

ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ

**АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**

4
2021

Научно-технический
сборник

«Вести газовой науки»

№ 4 (49) / 2021

Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов

Издается

с 2010 г.

ISSN

2306-8949

Учредитель

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

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

Свидетельство
о регистрации СМИ

ПИ № ФС77-56652
от 26.12.2013 г.

Главный редактор

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

Зам. главного редактора

В.А. Истомин, д.х.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
Л.В. Эдер, д.э.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Редакционная коллегия

А.Н. Дмитриевский, д.г.-м.н., профессор, ИПНГ РАН
А.Г. Потапов, д.т.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
В.А. Скоробогатов, д.г.-м.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
М.М.-Р. Гайдаров, д.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
М.В. Пятахин, д.ф.-м.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
А.М. Лихущин, д.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
М.А. Анисимов, д.ф.-м.н., профессор, Институт физической науки и техники, Университет Мэриленда, США
М.Н. Мансуров, д.т.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
И.Г. Мищенко, д.т.н., профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Б.А. Сулейманов, д.т.н., профессор, Азербайджанская государственная нефтяная академия
В.Г. Кучеров, д.ф.-м.н., профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина;
доцент, Королевский технологический университет, Швеция
В.В. Харионовский, д.т.н., профессор
В.П. Черний, д.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
О.В. Трифонов, д.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
А.Л. Терехов, д.т.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
А.В. Шевченко, д.т.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
В.С. Сафонов, д.т.н., профессор, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
В.Н. Башкин, д.б.н., профессор, Институт физико-химических и биологических проблем РАН
Е.Б. Григорьев, д.т.н., доцент, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
Н.А. Бузников, д.ф.-м.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Научный редактор

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

Над номером работали

Ответственный редактор
Редактор
Корректор
Редактор перевода
Верстка
Дизайн

Т.Г. Осияненко
М.В. Бурова
А.Я. Стефанова
А.Я. Стефанова
Н.А. Владимиров
И.Ю. Белов

Адрес редакции

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

По вопросам подписки и приобретения обращаться:
Тел./факс: + 7 (498) 657-41-73
E-mail: vesti-gas@vniigaz.gazprom.ru
www.vesti-gas.ru

Подписано в печать 27.12.2021 г. Тираж 500 экз.
Подписной индекс по каталогу ОАО Агентство «Роспечать» № 58685.

Отпечатано в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
142717, Московская область, г.о. Ленинский, п. Развилка,
пр-д Проектируемый № 5537, зд. 15, стр. 1.

© ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2022

Цена свободная.

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

Слово редактора

В настоящий сборник вошли статьи, подготовленные по материалам I Международного научно-практического семинара «Экспериментальные исследования пластовых систем: проблемы и решения» (MERSS-2021), состоявшегося в июле 2021 г. в Москве. В связи с карантинными COVID-ограничениями семинар прошел в гибридном очно-онлайнном режиме. В нем приняли участие около 230 человек из Администрации и дочерних обществ ПАО «Газпром», ведущих российских и иностранных нефтегазодобывающих компаний (74 компании), вузов, академических институтов, научно-исследовательских центров и организаций нефтегазовой отрасли из восьми стран мира.

В своем приветственном слове замначальника департамента ПАО «Газпром», Генеральный директор ООО «Газпром ВНИИГАЗ» М.Ю. Недзвецкий отметил, что решение задач уверенного прогнозирования добычи углеводородного сырья невозможно как без экспериментальных исследований kernового материала и проб пластовых флюидов, так и без применения цифровых методов комплексной интерпретации массивов разнородной информации, активного использования элементов искусственного интеллекта. Неслучайно только за последние пять лет в институте проведены три конференции международного уровня, посвященные исследованиям нефтегазовых пластовых систем.

В докладе, представленном Корпоративным центром исследования пластовых систем ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (М.Ю. Недзвецкий, Е.А. Пылев, О.Г. Михалкина, А.Е. Рыжов, Н.В. Бадрызлов), определены основные задачи исследования пластовых систем на месторождениях ПАО «Газпром». Отмечено, что особое внимание следует уделять формированию оптимальных программ экспериментальных исследований, комплексированию результатов лабораторного и аналитического изучения горных пород и насыщающих их флюидов. При этом на первый план выходит внедрение цифровых технологий обработки экспериментальных данных и их комплексной интерпретации.

Тематика рассмотренных на семинаре докладов направлена на решение фундаментальных вопросов исследования пластовых систем, развитие и совершенствование экспериментальных методов исследований. Так, проблемным вопросам актуализации информации о макроскопических теплофизических свойствах флюидов, которую можно получить статическим или динамическим светорассеянием от микроскопических тепловых флуктуаций, и возможностям создания на этой основе принципиально новой измерительной техники посвящен доклад профессоров Мэрилендского университета (США) Я. Сенгерса и М. Анисимова. С интересом были заслушаны также доклады о возможностях использования сверхкритических флюидов для повышения углеводородоотдачи пластов, о генезисе и трансформации углеводородных систем при сверхвысоких термодинамических параметрах и новых критериях поиска нефтегазовых залежей, об экспериментальных исследованиях фазового перехода «жидкость – твердое тело» и возможностях определения положения особой (критической) точки давления на кривой плавления, об исследованиях теплофизических свойств нефти, газоконденсатов, их фракций, флюидонасыщенных горных пород в широком диапазоне температур и давлений и др. Интересный в информационном плане доклад был сделан руководителем Государственной службы стандартных справочных данных (ГСССД) Росстандарта д.т.н. А.Д. Козловым о деятельности службы в области учета энергетического сырья и о взаимодействии отраслевой системы ГСССД с профильными научными институтами Российской Федерации.

На круглом столе заслушали комплекс докладов о разработке и совершенствовании российскими и зарубежными учеными PVT-, калориметрических, фильтрационных установок и методов, инструментальных методов выделения критической и околокритической областей пластовых флюидов на основе оптических измерений, бесконтактных методов измерения теплофизических свойств и т.д.

В решении семинара отмечены актуальность и высокий уровень представленных докладов, предложено придать семинару «Экспериментальные исследования пластовых систем: проблемы и решения» (MERSS) статус постоянно действующего и проводить его раз в два года в июне-июле на территории ООО «Газпром ВНИИГАЗ».



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

Содержание

- 4 **Недзвецкий М.Ю., Рыбальченко В.В., Пылев Е.А., Рыжов А.Е., Бадрызлов Н.В.**
Основные задачи экспериментальных и цифровых методов исследования пластовых систем на месторождениях ПАО «Газпром»
- 9 **Козлов А.Д., Колобаев В.А.**
Стандартные справочные данные по углеводородам для государственного учета энергетического сырья
- 14 **Sengers J.V., Anisimov M.A.**
Thermophysical properties of fluids obtained from equilibrium and nonequilibrium fluctuations
- 29 **Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Александров И.С.**
Итоги комплексного исследования теплофизических свойств углеводородов, нефти, газовых конденсатов и продуктов их переработки – Калининград 1993–2021 гг.
- 41 **Гумеров Ф.М., Хайрутдинов В.Ф., Зарипов З.И.**
Физико-химическая природа рабочей среды, используемой в сверхкритическом флюидном состоянии для вытеснения третичной нефти
- 48 **Кучеров В.Г.**
Абиогенное происхождение углеводородов и существование сверхглубоких нефтегазовых скоплений
- 54 **Аливердиев А.А., Григорьев Б.А., Алиев Р.М., Заричняк Ю.П., Бейбалаев В.Д., Амирова А.А.**
Температурно-барические зависимости эффективной теплопроводности горных пород различной упорядоченности
- 61 **Магомадов А.С., Шмелев Ф.М., Вайниловский Э.К.**
Изучение диэлектрической проницаемости газовых конденсатов в зависимости от температуры
- 66 **Кузнецов М.А., Нестеров П.А., Григорьев Е.Б.**
Метод измерения теплопроводности флюидонасыщенной горной породы под одновременным воздействием порового и внешнего давлений
- 75 **Абдулагатов И.М., Григорьев Б.А., Абдулагатова З.З., Каллаев С.Н., Бакмаев А.Г., Омаров З.М.**
Экспериментальное исследование тепловых свойств (теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости) естественных резервуарных пород, насыщенных тяжелой нефтью
- 85 **Волков Д.П., Заричняк Ю.П., Романов Н.Н., Симонова М.А.**
Анализ возникновения конвективного переноса тепла в зернистых материалах
- 91 **Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К., Абдурашидова А.А., Григорьев Е.Б.**
Моделирование термодинамических свойств природного газа, залегающего в пластах в условиях высоких температур и давлений
- 103 **Абдуллаев Ф.Г.**
Уравнения упругости насыщенных паров бензола в пределах температур от 281,3 до 562,6 К
- 110 **Богатырев А.Ф., Макеенкова О.А., Кучеренко М.А., Григорьев Е.Б.**
Расчет термодиффузионных характеристик газов в рамках кинетических теорий. Разреженные газы
- 119 **Nemzer V.V., Malofeev V.A., Grigoriev V.A.**
Experimental research of the surface tension of petroleum products in a wide temperature range
- 126 **Григорьев Б.А., Болдырев Д.В.**
Расчет вязкости жидких нефтепродуктов
- 134 **Овчинников Н.А., Григорьев Е.Б.**
Плотность и упругость паров грозненского и новоуренгойского газовых конденсатов в жидкой фазе и на линии начала кипения
- 140 **Ibrahimoglu Beysan, Grigoryev V.A., Gökbel Berk, Ibrahimoglu Beysan jun.**
Phase transitions and the phase diagrams. A case of benzene
- 153 **Цветков О.Б., Лаптев Ю.А., Митропов В.В.**
Галоолефины – релевантная альтернатива хладагентам на основе предельных углеводородов
- 158 **Гайдаров А.М., Конесев Г.В.**
Управление технологическими свойствами поликатионных буровых растворов
- 168 **Badalyan A., Carageorgos T., Zeinijahromi A., Bedrikovetsky P.**
Experimental study of external filter cake formation in sandstones

- 176 **Минцаев М.Ш., Якубов Т.В., Барзаева М.А.**
Технико-экономическое обоснование использования геотермальных ресурсов для отопления тепличных комплексов
- 184 **Сухих А.А., Старовойтов В.В.**
Перспектива внедрения фторуглеродов в качестве рабочих тел электрогенерирующих установок в системах утилизации теплоты продуктов сгорания газоперекачивающих агрегатов
- 195 **Касперович А.Г., Фатеев Д.Г., Рычков Д.А., Моторин Д.В., О.А Омельченко, Украинцева Д.Е., Цуркова Л.М., Бакин Д.А.**
Способы прогноза компонентно-фракционных составов добываемых газоконденсатных флюидов

К защите диссертации

- 203 **Волынец С.И.**
Колебания тонкостенных неоднородных оболочек в упругой среде с учетом внутреннего рабочего давления
- 208 **Сведения об авторах**
- 212 **Information about the authors**

В 38

Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 4 (49): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – 215 с. – ISSN 2306-8949.

