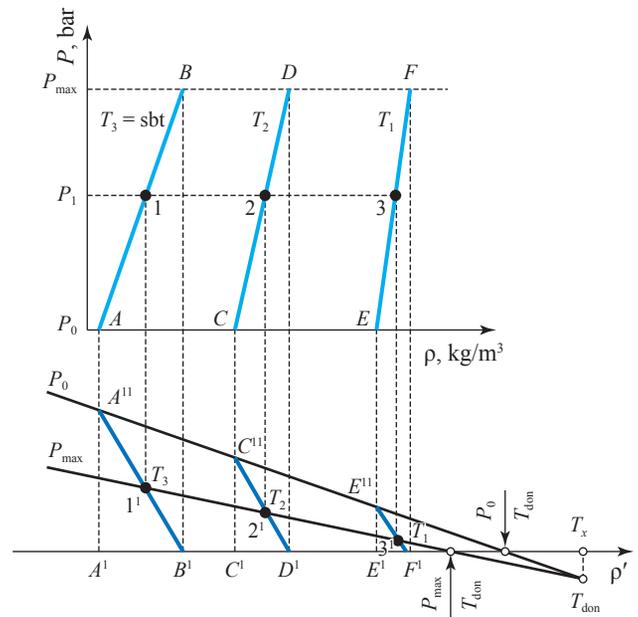


Fig. 9. Analytical geometry diagram of para toluidine, (P - ρ), $T = \text{const}$

on the liquid phase of the substance is as given in the P - T phase diagram in fig. 11.

The application of graphical and graphical-analytical geometry to the gas and liquid phases of various substances has led to the determination of important thermodynamic parameters. In addition, the existence of the critical pressure of the liquid phase at higher pressures with the application of (P - ρ), $T = \text{const}$ dependence for

the liquid phases of the substances will lead to different studies for the researchers, namely:

- determination of absolute temperature with the graphic method for the gas phase of a matter in (P - T), $V = \text{const}$ condition;
- determination of dissociation and ionization temperatures with the graphic method for the gas phase of matter in (ρ - T), $P = \text{const}$ condition;
- determination of pressure values coincide with the critical temperature of the matter

Table 5

Critical pressures obtained from $(P-\rho)$, $T = \text{const}$ dependence for substances in liquid phase

| Liquid substance | Pressure, bar |
|-----------------------------|---------------|
| C_7H_9N (meta toluidine) | 1450 |
| C_7H_9N (ortho toluidine) | 1400 |
| C_7H_5N (benzotrile) | 1273 |
| C_8H_{10} (o-ksilenin) | 2000 |
| C_8H_{10} (n-ksilenin) | 2000 |
| C_9H_{20} (n-nonane) | 1550 |
| $C_{10}H_{22}$ (n-decane) | 1360 |
| C_6H_6 (benzene) | 2200 |
| C_7H_5 (tolol) | 2161 |

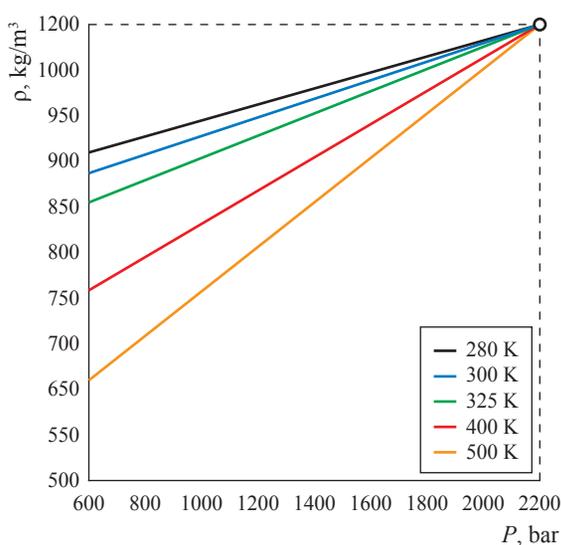


Fig. 10. Under the condition of $T = \text{const}$, benzene isotherms intersect on the P axis at the point where $P = 2200$ bar

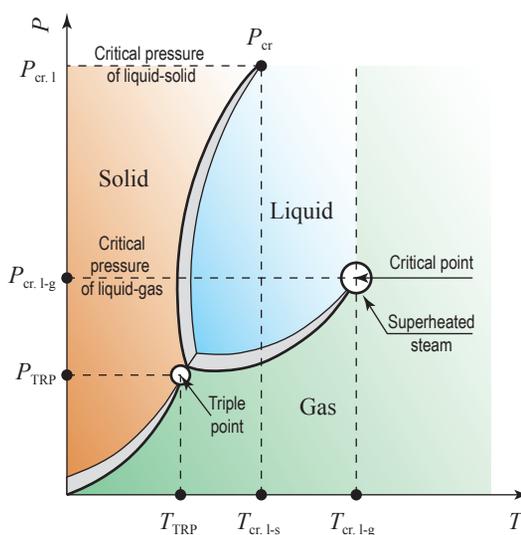


Fig. 11. P - T phase diagram of liquid phase in $(P-\rho)$, $T = \text{const}$ dependence

by applying the graphic analytic geometry system to the gas phase of matter in $(V-T)$, $P = \text{const}$ condition;

- determination of critical temperature and boiling point temperature depending on pressure by applying the graphic analytic geometry system to the liquid phase of matter in $(P-\eta)$, $T = \text{const}$ condition;

- determination of absolute temperature and freezing point temperature depending on pressure by applying the graphic analytic geometry system to the liquid phase of matter in $(\rho-P)$, $T = \text{const}$ condition.

By applying the graphic analytic geometry system on the liquid phase of matter in $(\rho-P)$, $T = \text{const}$ condition it was observed that isotherms gather on a single point on the P axis. This point was very similar to the absolute, dissociation and

ionization temperatures. This indicates that there is a fundamental point on the P axis that depends on the liquid phase of matter.

Examinations showed that it was possible to state that the point which isobars gather on the T axis on the $V-T$ diagram was absolute temperature; the point which the isobars collected on the T axis on the $\rho-T$ diagram was dissociation or ionization temperature; and the point which the isotherms intersect on the P axis in the $\rho-P$ diagram was the critical pressure of the liquid phase $P_{cr,l}$.

Discussion of results

“Experimental Determination of Dynamic Viscosity and Density of Benzotrile, Ortho, Meta, and Para Toluidine under High Pressure and Temperature” was taken as the main reference due to be the thesis subject of the author.

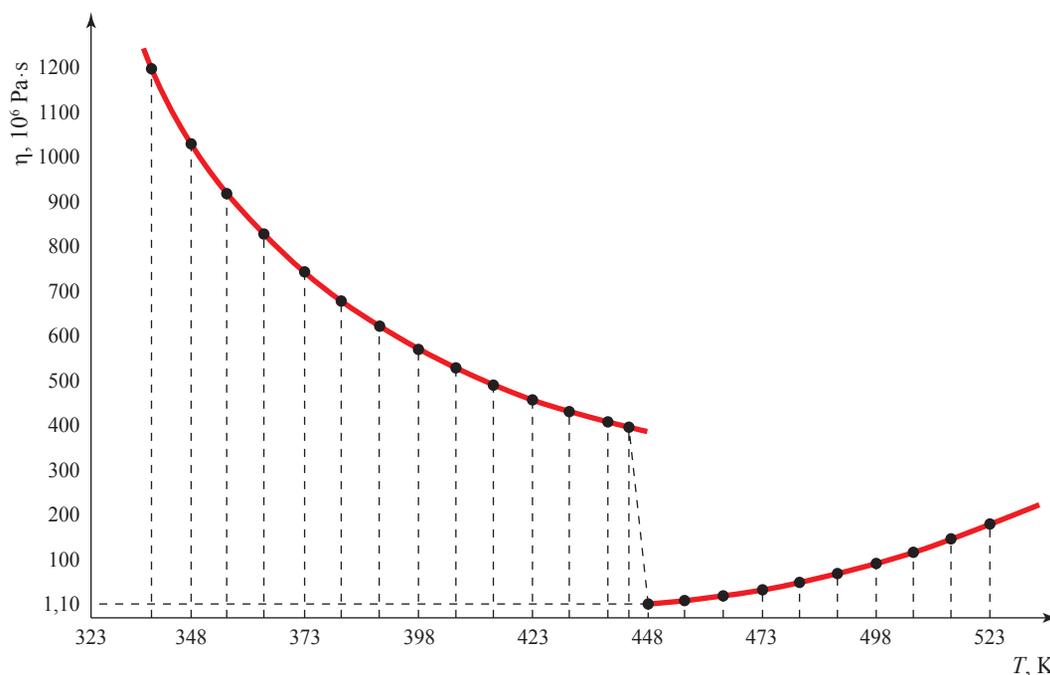


Fig. 11. Viscosity-temperature graph of para toluidine

To determine the densities and dynamic viscosities of benzonitrile, ortho, meta, and para toluidine, a special, combined experimental set up was designed and experiments under high pressure and temperature were conducted [11, 13, 14].

Experiments with light load method were conducted at $P = 50$ MPa and at $T = 523$ K for density ρ , hydrostatic lifting method and dynamic viscosity. The melting point for para toluidine at normal pressure is 45°C [11, 14]. It was decided to run the experiments under 500 atm. For this purpose, the system was heated above the melting temperature and melting point under high pressure was determined:

1) viscosity isobars show critical temperature in the direction of temperature increase;

2) density isobars show absolute temperature in the direction of temperature decrease (see figs 7–9).

The reason why isobars are in different directions of temperature for viscosity and density parameters

Even though the viscosity of liquids does not get affected by the pressure, it is a function of temperature, and as a result, when the temperature increases, the viscosity decreases. At the same time, for the gas phase of matter as temperature increases the viscosity also increases. In other words, viscosity shows different behavior for gas and liquid phases (fig. 12).

In liquid phase the gathering of isobars in one point in $(P-\eta)$, $T = \text{const}$ shows the critical temperature and the critical viscosity (see fig. 7). The critical temperature and the critical viscosity are also the points where the liquid phase turns into the gas phase. By the effect of temperature, the viscosity that was decreasing in liquid phase starts to increase, after it changes into the gas phase. It can be said that the viscosity corresponds to this temperature is the critical temperature. The Viscosity-Temperature graph of para-toluidine, as given in fig. 12, shows that the critical temperature is 448 K. In addition to that, at this temperature, viscosity values drop as matter changes from liquid phase to gas phase.

References

1. FARZALIEV, B.I., AM. RAGIMOV. Research of phase changes in fluids [Issledovaniye fazovykh perekhodov v zhidkostyakh]. *Izvestiya Akademii Nauk Azerbaydzhanskoj SSR*. 1984, vol. 12. (Russ.).
2. GUSEYNOV, S.O., B.I. FARZALIEV, A.M. RAGIMOV et al. Processing and mathematical description of experimental data on viscosity of liquids depending on temperature and pressure values [Obrabotka i matematicheskoye opisaniye eksperimentalnykh dannykh vyazkosti zhidkostey v zavisimosti ot temperatury i davleniya]. Deposited in editors' office of the Inzhenerno-fizicheskiy Zhurnal. Minsk, 1985. (Russ.). Abstract was published in *Inzhenerno-fizicheskiy Zhurnal*, 1985, vol. 49, no. 3, p. 498. ISSN 1062-0125. (Russ.).
3. Farzaliyev, B.I., A.M. Ragimov, A.T. Gadzhiyev. Graphical definition of the parameters of the triple equilibrium point [Graficheskoye opredeleniye parametrov troynoy tochki fazovogo ravnovesiya]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*. 1985, no. 12, pp. 57–59. ISSN 0445-0108. (Russ.).
4. İBRAHIMOĞLU, B. Graphoanalytical critical pressure in gas. Finding with the method [Gazlarda Kritik Basincinin Grafoanalitik Yöntemle Bulunması]. *Türk İsi Bilmi ve Tekniği Dergisi*. 1994, vol. 17, no. 2. (Turk.)
5. İBRAHIMOĞLU, B., O.E. ATAER. Erime Egrisi Uzerinde Bir Uç Noktanin Belirlenmesi. *Ulusal İsi Bilim ve Tekniği Kongresinin Bildirimleri*. Ankara, 1997, no. 33 (11). (Turk.)
6. İBRAHIMOĞLU, B., N. VEZİROĞLU, A. HÜSEYNOV et al. Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by graph-analytic method. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proc. of the NATO Advanced Research Workshop*, 2004, pp. 225–232.
7. İBRAHIMOĞLU, B., N. VEZİROĞLU, A. HÜSEYNOV. Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by grapho-analytic method. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005, no. 30, pp. 515–519. ISSN 0360-3199.
8. İBRAHIMOĞLU, B., Ç.K. DINDAR, H. EROL et al. Determination of 1V-T (P, constant) diagrams of hydrogen gases by graph-analytical methods. *Journal of Thermal Engineering*. 2017, vol. 3, no. 1, pp. 1071–1077. ISSN 2148-7847.
9. Kelvin: Thermodynamic temperature. In: *SI redefinition* [online]. Gaithersburg, Montgomery, Maryland: NIST, Physical Measurement Laboratory, 17 May 2018. Available from: <https://www.nist.gov/si-redefinition/kelvin-thermodynamic-temperature>
10. SOSTMANN, H.E. Fundamentals of thermometry. Pt. I. 1: The absolute or thermodynamic Kelvin, temperature scale. *Isotech Journal of Thermometry*. 1990, vol. 1, no. 1, pp. 1–18.
11. İBRAHIMOĞLU, B. *Benzonitrile and O-, M-, Para toluidins*: Thesis studies. Baki, Azerbaijan, 1983. (Russ.)
12. VARGAFTIK, N.B. *Directory of thermophysical properties of gases and liquids* [Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey]. Moscow: Nauka, 1972. (Russ.).
13. NAZİYEV, Ya.M., S.O. GUSEYNOV, B. İBRAHIMOĞLU. Untersuchungen zur Dichte und dynamischen Viskosität der O-, M-, und P-Toluidine bei hohen Drücken und verschiedenen Temperaturen. *Chemische Technik* (Leipzig). 1983, vol. 35, no. 1. ISSN 0045-6519. (Germ.).
14. GUSEYNOV, S.O., Ya.M. NAZİYEV, B.I. FARZALIYEV. Investigation of density and dynamic viscosity of p-toluidin at different pressure and temperature [Issledovaniya plotnosti i dinamicheskoy vyazkosti p-toluidina pri razlichnykh temperaturakh i davleniyakh]. *Izvestiya Vuzov. Neft i Gaz*. 1981, no. 6, pp. 65–68. ISSN 0445-0108. (Russ.).

Применение графических и графоаналитических геометрических систем для изучения жидкого и газообразного фазовых состояний вещества

Беджан Ибрагим оглы Фарзалиев¹, Гёзде Текели^{2*}

¹ Университет Гази, отделение машиностроения, Турецкая Республика, Анкара, Rektörlüğü 06500

² Plasma Technology Center, Турецкая Республика, Анкара, Анатолия.

* E-mail: gozdettkl@gmail.com

Тезисы. Известно, что в прошлом преподаватели термодинамики всегда старались дать основополагающим положениям своей науки геометрическую интерпретацию. Взаимосвязь между геометрией и термодинамикой представляет большой интерес с точки зрения изучения последней. Также графические средства широко

использовались в физике, химии, математике, астрономии, космическом приборостроении, кристаллографии и др. Графическое представление предмета исследования точно характеризует его размеры и форму. Кроме того, графикой легко оперировать.

При помощи графических и графоаналитических методов авторам удалось определить температуры диссоциации и ионизации веществ, зависимости температуры кипения и критической температуры от давления, температуры тройной точки и точки застывания, граничные условия существования жидкой фазы веществ в зависимости от давления.

Ключевые слова: графические и графоаналитические геометрические системы, температура диссоциации, температура ионизации, граничный диапазон давлений жидкой фазы, критическое давление.

Список литературы

1. Фарзалиев, Б.И. Исследование фазовых переходов в жидкостях / Б.И. Фарзалиев, А.М. Рагимов // Известия Академии наук Азербайджанской ССР. 1984. – Т. 12.
2. Гусейнов С.О. Обработка и математическое описание экспериментальных данных вязкости жидкостей в зависимости от температуры и давления / С.О. Гусейнов, Б.И. Фарзалиев, А.М. Рагимов и др.; депонент ред. Инженерно-физического журнала. – Минск, 1985. – 14 с.; Аннотация // Инженерно-физический журнал. – 1985. – Т. 49. – № 3. – С. 498.
3. Фарзалиев Б.И. Графическое определение параметров тройной точки фазового равновесия / Б.И. Фарзалиев, А.М. Рагимов, А.Т. Гаджиев // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1985. – № 12. – С. 57–59.
4. İbrahimođlu, B. Gazlarda Kritik Basincinin Grafoanalitik Yöntemle Bulunması = Критическое давление газа. Исследование графоаналитическим методом / В. İbrahimođlu // Türk İsi Bilmi ve Tekniđi Dergisi. – 1994. – Т. 17. – № 2.
5. İbrahimoglu B. Erime Egrisi Uzerinde Bir Uç Noktanin Belirlenmesi / В. İbrahimoglu, O.E. Ataer // Ulusal İsi Bilim ve Tekniđi Kongresinin Bildirimleri. – Ankara, 1997. – № 33 (11).
6. İbrahimođlu B. Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by graph-analytic method / В. İbrahimođlu, N. Vezirođlu, A. Hüseyinov et al. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proc. of the NATO Advanced Research Workshop, 2004. – С. 225–232.
7. İbrahimođlu B. Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by grapho-analytic method / В. İbrahimođlu, N. Vezirođlu, A. Hüseyinov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. – № 30. – С. 515–519.
8. İbrahimođlu, B. Determination of P-T (P, constant) diagrams of hydrogen gases by graph-analytical methods / В. İbrahimođlu, Ç.K. Dindar, H. Erol et al. // Journal of Thermal Engineering. – 2017. – Т. 3. – № 1. – С. 1071–1077.
9. Kelvin: Thermodynamic temperature // SI redefinition [электрон. ресурс]. – Gaithersburg, Montgomery, Maryland: NIST, Physical Measurement Laboratory, 17 May 2018. – <https://www.nist.gov/si-redefinition/kelvin-thermodynamic-temperature>
10. Sostmann, H.E. Fundamentals of thermometry. Pt. I. 1: The absolute or thermodynamic Kelvin, temperature scale / H.E. Sostmann // Isotech Journal of Thermometry. – 1990. – Т. 1. – № 1. – С. 1–18.
11. Фарзалиев Б. Ибрагим оглы. Термодинамические свойства и вязкость бензонитрила, орта-, мета-, паратолоуидинов при различных температурах и давлениях: дис. ... канд. тех. наук: 05.14.05 / Б. Ибрагим оглы Фарзалиев. – Баку, 1983. – 149 с. : ил.
12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1972.
13. Naziyev Y.M. Untersuchungen zur Dichte und dynamischen Viskositat der O-, M-, und P-Toluidine bel hohen Drücken und verschiedenen Temperaturen / Ya.M. Naziyev, S.O. Guseynov, B. İbrahimoglu // Chemische Technik (Leipzig). – 1983. – Т. 35. – № 1.
14. Гусейнов С.О. Исследования плотности и динамической вязкости П-толуидина при различных температурах и давлениях / С.О. Гусейнов, Я.М. Назиев, Б.И. Фарзалиев // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1981. – № 6. – С. 65–68.