В настоящем сборнике опубликованы материалы I Международного научно-практического семинара «Экспериментальные методы исследования пластовых систем: проблемы и решения» (MERSS-2021), состоявшегося в июле 2021 г. в Москве. В сборник вошли 25 статей, описывающие внедрение новых технологий отбора и анализа керна и проб пластовых флюидов, физических и математических моделей нефтегазовых систем, современного лабораторного и промышленного оборудования. Отдельные статьи посвящены вопросам магистрального и промышленного трубопроводного транспорта.

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

Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 4(49): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, 215 pp. ISSN 2306-8949. (Russ.)

This collected book (25 articles) contains the papers of the 1st International Scientific Seminar “Methods of experimental reservoir systems studies: challenges and solutions” (MERSS-2021). Articles highlight the state-of-art techniques for selection and analysis of core and in-situ fluid samples, physical and math models of embedded hydrocarbon systems, modern lab and field measuring instruments. Some articles concern with gas mains and field pipelines.

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

УДК 622.031:550.8:001.891.57

Основные задачи экспериментальных и цифровых методов исследования пластовых систем на месторождениях ПАО «Газпром»

М.Ю. Недзвецкий¹, В.В. Рыбальченко², Е.А. Пылев¹, А.Е. Рыжов¹, Н.В. Бадрызлов^{1*}

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

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

* E-mail: N_Badryzlov@gwise.vniigaz.gazprom.ru

Ключевые слова: месторождения углеводородов, пластовые системы, керн и флюиды, особенности исследований, освоение запасов углеводородов, внедрение цифровых технологий, цифровой керн.

Тезисы. В статье рассматривается текущее состояние работ с керном и пластовыми флюидами в ПАО «Газпром», показаны объемы исследований и их география. Представлено стратегическое видение внедрения цифровых технологий интерпретации разнородной первичной геологической информации для снижения неопределенностей, в том числе перечислены основные положения и пути внедрения технологии «цифровой керн».

Пластовая система – это совокупность геологических тел (пластов), находящихся под воздействием физических полей, способных взаимодействовать между собой и с окружающей средой и образующих определенную целостность, единство.

Свойства пластовой системы включают в себя целый комплекс разносторонних характеристик, подлежащих изучению методами различных наук – от геологии до математики и механики. Методы эти могут использовать как лабораторный инструментарий, так и расчетно-аналитические подходы. Без объективного и всестороннего представления о пластовой системе не может быть научного обоснования эффективного освоения запасов углеводородного (УВ) сырья.

Таким образом, пластовая система является смысловым ядром прикладной газонефтяной геологии, и для ее познания привлечен арсенал методов практически всех естественных наук: геологии, географии, литологии, физики, химии, термодинамики, тектоники, механики, математики, биологии, статистики, флюидодинамики, гидравлики, стратиграфии, оптики и других дисциплин.

Пластовую систему характеризуют: свойства минеральной матрицы, обладающей пустотностью; свойства насыщающих флюидов и их смесей; термобарические условия залегания; геодинамическая обстановка (природная или техногенная); особенности процессов массопереноса флюидов в пустотах коллектора; физико-химические реакции, сопровождающие массоперенос; история формирования углеводородонасыщенной толщи.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» является одним из лидеров отраслевой прикладной науки, которая ориентирована в первую очередь на решение задач, возникающих при освоении месторождений ПАО «Газпром».

Основные объекты разведки и разработки сосредоточены в более чем 20 центрах газодобычи в Западной и Восточной Сибири, на Дальнем Востоке, в Прикаспийской впадине, на юге европейской части России, на шельфах арктических морей и в Охотском море [1]. Различные геологические, климатические и инфраструктурные условия предопределяют весьма широкий спектр особенностей пластовых систем, участвующих в построении геолого-технологических моделей и проектировании промыслового обустройства.

Разработка месторождений ПАО «Газпром» осуществляется более чем 7400 эксплуатационными скважинами. Ежегодно строятся 35...45 новых разведочных скважин [2].

Для качественной оценки запасов УВ сырья и проектирования их эффективного освоения необходимо получение полного комплекса кондиционных исходных данных о пластовых системах (керна и флюиды).

Уникальные особенности геологических объектов, содержащих углеводородное сырье, обуславливают необходимость адресного комплексирования экспериментальных, аналитических и цифровых методов исследований пластовых систем для их исчерпывающего изучения.

Все многообразие направлений исследований особенностей геологических объектов производственной деятельности ПАО «Газпром» представляется целесообразным дифференцировать на четыре основных направления с соответствующими основными задачами.

1. Изучение статических свойств минеральной матрицы (геология и физика):

- пустотного пространства горных пород, вмещающих УВ флюиды;
- вещественного состава, поверхностных и изолирующих свойств пород-коллекторов и флюидоупоров;
- упруго-деформационных и прочностных свойств пород-коллекторов.

2. Изучение свойств пластовых флюидов (химия и термодинамика):

- состава, физико-химических и термодинамических свойств флюидов, насыщающих пустотное пространство;
- теплофизических свойств пород и флюидов.

3. Изучение фильтрационных свойств пород и флюидов (газогидродинамика):

- способности и особенностей перемещения флюидов в пустотном пространстве пород;
- взаимодействий флюидонасыщенных пород с техногенными жидкостями;
- изменчивости свойств пластовых систем при техногенном воздействии.

4. Цифровое воспроизведение пластовых систем (математика и литология):

- численное воспроизведение пустотного пространства на микроуровне в качестве основы для создания цифровых двойников коллектора и флюидоупора;
- разработка математических симуляторов физических экспериментов;
- численное воспроизведение пластовой смеси флюидов;

- создание численных моделей, позволяющих достоверно воспроизводить поведение пластовых систем в целом при разработке месторождения (эксплуатации подземного хранилища газа (ПХГ)).

Решение вышеперечисленных задач требует как глубоких лабораторных исследований, так и применения цифровых методов комплексной интерпретации массивов разнородной информации с использованием элементов искусственного интеллекта [3].

Цели исследований пластовых систем различаются в зависимости от стадии, на которой находится месторождение или ПХГ. Основными акцентами в исследованиях пластовых систем на различных этапах жизни геологического объекта, содержащего УВ, являются следующие.

1. На поисково-оценочном этапе:

- характер насыщения коллекторов, положение контактов;
- подсчетные параметры;
- фазовая характеристика УВ;
- наличие попутных компонентов;
- товарные свойства УВ;
- фазовые проницаемости;
- коэффициенты извлечения газа (КИГ), конденсата (КИК), нефти (КИН);
- геомеханические свойства минерального скелета пород продуктивного разреза.

2. На разведочном этапе:

- оценка добычных возможностей;
- моделирование различных методов интенсификации притока;
- комплекс промысловых и лабораторных исследований пластовых систем.

3. На этапе пробной эксплуатации и разработки:

- оперативные исследования керна для целей бурения;
- контроль состава продукции;
- апробация влияния технологических жидкостей на свойства пластовых систем;
- мероприятия по увеличению компонентоотдачи;
- участие в авторском сопровождении технологического проекта на разработку месторождения.

Решение комплекса вышеперечисленных задач требует определенного развития ряда методов и направлений исследований. К наиболее

востребованным в настоящее время можно отнести такие актуальные направления, как:

- развитие полевых исследований, обеспечение отбора кондиционных проб;
- разработка требований к лабораторному оборудованию для выполнения адресных специальных исследований;
- внедрение цифровых методов интерпретации разнородной информации и элементов искусственного интеллекта;
- формирование единого нормативно-методического пространства.

Остановимся на каждом из них несколько подробнее.

Исследования пластовых систем принципиально сосредоточены на изучении первичных геологических материалов – кернового материала и проб пластовых флюидов, как углеводородных, так и неуглеводородных [4]. От кондиционности и качества отобранных образцов в существенной степени зависят как качество моделирования объектов, так и качество принимаемых управленческих решений и, в конечном итоге, эффективность инвестиций компании и государства.

Для получения кондиционных первичных данных о пластовых системах необходимо комплексное развитие следующих направлений:

- разработка целевых комплексов экспресс-исследований керна на скважине и их внедрение на строящихся объектах;
- разработка эффективного комплекса исследований шлама;
- внедрение в комплекс исследований керна оперативных методов определения фазового, элементного и вещественного составов горных пород, а также их основных геомеханических параметров;
- создание комплекса оборудования для отбора глубинных и сепараторных проб пластовых флюидов, в том числе при высоких давлениях, температурах и в агрессивных средах [5];
- создание мобильных лабораторных комплексов сопровождения испытания скважин, мониторинга состава и свойств пластовых флюидов;
- совершенствование промысловых методов газодинамических и газоконденсатных исследований скважин.

Усложнение структуры минерально-сырьевой базы углеводородов (увеличение глубин новых осваиваемых объектов,

усложнение состава целевых флюидов, необходимость вовлечения в разработку коллекторов с пониженными фильтрационно-емкостными свойствами и в жестких термобарических условиях) предопределяет необходимость разработки и изготовления экспериментального оборудования, позволяющего выполнять целенаправленные исследования высокой чувствительности.

Особого внимания заслуживают методы обработки и интерпретации разнородной информации. Появление современного лабораторного оборудования, накапливающего большие объемы измеряемых параметров и позволяющего производить их комплексное осмысление, требует разработки специальных алгоритмов и интеллектуальных систем, предусматривающих:

1) создание единого информационного ресурса:

- формирование требований к объемам хранения накопленной информации;
- подготовку архитектуры синхронизированной информационной сети, органично связывающей данные лабораторных и промысловых исследований;

2) разработку новых цифровых технологий обработки информации:

- подключение к структурированному информационному ресурсу алгоритмов машинного обучения и искусственного интеллекта;
- подготовку вычислительных мощностей для запуска алгоритмов искусственного интеллекта;

3) формирование информационно-технологической системы:

- создание интерфейса для управления накопленным и приобретенным объемом информации;
- разработку инструментария для комплексного анализа всей имеющейся информации для достоверного моделирования пластовой системы.