УДК 535.361.2+536.63

Анализ дисперсных свойств тяжелых фракций углеводородного сырья методом динамического рассеяния света

В.А. Дешабо¹, Ю.Ф. Кияченко¹, В.И. Косов¹, В.Э. Поднек^{1*}, Д.И. Юдин¹, И.К. Юдин¹

¹ Институт проблем нефти и газа РАН, Российская Федерация, 119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3

* E-mail: podnek77@gmail.com

Ключевые слова: углеводороды, нефть, асфальтены, смолы, динамическое рассеяние света, коллоидные частицы, кинетика агрегации.

Тезисы. Представлены результаты исследований агрегации асфальтенов в углеводородных модельных системах и природной нефти методом динамического рассеяния света. Результаты получены с помощью специально разработанных приборов с использованием обратного рассеяния света в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Предложенная методика позволяет проводить измерения интенсивности рассеяния света в «непрозрачных» коллоидных системах, включая природную нефть и различные нефтепродукты, характеризующиеся сильным поглощением света. Изучены различные режимы агрегации асфальтенов в растворе асфальтенов в толуоле при использовании н-гептана в качестве осадителя. Полученные результаты явно свидетельствуют о существовании порогового значения объема осадителя, добавляемого в раствор асфальтенов в толуоле, при котором запускается процесс агрегации асфальтенов, выражающийся в росте коллоидных агрегатов. При пороговом значении объема осадителя процесс агрегации асфальтенов чрезвычайно медленный и продолжается десятки часов. При увеличении объемной доли осадителя выше пороговой процесс агрегации асфальтенов существенно ускоряется и может составлять несколько минут. Кинетика агрегации асфальтенов в нефтяных системах хорошо описывается в рамках классической теории агрегации коллоидов. Разработанные приборы и методы открывают широкие возможности экспресс-диагностики начальных стадий агрегации асфальтено-смолисто-парафиновых фракций при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья.

Природная нефть и тяжелые нефтяные фракции являются сложными многокомпонентными жидкостями, проявляющими свойства молекулярных растворов или коллоидов в зависимости от состава и внешних условий. Неньютоновская реология нефтяных систем, особенно с высоким содержанием асфальтенов, смол и парафинов (далее – АСП), указывает на наличие в них надмолекулярных мезоскопических структур. Физическая природа указанных структур до конца не совсем понятна. Принято считать, что основную роль в образовании надмолекулярных мезоскопических структур в нефтяных системах играют асфальтены, обладающие в растворах углеводородов явно выраженными поверхностно-активными свойствами. Асфальтены обычно определяются как тяжелые фракции природной нефти, которые растворимы в ароматических углеводородах, таких как толуол или бензол, но не растворимы в н-алканах [1]. Молекулярная структура асфальтенов значительно варьируется в зависимости от их происхождения, способа добычи нефти и технологии их экстрагирования [2]. Полярность и сложная структура асфальтенов не только оказывают существенное влияние на вязкость природной нефти, но и способствуют процессам их флокуляции и осаждения в ходе добычи, транспортировки и переработки нефти, что заметно усложняет соответствующие технологические процессы.

Анализ существующих экспериментальных данных свидетельствует о том, что процесс формирования АСП-ассоциатов в нефти и нефтяных фракциях достаточно сложен и многообразен и не всегда соответствует классическому описанию агрегации в коллоидных системах [3–8]. Растворы асфальтенов в смесях толуола и н-гептана удобны для исследования условий стабильности и осаждения асфальтенов и могут рассматриваться в качестве модельной системы при изучении явления агрегации в коллоидных нефтяных жидкостях. В частности, в такой системе существует пороговое значение объемной доли гептана, при которой раствор асфальтенов становится неустойчивым и начинается их агрегация. Хотя кинетика агрегации коллоидных частиц

активно исследуется в течение последних десятилетий, механизмы агрегации и процессы формирования фрактальных агрегатов для таких сложных коллоидных систем, как растворы асфальтенов в углеводородах до сих пор до конца не поняты. Очевидно, что использование новых научных подходов и передовых экспериментальных методов может существенно помочь в решении данных задач. Одним из наиболее перспективных методов изучения процесса агрегации в нефтяных коллоидных системах является метод динамического рассеяния света.

Метод динамического рассеяния света

Динамическое рассеяние света является одним из наиболее информативных методов исследования коллоидных систем. Коллоидные частицы, или макромолекулы, диспергированные в жидкости, совершают в ней хаотичное броуновское движение. Это движение приводит к флуктуациям локальной концентрации частиц и, как следствие, локальным флуктуациям показателя преломления. Соответственно, прохождение света через такую среду сопровождается рэлеевским рассеянием. Информация о процессах агрегации в коллоидных системах содержится в зависящей от времени корреляционной функции интенсивности рассеяния света $I(t)$. Временная автокорреляционная функция $G(\tau)$ интенсивности рассеяния света согласно определению имеет следующий вид:

$$G(\tau) = \frac{1}{t_{изм}} \int_0^{\tau_{изм}} I(t)I(t - \tau)dt, \tag{1}$$

где τ – время задержки; $t_{изм}$ – время накопления (измерения) корреляционной функции. Очевидно, что при $\tau = 0$ автокорреляционная функция (1) равна среднему квадрату интенсивности рассеяния $\langle I^2 \rangle$. В свою очередь, для бесконечного времени задержки корреляция значений интенсивности отсутствует и автокорреляционная функция (1) равна квадрату средней интенсивности рассеяния:

$$G(\infty) = \langle I \rangle^2. \tag{2}$$

Для случая рассеяния в монодисперсном образце с не взаимодействующими сферическими частицами временная автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света имеет простой (одноэкспоненциальный) вид:

$$G(\tau) = A \exp(-\tau/\tau_{рел}) + B. \tag{3}$$

Здесь базовый уровень корреляции B является квадратом средней интенсивности рассеяния; A – амплитуда. Отношение A/B характеризует степень когерентности рассеянного света (его значение всегда меньше единицы). Характерное время релаксации флуктуаций концентрации $\tau_{рел}$ напрямую связано с коэффициентом диффузии частиц D [9]:

$$D = \frac{1}{2\tau_{рел}k^2}, \tag{4}$$

где $k = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ – волновое число рассеяния

(n – показатель преломления жидкости, λ – длина волны падающего света в вакууме, θ – угол рассеяния).

Выражение (4) следует из общего решения уравнения диффузии, описывающего движение частиц в жидкости [10]. Средний радиус частиц (агрегатов) R , рассчитанный по формуле Стокса – Эйнштейна, определяется выражением

$$R = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}, \tag{5}$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; η – сдвиговая вязкость жидкости. Размер частиц, рассчитанный по формуле (5), называется их гидродинамическим радиусом. Он может быть больше геометрического радиуса частиц за счет возможной адсорбции на них молекул растворителя или молекул поверхностно-активных веществ, присутствующих в коллоидном растворе. Однако в большинстве практически интересных случаев различие между гидродинамическим и геометрическим радиусами частиц крайне незначительно и им можно пренебречь.

Выражения (3) и (4) справедливы для не взаимодействующих монодисперсных сферических частиц. Однако, если частицы участвуют в процессе агрегации, они заведомо взаимодействуют между собой. Тем не менее указанные выражения вполне применимы для качественного описания изменения эффективного размера частиц, если характерное время агрегации много больше времени измерения $t_{изм}$.

До недавнего времени применение метода динамического рассеяния для исследования дисперсных нефтяных систем сдерживалось значительным поглощением ими света в видимой части спектра и их крайне малой прозрачностью. Указанные препятствия удается

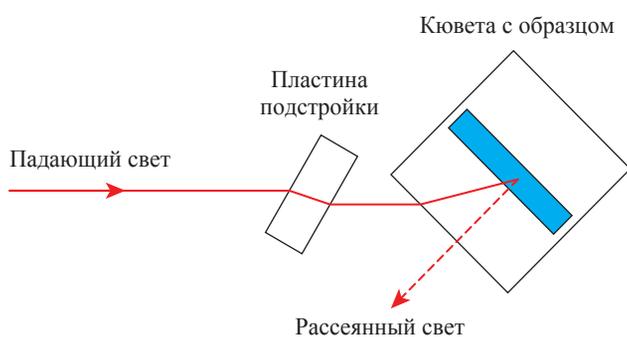


Рис. 1. Оптическая схема обратного рассеяния

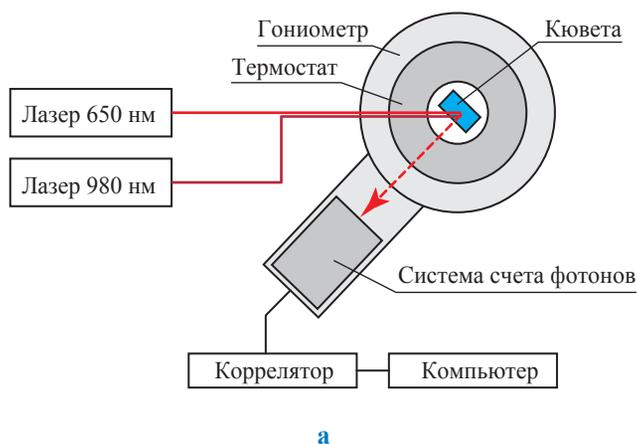
преодолеть благодаря специальной оптической схеме обратного рассеяния (рис. 1).

В геометрии «обратного рассеяния» прямоугольная кювета с образцом расположена под углом 45° относительно падающего лазерного луча. Оптическая ось фотоприемника рассеянного света нормальна к передней плоскости кюветы. Рассеянный в обратном направлении свет собирается из области вблизи входа лазерного луча в исследуемый образец. Для подстройки оптической схемы используется плоскопараллельная оптическая пластина толщиной 10 мм. Поворот этой пластины дает возможность сдвигать с необходимой точностью падающий на образец лазерный луч. Такая схема позволяет определять размер частиц во многих практически непрозрачных жидкостях. Важно отметить, что в отношении малопрозрачных, сильно поглощающих жидкостей с высокой концентрацией рассеивающих частиц обычно не составляет проблемы интерпретировать результаты динамического

рассеяния света, поскольку сильное поглощение света существенно ослабляет эффект многократного рассеяния света. Напротив, в случае прозрачных жидкостей с высокой плотностью рассеивателей, как правило, возникает многократное рассеяние, которое препятствует корректной обработке результатов аналогичных оптических измерений.

Важным шагом в развитии методов рассеяния света для исследования нефтяных систем явилось использование ближнего инфракрасного диапазона света. Например, нефти уже достаточно прозрачны для лазерного света с длиной волны порядка 1 мкм. Для данного спектрального диапазона разработаны эффективные и доступные лазерные источники света и высокочувствительные системы счета фотонов, которые с успехом используются при создании инфракрасных спектрометров динамического рассеяния света. Принципиальная схема и фотография одного из разработанных авторами приборов – анализатора дисперсных свойств углеводородных систем Photocor Petrotest [10, 11] – представлены на рис. 2.

В качестве источников света в приборе использованы термостабилизированные однодиодные лазеры с различными длинами волны излучения. В базовой модели прибора установлены два лазера с длинами волн излучения 650 и 980 нм. Направление вектора поляризации излучения может устанавливаться любым в соответствии с поставленной задачей. Инфракрасный лазер ($\lambda = 980$ нм) позволяет исследовать непрозрачные для видимого света образцы нефти. При необходимости,



а

б

Рис. 2. Принципиальная схема (а) и внешний вид (б) анализатора дисперсных свойств углеводородных систем Photocor Petrotest: на переднем плане фотографии оптическая ячейка высокого давления, применяемая для проведения измерений при пластовых условиях

например, для исследования флуоресцентных характеристик углеводородных образцов, прибор может быть снабжен лазерами с другими длинами волн в диапазоне $\lambda = 370 \dots 1100$ нм. В качестве приемника света применяется система счета фотонов на термостабилизированном лавинном фотодиоде, работающем в широком спектральном диапазоне. Температура исследуемого образца может устанавливаться и стабилизироваться в пределах $0 \dots 150$ °С прецизионным термостатом. Управление температурой осуществляется с помощью четырех термоэлектрических элементов. В качестве датчика температуры используется пленочный платиновый термометр сопротивления. Для измерений в широком диапазоне давлений (включая значения, соответствующие пластовым условиям) используется специально разработанная оптическая ячейка высокого давления [12]. Для измерения давления применяется термостатированный тензометрический датчик, соединенный с внутренним объемом оптической ячейки тонким капилляром из нержавеющей стали. Для проведения измерений при атмосферном давлении в качестве измерительной ячейки возможно использовать различные стандартные оптические кюветы и пробирки. Интегральная интенсивность и спектральные характеристики рассеянного света анализируются цифровым многоканальным коррелятором. Управление прибором и обработка получаемых результатов осуществляется внешним компьютером, информация в который передается

по USB-кабелю. В состав программного обеспечения входят программы управления прибором и процессом измерения, а также обработки результатов измерения интенсивности статического и динамического рассеяния света.

Коррелятор имеет два варианта шкалы τ , соответствующих разным режимам его работы: линейную шкалу с равноотстоящими точками измеряемой корреляционной функции и квазилогарифмическую шкалу, соответствующую так называемому режиму мульти-тау (нескольких времен задержки). При работе коррелятора в режиме мульти-тау нет необходимости в подстройке шкалы τ , что очень удобно при исследовании полидисперсных образцов. Линейная шкала коррелятора позволяет достичь максимальной точности измерения в коллоидных системах с мономодальным распределением частиц по размерам. Примеры измеренных корреляционных функций для обоих режимов работы коррелятора представлены на рис. 3.

Точность измерений для прозрачных образцов достаточно высока, так что удается определять не только средний размер частиц, но и распределение частиц по размерам в случае полидисперсных образцов. К сожалению, нефтяная непрозрачная система является достаточно сложным объектом исследования для метода рассеяния света, вследствие чего только средний радиус частиц может быть надежно определен, что соответствует обработке получаемой временной корреляционной функции на одноэкспоненциальную зависимость (3).

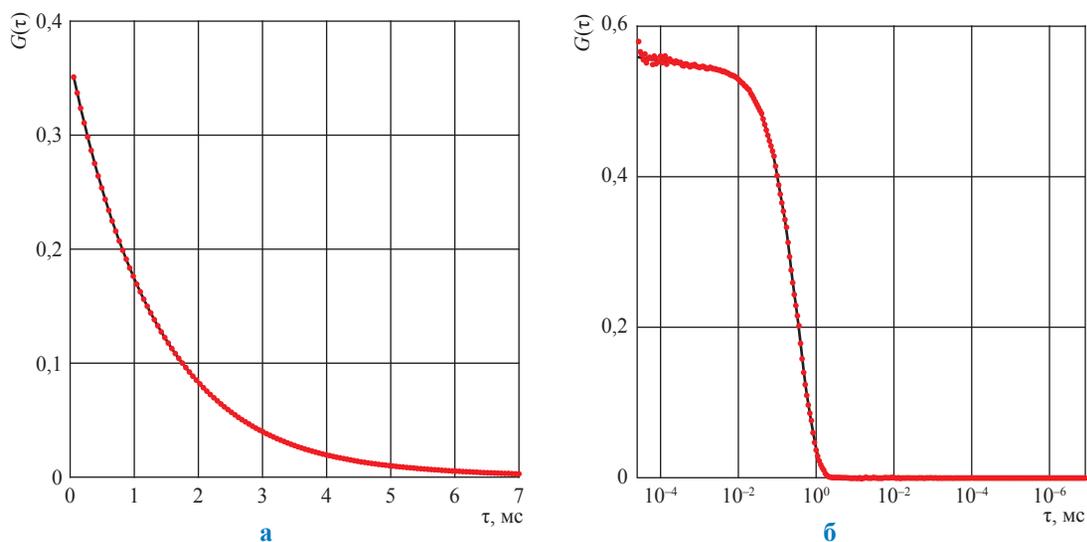


Рис. 3. Примеры измеренных автокорреляционных функций (см. формулу (3)) для прозрачной водной дисперсии латексных частиц с радиусом 100 нм: а – линейный коррелятор; б – квазилогарифмический коррелятор

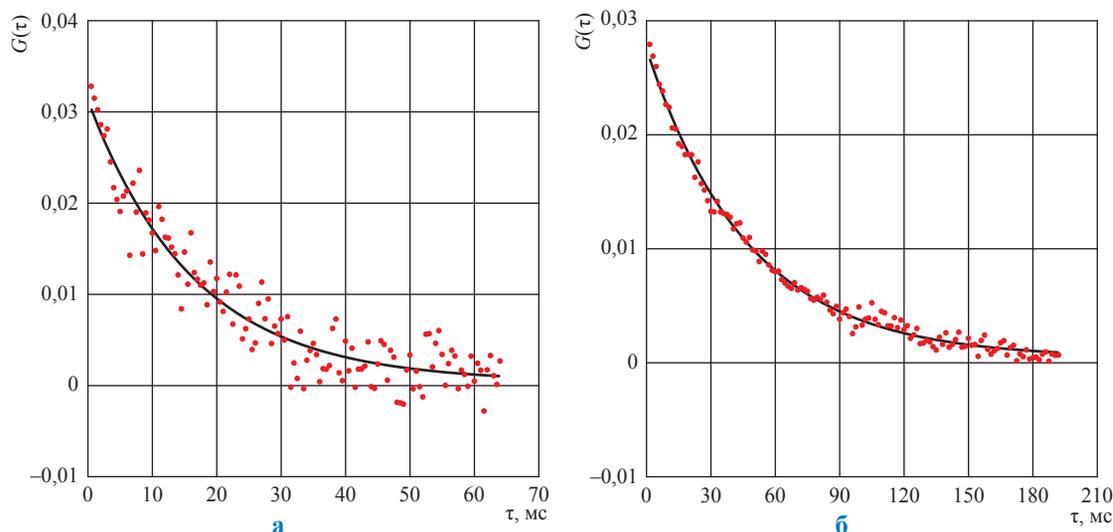


Рис. 4. Примеры автокорреляционных функций (см. формулу (3)) для агрегации асфальтенов в природной нефти (месторождение Swanson River), вызванной добавлением 5 % об. н-гептана в качестве осадителя, $t_{G(t)} \approx 3$ мин: а – после 13 мин агрегации, $R \approx 0,44$ мкм; б – после 3450 мин агрегации, $R \approx 1,49$ мкм

На рис. 4 представлены примеры корреляционных функций, полученных при исследовании процессов агрегации асфальтенов в природной нефти [13, 14].