Подходы к разработке и использованию цифровых технологий консолидированы в концепции «Цифровой керн для ПАО «Газпром»», позволяющей на новом уровне выполнять комплексную интерпретацию результатов полевых, скважинных и лабораторных исследований пластовых систем. Проектом предусматриваются преобразование результатов всех методов исследований пластовых систем в цифровые форматы, их совместный анализ

и экстраполяция на межскважинное пространство с привлечением механизмов учета и стохастического воспроизведения неоднородностей различного уровня.

В действующих нормативных документах требования к изучению пластовых систем носят обобщенный характер: четко прописанных комплексов исследований не содержится, а с учетом особенностей объектов ПАО «Газпром» стандартный комплекс исследований оказывается не всегда достаточным. Этим объясняется насущная целесообразность проработки единых нормативно-методических основ исследований пластовых систем – начиная от единства терминов и метрологических оснований до нормативного регулирования внедрения передовых лабораторных и промышленных методов и технологий изучения кернового материала и пластовых флюидов [6].

Актуальной задачей сегодня является комплексное привлечение дополнительных методов прецизионных экспериментальных исследований (томографических, изотопных, спектральных, масс-спектрометрических, пиролитических и др.), обладающих высокой информативностью.

Целесообразна также разработка единого документа, обязательного при составлении геологических проектов, определяющего минимально необходимую программу исследований керна и пластовых флюидов для скважин различного назначения.

Таким образом, решение задачи снижения геологической неопределенности сводится к созданию последовательного ряда моделей различного масштаба, базирующихся

на комплексном использовании всей совокупности разнородных и разномасштабных данных, полученных в результате изучения пластовых систем. При этом укрупнение масштаба моделирования от микропустот до уровня межскважинного пространства должно проводиться без потери или огрубления накопленной информации. Основными актуальными направлениями экспериментальных и цифровых методов исследований в этом направлении являются:

- развитие методов получения кондиционных проб и первичных данных о пластовой системе;
- активное внедрение методов изучения пустотного пространства пород на микроуровне;
- детальное экспериментальное изучение процессов техногенного воздействия на пластовые системы [7];
- развитие методов количественного учета изменчивости свойств пластовых систем;
- разработка и внедрение цифровых механизмов обработки и комплексной интерпретации больших массивов разнородных результатов исследования пластовых систем.

Результаты развития и внедрения вышеперечисленных подходов направлены на стратегический переход к новой интеллектуальной среде организации и выполнения экспериментальных исследований первичных геологических материалов и создания цифрового двойника пластовой системы для точного подсчета геологических и извлекаемых запасов, надежного прогнозирования уровней добычи углеводородного сырья.

Список литературы

1. Восточная газовая программа. – <https://www.gazprom.ru/projects/east-program>
2. Недзвецкий М.Ю. Комплексные исследования пластовых систем месторождений углеводородов в ПАО «Газпром»: современное состояние и перспективы / М.Ю. Недзвецкий, И.Г. Вольнец, А.Е. Рыжов // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 1 (46): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 5–12.
3. Скоробогатов В.А. Распространение, генезис, ресурсы и перспективы освоения «надсенноманского» газа Надым-Пур-Тазовского региона Западной Сибири / В.А. Скоробогатов // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 3 (35): Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих районов России. – С. 132–143.
4. Пушкарева Д.А. Потенциал среднеюрских коллекторов Астраханского ГКМ в качестве хранилища промышленных стоков / Д.А. Пушкарева // Тезисы докладов участников XIII Всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности (газ, нефть, энергетика)» 22–25 октября 2019 г. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2019. – С. 28–29.

5. Мирошниченко М.Г. Совершенствование геолого-технологических методов поиска и выбора объектов для закачки кислых газов разрабатываемых сероводородсодержащих месторождений (на примере Астраханского свода): автореф. дис. ... канд. тех. наук: 25.00.17, 25.00.12 / М.Г. Мирошниченко; ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М., 2011. – 26 с.
6. Временные методические рекомендации по отбору керна боковыми грунтоносами на морских лицензионных участках для подготовки материалов к подсчету запасов: утв. протоколом ЭТС ФБУ «ГКЗ» Роснедра от 03.12.2019 со сроком апробации с 01.01.2020 на 5 лет / под ред. Н.М. Свихнушина, В.Н. Хоштария. – М.: Роснедра, 2019.
7. Газпром построит в Астрахани полигон для отработки закачки в пласт кислых газов // Ежедневный обзор ЗАО «Интерфакс – Агентство газовой информации». – 10.07.2020. – № 123 (4757). – С. 9–10.

Major scope of empirical and digital methods for studying bedded systems at Gazprom PJSC fields

M.Yu. Nedzvetskiy¹, V.V. Rybalchenko², Ye.A. Pylev¹, A.Ye. Ryzhov¹, N.V. Badryzlov^{1*}

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

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

* E-mail: N_Badryzlov@gwise.vniigaz.gazprom.ru

Abstract. This article examines the current core and fluids studies carried out at the Gazprom PJSC including their amounts and geography. Authors present their own strategic vision of implementing digital techniques aimed at interpretation of dissimilar initial geological data to decrease uncertainties. In particular, there is information about a “digital core” technology, its principles and realization.

Keywords: hydrocarbon fields, bedded systems, core and fluids, specifics of studies, development of hydrocarbon reserves, implementation of digital techniques, digital core.

References

1. *Eastern gas program* [Vostochnaya gazovaya programma]. Available from: <https://www.gazprom.ru/projects/east-program>. (Russ.).
2. NEDZVETSKIY, M.Yu., I.G. VOLYNETS, A.Ye. RYZHOV. Complex studies of embedded hydrocarbon systems at the Gazprom PJSC: state of the art and outlooks [Kompleksnyye issledovaniya plastovykh system mestorozhdeniy uglevodorodov v PAO “Gazprom”: sovremennoye sostoyaniye i perspektivy]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 1(46): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 5–12. ISSN 2306-8949. (Russ.).
3. SKOROBOGATOV, V.A. Expansion, genesis, resources and prospects for development of “Over-Cenomanian” gas in Nadym-Pur-Taz region of Western Siberia [Rasprostraneniye, genesis, resursy i perspektivy osvoyeniya “nadsenomanskogo” gaza Nadym-Pur-Tazovskogo regiona Zapadnoy Sibiri]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2018, no. 3(35): Issues for resource provision of gas-extractive regions of Russia, pp. 132–143. ISSN 2306-9849. (Russ.).
4. PUSHKAREVA, D.A. Potential capacity of Middle-Jurassic reservoirs at Astrakhan gas condensate field for storing industrial wastes [Potentsial sredneyurskikh kollektorov Astrakhanskogo GKM v kachestve khranilishcha promyshlennykh stokov]. In: *Synopsis of the 13th All-Russia conference of young scientists, speciallists and students “New technologies in gas industry (gas, oil, power engineering)”*, 22–25 October 2019. Moscow: Gubkin University, 2019, pp. 28–29. (Russ.).
5. MIROSHNICHENKO, M.G. *Perfection of geological-engineering methods for searching and selecting objects to pump down acid gases of developed hydrogen-sulfide-containing fields (a case of Astrakhan arch)* [Sovershenstvovaniye geologo-tehnologicheskikh metodov poiska i vybora obyektov dlya zakachki kislykh gazov razrabatyvayemykh serovodorodsoderzhshchikh mestorozhdeniy (na primere Astrakhanskogo svoda)]: synopsis of candidate thesis (engineering). Gazprom VNIIGAZ LLC. Moscow, 2011. (Russ.).
6. SVIKHNUSHIN, N.M., V.N. KHOSHTARIYA (eds.). *Temporal guidelines on sidewall coring at offshore licensed sites to prepare materials for reserves calculation* [Vremennyye metodicheskiye rekomendatsii po otboru kerna bokovymi gruntoosami na morskikh litsenzyonnykh uchastkakh dlya podgotovki materialov l podschetu zapasov]. Moscow: Rosnedra, 2019. (Russ.).
7. Gazprom will build in Astrakhan a testing site to exercise flooding acid gases into a bed [Gazprom postroit v Astrakhani polygon dlya otrabotki zakachki v plast kislykh gazov]. Daily review of Interfax, 10 July 2020, no. 123 (4757), pp. 9–10. (Russ.).

УДК 006:622.276

Стандартные справочные данные по углеводородам для государственного учета энергетического сырья

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

Тезисы. Работа посвящена применению стандартных справочных данных (ССД) для обеспечения единства измерений при учетных операциях в нефтегазовом комплексе, приведены основные направления деятельности Государственной службы стандартных справочных данных (ГСССД) по созданию отраслевой службы ГСССД в нефтегазовом комплексе, а также приведены нормативно-технические документы на методы измерения количества и расхода углеводородного сырья.

Представлены данные о количестве утвержденных типов средств измерений и методик (методов) измерения расхода и количества углеводородов, разработанных таблицах ССД и методиках их получения (методиках ГСССД), предназначенных для обеспечения единства и требуемой точности измерений при учетных операциях расхода и количества углеводородов.

Как известно, в Российской Федерации производятся, перерабатываются и используются огромные объемы углеводородного топлива и сырья разного вида, состоящих из десятков индивидуальных углеводородов и их смесей, в жидком, твердом, газообразном и двухфазном состояниях в широком диапазоне температур и давлений.

Для расчета технологических процессов, оборудования и транспорта при проведении учетных операций необходимы достоверные данные об их свойствах. Эти данные должны быть едины на территории Российской Федерации, т.е. стандартными данными, прошедшими научную экспертизу и утвержденными федеральным органом исполнительной власти. Такими данными являются стандартные справочные данные (ССД), разрабатываемые в рамках Государственной службы стандартных справочных данных (ГСССД) о физических константах свойств веществ и материалов и утверждаемые Росстандартом.

Согласно ГОСТ Р 8.614-2018 [1] стандартные справочные данные – это оцененные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов, представленные в числовом, графическом, аналитическом виде или в компьютерных базах и файлах данных, разработанные для всеобщего и многократного использования, аттестованные ГСССД и утвержденные федеральным органом исполнительной власти.

ССД являются аналогом национального стандарта на продукцию, так как:

- ССД, как и стандарты на продукцию и услуги, разрабатываются в соответствии с Планом национальной стандартизации в два проекта в рамках ТК 180;
- проекты ССД размещаются для обсуждения на сайте Росстандарта (ФГИС «Береста»);
- проходят обязательную научно-техническую экспертизу комиссией независимых экспертов (в отличие от данных, приводимых в ГОСТ Р и ГОСТ);
- ССД утверждаются приказом Росстандарта и регистрируются как нормативный документ;
- ССД размещаются на сайте Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (ФИФ ОЕИ) для безвозмездного и всеобщего использования.

ГСССД была образована в 1965 г. по аналогии с Национальным институтом эталонов и технологий (NIST) США [2]. Такая же служба действует последние 20 лет в Южной Корее на базе Корейского института эталонов (KRISS).

Ключевые слова:

Государственная служба стандартных справочных данных о физических константах свойств веществ и материалов (ГСССД), обеспечение единства измерений, стандартные и рекомендуемые справочные данные, методики ГСССД, нефтегазовый комплекс, Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Нормативно-правовое обеспечение деятельности ГСССД регулируется: Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» от 26.06.2008 № 102-ФЗ (ст. 21, п. 10); постановлением Правительства РФ от 20.08.2001 № 596 «Об утверждении Положения о Государственной службе стандартных справочных данных».

Основные задачи ГСССД [3]:

- осуществление деятельности по разработке и применению ССД в науке, технике и технологиях в целях обеспечения на их основе единства измерений;
- обеспечение стандартными справочными данными организаций промышленности, науки и других потребителей;
- определение и прогнозирование потребностей в стандартных справочных данных;
- разработка и реализация программ создания стандартных справочных данных;
- участие в международном сотрудничестве, представление интересов РФ при рассмотрении вопросов применения ССД, реализация международных договоров в области исследования свойств веществ и материалов.

Руководство ГСССД осуществляет Росстандарт, научное и методическое обеспечение ее деятельности – Главный научный метрологический центр «Стандартные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов» (ГНМЦ «ССД») Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. ГНМЦ «ССД» функционирует на базе Всероссийского научно-исследовательского института метрологической службы (ФГБУ «ВНИИМС»).

Структура и основные направления деятельности ГСССД приведены на рис. 1.

В рамках ГСССД по состоянию на 01.12.2021 количество разработанных таблиц ССД указано на рис. 2, количество разработанных методик ГСССД – на рис. 3.

Обеспечение нефтегазового комплекса (НГК) стандартными справочными данными о свойствах углеводородов связано с рядом проблем:

- большой номенклатурой углеводородов преимущественно в виде многокомпонентных смесей и наличием примесей;

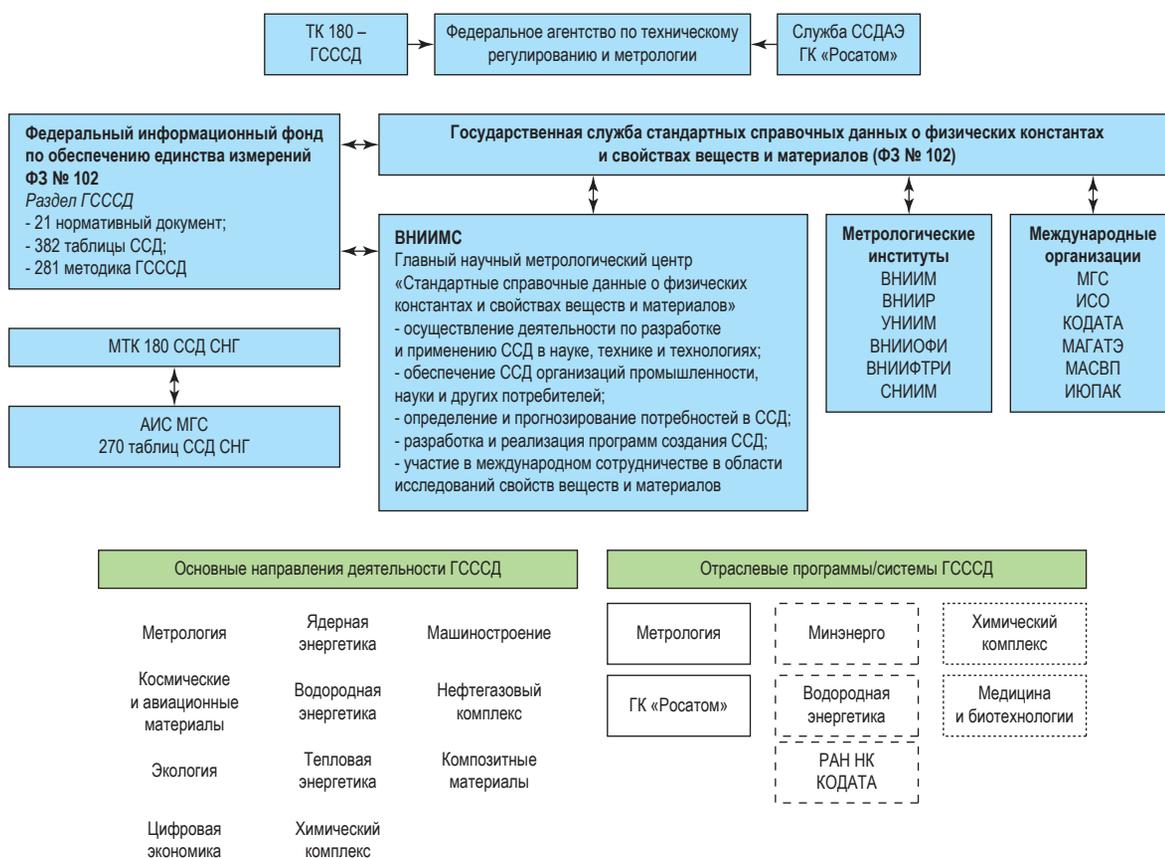


Рис. 1. Структура и основные направления деятельности ГСССД



Рис. 2. Количество разработанных таблиц ССД



Рис. 3. Количество разработанных методик ГСССД

- большим объемом необходимых данных о свойствах в широком диапазоне параметров (температура, давление, состав), включая жидкое, твердое, газообразное и двухфазное состояния, при добыче, очистке, транспортировке, хранении, переработке и использовании углеводородов;

- огромными объемами продукции и сырья, подлежащих учету и контролю (высокие требования к точности);

- наличием десятков компаний и организаций разной формы собственности и видов деятельности, использующих различные источники данных.

На 01.09.2021 в ФИФ ОЕИ:

- утверждены типы систем измерения расхода и количества газа – 2013 ед. (19 % с использованием ССД);

- внесено 1350 аттестованных методик (методов) измерений природного газа (21 % с использованием ССД).

В рамках деятельности ГСССД по состоянию на 01.09.2021 разработаны и аттестованы для НГК 42 таблицы стандартных справочных данных, 35 таблиц рекомендуемых справочных данных, 49 методик ГСССД.

Для обеспечения НГК достоверными данными (ССД и методиками их получения) разработана программа на 2021–2025 гг., где отражены следующие аспекты.

1. Цели:

- обеспечение единства измерений количества/расхода углеводородов с использованием ССД (метрология);

- обеспечение программ расчетов технологических процессов, оборудования

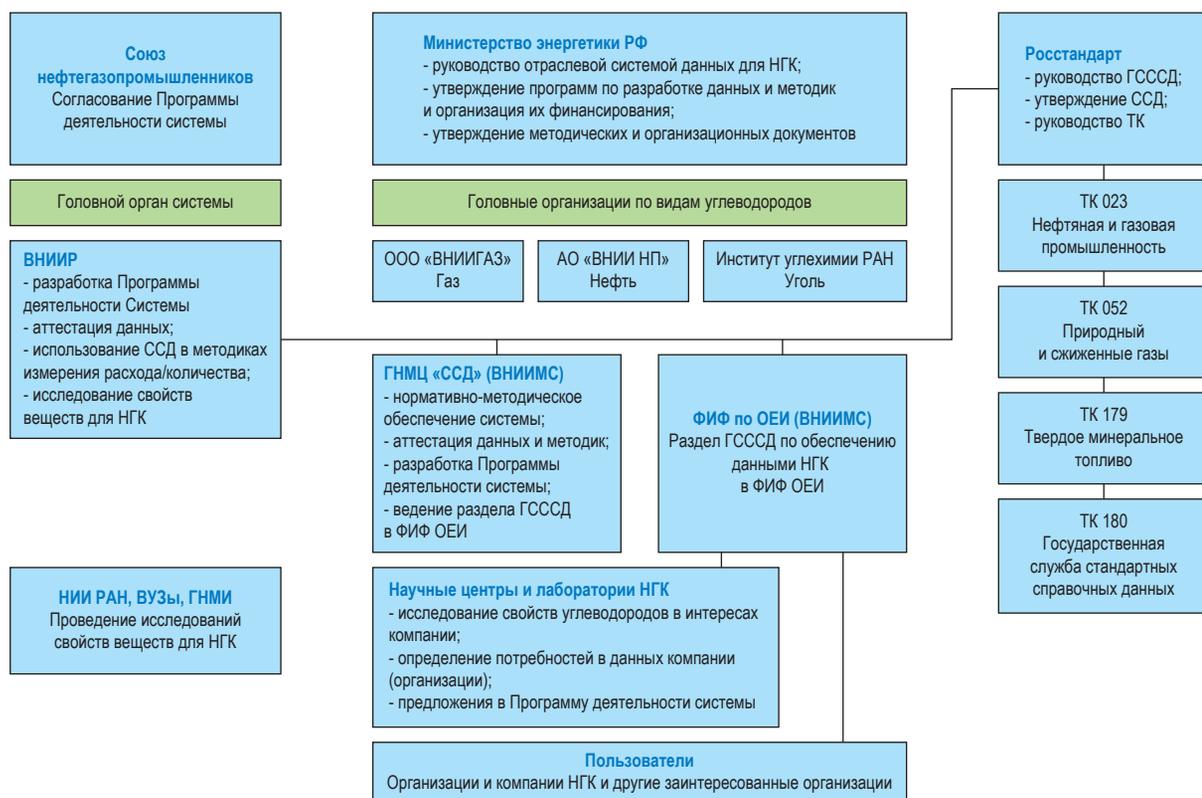


Рис. 4. Состав и функции отраслевой службы ГСССД для НГК

и транспорта на основе таблиц ССД, методик ГСССД (цифровизация нефтегазового комплекса);

- информационное обеспечение специалистов НГК данными и адресно-справочной информацией о существующих в стране и за рубежом данных на базе ФИФ ОЕИ (информатизация).