На начальном этапе агрегации размер образующихся агрегатов и их концентрация относительно невелики, поэтому точность измерения корреляционной функции довольно низкая (см. рис. 4а). Для развитого процесса агрегации, характеризующегося большим значением R и высокой концентрацией агрегатов, точность измерения корреляционной функции существенно выше (см. рис. 4б). Однако в любом случае точности измерения $G(\tau)$ в нефтяном образце не достаточно для получения информации о полидисперсности растущих агрегатов. К тому же в процессе агрегации R непрерывно растет, что не позволяет повысить статистическую точность его определения простым увеличением $t_{\text{изм}}$.

Агрегация асфальтенов в модельной системе «толуол – гептан»

С учетом сложности исследования растворов асфальтенов оптическими методами для получения воспроизводимых результатов приемлемого качества исследуемые образцы подвергались предварительной подготовке [15]. В частности, асфальтены заранее обезвоживались, а их раствор в толуоле фильтровался через микропористый фильтр. Для каждого

эксперимента готовили свежий образец. В качестве осадителя асфальтенов использовался отфильтрованный химически чистый н-гептан. Чтобы избежать эффекта возникновения тепловой линзы, оптические измерения проводились при минимально допустимой мощности зондирующего луча, которая при необходимости дополнительно уменьшалась нейтральными оптическими фильтрами.

Измерение размеров асфальтеновых агрегатов начиналось сразу после добавления в раствор асфальтенов в толуоле осадителя – н-гептана. Для получения результатов приемлемого качества значение $t_{\text{изм}}$ при каждом измерении подбиралось в зависимости от скорости процесса агрегации и варьировалось в диапазоне 1...15 мин. Общая продолжительность каждого эксперимента составляла от 10 мин до нескольких дней. Все указанные эксперименты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Измеряемыми величинами являлись интенсивность $I(t)$ и ее корреляционная функция $G(\tau)$. Полученные корреляционные функции обрабатывались на одноэкспоненциальную зависимость (3), исходя из которой рассчитывались эффективный коэффициент диффузии D и средний гидродинамический радиус R растущих асфальтеновых агрегатов [16]. При расчетах использовались табличные значения вязкости смеси толуола и н-гептана.

Представленные далее результаты получены для асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Каражанбас (Казахстан) с содержанием асфальтенов 6,2 % [17]. Для исследований были приготовлены три исходных раствора асфальтенов в толуоле с концентрацией асфальтенов 1; 5 и 10 г/л соответственно. Путем постепенного добавления в указанные растворы н-гептана определялся пороговый объем последнего, при котором запускался процесс агрегации асфальтенов, что контролировалось с помощью рассеяния света. Исследовался рост асфальтеновых агрегатов для растворов с пороговым (минимальным) содержанием н-гептана, а также для нескольких растворов с содержанием н-гептана выше порогового значения. В частности, изучена кинетика агрегации асфальтенов при трех содержаниях н-гептана в растворе с начальной концентрацией асфальтенов 1 г/л, семи содержаниях н-гептана в растворе с начальной концентрацией асфальтенов 10 г/л и одним содержанием н-гептана в растворе с начальной концентрацией асфальтенов 5 г/л [14, 15].

В общем случае процесс агрегации в коллоидной системе контролируется двумя характерными временами: диффузионным временем τ_d и реакционным временем τ_r . При $\tau_d \gg \tau_r$ кинетика агрегации определяется диффузией и соответствует диффузионно-лимитированной агрегации (ДЛА). Напротив, при $\tau_r \gg \tau_d$ кинетика агрегации определяется скоростью реакции (взаимодействия) и соответствует реакционно-лимитированной агрегации (РЛА) [18, 19]. Согласно решению уравнения Смолуховского [20] процессы кинетики ДЛА и РЛА для рыхлых (фрактальных) коллоидных агрегатов описываются следующими простыми формулами:

$$N = 1 + t/\tau_d, \quad R = R_0(1 + t/\tau_d)^{1/d_\phi} \quad \text{для ДЛА}; \quad (6)$$

$$N = \exp(t/\tau_r), \quad R = R_0 \exp(t/\tau_r d_\phi) \quad \text{для РЛА}, \quad (7)$$

где N – среднее число исходных коллоидных частиц в растущем агрегате; R_0 – начальный размер агрегирующих частиц; t – время с начала запуска процесса агрегации; d_ϕ – фрактальная размерность агрегатов, определяемая выражением $N = (R/R_0)^{d_\phi}$. Следует отметить, что значения d_ϕ и R_0 могут быть разными для ДЛА и РЛА.

На рис. 5 показана временная зависимость среднего радиуса асфальтеновых агрегатов, образующихся при добавлении разного объема н-гептана в раствор с начальной концентрацией асфальтенов в толуоле 1 г/л. При этом значения величин R_0 и d_ϕ в выражении (6) рассматривались как подгоночные параметры. В результате обработки получено практически одинаковое для всех исследованных растворов асфальтенов значение $d_\phi \approx 1,7 \pm 0,2$, хорошо согласующееся с известным результатом для классических коллоидных систем с ДЛА, для которых $d_\phi \approx 1,75 \pm 0,05$ [18, 19]. Характерное время агрегации τ_d существенно зависит от содержания н-гептана (см. далее). В частности, пороговое значение содержания н-гептана, при котором запускается процесс агрегации асфальтенов в растворе толуола, близко к 55 % об. При увеличении содержания н-гептана до 70 % об. характерное значение τ_d уменьшается в 50 раз! Содержание н-гептана 70 % об. соответствует наибольшему значению τ_d , при котором еще возможно исследовать агрегацию в обсуждаемом растворе асфальтенов оптическим методом.

Характер роста агрегатов в растворе асфальтенов в толуоле с высокой начальной концентрацией асфальтенов 10 г/л явно отличается от степенного вида, соответствующего ДЛА

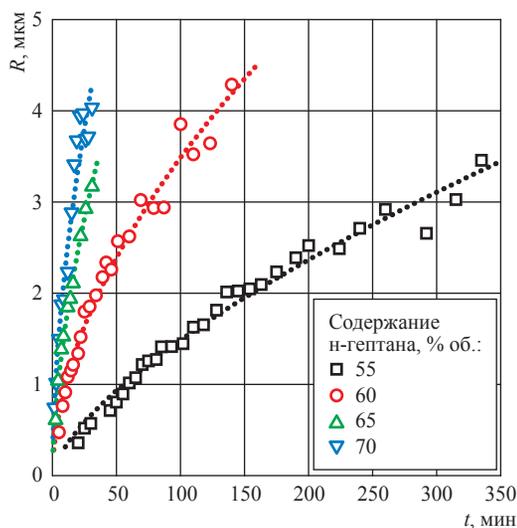


Рис. 5. Средний радиус асфальтеновых агрегатов как функция времени для слабоконцентрированного раствора асфальтенов (1 г/л) в толуоле при добавлении н-гептана в разных концентрациях: результаты измерений и их аппроксимация степенным законом (6), соответствующим ДЛА

(рис. 6, см. рис. 5). В этом случае значение R экспоненциально растет со временем и хорошо описывается формулой (7), соответствующей РЛА. Следует отметить, что τ_p , как и τ_d в случае ДЛА, сильно зависит от количества н-гептана, добавляемого в раствор асфальтенов в толуоле, и уменьшается более чем в 50 раз

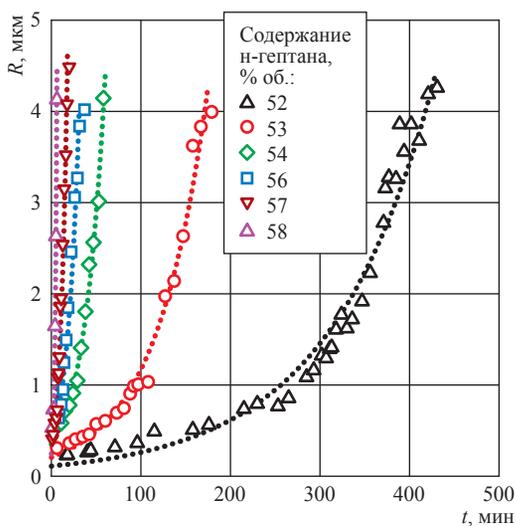


Рис. 6. Средний радиус асфальтовых агрегатов как функция времени для концентрированного раствора асфальтенов (10 г/л) в толуоле при добавлении н-гептана в разных концентрациях: результаты измерений и их аппроксимация степенным законом (7), соответствующим РЛА

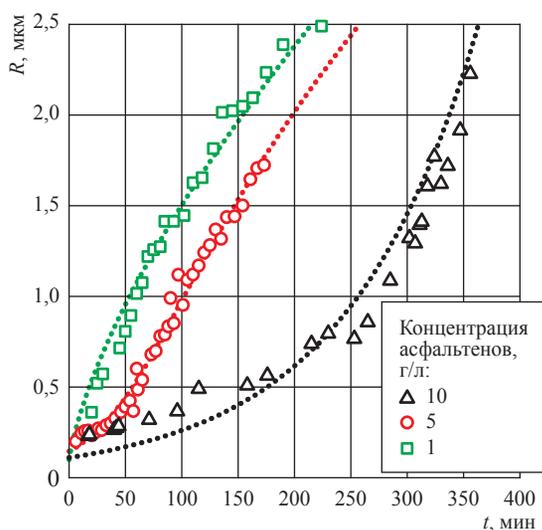


Рис. 7. Средний радиус агрегатов как функция времени для разных исходных концентраций асфальтенов в толуоле при пороговом содержании н-гептана

при увеличении содержания н-гептана от порогового значения 52 % об. до 58 % об.

Экспериментальные результаты для всех трех исходных концентраций асфальтенов в толуоле представлены на рис. 7. Кинетика агрегации в модельной системе с промежуточной концентрацией асфальтенов 5 г/л во всем временном интервале измерений не может быть описана единым образом ни степенной (соответствующей ДЛА), ни экспоненциальной (соответствующей РЛА) зависимостями. На временной зависимости среднего радиуса асфальтовых агрегатов отчетливо выделяются два участка: начальный экспоненциального вида и последующий (при больших временах агрегации) степенного вида. Последнее указывает, что при промежуточных концентрациях асфальтенов в растворе толуола и н-гептана имеет место кроссоверный режим агрегации, начинающийся как РЛА и трансформирующийся в дальнейшем в ДЛА.

Для описания наблюдаемого кроссоверного режима агрегации асфальтенов может быть предложено следующее простое уравнение для числа частиц в растущем агрегате [21]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N}{\tau_d \gamma N + \tau_p}, \quad (8)$$

где $\gamma = (R/R_0)^{d_\phi}$. При $\tau_p \gg \tau_d \gamma N$ это уравнение описывает РЛА. С ростом N параметр $\tau_d \gamma N$ становится больше, чем время τ_p , и при $\tau_p \ll \tau_d \gamma N$ представленное уравнение описывает ДЛА. Интегрируя уравнение (8), получаем уравнение, определяющее число агрегации N :

$$(N-1) \left(\frac{\tau_d \gamma}{\tau_p} \right) + \ln N = \frac{t}{\tau_p}, \quad (9)$$

с учетом которого средний радиус R растущих агрегатов определяется уравнением

$$\tau_d \left(\frac{R}{R_0} \right)^{d_\phi} + \tau_p d_\phi \ln \left(\frac{R}{R_0} \right) = t. \quad (10)$$

Сплошные кривые на рис. 8 соответствуют обработке экспериментальных данных в соответствии с формулой (6) для ДЛА, формулой (7) для РЛА и формулой (9) для переходного кроссоверного режима агрегации.

Хотя кроссоверные уравнения (9), (10) являются чисто феноменологической интерполяцией двух предельных случаев – РЛА и ДЛА, за ними стоит простая физическая идея. В самом деле, при низкой концентрации асфальтенов в толуоле (1 г/л) характерное

время между встречей (столкновением) агрегирующих асфальтеновых частиц, определяемое диффузией, достаточно велико и имеет место режим ДЛА. Напротив, при высокой концентрации асфальтенов в толуоле (10 г/л) скорость агрегации определяется временем реакции (слияния) агрегирующих частиц, обусловленным необходимостью преодоления активационного энергетического барьера, и имеет место режим РЛА. Наконец, при промежуточной концентрации асфальтенов (5 г/л) начальный этап агрегации проходит в соответствии с РЛА, тогда как с ростом агрегатов и, соответственно, обеднением раствора исходными асфальтеновыми частицами происходит плавный переход к режиму ДЛА. К сожалению, экспериментально подтвердить указанную картину не удалось из-за невозможности надежного измерения размеров частиц (агрегатов) нанометрового диапазона на начальном этапе агрегации в непрозрачных нефтяных системах.

Зависимости τ_d ДЛА и τ_p РЛА от содержания *n*-гептана *c* показана на рис. 9. Их можно качественно описать степенным законом $\tau_{dh} \propto (c - c_0)^{-x}$, где c_0 – пороговое содержание *n*-гептана. В частности, если начальная концентрация асфальтенов в толуоле составляет 1 г/л, $c_0 = 54,5$ % об. и $x = 1,1$; а если 10 г/л, $c_0 = 51$ % об. и $x = 1,9$.

Примечательно, что кинетика агрегации асфальтенов в смеси толуола и гептана хорошо описывается классической теорией агрегации коллоидов. Можно утверждать, что асфальтеновые растворы являются типичными коллоидными системами. Подобное поведение агрегации наблюдается для многих исследованных авторами асфальтенов, извлеченных из различных видов природной нефти [22–26].

Результаты работы показывают, что динамическое рассеяние света является эффективным методом исследования дисперсных свойств нефтяных коллоидов, в состав которых входят тяжелые АСП-фракции нефти. Оригинальные модификации классических оптических схем, включая геометрию обратного рассеяния и использование ближнего инфракрасного диапазона лазерного излучения, позволяют измерять размеры коллоидных агрегатов в сильно поглощающих и практически непрозрачных для видимого света углеводородных системах. Агрегация асфальтенов в жид-

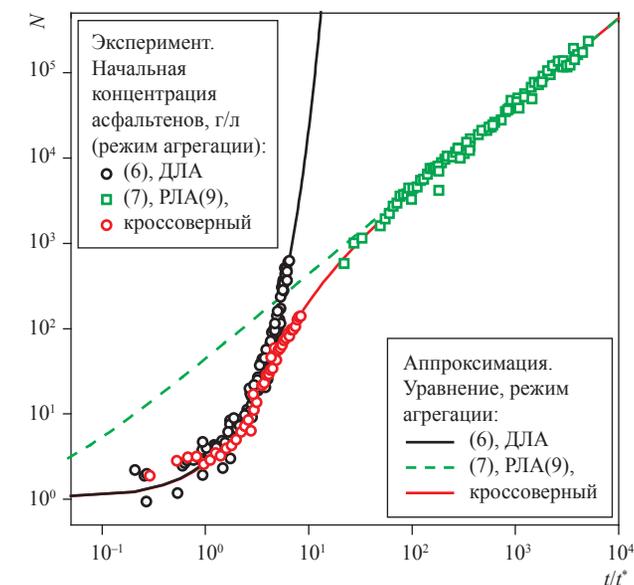


Рис. 8. Число агрегации как функция приведенного времени агрегации t/t^* , где: $t^* = \tau_d$ для ДЛА, $t^* = \tau_p$ для РЛА; $t^* = \tau_d \gamma N$ для кроссоверного режима

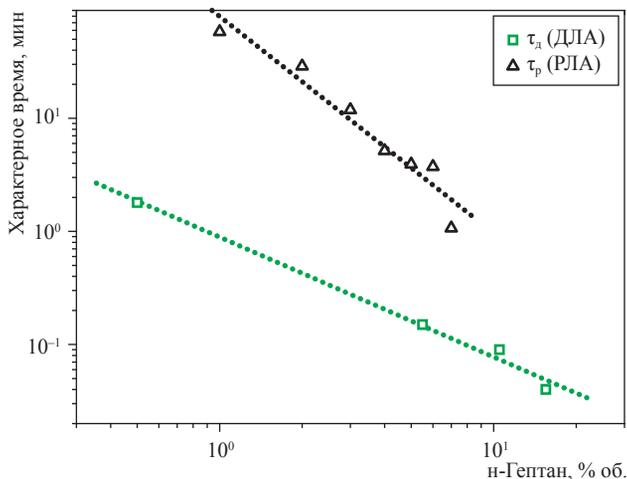


Рис. 9. Характерное время ДЛА и РЛА асфальтенов (1 и 10 г/л соответственно) в толуоле как функции объемной доли осадителя (*n*-гептана)

ких углеводородных системах в зависимости от их исходной концентрации может происходить в соответствии с двумя физически различными режимами – диффузионно-лимитированным и реакционно-лимитированным. Для коллоидных растворов с промежуточной начальной концентрацией асфальтенов наблюдается переходный кроссоверный режим агрегации: от РЛА на начальной стадии агрегации к ДЛА при больших временах агрегации. Наблюдаемые режимы агрегации в нефтяных системах соответствуют универсальным процессам агрегации в классических коллоидах.

Недавние результаты исследований процессов агрегации асфальтенов методом динамического рассеяния света [26] указывают на существенное влияние смол на структуру асфальтеново-смолистых агрегатов и стабильность тяжелых фракций нефти.

Для продолжения оптических исследований агрегации асфальтенов в углеводородных системах представляют интерес измерения при высоких термобарических параметрах, соответствующих пластовым условиям. Перспективным представляется также изучение микрологии природной нефти и нефтяных систем методом динамического рассеяния света путем измерения сдвиговой вязкости при диффузии калиброванных броуновских частиц.

Разработанные новые оптические методы и приборы открывают широкие возможности экспресс-диагностики начальных стадий агрегации АСП-фракций, что позволит сократить риск аварийных ситуаций при добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья. Описанная техника представляется весьма актуальной для исследования эффективности существующих и вновь разрабатываемых ингибиторов выпадения АСП. В перспективе

возможно создание измерительных систем для мониторинга в реальном масштабе времени коллоидного состояния АСП-фракций природных углеводородов на всех этапах их добычи и переработки.

Благодарности

Авторы искренне благодарны своим коллегам и соавторам, которые в разные годы активно участвовали в развитии исследований явления агрегации в коллоидных нефтяных жидкостях методом динамического рассеяния света, и выражают особую признательность многолетнему руководителю лаборатории фазовых переходов и критических явлений ИПНГ РАН Евгению Ефимовичу Городецкому, которого сейчас нет среди нас, за стиль руководства и плодотворное участие в работах в рамках данного научного направления.

Статья подготовлена по результатам НИР № АААА-А19-119030690057-5, проводимой по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук в рамках Государственного задания № 075-00754-19-00.

Список литературы

1. Sheu E.Y. Colloidal properties of asphaltenes in organic solvent / E.Y. Sheu, D.A. Storm // Asphaltenes: Fundamentals and applications / E.Y. Sheu and O.C. Mullins (eds.). – N.Y.: Plenum, 1995. – С. 1.
2. Groenzin H. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources / H. Groenzin, O.C. Mullins // Energy and Fuels. – 2000. – № 14. – С. 667–684.
3. Buckley J.S. Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils / J.S. Buckley, G.J. Hirasaki, Y. Liu et al. // Petroleum Sci. Technol. – 1998. – Т. 16. – № 3, 4. – С. 251–285.
4. Wang J. Predicting asphaltene flocculation in crude oils: PHD thesis / J. Wang. – New Mexico, Socorro: New Mexico Institute of Mining & Technology, 2000. – 87801 с.
5. Mason T.G. Time-resolved small angle neutron scattering measurements of asphaltene nanoparticle aggregation kinetics in incompatible crude oil mixtures / T.G. Mason and M.Y. Lin // J. Chem. Phys. – 2003. – Т. 119. – № 1. – С. 565–571. – <https://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/pdf/publications/0108.pdf>
6. Nassar N.N. Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates / N.N. Nassar, S. Betancur, S. Acevedo et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – Т. 54. – № 33. – С. 8201–8211.
7. Shojaati F. Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation. / F. Shojaati, M. Riazi, S.H. Mousavi et al. // Colloids and Surfaces A. – 2017. – Т. 531. – С. 99–110.
8. Hemmati-Sarapardeh A. Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation / A. Hemmati-Sarapardeh, B. Dabir, M. Ahmadi et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Т. 264. – С. 410–424.
9. Oliver C.J. Correlation techniques / C.J. Oliver // Photon correlation and light beating spectroscopy / H.Z. Cummins, E.R. Pike (eds.). – N.Y.: Plenum, 1974. – С. 151–223. – (NATO Advanced Study Institutes Series B: Physics. – Т. 3).

10. Ашихмин В.С. Портативный оптический анализатор углеводородных систем / В.С. Ашихмин, В.А. Дешабо, С.А. Долгушин и др. // Актуальные проблемы нефти и газа [электрон. ресурс]. – 2018. – Вып. 1 (20). – http://oilgasjournal.ru/issue_20/podnek.html
11. Патент РФ № 184554. Анализатор кинетики тяжелых фракций нефти / В.А. Дешабо, Д.И. Юдин, И.К. Юдин и др.; ООО «Фотокор»; заявл. 26.03.2018; опубл. 30.10. 2018, бюл. № 31.
12. Кияченко Ю.Ф. Простая оптическая ячейка высокого давления для экспериментального изучения околокритического фазового поведения модельных и природных углеводородных смесей / Ю.Ф. Кияченко, В.Э. Поднек // Актуальные проблемы нефти и газа [электрон. ресурс]. – 2017. – Вып. 3 (18). – http://oilgasjournal.ru/issue_18/kiyachenko.html
13. Yudin I.K. Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions / I.K. Yudin, M.A. Anisimov // *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics* / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami et al. (eds.). – N.Y.: Springer, 2006. – С. 431–459.
14. Burya E.G. Light-scattering study of petroleum asphaltene aggregation / E.G. Burya, I.K. Yudin, V.A. Dechabo et al. // *Appl. Opt.* – 2001. – Т. 40. – С. 4028.
15. Yudin I.K. Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene–heptane mixtures / I.K. Yudin, G.L. Nikolaenko, E.E. Gorodetskii et al. // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 1998. – Т. 20. – № 3, 4. – С. 297–301.
16. Photocor [электрон. ресурс]. – <http://www.photocor.com>
17. Yudin I.K. Universal behavior of asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions / I.K. Yudin, G.L. Nikolaenko, E.E. Gorodetskii et al. // *J. Petrol. Sci. Technol.* – 1998. – Т. 16. – № 3, 4. – С. 395–414. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10916469808949790>.
18. Weitz D.A. Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids / D.A. Weitz, J.S. Huang, M.Y. Lin et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Т. 54. – С. 1416.
19. Lin M.Y. Universal reaction-limited colloid aggregation / M.Y. Lin, H.M. Lindsay, D.A. Weitz et al. // *Phys. Rev. A.* – 1990. – Т. 41. – С. 2005.
20. Smoluchowski M., von. Drei Vortrage uber Diffusion. Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen / M. von Smoluchowski // *Physikalische Zeitschrift.* – 1916. – Т. 17. – С. 557–571.
21. Yudin I.K. Crossover from reaction-limited aggregation to diffusion-limited aggregation of asphaltenes in hydrocarbon solutions. / I.K. Yudin, G.L. Nikolaenko, E.E. Gorodetskii et al. // *Porous Media: Physics, Models, Simulation.* – Singapore: World Scientific, 2000. – С. 75.
22. Anisimov M.A. Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy / M.A. Anisimov, I.K. Yudin, V.V. Nikitin et al. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Т. 99. – С. 9576.
23. Yudin I.K. Crossover kinetics of asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions / I.K. Yudin, G.L. Nikolaenko, E.E. Gorodetskii et al. // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.* – 1998. – Т. 251 (1). – С. 235–244.
24. Burya E.G. Colloidal properties of crude oils studied by dynamic light-scattering / E.G. Burya, I.K. Yudin, V.A. Dechabo et al. // *Int. J. Thermophys.* – 2001. – Т. 22. – С. 1397.
25. Yudin I.K. Photon correlation spectroscopy of opaque fluids / I.K. Yudin, G.L. Nikolaenko // *Light scattering and photon correlation spectroscopy* / E.R. Pike and J.B. Abbiss (eds.). – The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997. – С. 341–352. – (NATO Science Series 3: High Technology. – Т. 40).
26. Anisimov M.A. Effects of resins on aggregation and stability of asphaltenes / M.A. Anisimov, Y.M. Ganeeva, E.E. Gorodetskii et al. // *Energy and Fuels* – 2014. – Т. 28. – С. 6200–6209.

Analyzing dispersion properties of heavy hydrocarbon fractions using a method of dynamic light scattering

V.A. Deshabo¹, Yu.F. Kiyachenko¹, V.I. Kosov¹, V.E. Podnek^{1*}, D.I. Yudin¹, I.K. Yudin¹

¹ Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences, Bld. 3, Gubkina street, Moscow, 119333, Russian Federation

* E-mail: podnek77@gmail.com

Abstract. This is a review of dynamic-light-scattering studies of asphaltenes aggregation in hydrocarbon model systems and crude oil. The results of tests have been obtained by means of the specially designed devices using

backscattering of light in the visible and near-infrared ranges. The used experimental technique enables to measure the intensity of light scattering in “opaque” colloidal systems, including crude oil and various petroleum products, which are characterized by strong light absorption. Different modes of asphaltene aggregation in a solution of asphaltenes in toluene have been investigated using n-heptane as a precipitant. The obtained results clearly testify existence of a threshold volume of a precipitating additive, when the aggregation of asphaltenes is boosted manifesting growth of colloidal aggregates. In case of the threshold volume of precipitator the aggregation process is very slow and lasts tens of hours. If volume fraction of the precipitator increases, the aggregation process will significantly accelerate and could last several minutes. The classical theory of colloid aggregation describes kinetics of asphaltene aggregation in oil systems well enough. The developed methods and devices open wide possibilities for express diagnosis of the initial stages of aggregation for asphaltene-resin-paraffin fractions during extraction, transportation and processing of hydrocarbon raw materials.

Keywords: hydrocarbons, crude oil, asphaltenes, resins, colloidal particles, dynamic light scattering, aggregation kinetics.

References

1. SHEU E.Y., D.A. STORM. Colloidal properties of asphaltenes in organic solvent. In: E.Y. SHEU and O.C. MULLINS (eds.). *Asphaltenes: Fundamentals and applications*. N.Y.: Plenum, 1995, p. 1.
2. GROENZIN, H., O.C. MULLINS. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy and Fuels*. 2000, vol. 14, pp. 667–684. ISSN 0887-0624.
3. BUCKLEY, J.S., G.J. HIRASAKI, Y. LIU et al. Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils. *Petroleum Sci. Technol.* 1998, vol. 16, no. 3 and 4, pp. 251–285. ISSN 1091-6466.
4. WANG, J. *Predicting asphaltene flocculation in crude oils*. PHD thesis. New Mexico Institute of Mining & Technology. Socorro, New Mexico, 2000, 87801 p.
5. MASON T.G., M.Y. LIN. Time-resolved small angle neutron scattering measurements of asphaltene nanoparticle aggregation kinetics in incompatible crude oil mixtures. *J. Chem. Phys.* 2003, vol. 119, no. 1, pp. 565–571. ISSN 0021-9606. Available from: <https://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/pdf/publications/0108.pdf>
6. NASSAR, N.N., S. BETANCUR, S. ACEVEDO et al. Development of a population balance model to describe the influence of shear and nanoparticles on the aggregation and fragmentation of asphaltene aggregates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, no. 54 (33), pp. 8201–8211. ISSN 0888-5885.
7. SHOJAATI, F., M. RIAZI, S.H. MOUSAVI et al. Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation. *Colloids and Surfaces A*. 2017, vol. 531, pp. 99–110. ISSN 0927-7757.
8. HEMMATI-SARAPARDEH, A., B. DABIR, M. AHMADI et al. Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. *Journal of Molecular Liquids*. 2018, vol. 264, pp. 410–424. ISSN 0167-7322.
9. OLIVER, C.J. Correlation techniques. In: H.Z. CUMMINS and E.R. PIKE (eds.). *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*. N.Y.: Plenum, 1974, p. 151–223. NATO Advanced Study Institutes Series B: Physics, vol. 3.
10. ASHIHMIN, V.S., V.A. DECHABO, S.A. DOLGUSHIN et al. Portable optical analyzer of hydrocarbon systems [Portativnyy opticheskiy analizator uglevodorodnykh sistem] In: *Aktualnyye Problemy Nefti i Gaza* [online]. 2018, no. 1(20). Available from: http://oilgasjournal.ru/issue_20/podneki.html. ISSN 2078-5712. (Russ.).
11. FOTOKOR LLC. Kinetic analyzer for heavy fractions of oils [Analizator kinetiki tyazhelykh fraktsiy nefti]. Inventors: DECHABO, V.A., D.I. YUDIN, I.K. YUDIN et al. Appl.: 26 March 2018. Publ.: 30 October 2018. RU 184554. (Russ.).
12. KIYACHENKO, Yu.F., V.E. PODNEK. Simple high-pressure optical cell for experimental investigations of near-critical hydrocarbon mixtures [Prostaya opticheskaya yacheyka vysokogo davleniya dlya eksperimentalnogo izucheniya okolokriticheskogo povedeniya modelnykh i prirodnnykh uglevodorodnykh smesey]. In: *Aktualnyye Problemy Nefti i Gaza* [online]. 2017, no. 3(18). Available from: http://oilgasjournal.ru/issue_18/kiyachenko.html. ISSN 2078-5712. (Russ.).
13. YUDIN, I.K., M.A. ANISIMOV. Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions. In: MULLINS, O.C., E.Y. SHEU, A. HAMMAMI et al. (eds.). *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. N.Y., Springer, 2006, pp. 431–459.
14. BURYA, E.G., I.K. YUDIN, V.A. DECHABO et al. Light-scattering study of petroleum asphaltene aggregation. *Appl. Opt.* 2001, vol. 40, p. 4028.
15. YUDIN, I.K., G.L. NIKOLAENKO, E.E. GORODESKII et al. Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene–heptane mixtures. *J. Petrol. Sci. Eng.* 1998, vol. 20, p. 297.
16. Photocor [online]. Available from: <http://www.photocor.com>.
17. YUDIN, I.K., G.L. NIKOLAENKO, E.E. GORODETSKII et al. Universal Behavior of Asphaltene Aggregation in Hydrocarbon Solutions. *J. Petrol. Sci. Technol.* 1998, vol. 16, no. 3 and 4, pp. 395–414. ISSN 1091-6466. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10916469808949790>
18. WEITZ, D.A., J.S. HUANG, M.Y. LIN, et al. Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids. *Phys. Rev. Lett.* 1985, vol. 54, p. 1416. ISSN 0031-9007.

19. LIN, M.Y., H.M. LINDSAY, D.A. WEITZ et al. Universal reaction-limited colloid aggregation. *Phys. Rev. A*. 1990, vol. 41, p. 2005. ISSN 1050-2947.
20. SMOLUCHOWSKI, M., von. Three discourses on diffusion, Brownian movements, and the coagulation of colloid particles [Drei Vortrage uber Diffusion. Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen]. *Physikalische Zeitschrift*. 1916, vol. 17, p. 557–571. (Germ.).
21. YUDIN, I.K., G.L. NIKOLAENKO, E.E. GORODETSKII et al. Crossover from reaction-limited aggregation to diffusion-limited aggregation of asphaltenes in hydrocarbon solutions. In: *Porous Media: Physics, Models, Simulation*. World Scientific, Singapore. 2000, p. 75.
22. ANISIMOV, M.A., I.K. YUDIN, V.V. NIKITIN et al. Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 1995, vol. 99, p. 9576. ISSN 0021-9606.
23. YUDIN, I.K., G.L. NIKOLAENKO, E.E. GORODESKII et al. Crossover kinetics of asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1998, vol. 251 (1), p. 235–244. ISSN 0378-4371.
24. BURYA, E.G., I.K. YUDIN, V.A. DECHABO et al. Colloidal Properties of Crude Oils Studied by Dynamic Light-Scattering. *Int. J. Thermophys.* 2001, vol. 22, p. 1397. ISSN 0195-928X.
25. YUDIN, I.K. AND G.L. NIKOLAENKO. Photon correlation spectroscopy of opaque fluids. In: E.R. PIKE AND J.B. ABBISS (eds.) *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997, pp. 341– 352. NATO Science Series 3: High Technology, vol. 40.
26. ANISIMOV, M.A., Y.M. GANEEVA, E.E. GORODETSKII et al. Effects of resins on aggregation and stability of asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2014, vol. 28, pp. 6200–6209. ISSN 0887-0624.

УДК 547. 538. 536

Зависимость термического давления жидкого этилбензола от параметров состояния

Ф.Г. Абдуллаев

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджан, Az10L0, Баку, Азадлыг проспекти, д. 20
E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru

Ключевые слова: удельный объем, критическая температура, критическое давление, приведенная температура, внутреннее давление, термическое давление.

Тезисы. На основании достоверных экспериментальных термобарических данных вычислены значения внутреннего давления жидкого этилбензола, которые использовались для расчета его термического давления в интервалах температур 0,5...0,9 относительно критической точки и внешних давлений 0,1...50 МПа. Предложено новое уравнение внутреннего давления жидкого этилбензола. На всех исследованных интервалах температур и давлений среднее расхождение между вычисленными и опытными данными составляет $\pm 0,22\%$, а максимальное не превышает $\pm 0,70\%$.

Ароматические углеводороды часто выступают в роли исходного, промежуточного или конечного продукта нефтяной, нефтеперерабатывающей, нефтехимической промышленности, а также широко применяются как теплоноситель и горючее в энергетике. Поэтому эффективность процессов, проводимых во всех перечисленных отраслях, требует наличия надежных, охватывающих широкие диапазоны изменения температур и давлений, данных о теплофизических свойствах этих веществ. С учетом сказанного выполнено исследование термического (полного), т.е. реального, давления жидкого этилбензола в зависимости от температур и внешнего давления.

Впервые предложивший уравнение состояния реальных газов ван дер Ваальс показал, что благодаря влиянию силы притяжения между молекулами у такого газа существует внутреннее давление, которое во много раз превышает внешнее давление. Он же утверждал, что значение внутреннего давления прямо пропорционально квадрату плотности газа (или жидкости). В этой связи внутреннее давление реальных веществ в жидком состоянии будет значительно выше, чем в газообразном, так как плотность молекул в жидком состоянии в несколько раз больше, чем в газообразном. Проведенные за последние примерно 150 лет экспериментальные и расчетно-теоретические работы полностью подтвердили правильность гипотез ван дер Ваальса. Однако требуется обратить особое внимание на то, что ни внешнее, ни внутреннее давление в отдельности не могут считаться истинным параметром состояния реальных газов и жидкостей, так как обе эти величины в отдельности не отражают фактического давления, которому подвергается реальное вещество. Представляется, что истинным параметром состояния реального газа (или жидкости) можно считать только термическое (полное) давление P_T , определяемое как сумма внешнего $P_{\text{экз}}$ и внутреннего $P_{\text{энд}}$ давлений:

$$P_T = P_{\text{экз}} + P_{\text{энд}} \quad (1)$$

Вследствие того, что сила и энергия взаимодействия между молекулами реальных веществ существенно зависят от структуры и физических свойств молекул, то естественно, что и значение $P_{\text{энд}}$ также будет зависеть от этих параметров. С учетом сказанного рассматривается зависимость $P_{\text{энд}}$ жидкого этилбензола от температуры и $P_{\text{экз}}$. Для определения значений $P_{\text{энд}}$ и коэффициентов a и b уравнения ван дер Ваальса

Таблица 1

**Экспериментальные значения¹ ν , см³/г, жидкого этилбензола
при различных температурах и давлениях**

| $P_{\text{экз}}$, МПа | $\tau = T / T_{\text{кр}}$ | | | | | |
|------------------------|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| 0,1 | 1,17288 | 1,25360 | 1,35685 | 1,50240 | 1,74478 | 3,44828 |
| 5 | 1,16782 | 1,24611 | 1,33940 | 1,46800 | 1,67001 | 2,17155 |
| 10 | 1,16252 | 1,23808 | 1,32696 | 1,43947 | 1,59898 | 1,85391 |
| 15 | 1,15754 | 1,22971 | 1,31216 | 1,41603 | 1,55304 | 1,74004 |
| 20 | 1,15260 | 1,22175 | 1,30056 | 1,39645 | 1,51768 | 1,67308 |
| 25 | 1,14797 | 1,21521 | 1,28966 | 1,37874 | 1,48898 | 1,62206 |
| 30 | 1,14403 | 1,20860 | 1,28008 | 1,36407 | 1,46434 | 1,58303 |
| 35 | 1,13999 | 1,20279 | 1,27081 | 1,35007 | 1,44258 | 1,55063 |
| 40 | 1,13572 | 1,19674 | 1,26279 | 1,33833 | 1,42450 | 1,52161 |
| 45 | 1,13186 | 1,19147 | 1,25565 | 1,32732 | 1,40766 | 1,50015 |
| 50 | 1,12829 | 1,18700 | 1,24938 | 1,31752 | 1,39412 | 1,48017 |

используются достоверные экспериментальные данные¹ о PVT²-зависимости жидкого этилбензола и критических значениях температуры ($T_{\text{кр}}$), давления ($P_{\text{кр}}$), удельного объема ($\nu_{\text{кр}}$).

Связь коэффициентов a и b ван дер Ваальса с критическими параметрами вещества имеет вид:

$$a = \frac{27 R_{\mu}^2 T_{\text{кр}}^2}{64 \mu^2 P_{\text{кр}}} \quad (2)$$

$$\text{и } b = \frac{R_{\mu} T_{\text{кр}}}{8 \mu P_{\text{кр}}}, \quad (3)$$

где μ – молярная масса; $R_{\mu} = 8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная.