2. Объекты: углеводородное сырье и продукты его переработки, чистые углеводороды, вещества и смеси, включая водород и его смеси.

3. Исполнители: производители и потребители, транспортные организации, Минпромторг, Минэнерго, Минобрнауки, РАН, ПАО «Газпром», технические комитеты по стандартизации – ТК 180, ТК 023, ТК 024, ТК 052.

4. Координаторы: Росстандарт (ГСССД) – ГНМЦ «ССД».

Для реализации программы в настоящее время разрабатывается и согласовывается проект отраслевой службы ГСССД для НГК, состав и функции которой представлены на рис. 4.

В заключение требуется подчеркнуть необходимость и целесообразность разработки в 2022 г. программы обеспечения ССД по углеводородам для государственного учета энергетического сырья и обеспечения решения проблем создаваемой водородной отрасли.

Список литературы

1. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная служба стандартных справочных данных. Основные положения: ГОСТ Р 8.614-2018.
2. Об улучшении работы по стандартизации в стране: постановление Совета Министров СССР от 11.01.1965 № 16.
3. Об утверждении Положения о Государственной службе стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов (с изм. от 02.08.2005, 10.03.2009, 02.09.2009, 08.09.2010): постановление Правительства Российской Федерации от 20.08.2001 № 596.

Standard reference data on hydrocarbons for state recording of energy commodities

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. This article describes application of the standard reference data for provision of measurements uniformity during accounting operations at the oil and gas sector. Authors consider the major leads of the State Service for Standard Reference Data (GSSSD) in regard to creation of a branch fuel & energy complex GSSSD service. They also list the actual norms and standards concerning with techniques for metering amount and flow of raw hydrocarbons.

There are quantitative information about the approved types of measuring instruments and procedures for metering hydrocarbons amounts and flow rates, relevant tables of the standard reference data and GSSSD's procedures.

Keywords: State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials (GSSSD), assurance of measurement uniformity, standard and recommended reference data, GSSSD procedures, oil & gas complex, Federal Information Fund on assurance of measurement uniformity.

References

1. *State system for ensuring the uniformity of measurements. State service of standard reference data. Basic principles* [Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Gosudarstvennaya sluzhba standartnykh spravochnykh dannykh. Osnovnyye polozheniya]. GOST R 8.614-2018. (Russ.).
2. *On advancement of domestic standardization activity* [Ob uluchshenii raboty po standartizatsii v strane]: Decree of the Council of Ministers of the USSR no. 16 dated 11 January 1965. (Russ.).
3. *On adoption of Statute on State Service for Standard Reference Data on Physical Constants and Properties of Substances and Materials* [Ob utverzhdenii Polozheniya o Gosudarstvennoy sluzhbe standartnykh spravochnykh dannykh o fizicheskikh konstantakh i svoystvakh veshchestv i materialov]: Decree of the Government of Russian Federation no. 596 dated 20 August 2001 (as revised on 02 August 2005, 10 March 2009, 02 September 2009, 08 September 2010). (Russ.).

UDC 536.4

Thermophysical properties of fluids obtained from equilibrium and nonequilibrium fluctuations

J.V. Sengers¹, M.A. Anisimov^{1*}

¹ Institute for Physical Science and Technology and Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Maryland, College Park, MD 20742, USA

* E-mail: anisimov@umd.edu

Keywords:

thermophysical properties, fluctuations, isothermal compressibility, osmotic compressibility, interfacial tension, heat capacity, thermal conductivity, diffusion coefficient, Soret coefficient, thermal diffusivity, viscosity.

Abstract. Accurate thermophysical-property information (on thermodynamic and transport properties of substances) is important for science and technology, particularly, for oil and gas industry. Traditionally, thermodynamic properties of interest are obtained through the relations between the equilibrium energy, pressure, temperature, and volume, while the measurements of transport properties require macroscopic fluxes of energy and matter. Such macroscopic measurements have achieved very high quality through efforts of the international thermophysical community. In Russia, B.A. Grigoriev has been a leader in providing accurate thermophysical-property data for fluids over more than 50 years. The purpose of this paper is to update the type of information on thermophysical properties of fluids that can be obtained through noninvasive studies of thermal fluctuations by static and dynamic light scattering. Static Rayleigh light-scattering experiments (the measurements of the intensity of light scattering under a certain scattering angle) can provide the information of the isothermal compressibility (in pure fluids) or osmotic compressibility (in binary fluids). Light scattering from fluid-fluid interface gives the information on the interfacial tension. Decay rates of temperature or concentration fluctuations obtained with dynamic light scattering yield data for thermal diffusivities or diffusion coefficients. In addition, less traditional thermophysical-property information can be obtained from light scattering through measuring the intensities and decay rates of thermal fluctuations in nonequilibrium states. Specifically, the presence of a temperature gradient or a concentration gradient causes a spectacular nonequilibrium enhancement of the temperature or concentration fluctuations, which is linked to various transport properties, such as viscosity and Soret coefficient.

Accurate information on thermophysical property of substances is crucially important for science and technology. Traditionally, thermodynamic properties of interest are obtained through the relations between the equilibrium energy, pressure, temperature, and volume, while the measurements of transport properties require macroscopic fluxes of energy and matter. In the former Soviet Union and Russia, B.A. Grigoriev has been a leader in providing reliable thermophysical-property data for fluids over more than 50 years [1].

The purpose of this paper is to update the type of information that can be obtained by studying thermal fluctuations in fluids through light scattering experiments. Commonly, light-scattering experiments to obtain thermophysical property information have studied thermal fluctuations in fluids in thermodynamic equilibrium states. For example, it is well known that decay rates of temperature or concentration fluctuations can be studied with the aid of Rayleigh light scattering, yielding data for thermal diffusivities or diffusion coefficients [2, 3]. In addition, less traditional thermophysical-property information can be obtained through measuring the intensities and decay rates of thermal fluctuations in nonequilibrium states. Specifically, the presence of a temperature gradient or a concentration gradient causes a spectacular nonequilibrium enhancement of the temperature or concentration fluctuations that can be probed by a variety of optical techniques [4].

The paper is organized as follows. The first section reviews the information that can be obtained from a study of density equilibrium fluctuations in one-component fluids and equilibrium concentration fluctuations in binary fluid mixtures. The next two sections examine the additional information that can be obtained by studying the temperature fluctuations in nonequilibrium states under a temperature or concentration gradient.

Thermodynamic properties from equilibrium fluctuations

Fluctuations of density and concentration.

Statistical thermodynamics [5] gives the following relation between the intensity of molecular density fluctuations (defined as a mean-square deviation from the average equilibrium value of the density $\langle(\delta\rho)^2\rangle$) and the isothermal compressibility

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T; \quad \langle(\delta\rho)^2\rangle = \frac{k_B T}{V^*} \rho^2 \kappa_T, \quad (1)$$

where k_B is Boltzmann's constant; T is temperature. The smaller the selected volume, V^* , the larger the density fluctuations. The quantity

$$\langle(\delta\rho)^2\rangle V^* = k_B T \rho^2 \kappa_T \quad (2)$$

is independent of the selected volume, thus being

a function of state. Since the condition $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 0$

defines the mechanical stability limit (spinodal) in the substance, the mean-square value of the density fluctuations depends how close the substance to instability. Consequently, one should expect diverging fluctuations of density at the gas-liquid critical point and along the gas-liquid spinodal [6]. For the fluctuations of molecular concentration (c is the number of solute molecules per unit volume) the corresponding equation reads

$$\langle(\delta c)^2\rangle = \frac{k_B T}{V^*} c \left(\frac{\partial c}{\partial \Pi} \right)_{p,T} = \frac{k_B T}{V^*} c^2 \kappa_{T(\text{os})}, \quad (3)$$

where Π is the osmotic pressure. The derivative

$\frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial \Pi} \right)_{p,T} = \kappa_{T(\text{os})}$ is known as the «osmotic

compressibility». The osmotic compressibility diverges at the critical point of liquid-liquid demixing in a binary mixture in the same manner as the isothermal compressibility diverges at the gas-liquid critical point of a single-component fluid.

Probing fluctuations by light scattering.

Light scattering is caused by the interaction of phonons with optical inhomogeneities caused by the presence of colloid particles in solution or by thermal fluctuations of number of molecules.

In a scattering experiment, the probing length

scale Λ is determined by the wave number $q = \frac{2\pi}{\Lambda}$

of radiation, which is the magnitude of the scattering vector \mathbf{q} . This vector is the difference between the wave vectors of incident and scattered radiations, $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_s$. The scattering vector is governed by the conservation of momentum of photons in the process of scattering. The intensity of scattering (number of photons scattered per second) depends on the scattering wave number [2, 3].

The scattering wave number and, consequently, the probing length scale can be tuned by the wavelength of radiation λ and by the angle θ , at which the scattered radiation is observed:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (4)$$

Specifically, in light-scattering experiments, the wavelength of light in scattering media is $\lambda = \lambda_0 n_\lambda$, where λ_0 is the wavelength of light in vacuum and n_λ is the refractive index. Since the scattering angle factor, $\sin(\theta/2)$, varies from 0 to 1, the probing length scale optical inhomogeneities are limited by the wavelength of radiation. For $\lambda_0 = 488$ nm (blue light emanating by an Ar laser) and $n_\lambda = 1,33$ (water), the characteristic value of the probing length scale (at $\theta = 180^\circ$) is $\Lambda \cong 30$ nm in the measurement of the static light-scattering intensity. This means that static light scattering (SLS) cannot detect optical inhomogeneities of materials at a scale much smaller than that.

In a dynamic light scattering (DLS) experiment (fig. 1), unlike SLS, the input is the correlation between the numbers of photons (light scattering intensity) scattered at times t_1 and at t_2 [3]. This correlation depends on the relaxation time of the optical-inhomogeneities fluctuations, caused by density/concentration fluctuations, or the characteristic time of Brownian diffusion. In particular, with DLS, one can detect and study the timescale of Brownian diffusion or the relaxation time of fluctuations, which depend on the size of the scatters and viscosity of the medium.

The resolution of scattering techniques depends on the contrast. In light scattering, this is the optical contrast, which is defined as the difference between the refractive indices of inhomogeneities and the average refractive index of the medium.

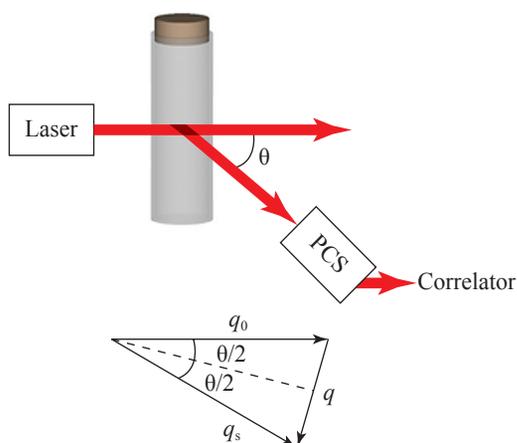


Fig. 1. Schematics of DLS and definition of the scattering wave number q : PCS is a photon counting system; correlator is a device that computes the time decay of fluctuations; the scattering volume is shown as the darker area in the center of the flask

The most popular experimental methods to observe and study fluctuations in liquid media are SLS and DLS. The density and concentration fluctuations produce optical inhomogeneities of the medium causing fluctuations of the optical dielectric constant ε . The dielectric constant at an optical-frequency range is directly related to the refractive index as $\varepsilon = n^2$. Therefore, the mean-square fluctuations of the dielectric constant caused by fluctuations of density at constant temperature are

$$\langle (\delta\varepsilon)^2 \rangle = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_T^2 \langle (\delta\rho)^2 \rangle. \quad (5)$$

In a binary liquid solution, the fluctuations of concentration make additional contribution to the fluctuations of dielectric constant:

$$\langle (\delta\varepsilon)^2 \rangle = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c} \right)_{p,T}^2 \langle (\delta c)^2 \rangle. \quad (6)$$

Moreover, the fluctuations of orientations of anisotropic molecules cause fluctuations of optical anisotropy of the isotropic medium. If the fluctuation inhomogeneities are much smaller than the wavelength of light, the intensity of light scattering does not depend on the scattering angle. Such scattering is known as *Rayleigh scattering*. The scattering angle determines the wavenumber of scattering, defined by Eq. (4). Scattering of monochromatic vertically polarized light caused by fluctuation of density and concentration is also vertically polarized. In contrast to isotropic light

scattering, the scattering caused by the fluctuation of anisotropy is partially depolarized.

In SLS, the intensity of scattering (the number of scattered photons per second) and the depolarization ratio are measured at a selected wave number. Since fluctuations of physical properties are proportional to the corresponding thermodynamic properties, the intensity is a direct measure of these properties. In DLS, the measurable quantity is the time-dependent intensity-intensity correlation function of scattered photons. This function provides the information on the relaxation rate of fluctuations.

According to theory, for the vertically polarized incident light, the intensity of light-scattering (extrapolated to zero scattering angle) caused by fluctuation of density in a single component fluid reads

$$I = I_0 \langle (\delta\varepsilon)^2 \rangle V^* = I_0 \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_T^2 \langle (\delta\rho)^2 \rangle V^*, \quad (7)$$

where V^* is the scattering volume and the coefficient I_0 depends on the intensity of incident light, wavelength of light (as λ_0^{-4}) and on the configuration of the optical design [2, 3]. Since the absolute value of I_0 is usually unknown, in practice, the intensity of light scattering is shown in arbitrary units or relative to that of a standard, such as benzene, for which the «absolute» intensity value is established [2]. Since, in accordance with Eq. (1), the mean-squared fluctuations of density is proportional to the isothermal compressibility, the formula (7) can be written in the form:

$$\begin{aligned} I(\theta \rightarrow 0) &= I_0 \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_T^2 k_B T \rho \left(\frac{\partial\rho}{\partial P} \right)_T = \\ &= I_0 \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_T^2 k_B T \rho^2 \kappa_T, \end{aligned} \quad (8)$$

where $I(\theta \rightarrow 0)$ is the light scattering intensity extrapolated to zero scattering angle. The formula (8) is confirmed by accurate static light-scattering experiments. However, this formula, being purely thermodynamic, cannot address relaxation dynamics of the fluctuations. It turns out that in condensed fluid media the fluctuating number of molecules in unit volume can relax via two independent dynamic processes: firstly, through diffusion motion, and, secondly, through the propagation of density waves. The density waves are collective motions of molecules caused by random fluctuations of pressure. These waves can be viewed as «quasi-particles», called

phonons, propagating through the condensed matter with speed of sound. In solids, where the diffusion of molecules is usually negligible, the local density fluctuation can be attributed almost solely to phonons. In liquids, the relative contribution of phonons into the relaxation of density fluctuations depends on their thermodynamic properties.

The separation of density fluctuations in two parts can be illustrated by the following thermodynamic arguments. Consider the density as a function of entropy, S , and pressure, P . Then the fluctuation of density can be represented as

$$\delta\rho(S, P) = \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_P \delta S + \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S \delta P. \quad (9)$$

Because of the statistical independence of δS and δP , $\langle\delta S\delta P\rangle = 0$ (see further section “Temperature fluctuations in equilibrium”),

$$\langle(\delta\rho)^2\rangle = \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_P^2 \langle(\delta S)^2\rangle + \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S^2 \langle(\delta P)^2\rangle. \quad (10)$$

Therefore, the density fluctuations can be represented as the sum of isobaric fluctuations of entropy and adiabatic fluctuations of pressure. Since

$$\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P V} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T, \quad (11)$$

one obtains for $V = V^*$:

$$\begin{aligned} I(\theta \rightarrow 0) &= I_0 \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2 k_B T \rho^2 \kappa_T = \\ &= I_0 \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2 k_B T \left[\kappa_S + \frac{T\alpha_P^2}{\rho C_P}\right], \end{aligned} \quad (12)$$

where $\alpha_P = \rho^{-1} \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P$ is the isobaric expansivity and $\kappa_S = \rho^{-1} \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S$ is the adiabatic compressibility.

The ratio of these two contributions into the light-scattering intensity is expressed through the ratio of the isobaric and isochoric heat capacities

$$\frac{\kappa_T - \kappa_S}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} - 1 \quad (13)$$

and is known as the Landau–Placzek ratio [2].

Spectrum of molecular scattering. The physically different nature of relaxation dynamics of the adiabatic fluctuations of pressure and isobaric fluctuations of entropy determines the spectrum of light scattered by fluctuations

of density. The adiabatic fluctuations of pressure («density waves») are phonons propagating

with speed of sound $u = \frac{\Lambda\omega}{2\pi}$, where Λ is the

wavelength of sound and ω is the frequency (in radians per second). Photons of light radiation are scattered due to the collisions with phonons in all directions. A light-scattering spectrometer, analyzing light scattering of a certain wave number q , probes only those phonons that have the corresponding wavelength $\Lambda = 2\pi q$. Collisions of photons with travelling phonons or, in other words, diffraction of photons on the density waves, change the frequency of scattered light due to the Doppler effect. The change of the frequency produces two satellites in the spectrum of the scattered light with frequencies $\omega_0 \pm \Delta\omega$, symmetrically located on the two sides of the initial light frequency ω_0 :

$$\Delta\omega = uq = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = 2\omega_0 \frac{u}{c} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (14)$$

Equation (14) was obtained by Brillouin in 1922, so that the effect is commonly called the Brillouin scattering, and the spectrum satellites called the Brillouin components. In fact, this equation was obtained even earlier, in 1918 by Mandelstam in Russia, but was published later because of the Russian civil war. Consequently, in the Russian literature this effect is called Mandelstam–Brillouin scattering. Experimentally, Eq. (14) was confirmed in 1930 by Gross, also in Russia [2].

The frequency shift in the Brillouin scattering is very small relatively to the frequency of the incident light since the ratio $\Delta\omega/\omega_0$ is proportional to the ratio of speed of sound in water (about $1.5 \cdot 10^3$ m/s) and speed of light in water (about $2 \cdot 10^8$ m/s). The frequency of red light is about $4 \cdot 10^{15}$ Hz and, consequently, the frequency of elastic density waves, probed at the scattering angle of 60° , is about $3 \cdot 10^{10}$ Hz. Therefore, the observation of such a small shift in the light frequency required a high-resolution spectrometer, usually a Fabry–Pérot interferometer [2]. Nevertheless, for sound propagation, the frequency $\sim 10^{10}$ Hz is very high; such sound is called «hyper sound». The speed of hyper sound may be different from the speed of low-frequency («thermodynamic») sound, given by $u = \kappa_S^{-0.5}$, because of the existence of relaxation processes.

The Brillouin components are not infinitely sharp lines; they have a certain line width associated with attenuation of the elastic density waves. The line width

$$\delta(\Delta\omega) = \Gamma_B q^2, \quad (15)$$

where Γ_B is a kinetic coefficient measured in the same units as the diffusion coefficient and kinematic viscosity, m^2/s , is directly linked to the absorption coefficient of sound in a viscous medium, α_s , as

$$\alpha_s = \frac{\Gamma_B q^2}{2u} = \frac{q^2}{2u\rho} \left[\frac{4}{3}\eta + \zeta + \kappa \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_P} \right) \right], \quad (16)$$

where η is the shear viscosity, κ is the thermal conductivity, and ζ is the «bulk viscosity». The bulk viscosity is phenomenologically defined through the excess sound absorption that cannot be accounted for the shear viscosity and thermal conductivity.

The adiabatic pressure fluctuations represent only part of the total fluctuations of density. Another part is provided by isobaric fluctuations of entropy. This kind of fluctuations causes the unshifted («central») component (which is known as the Rayleigh line) in the spectrum of molecular light scattering (fig. 2).

Relaxation of the isobaric entropy to the equilibrium value undergoes by diffusion of heat. Consequently, the rate of diffusive relaxation

of entropy fluctuation, $\Gamma = \frac{1}{\tau_D}$, is given by

$$\Gamma = D_T q^2. \quad (17)$$

This rate determines the half-width of the Rayleigh component, $\frac{\delta_R}{2} = \Gamma$. Since the thermal

diffusivity, $D_T = \frac{\kappa}{\rho C_P}$, the corresponding line

width becomes very narrow near the gas-liquid critical point at which the isobaric heat capacity diverges. The intensity of the Rayleigh line and the intensity of two Brillouin components are given by Eq. (12) and (13). At the liquid-gas critical point, the isothermal compressibility diverges, as strongly as C_p , thus the ratio also diverges. On the other hand, in almost incompressible solids $C_p \cong C_V$ and the central line practically disappears. Remarkably, in liquid water at 4 °C exactly $C_p = C_V$, because at this temperature the isobaric thermal expansivity $\alpha_p = 0$, and remains very small around this temperature. Therefore, the central line is practically invisible in water at ambient conditions.