Необходимые значения критических параметров определены на основе прецизионных измерений PVT-зависимости этилбензола в критической области [1–3] и имеют следующие значения: $T_{\text{кр}} = 619,55 \text{ К}$; $P_{\text{кр}} = 37,195 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $\nu_{\text{кр}} = 3,448 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг} = 3,448 \text{ см}^3/\text{г}$; $\mu = 106,16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. В результате вычислений по формулам (2) и (3) коэффициентов ван дер Ваальса для этилбензола получены следующие значения: $a = 267,0432 \text{ (см}^3/\text{г)}^2 \cdot \text{МПа}$ и $b = 1,63067 \text{ см}^3/\text{г}$.

По теории ван дер Ваальса внутреннее давление реального газа (а также жидкости) вычисляется по формуле [4]

$$P_{\text{энд}} = \frac{a}{\nu^2}, \quad (4)$$

где ν – удельный объем, м³/кг. С учетом значения $\nu_{\text{кр}} = 3,448 \text{ см}^3/\text{г}$ для этилбензола в критической точке получаем $P_{\text{энд}} = 22,4619 \text{ МПа}$.

Для вычисления значений внутреннего давления этилбензола при различных температурах T и внешних давлениях используются экспериментальные данные об удельном объеме жидкого этилбензола (табл. 1).

В табл. 2 приведены вычисленные по формуле (4) с использованием данных табл. 1 значения $P_{\text{энд}}$ жидкого этилбензола, охватывающие интервалы $\tau = 0,6 \dots 1,0$ и $P_{\text{экз}} = 0,1 \dots 50 \text{ МПа}$. Данные табл. 2 свидетельствуют, что при атмосферном давлении с увеличением температуры жидкости в 1,8 раза ее внутреннее давление уменьшается примерно в 2,21 раза. При давлении $P_{\text{экз}} = 5 \text{ МПа}$ происходит снижение $P_{\text{энд}}$ в 2,06 раза, а при $P_{\text{экз}} = 50 \text{ МПа}$ – в 1,53 раза. При увеличении $P_{\text{экз}}$ в 10 раз $P_{\text{энд}}$ увеличивается приблизительно в 1,25 раза. При $\tau = 0,6$ $P_{\text{энд}}$ возрастает примерно в 1,12 раза, а при $\tau = 0,9$ – примерно в 1,57 раза.

В пределах $P_{\text{экз}} = 0,1 \dots 50 \text{ МПа}$ при $\tau = 0,6 P_{\text{экз}}$ увеличивается приблизительно на 50 МПа, а $P_{\text{энд}}$ – на 19,60 МПа, или же на 11,25 %; при $\tau = 0,9$ значение $P_{\text{энд}}$ увеличивается на 49,68 МПа, или же на 56,63 %. В общем, при низких внешних давлениях значение $P_{\text{энд}}$ в среднем в 30...40 раз превосходит значение $P_{\text{экз}}$. При $P_{\text{экз}} = 0,1 \text{ МПа}$ значение $P_{\text{энд}}$ в среднем в 1430,25 раза превосходит $P_{\text{экз}}$.

С целью выявления закономерностей изменения внутреннего давления жидкого этилбензола с изменением температуры и внешнего

¹ Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей / Гос. ком. СССР по стандартам, Гос. служба стандарт. справ. данных. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – Вып. 5: Углеводороды ароматического ряда / А.М. Мамедов, Т.С. Ахундов. – 139 с.

² PVT – акроним от *англ.* pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

давления проводилась тщательная графоаналитическая обработка полученных данных путем построения соответствующих изотермических и изобарических сечений. В результате этих исследований установлено, что при $\tau = \text{const}$ внутреннее давление жидкого этилбензола хорошо описывается уравнением вида

$$P_{\text{внд}} = A(\tau) + B(\tau) + C(\tau)P_{\text{экз}}^2, \quad (5)$$

где A , B , C – коэффициенты, зависящие от температуры и рода жидкости. Для каждой изотермы решением уравнения (5) методом наименьших квадратов с использованием всех опытных данных о внутреннем давлении жидкого этилбензола найдены значения коэффициентов A , B и C (табл. 3).

Для описания температурной зависимости коэффициентов A , B , C предложены уравнения вида

$$A(\tau) = a_0 + a_1\tau + a_2\tau^2, \quad (6)$$

$$B(\tau) = b_0 + b_1\tau + b_2\tau^2, \quad (7)$$

$$C(\tau) = c_0 + c_1\tau + c_2\tau^2. \quad (8)$$

Значения коэффициентов квадратных уравнений (6)–(8) определены решением каждого из них в отдельности методом наименьших квадратов с использованием всех данных табл. 3 и составили: $a_0 = 280,002291$; $a_1 = -122,549105$; $a_2 = -100,164808$; $b_0 = 2,0996851$; $b_1 = -7,068073$; $b_2 = 7,251026$; $c_0 = -2,372607 \cdot 10^{-2}$; $c_1 = 8,645388 \cdot 10^{-2}$; $c_2 = -8,27068 \cdot 10^{-2}$. Средние относительные погрешности вычислений значений коэффициентов по формулам (6)–(8) для $A(\tau)$ составляют $\pm 0,30$ %, для $B(\tau)$ – $\pm 2,98$ % и для $C(\tau)$ – $\pm 8,87$ %.

Вычисленные с помощью предложенной формулы (5) с использованием уравнений (6)–(8) значения $P_{\text{внд}}$ жидкого этилбензола в пределах $\tau = 0,5 \dots 0,9$ и $P_{\text{экз}} = 0,1 \dots 50$ МПа сопоставлены с экспериментальными данными табл. 2. Во всех исследованных интервалах τ и $P_{\text{экз}}$ среднее расхождение составляет $\pm 0,22$ %, а максимальное не превышает $\pm 0,70$ % при $\tau = 0,9$.

Поскольку для реальных веществ определенный интерес представляет термическое давление, в табл. 4 приведены вычисленные по формуле (1) с помощью предложенной формулы (5) и уравнений (6)–(8) значения $P_{\text{т}}$ жидкого этилбензола в пределах $\tau = 0,5 \dots 0,9$ и $P = 0,1 \dots 50$ МПа.

Таблица 2

Расчетные значения $P_{\text{внд}}$, МПа, жидкого этилбензола при различных температурах и внешних давлениях (см. формулу (4))

| $P_{\text{экз}}$, МПа | $\tau = T/T_{\text{кр}}$ | | | | | |
|------------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| 0,1 | 194,1218 | 169,9275 | 145,0500 | 118,3070 | 87,7203 | 22,4583 |
| 5 | 196,8077 | 171,9764 | 148,8542 | 123,9166 | 95,7510 | 56,6294 |
| 10 | 197,5971 | 174,2144 | 151,6582 | 128,8773 | 104,4469 | 77,6970 |
| 15 | 199,3010 | 176,5941 | 155,0986 | 133,1793 | 110,7175 | 88,1989 |
| 20 | 201,0131 | 178,9087 | 157,8777 | 136,9401 | 115,9367 | 95,3999 |
| 25 | 202,6378 | 180,8335 | 160,5577 | 140,4807 | 120,4492 | 101,4957 |
| 30 | 204,0360 | 182,8169 | 162,9699 | 143,5186 | 124,5368 | 106,5622 |
| 35 | 205,4847 | 184,5873 | 165,3561 | 146,5157 | 128,3222 | 111,0619 |
| 40 | 207,0327 | 186,4584 | 167,4632 | 149,0923 | 131,6002 | 115,3386 |
| 45 | 208,4472 | 188,1115 | 169,3731 | 151,5759 | 134,7678 | 118,6621 |
| 50 | 209,7684 | 189,5309 | 171,0773 | 153,8392 | 137,3982 | 121,8873 |

Таблица 3

Значения коэффициентов уравнения (5) для этилбензола

| τ | A | B | C |
|--------|------------|-----------|----------------------------|
| 0,50 | 194,059003 | 0,3644504 | $-1,006782 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,60 | 169,681364 | 0,4941498 | $-1,915831 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,70 | 145,098708 | 0,7139421 | $-3,886395 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,80 | 118,640862 | 1,0490682 | $-7,005492 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,90 | 88,189309 | 1,6286729 | $-13,129789 \cdot 10^{-3}$ |

Таблица 4

Расчетные значения P_r , МПа, жидкого этилбензола при различных температурах и внешних давлениях (см. формулы (1), (5)–(8))

| $P_{экз}$, МПа | τ | | | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 0,50 | 0,60 | 0,70 | 0,80 | 0,90 | 1,00 |
| 0,1 | 193,8244 | 170,5604 | 145,3076 | 118,0660 | 88,8356 | 22,5583 |
| 5 | 200,5492 | 177,7188 | 153,5690 | 128,0995 | 101,3106 | 61,6294 |
| 10 | 207,3530 | 184,9428 | 161,8140 | 137,9668 | 113,4011 | 87,6970 |
| 15 | 214,0980 | 192,0853 | 169,8724 | 147,4593 | 124,8460 | 103,1989 |
| 20 | 220,7843 | 199,1464 | 177,7440 | 156,5770 | 135,6455 | 115,3999 |
| 25 | 227,4117 | 206,1261 | 185,4288 | 165,3200 | 145,7995 | 126,4957 |
| 30 | 233,9804 | 213,0244 | 192,9270 | 173,6882 | 155,3080 | 136,5622 |
| 35 | 240,4903 | 219,8413 | 200,2384 | 181,6816 | 164,1709 | 146,0619 |
| 40 | 246,9413 | 226,5767 | 207,3630 | 189,3002 | 172,3884 | 155,3386 |
| 45 | 253,3336 | 233,2308 | 214,3040 | 196,5442 | 179,9603 | 163,6621 |
| 50 | 259,6671 | 239,8034 | 221,0522 | 203,4132 | 186,8867 | 171,8873 |

Примечание: для расчета значений P_r использовались значения $P_{энд}$, приведенные в табл. 2.

Список литературы

1. Абдуллаев Ф.Г. Экспериментальное исследование термических свойств бензола и толуола при высоких давлениях и температурах: автореф. дис. ... к.т.н. / Ф.Г. Абдуллаев. – Баку: АЗИНЕФТЕХИМ, 1971. – 28 с.
2. Абдуллаев Ф.Г. Зависимость термического давления жидкого бензола от параметров состояния / Ф.Г. Абдуллаев // *Azərbaycan Texniki Universitetinin Elmi əsərləri*. – 2018. – № 1. – С. 66–69.
3. Абдуллаев Ф.Г. Уравнение внутреннего давления жидкого аргона / Ф.Г. Абдуллаев // *Azərbaycan Texniki Universitetinin Elmi əsərləri*. – 2017. – № 1. – С. 80–83.
4. Вукалович М.П. Уравнение состояния реальных газов / М.П. Вукалович, И.И. Новиков. – М.: Госэнергоиздат, 1948. – 339 с.

The equation of thermal pressure of liquid ethylbenzene

F.Q. Abdullayev

Azerbaijan State Oil and Industrial University, Bld. 20, Azadliq prospekti, Baki, Az10L0, Azerbaijan
E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru

Abstract. Using reliable experimental P-v-T data the internal pressures of liquid ethylbenzene in temperature interval 0,5...0,9 (relative to the critical temperature) and external pressure interval 0,1...50 MPa are calculated. A new equation for internal pressure of liquid ethylbenzene is suggested. The average error between calculated and experimental values is $\pm 0,22\%$, and maximal error doesn't exceed $\pm 0,70\%$.

Keywords: specific volume, critical temperature, critical pressure, critical specific volume, reduced temperature, internal pressure, thermal pressure.

References

1. ABDULLAYEV, F.G. *Experimental study of the thermal properties of ethylene and benzene at high pressures and temperatures* [Экспериментальное исследование термических свойств бензола и толуола при высоких давлениях и температурах]. Synopsis of the candidate thesis (engineering). Baki: AzINEFTEKhIM, 1971. (Russ.).
2. ABDULLAYEV, F.G. Dependence of the thermal pressure of liquid benzene from the parameters of its state [Zavisimost termicheskogo davleniya zhidkogo benzola ot parametrov sostoyaniya]. *Azərbaycan Texniki Universitetinin Elmi əsərləri*. 2018, no. 1, pp. 66–69. ISSN 1815-1779.
3. ABDULLAYEV, F.G. Equation of the internal pressure of liquid argon [Uravneniye vnutrennego davleniya zhidkogo argona]. *Azərbaycan Texniki Universitetinin Elmi əsərləri*. 2017, no. 1, pp. 80–83. ISSN 1815-1779.
4. VUKALOVICH, M.P., I.I. NOVIKOV. *Equation of state for real gases* [Uravneniye sostoyaniya realnykh gazov]. Moscow: Gosenergoizdat, 1948. (Russ.).

УДК 622.279.72

Анализ фазового поведения газоконденсатной смеси при различных фильтрационных моделях пласта

Е.Б. Григорьев¹, В.В. Качалов², В.Н. Сокотушенко^{1,2*}

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 141717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

² ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», Российская Федерация, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2

* E-mail: sokotushenko@mail.ru

Ключевые слова:

углеводородная смесь, капиллярное давление, ретроградные области, фазовые переходы, пористый коллектор, терригенная и карбонатная модели пласта.

Тезисы. Проведены расчет фильтрационных параметров и анализ фазового поведения многокомпонентной углеводородной смеси на терригенной и карбонатной моделях пласта (МП). В качестве сравнительных данных для анализа выбраны результаты экспериментов, выполненных с целью оценки влияния пористой среды на изменение компонентного состава и фазового поведения газоконденсатной системы в области низких давлений. Эксперименты проводились на двух различных МП с имитацией процесса естественного истощения месторождения. Для создания МП, моделирующей пористую среду, использовался керновый материал карбонатного коллектора средней проницаемости и терригенного коллектора низкой проницаемости, позволяющий приблизиться к геолого-физическим условиям залегания реальных месторождений. Фильтрующаяся через выбранные МП углеводородная смесь составлялась из индивидуальных летучих и жидких углеводородных компонентов.

Задача изотермической фильтрации 9-компонентной углеводородной смеси в пористой среде решена с учетом капиллярного давления и наличия ретроградных областей. Результаты расчетов показывают приемлемое для практического применения совпадение экспериментальных и теоретических результатов. Исходя из решения можно сделать вывод о том, что наличие пористой среды смещает давление начала конденсации смеси в область более высоких давлений, а давление максимальной конденсации – в область более низких давлений по сравнению с теми же параметрами в PVT-бомбе. При этом характер изменения фильтрационных параметров существенно зависит от МП. Возможность детального теоретического исследования фильтрационных течений многокомпонентных смесей на основе представленной математической модели позволяет формулировать прогнозные рекомендации по управлению фильтрационными характеристиками в призабойной зоне пласта.

Фазовые диаграммы

На основе фундаментальных многоконстантных уравнений состояния [1], предназначенных для расчетов термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем, проведены расчеты термодинамических свойств 9-компонентной смеси заданного состава (табл. 1) и получены критические параметры смеси, а также значения криткондентермы и критконденбары; построены фазовые диаграммы «давление (P) – температура (T)», «давление – удельный объем (v)» (рис. 1, 2) с учетом ретроградской области конденсации. В качестве сравнительных данных для анализа выбраны результаты экспериментов [2], проведенных с целью оценки влияния пористой среды

Таблица 1

Термодинамические параметры исследуемой углеводородной смеси

| | |
|--------------------------|---|
| Компоненты | Метан, пропан, бутан, гексан, гептан, нонан, декан, додекан, гексадекан |
| Содержание, % мол. | $C_1 - 87,01$; $C_3 - 7,00$; $nC_4 - 1,11$; $C_6 - 0,70$; $C_7 - 0,86$; $C_9 - 1,19$; $C_{10} - 0,94$; $C_{12} - 1,02$; $C_{16} - 0,17$ |
| Молярная масса, кг/кмоль | 24,046 |
| Критическая точка | $T = 225,33$ К; $P = 22,4$ МПа; плотность $\rho = 432,5$ кг/м ³ |
| Криткондентерм | $T = 459,97$ К; $P = 7,699$ МПа; $\rho = 51,28$ кг/м ³ |
| Критконденбар | $T = 317,45$ К; $P = 29,354$ МПа; $\rho = 314,46$ кг/м ³ |

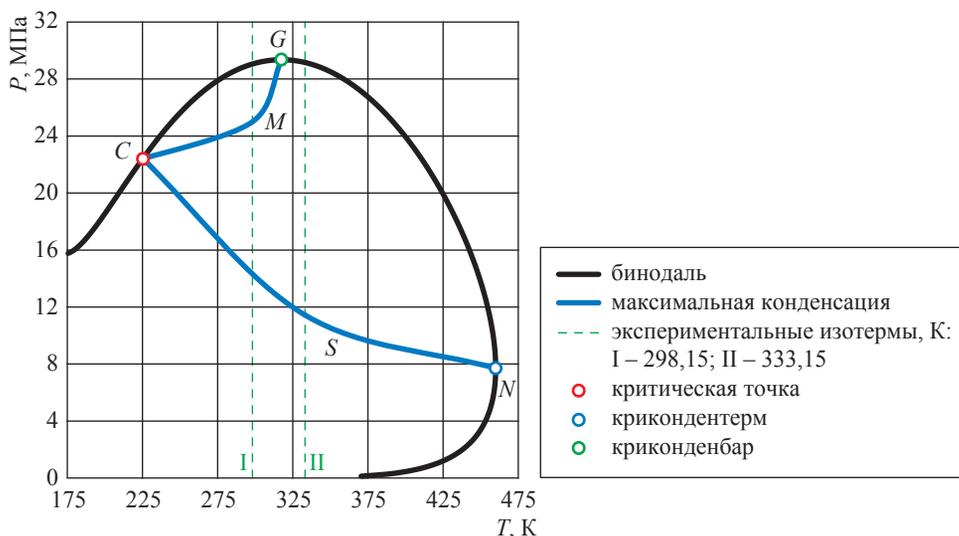


Рис. 1. Фазовая PT -диаграмма 9-компонентной смеси (см. табл. 1) с учетом ретроградных областей

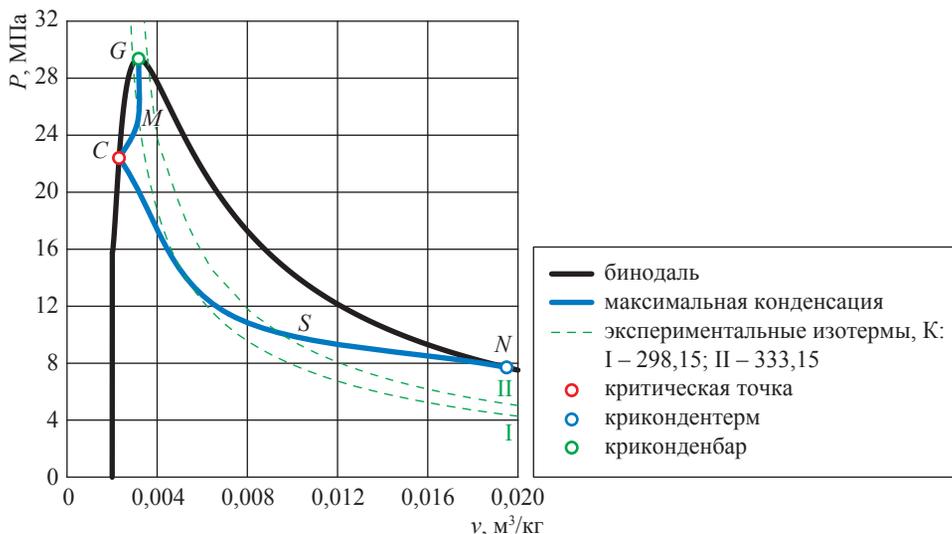


Рис. 2. Фазовая Pv -диаграмма 9-компонентной смеси (см. табл. 1) с учетом ретроградных областей

на изменение компонентного состава и фазового поведения газоконденсатной системы в области низких давлений.