DLS. Even away from the critical point, the rate of relaxation of entropy fluctuations is too slow and the linewidth of the unshifted Rayleigh component is too narrow to be measured with an optical spectrometer because of restrictions associated with finiteness of the aperture. For a typical value of $D_T \cong 10^{-5}$ m/s in liquids at ambient conditions, the linewidth of the Rayleigh component lies in the 100 MHz frequency range at the commonly used scattering angle of 90°, for which $q^2 \cong 10^{14}$ m². This is two orders narrower than the linewidth and the shift of the Brillouin components. The problem of detecting the linewidth of the unshifted Rayleigh component is even more challenging

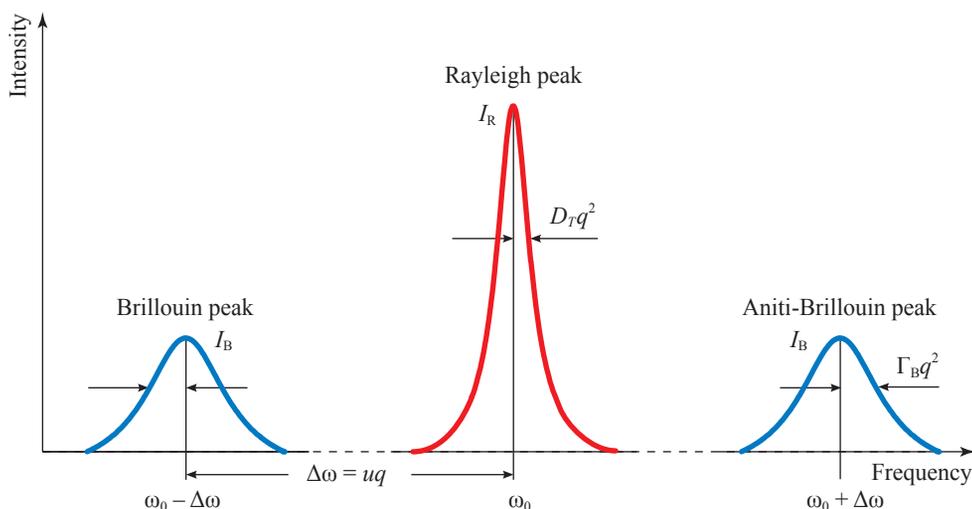


Fig. 2. Spectrum of isotropic molecular scattering in a single-component liquid

in binary fluids where fluctuations of the concentration cause additional, often dominant, scattering. The relaxation of the concentration fluctuations in binary mixtures is diffusive, like the relaxation of heat. The relaxation rate depends of the coefficient of mutual diffusion, D , as

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_D(q)} = Dq^2. \quad (18)$$

A practical difference between Eqs. (18) and (17) is that the mutual diffusion coefficient D in binary liquid solutions is usually two orders of magnitude smaller than the heat diffusion coefficient D_T . Correspondingly, the linewidth of the Rayleigh component caused by concentration fluctuations lies in the MHz frequency range at the scattering angle of 90° .

Moreover, there are two important examples of an extremely slow diffusion and, consequently, extremely narrow Rayleigh components. The first example is the sharp decrease of the heat diffusion at the gas-liquid critical point in single-component fluids, because of the diverging isobaric heat capacity, and of the mutual diffusion at the fluid-fluid (gas-liquid or liquid-liquid) critical point in binary fluids. The effect of the sharp decrease of the relaxation rate of fluctuations near the critical point is called «critical slowing down». The second example is the light scattering caused by Brownian particles. In accordance with the Stokes–Einstein formula, the diffusion coefficient of Brownian particles is inversely proportional to their size R :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (19)$$

If the nanoparticles are size-calibrated, Eq. (19) enables one to calculate the shear viscosity through the diffusion coefficient obtained by DLS.

For the particles with the radius of 50 nm, the diffusion coefficient is two orders of magnitude smaller than that in a molecular solution (far away from the critical point) with the same viscosity. As a result, the linewidth of the Rayleigh component caused by critical fluctuations or by Brownian motion is reduced to a MHz, or even to kHz, frequency range.

The physical characteristics of the scattering medium measured in a DLS experiment is the dynamic intensity-intensity autocorrelation function of scattered photons $g_2(t) = \langle I(t)I(t+\delta t) \rangle$, where δt is a so-called “delay time”. A major part of DLS spectrometers

is a digital correlator that analyses the correlation of the number of photons scattered at the time t and $t + \delta t$. The time-dependent correlation function for a single-exponential relaxation process is given by a single exponential as

$$g_2(t) - 1 = A \exp(-2\Gamma t), \quad (20)$$

where A is the amplitude of the correlation function, which depends on the intensity and coherence of scattering. The diffusive character of the relaxation is verified by checking whether the rate Γ is a linear function of q^2 as predicted by Eq. (18).

Divergence of the isothermal compressibility at the critical point obtain by SLS. Fig. 3 demonstrates the growth of density fluctuations, which were studied by computer simulations of the lattice-gas model of a single-component fluid. At the critical point, the size and amplitude of the fluctuations diverge. This effect causes the critical opalescence – the light scattering intensity becomes very large.

Since the scattering intensity extrapolated to zero scattering angle is proportional to the isothermal compressibility, SLS is the most accurate way to obtain the character of the temperature dependence of this property. The pioneer results for near-critical carbon dioxide, demonstrated in Fig. 4, were obtained almost 50 years ago!

Interfacial tension near the critical point obtained from fluctuating fluid interface. The vapor-liquid interfacial tension vanishes at the critical point. Fig. 5 presents an accurate approximation for water, provided by the US National Institute of Standards and Technology (NIST). At low temperatures, this property can accurately be obtained by well-developed classical methods, such as the Wilhelmy-plate method. However, in the critical region the interfacial tension becomes so low that only light scattering from the fluctuations of interface can provide reliable data. Fig. 6 demonstrates such data for near-critical xenon.

Osmotic compressibility and diffusion coefficient in a near-critical binary mixture. Like the density fluctuations are responsible for the critical opalescence in single-component fluids, the concentration fluctuations cause the critical opalescence near the critical point of demixing in liquid solutions. The osmotic compressibility of a binary liquid mixture is proportional to the

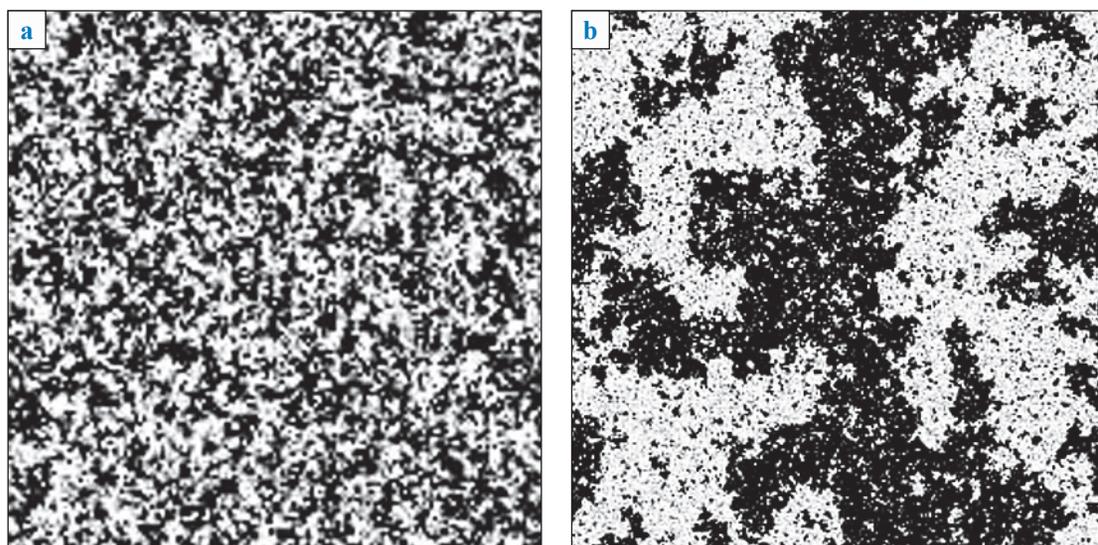


Fig. 3. Microscopic inhomogeneities in fluids caused by fluctuations of density far away from (a) and very close to (b) the gas-liquid critical point [7]

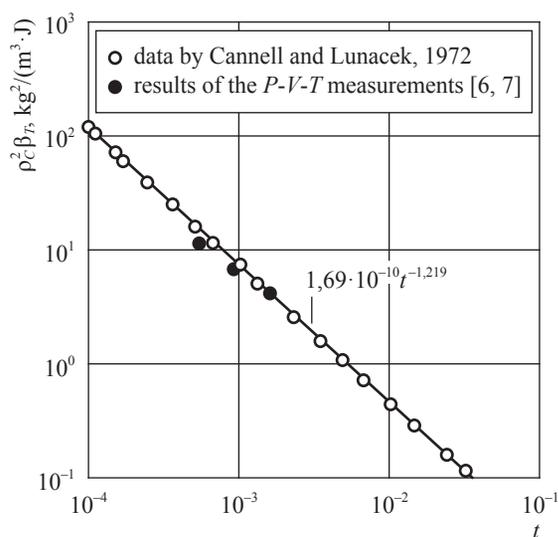


Fig. 4. Isothermal compressibility (denoted in this figure as $\beta_T \equiv \kappa_T$) of near-critical carbon dioxide above the critical point along the critical isochore as a function of temperature, $t = \frac{T - T_c}{T_c}$, obtained by static light scattering

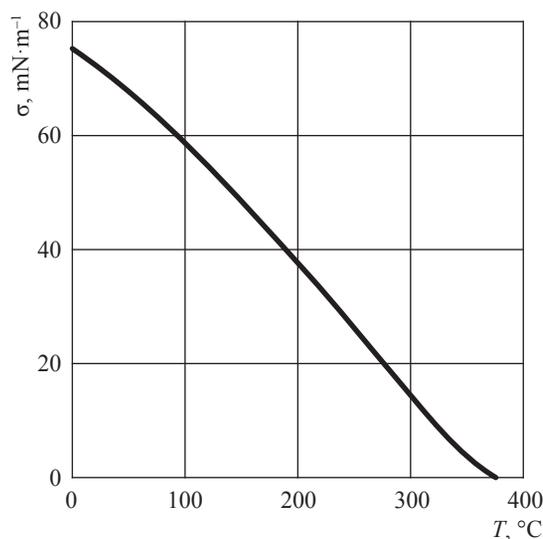


Fig. 5. Vapor-liquid surface tension (σ) of water (<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>)

light-scattering intensity. Fig. 7 demonstrates the divergence of the osmotic compressibility extrapolated to zero scattering angle (dashed line). This property obtained for finite size, defined by a finite wave number through Eq. (5), does not diverge. The limiting finite value depends on the scattering wave number. This phenomenon is known as a finite-size effect [7].