Заданная смесь относится к случаю, когда критическая точка находится слева от криконденбары (точка G , см. рис. 1, 2) на фазовой диаграмме. При этом возможны два процесса: 1) изобарическое изменение температуры при $P_C < P < P_G$; 2) изотермическое изменение давления при $T_C < T < T_N$ (см. рис. 1, 2). Точка N соответствует крикондентерме. Рассматриваемый эксперимент [2] соответствует второму из перечисленных процессов – изотермическому изменению давления. При этом для двух экспериментальных изотерм $T = 298,15$ К

и $T = 333,15$ К соответственно давление максимальной конденсации ($P_{\text{макс.конд}}$) составило 14,29 и 11,44 МПа; насыщенность жидкой фазой ($S_{\text{ж}}$) – 0,11 и 0,18 д.ед.; удельный объем $v = 0,0052$ и $0,0095$ м³/кг.

При снижении давления происходит ретроградный процесс: конденсируется жидкая фаза, количество которой достигает максимума на линии максимальной конденсации (см. рис. 1, 2). При дальнейшем уменьшении давления по изотерме процесс становится прямым, и жидкая фаза испаряется.

Также на рис. 1, 2 представлена соответствующая изобарическому изменению температуры ретроградная область $GCMG$, которая

является частью более крупной области *GCSNG* ретроградных явлений, происходящих при изотермическом изменении давления. При этом две указанные области пересекают лишь одна из экспериментальных изотерм, а именно изотерма I.

Общая математическая модель изотермического процесса неравновесной фильтрации

Предположим, что вызванное изменением пластовых условий фильтрационное течение *n*-компонентной двухфазной парожидкостной смеси в пористой среде можно описать системой дифференциальных уравнений движения и сохранения массы раздельно для жидкой и паровой фаз. Также принимаем, что процесс фильтрационного течения флюида является равновесным и происходит через пористый недеформируемый керн. При этом скорости движения отдельных фаз, состав, вязкость, плотность и другие физические свойства в процессе фильтрации меняются во времени и в пространстве. В рамках принятых допущений уравнения изотермического фильтрационного течения жидкой и паровой фаз *n*-компонентной углеводородной смеси в пористой среде можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} (m S_{jk} \rho_{jk} X_{ijk}^{\text{масс}}) - \text{div} \left(X_{ijk}^{\text{масс}} \rho_{jk} \frac{k k_{jk}}{\eta_{jk}} \text{grad}(P_{jk}) \right) = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (m S_{ir} \rho_r X_{ir}^{\text{масс}}) - \text{div} \left(X_{ir}^{\text{масс}} \rho_r \frac{k k_r}{\eta_r} \text{grad}(P_r) \right) = 0; \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^n X_{ijk}^{\text{масс}} = 1; \quad \sum_{i=1}^n X_{ir}^{\text{масс}} = 1; \quad S_r + S_{jk} = 1; \quad (3)$$

$$P_{\text{кап}} = P_r - P_{jk} = \alpha J \cos \theta \sqrt{\frac{m}{k}}, \quad (4)$$

где $i = 1, \dots, n$; ρ_r, ρ_{jk} – плотности газовой и жидкой фаз соответственно; $P_{\text{кап}}, P_r, P_{jk}$ – давления соответственно капиллярное, в газовой, в жидкой фазах; $X_{ir}^{\text{масс}}, X_{ijk}^{\text{масс}}$ – массовые доли *i*-го компонента в газовой и жидкой фазах соответственно; S_r – насыщенность газовой фазой; η_r, η_{jk} – коэффициенты динамической вязкости газовой и жидкой фаз соответственно; k_r, k_{jk} – относительные фазовые проницаемости для газа и жидкости соответственно; k – абсолютная проницаемость; m – пористость; α – коэффициент поверхностного натяжения; θ – угол смачивания; J – безразмерная функция Леверетта.

Относительные фазовые проницаемости задаем в виде эмпирических формул Чень – Чжун – Сяна [3]:

$$\begin{aligned} k_r &= 0 \text{ при } 0 \leq S_r \leq 0,1; \\ k_r &= \left[\frac{S_r - 0,1}{0,9} \right]^{3,5} (4 - 3S_r) \text{ при } 0,1 \leq S_r \leq 1; \\ k_{jk} &= 0 \text{ при } 0,8 \leq S_r \leq 1; \\ k_{jk} &= \left[\frac{0,8 - S_r}{0,8} \right]^{3,5} \text{ при } 0 \leq S_r \leq 0,8. \end{aligned} \quad (5)$$

В уравнениях (1), (2) параметры вязкости и плотности фаз, входящие в уравнения, зависят от составов, температуры, насыщенности, давлений фаз и должны определяться экспериментально:

$$\eta_r = \eta_r(P_r, T, Y_{ir}^{\text{масс}}), \quad \eta_{jk} = \eta_{jk}(P_{jk}, T, X_{ijk}^{\text{масс}}); \quad (6)$$

$$\rho_r = \rho_r(P_r, T, Y_{ir}^{\text{масс}}), \quad \rho_{jk} = \rho_{jk}(P_{jk}, T, X_{ijk}^{\text{масс}}). \quad (7)$$

В случае отсутствия или ненадежности соответствующих экспериментальных данных для того или иного фильтрационного режима при заданных термобарических условиях для определения плотности смеси следует использовать уравнения, разработанные Б.А. Григорьевым с соавторами [2], для определения вязкости – уравнения Лоренца – Брея – Кларка [4]. Таким образом, уравнения фильтрации образуют замкнутую систему $2n + 4$ уравнений относительно $2n + 4$ неизвестных: $X_{if}^{масс}$, $X_{ж}^{масс}$, P_r , $P_{ж}$, S_r , $S_{ж}$.

При численном решении дифференциальных уравнений (1)–(7) в частных производных использовался метод конечных элементов. Для решения поставленной задачи система дифференциальных уравнений заменяется дискретной конечномерной моделью. Решение методом конечных элементов ищется в виде разложения по базису из кусочно-линейных функций, каждая из которых отлична от нуля лишь в некоторой достаточно малой области. Для определения коэффициентов разложения решаются системы линейных алгебраических уравнений.

Результаты и анализ численного решения уравнений

Для проведения экспериментов по фильтрации 9-компонентной смеси заданного начального состава (см. табл. 1) при температурах 298,15 и 333,15 К выбраны пористые коллекторы терригенного и карбонатного типа (табл. 2).

При этом согласно экспериментальным данным [2] прокачка для карбонатной модели составила примерно 2,5 поровых объема, для терригенной – 5 поровых объемов, что для терригенной модели пласта (МП) соответствует времени фильтрационного течения (эксперимента) $t_{эсп} \approx 600$ мин, для карбонатной МП – $t_{эсп} \approx 250$ мин. При этом в расчетах принимаем

функцию Леверетта в виде $J = A + \frac{B}{S_{ж}}$; $A = 0,25$;

$B = 0,05617$; $\alpha \cos \theta = 1,6$ МПа/м.

На рис. 3–5 представлены распределения поля давлений и капиллярного давления для терригенной и карбонатной МП. В сечении по длине керна скачок в значении $P_{кап}$ свидетельствует о возникновении фазового перехода. Видно, что возникновение жидкой фазы как для терригенной, так и для карбонатной МП происходит приблизительно на одном и том же расстоянии 0,1 м от входного сечения подачи смеси в керн (см. рис. 4).

Расчет насыщенности жидкой фазой (рис. 6, 7) соответственно для терригенной и карбонатной МП во времени и на выходе из экспериментальной модели показывает, что при снижении давления по изотерме 298,15 К (см. рис. 1, 2) от 30 МПа до давления начала конденсации 28,5 МПа жидкая фаза отсутствует, затем наблюдается рост значения $S_{ж}$, соответствующий переходу из чисто газообразного состояния в двухфазную область (см. рис. 1, 2). Далее по мере падения давления по изотерме 298,15 К конденсатонасыщенность возрастает до максимального значения $S_{ж} = 0,11$ д.ед. при данных

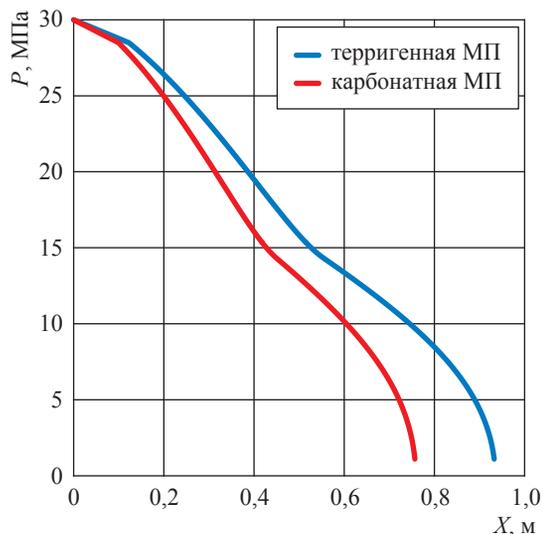


Рис. 3. Распределения давления по длине керна для терригенной и карбонатной МП

Таблица 2

Основные параметры коллекторов

| Тип коллектора | Терригенный | Карбонатный |
|--|-------------|-------------|
| Длина, см | 93,27 | 75,68 |
| Диаметр, мм | 30 | 30 |
| Открытая пористость, % | 13,77 | 18,44 |
| Абсолютная газовая проницаемость, 10^{-3} мкм ² | 53,51 | 118,9 |
| Давление на входе, МПа | 30 | 30 |
| Давление на выходе, МПа | 1 | 1 |

термобарических условиях, после чего начинает снижаться по мере продолжающегося падения давления.

Аналогично для эксперимента II при $T = 333,15$ К имеем участок отсутствия жидкой фазы в керне, затем при $P = 28$ МПа возникает первая капля жидкости и конденсатонасыщенность начинает расти по мере уменьшения давления до давления $P_{\text{макс.конд}}$ которое при данной температуре,

согласно расчетам (см. рис. 1, 2), составляет 11,44 МПа. При этом максимальное значение $S_{\text{ж}} = 0,18$ д.ед.

Вместе с этим характер изменения насыщенности отличается в экспериментах с терригенной и карбонатной МП (см. рис. 6, 7). Увеличение, а затем уменьшение насыщенности при монотонном падении давления объясняется тем, что падение давления по изотерме эксперимента происходит в ретроградной

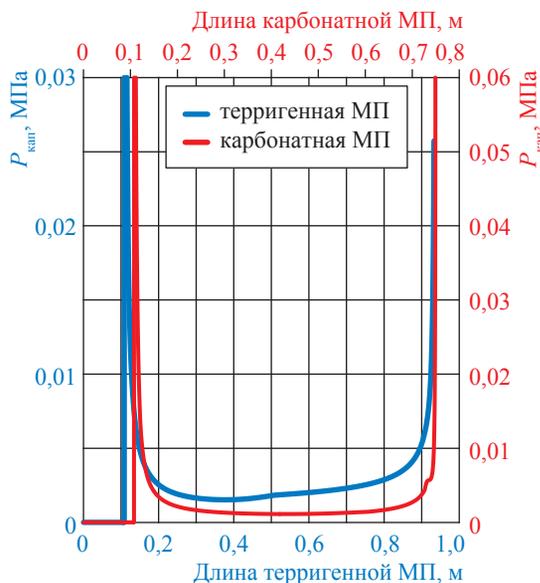


Рис. 4. Распределение капиллярного давления по длине ядра для терригенной и карбонатной МП

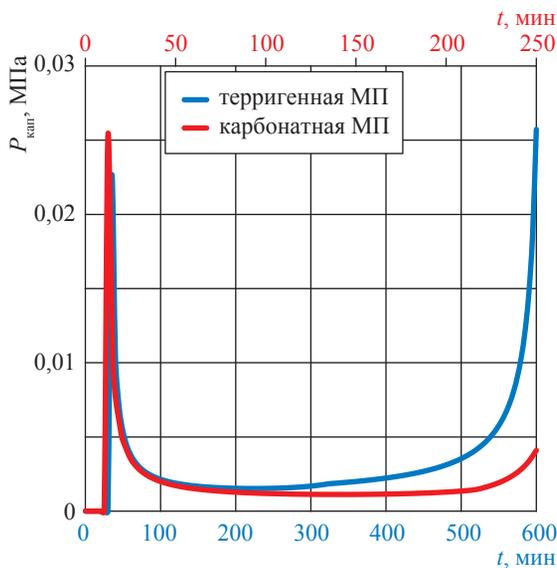


Рис. 5. Распределение капиллярного давления во времени (t) для терригенной и карбонатной МП

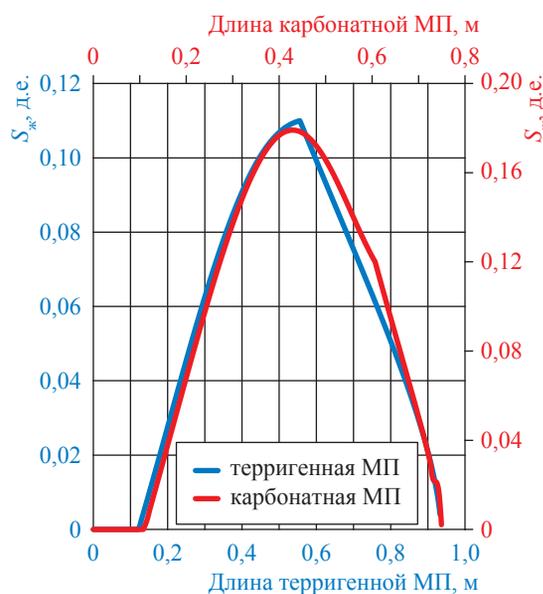


Рис. 6. Распределение насыщенности жидкой фазой по длине ядра для терригенной и карбонатной МП

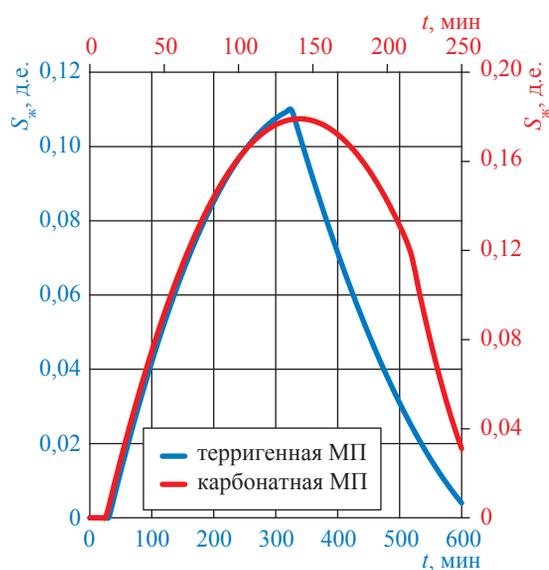


Рис. 7. Распределение насыщенности жидкой фазой во времени для терригенной и карбонатной МП

области (см. рис 1, 2). По известной динамике изменения $S_{ж}$ согласно формулам (5) вычислены изменения относительных фазовых проницаемостей фаз $k_{ж}$, $k_{г}$ по длине экспериментальной модели и во времени. Графики относительных фазовых проницаемостей соответственно на выходе экспериментальной модели и при $t = t_{\text{эксп}}$ представлены на рис. 8, 9.

Таким образом, математическая модель (1)–(7) дает точные значения изменения насыщенности при входе в двухфазную ретроградную область, возникновении жидкой

фазы, изменении ее до точки максимальной конденсации и далее падении до значения, соответствующего давлению на выходе из экспериментальной модели. Если решать задачу в реальном масштабе призабойной зоны и интерпретировать входное давление как пластовое, а давление на выходе как давление на забое, то математическая модель дает возможность оценить, на каком расстоянии от забоя скважины и в какой момент времени начинается конденсация и ее максимум в случае фазовых переходов. Эти выводы позволяют

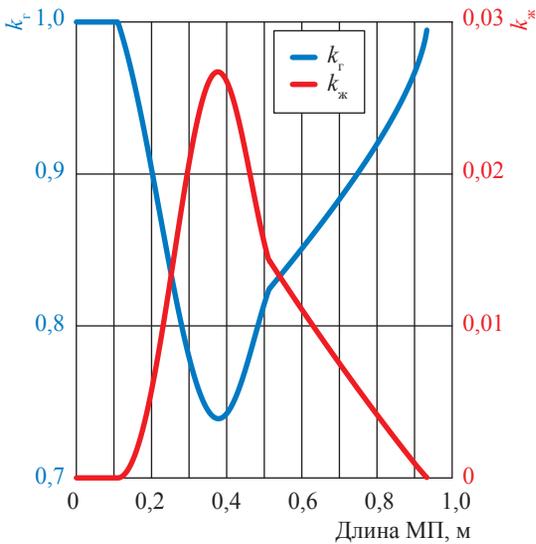


Рис. 8. Изменения относительных фазовых проницаемостей по длине ядра для терригенной МП

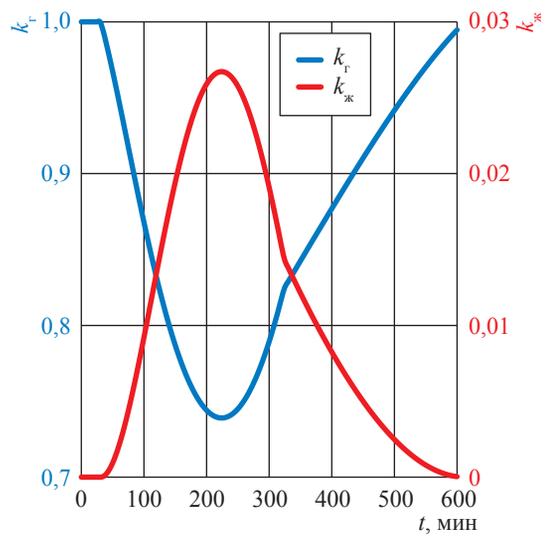


Рис. 9. Изменения относительных фазовых проницаемостей во времени для терригенной МП

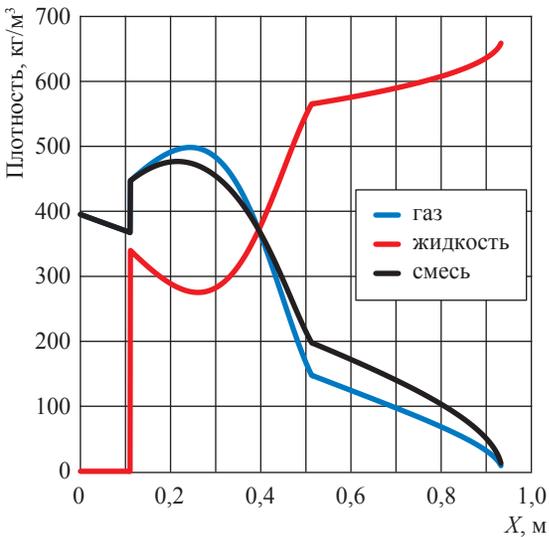


Рис. 10. Изменение плотностей фаз и смеси в целом по длине ядра для терригенной МП

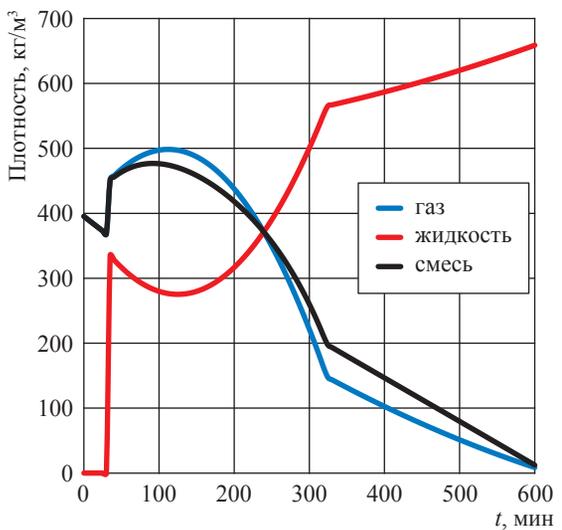


Рис. 11. Изменение плотностей фаз и смеси в целом во времени для терригенной МП

более детально и точно предсказывать режимы реальных течений пластовых флюидов в призабойной зоне пласта.

Заметим, что решения уравнений фильтрационного течения (1)–(7) описывают фазовые переходы 1-го рода. Действительно, на рис. 10, 11 видно, что фазовый переход сопровождается скачком значений плотностей жидкой, паровой фаз и плотности смеси в целом, что соответствует характеру изменений

интенсивных параметров, в данном случае плотности, при фазовых переходах 1-го рода.

Задача повышения нефте- и газоконденсатаотдачи в значительной степени сводится к применению таких воздействий на пласт, которые изменяют функцию Бакли – Леверетта

$$f(S_r) = \frac{k_r}{k_r + \frac{\eta_r}{\eta_r} k_r} \tag{8}$$

в направлении увеличения вытеснения. Изменения функции Бакли – Леверетта (8) по длине керна при заданных термобарических условиях фильтрующейся смеси представлены на рис. 12.

Динамика изменения массовых дебитов соответственно на выходе экспериментальной модели и при $t = t_{\text{эксп}}$ при фильтрационных течениях заданной смеси в терригенной и карбонатной МП приведены на рис. 13, 14.

Вычисленные в ходе решения задачи массовые доли компонентов $X_{ir}^{\text{масс}}$, $X_{ijk}^{\text{масс}}$ связаны с мольными долями компонентов газовой (X_{ir}) и жидкой (X_{ijk}) фаз по формулам

$$X_{ir} = \frac{X_{ir}^{\text{масс}}/M_i}{\sum_{i=1}^n X_{ir}^{\text{масс}}/M_i}, \quad X_{ijk} = \frac{X_{ijk}^{\text{масс}}/M_i}{\sum_{i=1}^n X_{ijk}^{\text{масс}}/M_i}, \tag{9}$$

где M_i – молекулярная масса i -го компонента.

На рис. 15 показана динамика экспериментальных значений изменения состава

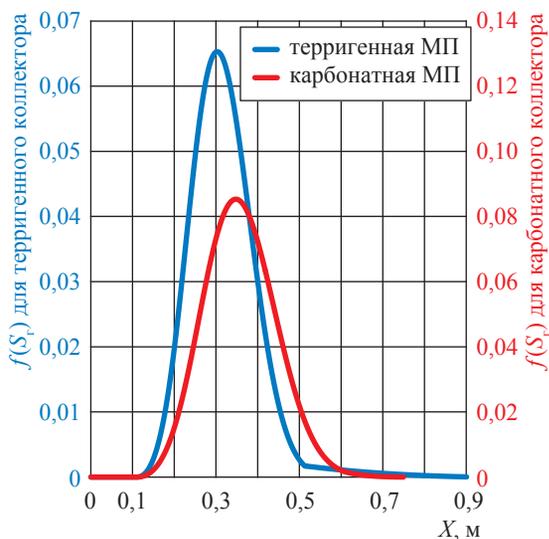


Рис. 12. Изменение функции Бакли – Леверетта по длине керна

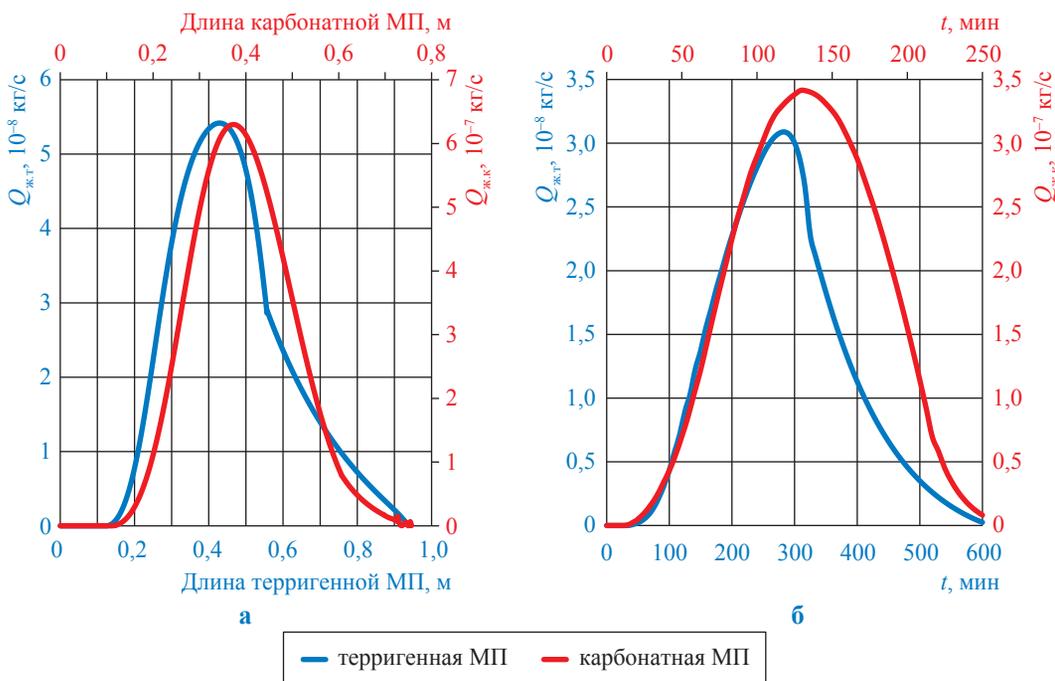


Рис. 13. Массовый расход жидкой фазы для терригенной ($Q_{ж.т}$) и карбонатной ($Q_{ж.к}$) МП: а – по длине керна; б – во времени

выходящей углеводородной смеси в процессе истощения фильтрационной МП [2], дополненная результатами численного расчета (см. пункт). Результаты численного расчета содержания компонентов $C_2...C_4$ и C_{5+} по математической модели (1)–(7) дают приемлемое совпадение с экспериментальными данными как для терригенной, так и для карбонатной МП. Причем расчетные значения ближе

к результатам измерений в пористой среде, чем к экспериментальным кривым, полученным на пустотелой PVT-бомбе.

С практической точки зрения приведенное здесь решение задачи фильтрации и сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [2] актуальны при

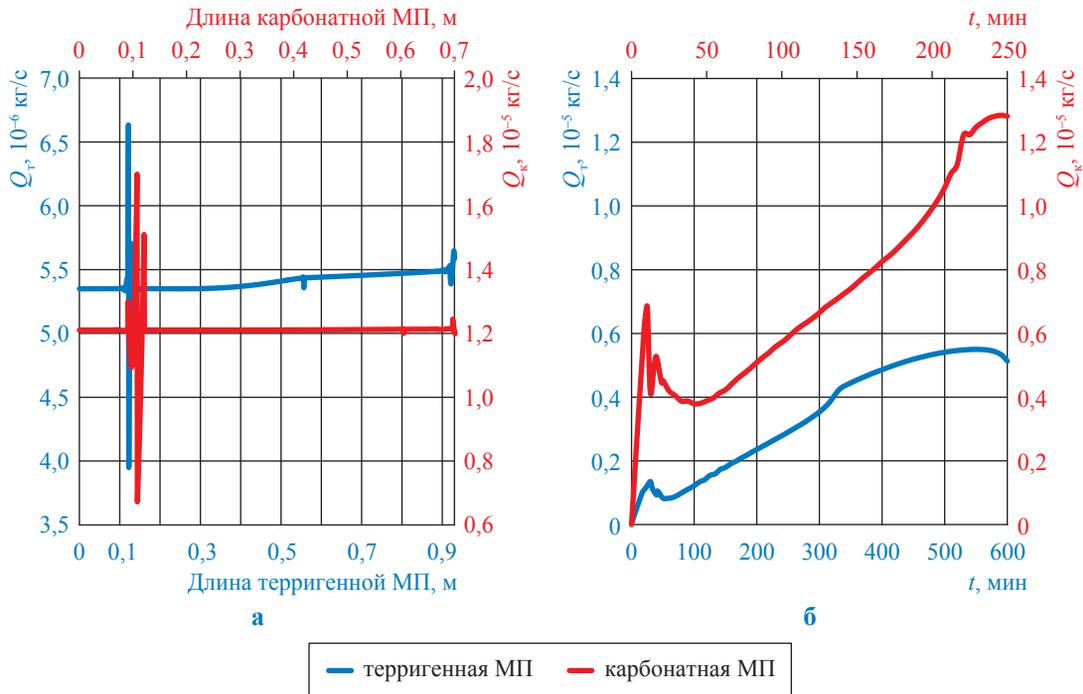


Рис. 14. Массовый расход смеси для терригенной (Q_t) и карбонатной МП (Q_k): а – по длине зерна; б – во времени

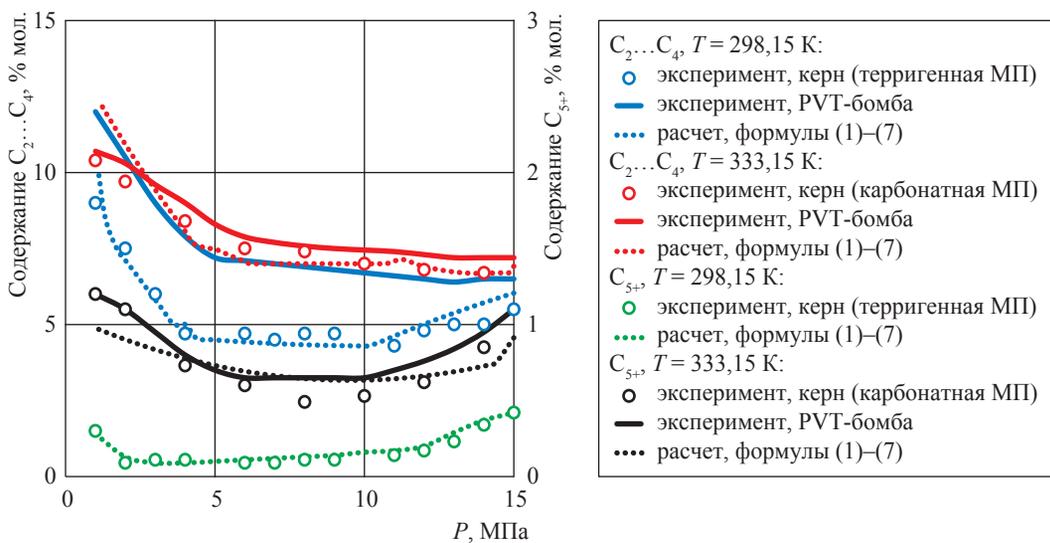


Рис. 15. Изменение состава углеводородной смеси на выходном сечении зерна при эксперименте на истощение для терригенной и карбонатной МП [2]

разработке и эксплуатации нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений с коллекторами терригенного и карбонатного типа. Возможность надежного численного расчета по предложенной математической модели позволяет прогнозировать характер и режимы фильтрационных процессов в призабойной зоне пласта, а при совершении определенных технологических действий управлять режимами добычи с целью изменения компонентоотдачи и повышения продуктивности скважины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 17-08-01270 А.

Список литературы

1. Григорьев Б.А. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе фундаментальных многоконстантных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // Газовая промышленность. – 2013. – № 696: спецвыпуск. – С. 98–101.
2. Волков А.Н. Моделирование фазового поведения газоконденсатной системы в пористой среде / А.Н. Волков, В.И. Лапшин, А.В. Поляков // Газовая промышленность. – 2016. – № 10 (744). – С. 26–31.
3. Басниев К.С. Подземная гидромеханика: учеб. для вузов / К.С. Басниев, И.Н. Кочина, В.М. Максимов. – М.: Недра, 1993. – 416 с.
4. PVTi reference manual. – Schlumberger, 2009.

Analyzing phase behavior of a gas mixture for cases of various filtration core models

Ye.B. Grigoryev¹, V.V. Kachalov², V.N. Sokotushchenko^{1,2*}

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

² Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Bld. 2, Est. 13, Izhorskaya street, Moscow, 125412, Russian Federation

* E-mail: sokotushenko@mail.ru

Abstract. Calculation of filtration parameters and analysis of phase behavior of a multicomponent hydrocarbon mixture are done for cases of terrigenous and carbonaceous core models, and are compared with the results of the experimental tests which have been carried out to estimate the impact of porous medium on phase behavior of a gas-condensate system within a range of low pressures. The mentioned tests have engaged two different core models simulating a natural process of field depletion. A core material from a middling-permeable carbonaceous reservoir and a low-permeable terrigenous reservoir approximating the geological and physical conditions of real fields has been used to create a core model, which would imitate a pore medium. A hydrocarbon mixture aimed at filtering through the chosen core models has been composed from the individual volatile and liquid hydrocarbon components.

A problem of isothermal filtration of a 9-component hydrocarbon mixture in a porous medium is solved with account of capillary pressure and presence of the retrograde areas. The calculations show practically acceptable coincidence of experimental and theoretical results. In keeping with this solution, one can conclude that against the same parameters in a PVT-bomb the existence of a porous medium will shift the dew-point pressure into an area of higher pressures, and the pressure of maximum condensation will be shifted into an area lower pressures. With that, behavior of the filtration parameters considerably depends on a core model. Possibility of detailed theoretical studying filtration flows by means of the suggested mathematical model enables to formulate prognostic recommendations on controlling bottomhole filtration characteristics.

Keywords: hydrocarbon mixture, capillary pressure, retrograde areas, phase transitions, porous reservoir, terrigenous core model, carbonaceous core model.

References

1. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. Modelling thermodynamic properties of oil and gas condensate systems on the basis of fundamental multi-constant equations of state [Modelirovaniye termodinamicheskikh svoystv neftyanykh i gazokondensatnykh sistem na osnove fundamentalnykh mnogokonstantnykh uravneniy sostoyaniya]. *Gazovaya Promyshlennost*. 2013, no. 696: spec. is., pp. 98–101. ISSN 0016-5581. (Russ.).
2. VOLKOV, A.N., V.I. LAPSHIN, A.V. POLYAKOV. Modelling phase behavior of a gas-condensate system in a porous medium [Modelirovaniye fazovogo povedeniya gazokondensatnoy sistemy v poristoy srede]. *Gazovaya Promyshlennost*. 2016, no. 10(744), pp. 26–31. ISSN 0016-5581. (Russ.).
3. BASNIYEV, K.S., I.N. KOCHINA, V.M. MAKSIMOV. *Subsoil hydrodynamics* [Podzemnaya gidrodinamika]. Moscow: Nedra, 1993. (Russ.).
4. *PVTi reference manual*. Schlumberger, 2009.

Сведения об авторах

| | |
|--|---|
| <i>Абдуллаев Фируддин Г.</i> | доцент кафедры физики Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности. Тел.: +994(12)493-45-57. E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru |
| <i>Александров Игорь Станиславович</i> | к.т.н., доцент кафедры теплогазоснабжения и вентиляции Калининградского государственного технического университета. Тел.: +7(909)780-09-95. E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru |
| <i>Богатырёв Александр Фёдорович</i> | д.т.н., профессор, профессор кафедры физики Филиала ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. Тел.: 7(4812)66-43-90. E-mail: sfmpeisc@sci.smolensk.ru |
| <i>Булаева Нуржасан Маисовна</i> | д.т.н., генеральный директор ООО «Центр сопряженного мониторинга окружающей среды и природных ресурсов». Тел.: +7(926)067-59-67. E-mail: bulaeva_nurjagan@mail.ru |
| <i>Булэйко Валерий Михайлович</i> | д.т.н., главный научный сотрудник Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-77. E-mail: V_Buleiko@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Ваньков Валерий Петрович</i> | главный специалист Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-77. E-mail: V_Vankov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Волков Андрей Николаевич</i> | к.т.н., начальник Отдела комплексных исследований скважин и пластовых систем Филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта. Тел.: +7(8216)74-52-25. E-mail: a.volkov@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Герасимов Анатолий Алексеевич</i> | д.т.н., профессор, заведующий кафедрой теплогазоснабжения и вентиляции Калининградского государственного технического университета. Тел.: +7(911)462-56-64. E-mail: aager_kstu@mail.ru |
| <i>Григорьев Борис Афанасьевич</i> | д.т.н., чл.-корр. РАН, профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-46-35. E-mail: B_Grigogiev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Григорьев Евгений Борисович</i> | д.т.н., заместитель директора Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-41-92. E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Дадашев Мирали Нуралиевич</i> | д.т.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. Тел.: +7(499)507-81-32. E-mail: jnus@mail.ru |
| <i>Дешабо Виктор Альфредович</i> | старший научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. Тел.: +7(495)135-39-01 E-mail: dechabo@yandex.ru |

| | |
|---|--|
| <i>Жуков Виталий Семёнович</i> | д.т.н., главный научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований ядерного материала Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-28. E-mail: V_Zhukov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Ибрагим оглы Беджан (Фарзалиев)</i> | профессор Университета Гази (отделение машиностроения). Тел.: +9(0312)202-20-00. E-mail: beycan@gazi.edu.tr |
| <i>Кадет Валерий Владимирович</i> | д.т.н., профессор, заведующий кафедрой нефтегазовой и подземной гидромеханики РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. Тел.: +7(499)507-84-12. E-mail: kadet.v@gubkin.ru |
| <i>Канунникова Надежда Юрьевна</i> | ведущий инженер Лаборатории физики пласта Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-40-53. E-mail: N_Kanunnikiva@vniigaz.gaprom.ru |
| <i>Касперович Александр Геннадьевич</i> | ведущий инженер-технолог Инженерно-технического центра ООО «Газпром переработка». Тел.: +7 (499)580-32-82. E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru |
| <i>Кияченко Юрий Фёдорович</i> | к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. Тел.: +7(495)135-39-01. E-mail: kiyatchenko@mail.ru |
| <i>Козлов Александр Дмитриевич</i> | д.т.н., профессор, руководитель Главного научного метрологического центра «Стандартные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов (ГНМЦ ССД)» ФГУП «ВНИИМС». Тел.: +7(495)781-48-71. E-mail: kozlov@vniims.ru |
| <i>Колобаев Виктор Александрович</i> | начальник отдела ФГУП «ВНИИМС». Тел.: +7(495)781-28-77. E-mail: kolobaev@vniims.ru |
| <i>Константинов Александр Андреевич</i> | научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований ядерного материала Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-28. E-mail: A_Konstantinov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Косов Виктор Иванович</i> | научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. Тел.: +7(495)135-39-01. E-mail: kosov-vi@yandex.ru |
| <i>Крикунов Анатолий Иванович</i> | ведущий научный сотрудник Лаборатории физики пласта Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-40-53. E-mail: A_Krikunov@vniigaz.gaprom.ru |
| <i>Кузнецов Михаил Александрович</i> | д.т.н., доцент, профессор Тамбовского государственного технического университета. Тел.: +7(4752)63-03-70. E-mail: kuznectam@mail.ru |
| <i>Кучеренко Мария Александровна</i> | к.т.н., доцент кафедры физики Филиала ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. Тел.: +7(910)713-33-30. E-mail: Tfs209@yandex.ru |

| | |
|--|---|
| <i>Лапшин Владимир Ильич</i> | д.т.н., главный научный сотрудник Группы главных научных сотрудников Центра разработки месторождений ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-40-26. E-mail: V_Lapshin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Латышев Александр Александрович</i> | к.т.н., доцент, заместитель начальника Отдела комплексных исследований скважин и пластовых систем Филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта. Тел.: +7(8216)75-18-94. E-mail: a.latyshhev@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Макеенкова Ольга Андреевна</i> | к.т.н., ассистент кафедры физики Филиала ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. Тел.: +7(4812)66-43-90. E-mail: fizmat@smolgu.ru |
| <i>Мамонтова Юлия Владимировна</i> | заведующая Лабораторией термодинамических и хроматографических исследований Тюменского филиала ООО «Газпром проектирование». Тел.: +7(3452)28-64-07. E-mail: MamontovaUV@tngg.ru |
| <i>Мачулин Лев Викторович</i> | к.т.н., старший научный сотрудник Лаборатории физико-химических исследований пластовых флюидов Отдела комплексных исследований скважин и пластовых систем Филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта. Тел.: +7(8216)736-833. E-mail: l.machulin@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Мизин Андрей Витальевич</i> | заместитель начальника Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (керна и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-77 E-mail: A_Mizin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Мотыргин Владимир Владимирович</i> | научный сотрудник Лаборатории централизованного хранения и формирования коллекций керна и флюидов Корпоративного центра исследования пластовых систем (керна и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-43-63. E-mail: V_Motorygin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Омельченко Олег Анатольевич</i> | старший научный сотрудник Лаборатории добычи и переработки углеводородного сырья Отдела эксплуатации промысловых объектов Центра эксплуатации скважин и промысловых объектов Тюменского филиала ООО «Газпром проектирование». Тел.: +7(3452)286-580. E-mail: OmelchenkoOA@tngg.ru |
| <i>Поднек Виталий Эдуардович</i> | к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией фазовых переходов и критических явлений Института проблем нефти и газа РАН. Тел.: +7(495)135-39-01. E-mail: podnek77@gmail.ru |
| <i>Посевич Анатолий Григорьевич</i> | ведущий научный сотрудник Группы главных научных сотрудников Центра разработки месторождений ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-40. E-mail: A_Posevich@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Рамазанова Ада Энверовна</i> | к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник ФГБУН ИПП ДНЦ РАН. Тел.: +7(909)481-19-73. E-mail: ada_ram@mail.ru |
| <i>Рассохин Сергей Геннадьевич</i> | д.т.н., заместитель директора Корпоративного центра исследования пластовых систем (керна и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-55. E-mail: S_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|--|---|
| <i>Рыжов Алексей Евгеньевич</i> | к.г.-м.н., заместитель генерального директора ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по науке. Тел.: +7(498)657-96-85. E-mail: A_Ryzhov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>СклярOVA Зоя Павловна</i> | директор Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-96-85. E-mail: Z_Sklyarova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Соколов Александр Фёдорович</i> | к.т.н., начальник Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-77. E-mail: AF_Sokolov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Сокотуценко Вадим Николаевич</i> | старший научный сотрудник Лаборатории комплексных исследований углеводородных систем Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(962)951-53-52. E-mail: V_Sokotuschenko.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Текели Гёзде</i> | магистр (M.Sc.), Plasma Technology Center (Анкара). Тел.: +9(0312)202-20-00. E-mail: gozdettkl@gmail.com |
| <i>Терентьев Максим Геннадьевич</i> | инженер Лаборатории физико-химических исследований пластовых флюидов Отдела комплексных исследований скважин и пластовых систем Филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта. Тел.: +7(8216)736-833. E-mail: m.terentyev@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Троицкий Владимир Михайлович</i> | к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории физического моделирования многофазных процессов Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-44-77. E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Филиппова Лидия Алексеевна</i> | научный сотрудник Лаборатории физики пласта Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: +7(498)657-40-53. E-mail: L_Filippova@vniigaz.gaprom.ru |
| <i>Чагиров Павел Станиславович</i> | к.т.н., ведущий специалист ОАО «Ямал СПГ» Тел.: +7(906)083-53-28. E-mail: p.chagirov@gmail.com |
| <i>Эмиров Субханверди Нурмагомедович</i> | д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ФГБУН ИПГ ДНЦ РАН. Тел.: +7(928)837-36-75. E-mail: wemirov@mail.ru |
| <i>Юдин Дмитрий Игоревич</i> | младший научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. Тел.: +7(495)135-39-01. E-mail: dmitryig@gmail.com |
| <i>Юдин Игорь Кронидович</i> | к.т.н., ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН. Тел.: +7(495)135-39-01. E-mail: yudin@photocor.com |

Information about the authors

| | |
|--|--|
| <i>Abdullayev Firuddin G.</i> | assistant professor at the Physics chair of the Azerbaijan State Oil and Industrial University (ASOIU). Tel.: +994(12)493-45-57. E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru |
| <i>Aleksandrov Igor Stanislavovich</i> | candidate of engineering, assistant professor of the Heat and gas supply and ventilation chair at Kaliningrad State Technical University. Tel.: +7(909)780-09-95. E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru |
| <i>Bogatyrev Aleksandr Fedorovich</i> | doctor of engineering, professor of the Physics chair at the Smolensk Branch of National Research University "Moscow Power Engineering Institute". Tel.: 7(4812)66-43-90. E-mail: sfmpeisc@sci.smolensk.ru |
| <i>Bulayeva Nurzhagan Maisovna</i> | doctor of engineering, general director of the LLC Center of the Conjugated Monitoring of Environment and Natural Resources. Tel.: +7(926)067-59-67. E-mail: bulaeva_nurjagan@mail.ru |
| <i>Buleyko Valeriy Mikhaylovich</i> | doctor of engineering, chief research associate of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes in the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-44-77. E-mail: V_Buleiko@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Chagirov Pavel Stanislavovich</i> | candidate of engineering, leading specialist at the "Yamal LNG" OJSC. Tel.: +7(906)083-53-28. E-mail: p.chagirov@gmail.com |
| <i>Dadashev Mirali Nuraliyevich</i> | doctor of engineering, professor of the Chair for physical and colloidal chemistry at I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (national research university). Tel.: +7(499)507-81-32. E-mail: jnus@mail.ru |
| <i>Deshabo Viktor Alfredovich</i> | senior research associate at the Oil and Gas Research Institute (IPNG) of RAS. Tel.: +7(495)135-39-01 E-mail: dechabo@yandex.ru |
| <i>Emirov Subkhanverdi Nurmagomedovich</i> | doctor of engineering, professor, chief research associate at the Institute for Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center of RAS. Tel.: +7(928)837-36-75. E-mail: wemirov@mail.ru |
| <i>Filippova Lidiya Alekseyevna</i> | research associate in the Stratum physics laboratory of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-40-53. E-mail: L_Filippova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Gerasimov Anatoliy Alekseyevich</i> | doctor of engineering, professor, head of the Heat and gas supply and ventilation chair at Kaliningrad State Technical University. Tel.: +7(911)462-56-64. E-mail: aager_kstu@mail.ru |
| <i>Grigoryev Boris Afanasyevich</i> | doctor of engineering, associate member of RAS, professor, the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-46-35. E-mail: B_Grigogiev@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Grigoryev Yevgeniy Borisovich</i> | doctor of engineering, deputy director of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-41-92. E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|---|---|
| <i>Ibrahimoglu Beycan</i> | dr., professor in the Department of mechanical engineers of Gazi University. Tel.: +9(0312)202-20-00. E-mail: beycan@gazi.edu.tr |
| <i>Kadet Valeriy Vladimirovich</i> | doctor of engineering, professor, head of the Chair for petroleum and subsoil hydromechanics at I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas (national research university). Tel.: +7(499)507-84-12. E-mail: kadet.v@gubkin.ru |
| <i>Kanunnikova Nadezhda Yuryevna</i> | leading engineer in the Stratum physics laboratory of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-40-53. E-mail: N_Kanunnikiva@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Kasperovich Aleksandr Gennadyevich</i> | leading process engineer of the Engineering technical center at the Gazprom Pererabotka LLC. Tel.: +7 (499)580-32-82. E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru |
| <i>Kiyachenko Yuriy Fedorovich</i> | candidate of physics and mathematics, leading research associate at the Oil and Gas Research Institute (IPNG) of RAS. Tel.: +7(495)135-39-01. E-mail: kiyatchenko@mail.ru |
| <i>Kolobayev Viktor Aleksandrovich</i> | head of the department at the All-Russian Scientific Research Institute of Metrological Service. Tel.: +7(495)781-28-77. E-mail: kolobaev@vniims.ru |
| <i>Konstantinov Aleksandr Andreyevich</i> | research associate in the Laboratory for complex research of core material of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-44-28. E-mail: A_Konstantinov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Kosov Viktor Ivanovich</i> | research associate at the Oil and Gas Research Institute (IPNG) of RAS. Tel.: +7(495)135-39-01. E-mail: kosov-vi@yandex.ru |
| <i>Kozlov Aleksandr Dmitriyevich</i> | doctor of engineering, professor, head of the Chief scientific metrological center of the State service for standard reference data on physical constants and properties of substances and materials (GSSSD) at the All-Russian Scientific Research Institute of Metrological Service. Tel.: +7(495)781-48-71. E-mail: kozlov@vniims.ru |
| <i>Krikunov Anatoliy Ivanovich</i> | leading research associate in the Stratum physics laboratory of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-40-53. E-mail: A_Krikunov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Kucherenko Mariya Aleksandrovna</i> | candidate of engineering, assistant professor of the Physics chair at the Smolensk Branch of National Research University "Moscow Power Engineering Institute". Tel.: +7(910)713-33-30. E-mail: Tfs209@yandex.ru |
| <i>Kuznetsov Mikhail Aleksandrovich</i> | doctor of engineering, professor in Tambov State Technical University. Tel.: +7(4752)63-03-70. E-mail: kuznecam@mail.ru |
| <i>Lapshin Vladimir Ilich</i> | doctor of engineering, chief research associate of the Center for fields development at the Gazprom VNIIGAZ. Tel.: +7(498)657-40-26. E-mail: V_Lapshin@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|--|--|
| <i>Latyshev Aleksandr Aleksandrovich</i> | candidate of engineering, assistant professor, deputy head of the Department for complex research of wells and bedded systems at the Ukhta subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(8216)75-18-94. E-mail: a.latyshev@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Machulin Lev Viktorovich</i> | candidate of engineering, senior research associate in the Laboratory for physical-chemical studies of in-situ bed fluids of the Department for complex research of wells and bedded systems at the Ukhta subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(8216)736-833. E-mail: l.machulin@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Makeyenkova Olga Andreyevna</i> | candidate of engineering, assistant lecturer of the Physics chair at the Smolensk Branch of National Research University "Moscow Power Engineering Institute". Tel.: +7(4812)66-43-90. E-mail: fizmat@smolgu.ru |
| <i>Mamontova Yuliya Vladimirovna</i> | head of the Laboratory for thermodynamic and chromatographic studies in the Tumen subsidiary of the Gazprom Proyecktirovaniye LLC. Tel.: +7(3452)28-64-07. E-mail: MamontovaUV@tngg.ru |
| <i>Mizin Andrey Vitalyevich</i> | deputy head of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes at the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-44-77 E-mail: A_Mizin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Motorygin Vladimir Vladimirovich</i> | research associate in the Laboratory for centralized storage and gathering up of core and fluids collections of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-43-63. E-mail: V_Motorygin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Omelchenko Oleg Anatolyevich</i> | chief research associate at the Laboratory for production and processing of raw hydrocarbons of the Department for operation of field facilities at the Center for operation of wells and field facilities in the Tumen subsidiary of the Gazprom Proyecktirovaniye LLC. Tel.: +7(3452)286-580. E-mail: OmelchenkoOA@tngg.ru |
| <i>Podnek Vitaliy Eduardovich</i> | candidate of physics and mathematics, leading research associate, head of the Laboratory for phase transitions and critical phenomena at the Oil and Gas Research Institute (IPNG) of RAS. Tel.: +7(495)135-39-01. E-mail: podnek77@gmail.ru |
| <i>Posevich Anatoliy Grigoryevich</i> | leading research associate of the Center for fields development at the Gazprom VNIIGAZ. Tel.: +7(498)657-44-40. E-mail: A_Posevich@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Ramazanova Ada Enverovna</i> | candidate of engineering, assistant professor, leading research associate at the Institute for Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center of RAS. Tel.: +7(909)481-19-73. E-mail: ada_ram@mail.ru |
| <i>Rassokhin Sergey Gennadyevich</i> | doctor of engineering, deputy director of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-44-55. E-mail: S_Rassokhin@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Ryzhov Aleksy Yevgenyevich</i> | candidate of geology and mineralogy, deputy general director of the Gazprom VNIIGAZ LLC for science. Tel.: +7(498)657-96-85. E-mail: A_Ryzhov@vniigaz.gazprom.ru |

| | |
|--|---|
| <i>Sklyarova Zoya Pavlovna</i> | director of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-96-85. E-mail: Z_Sklyarova@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Sokolov Aleksandr Fedorovich</i> | candidate of engineering, head of the Laboratory for physical modelling of multiphase processes at the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-44-77. E-mail: AF_Sokolov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Sokotushchenko Vadim Nikolayevich</i> | senior research associate in the Laboratory for complex research of hydrocarbon systems of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(962)951-53-52. E-mail: V_Sokotushchenko.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Tekeli Gözde</i> | m.sc., Plasma Technology Center (Anatolia, Ankara). Tel.: +9(0312)202-20-00. E-mail: gozdettkl@gmail.com |
| <i>Terentyev Maksim Gennadyevich</i> | engineer in the Laboratory for physical-chemical studies of in-situ bed fluids of the Department for complex research of wells and bedded systems at the Ukhta subsidiary of the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(8216)736-833. E-mail: m.terentyev@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Troitskiy Vladimir Mikhaylovich</i> | candidate of physics and mathematics, leading research associate in the Laboratory for physical modelling of multiphase processes of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-44-77. E-mail: V_Troitskiy@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Vankov Valeriy Petrovich</i> | chief specialist in the Laboratory for physical modelling of multiphase processes at the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-44-77. E-mail: V_Vankov@vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Volkov Andrey Nikolayevich</i> | candidate of engineering, head of the Department for complex research of wells and bedded systems at the Gazprom VNIIGAZ LLC subsidiary in Ukhta. Tel.: +7(8216)74-52-25. E-mail: a.volkov@sng.vniigaz.gazprom.ru |
| <i>Yudin Dmitriy Igorevich</i> | junior research associate at the Oil and Gas Research Institute (IPNG) of RAS. Tel.: +7(495)135-39-01. E-mail: dmitryig@gmail.com |
| <i>Yudin Igor Kronidovich</i> | candidate of engineering, leading research associate at the Oil and Gas Research Institute (IPNG) of RAS. Tel.: +7(495)135-39-01. E-mail: yudin@photocor.com |
| <i>Zhukov Vitaliy Semenovich</i> | doctor of engineering, chief research associate in the Laboratory for complex research of core of the Corporate center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: +7(498)657-44-28. E-mail: V_Zhukov@vniigaz.gazprom.ru |

Новинки научной литературы

УДК 665.6:536

ББК 22.317

Г834

Григорьев, Б.А.

Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов: в 2-х т. / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров; под общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: Издательский дом МЭИ, 2019. – ISBN 978-5-383-01322-9.

Т. 1: 735 с.: ил. – ISBN 978-5-383-01323-6;

Т. 2: 484 с.: ил. – ISBN 978-5-383-01324-3.

Монография, изданная в двух томах при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-18-0050), освещает методы экспериментальных и расчетно-теоретических исследований теплофизических свойств углеводородов в широкой области параметров состояния. Приведены результаты экспериментальных исследований для углеводородов, входящих в состав нефти, газовых конденсатов и природного газа, подробно описаны экспериментальные установки, методики измерений и оценки погрешностей. Изложены современные методы разработки фундаментальных и локальных уравнений состояния, интерполяционных уравнений, прогнозные методы расчета свойств. Значения свойств, полученные предложенными авторами методами, сопоставлены с наиболее надежными ранее обнародованными экспериментальными данными других исследователей.

В первом томе рассматриваются корреляционные зависимости термобарических свойств углеводородов, давление насыщенных паров, линия плавления, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость распространения звука, поверхностное натяжение. Приведены фундаментальные уравнения состояния и интерполяционные уравнения для расчета термодинамических свойств углеводородов и попутного нефтяного газа.

Второй том посвящен актуальным теоретическим, полуэмпирическим и эмпирическим методам расчета вязкости и теплопроводности углеводородов и газов, в том числе коэффициентов переноса. Приведены соответствующие интерполяционные уравнения.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, преподавателей, аспирантов и студентов, занимающихся изучением и прикладным применением теплофизических свойств, в том числе в целях проектирования разработки нефтегазовых месторождений, расчета тепломассообменных процессов на нефтехимических производствах, обеспечения безопасной и рентабельной транспортировки углеводородного сырья.

Рецензенты:

д.т.н., проф., В.В. Сычев (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»);

д.т.н., руководитель ГНМЦ «ССД» Росстандарта А.Д. Козлов (ФГУП «ВНИИМС»)