The coefficient of mutual diffusion in a binary mixture vanishes at the critical point

of liquid-liquid coexistence. This coefficient can be accurately obtained with DLS measurements. Fig. 8 demonstrates the behavior of the diffusion coefficient of the solution of polystyrene in methylcyclohexane near the critical temperature of demixing. In fact, the measured property vanishes at the critical point only being extrapolated to zero scattering angle, corresponding to zero wave number and, consequently, to a macroscopic length scale. At finite wave numbers the diffusion

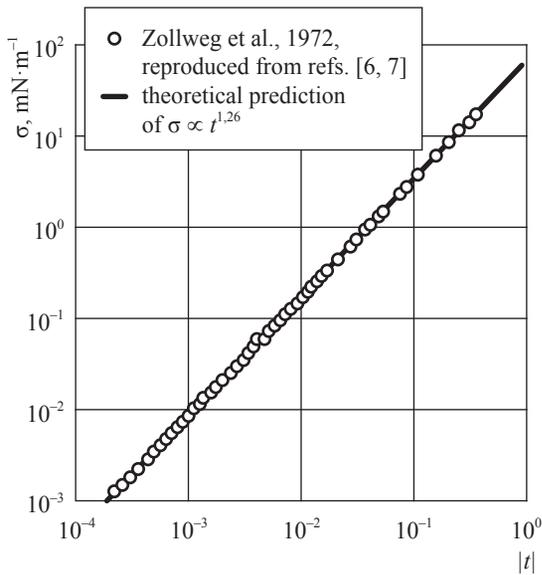


Fig. 6. Vapor-liquid interfacial tension near the critical point of xenon by light scattering from the fluctuating interface as a function of $t = \frac{T - T_c}{T_c}$

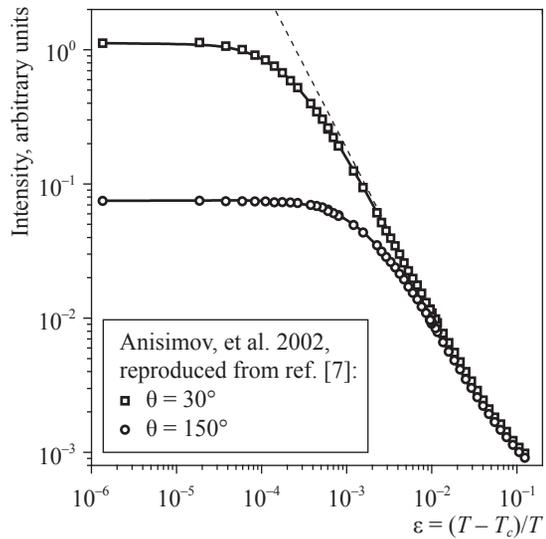


Fig. 7. Osmotic compressibility of the solution of polystyrene in methycyclohexane near the critical temperature of demixing, obtained for two mesoscopic length scales defined by the scattering angles (see the legend)

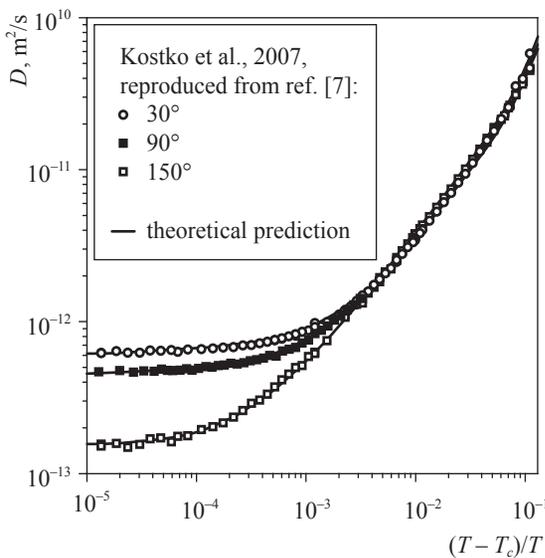


Fig. 8. Diffusion coefficient of the solution of polystyrene in methycyclohexane near the critical temperature of demixing: the smaller the scattering angle (see the legend) the closer the diffusion coefficient to its macroscopic value. The diffusion coefficient vanishing at the critical point is obtained only at zero angle

coefficient reaches its limiting value depending on the value of the scattering angle. This is again a mesoscopic finite-size effect.

The most important advantage of measuring the diffusion coefficient by DLS is the fact that this method is noninvasive: there is no need

to establish a concentration gradient for generating a macroscopic flux of matter. By DLS, transport properties are obtained in an equilibrium system from the rate of spontaneous relaxation of fluctuations. In the next section, we consider the additional information on thermophysical properties that can be obtained from fluctuations in a nonequilibrium steady state (in the presence of temperature and concentration gradients).

Transport properties obtained from nonequilibrium fluctuations of temperature and concentration

Temperature fluctuations in a one-component fluid. Since theory of nonequilibrium fluctuation has been developed relatively recently, in following sections the theoretical results are considered in more details. Let's consider a fluid layer between two horizontal conducting plates with temperatures T_1 and T_2 , separated by a distance L . The relevant parameter governing this arrangement is the Rayleigh number Ra defined by

$$Ra = \frac{\alpha_p L^3 g \nabla T}{\nu D_T}, \tag{21}$$

where α_p is the isobaric thermal expansion coefficient; \mathbf{g} – the gravitational acceleration vector; ∇T – the temperature gradient; ν – the kinematic viscosity; D_T – the thermal diffusivity. The arrangement is stable without any convection

as long as Ra is smaller than the critical Rayleigh number Ra_c . Although the theory in this paper can be extended to positive Rayleigh numbers $Ra \leq Ra_c$ [8], authors only consider here thermal nonequilibrium states when the fluid layer is heated from above, i.e., $T_1 \geq T_2$, thus only for negative values of the Rayleigh number.

Authors adopt the fluctuating hydrodynamics originally proposed by Landau and Lifshitz [9] and further discussed by Ford and Uhlenbeck [10] for thermal fluctuations in equilibrium, since it can also be extended to nonequilibrium states [4]. In this paper, the diffusive temperature and viscous fluctuations are only considered, and the propagating sound modes are not included. That is, the fluctuations at constant pressure are considered (see Eq. (10)). Moreover, since any temperature fluctuations are small compared to the actual temperature, one can linearize the hydrodynamic equation for the fluctuations. In this approximation the equation for the dependence of the temperature on the time t is given by

$$\rho C_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla T \right] = -\nabla \mathbf{Q}, \quad (22)$$

where ρ is the density; C_p the isobaric specific heat capacity; \mathbf{u} – the fluid velocity, and \mathbf{Q} – the heat flux. In ordinary hydrodynamics the heat flux \mathbf{Q} is related to the temperature gradient ∇T by the law of Fourier $\mathbf{Q} = -\kappa \nabla T$, where κ is the thermal conductivity coefficient. In fluctuating hydrodynamics, one realizes that Fourier's law is only valid on the average, so that

$$\mathbf{Q} = -\kappa \nabla T + \delta \mathbf{Q}, \quad (23)$$

where $\delta \mathbf{Q}$ represents random molecular contributions to the heat flux, such that on average $\langle \delta \mathbf{Q} \rangle = 0$. Substitution of Eq. (23) into Eq. (22) yields a «fluctuating» heat equation:

$$\rho C_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla T \right] = \kappa \nabla^2 T - \nabla \delta \mathbf{Q}. \quad (24)$$

Temperature fluctuations in equilibrium ($T_1 = T_2$). We consider temperature fluctuations $\delta T(\mathbf{r}, t)$ around the average temperature T_0 and velocity fluctuations $\delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ around the average velocity $\mathbf{u} = 0$ as a function of the position \mathbf{r} and time t :

$$T = T_0 + \delta T(\mathbf{r}, t); \quad (25a)$$

$$\mathbf{u} = 0 + \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (25b)$$

In equilibrium $\nabla T = 0$ and substitution of Eq. (25a) into Eq. (24) yields

$$\rho C_p \frac{\partial \delta T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 \delta T - \nabla \delta \mathbf{Q}. \quad (26)$$

The correlation function for the random contributions to the heat flux is given by the fluctuation-dissipation theorem:

$$\begin{aligned} \langle \delta Q_i(\mathbf{r}, t) \delta Q_j(\mathbf{r}', t') \rangle &= \\ &= 2k_B \kappa T_0^2 \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (27)$$

If one applies a spatiotemporal Fourier transformation to Eq. (26) and to the resulting correlation function an inverse Fourier transformation, one obtains for the temperature fluctuations [4, 11]:

$$\langle \delta T(\mathbf{q}, t) \delta T(\mathbf{q}, 0) \rangle = \frac{k_B T_0^2}{\rho C_p} \exp(-D_T q^2 t), \quad (28)$$

where \mathbf{q} is the wave vector of the fluctuations. Hence, we recover the well-known result that the decay rate of the temperature fluctuations in equilibrium is determined by the thermal diffusivity $D_T = \kappa / \rho C_p$.

Temperature fluctuations in nonequilibrium ($T_1 > T_2$). If we substitute Eqs. (25) into Eq. (24) with $\nabla T \neq 0$ we obtain

$$\rho C_p \left[\frac{\partial \delta T}{\partial t} + \delta \mathbf{u} \nabla T_0 \right] = \kappa \nabla^2 \delta T - \nabla \delta \mathbf{Q}. \quad (29)$$

In contrast to equilibrium, we see that the temperature fluctuations are now coupled to the velocity fluctuations that satisfy a fluctuating Navier – Stokes equation (at constant pressure):

$$\frac{\partial \delta \mathbf{u}}{\partial t} = \nu \nabla^2 \delta \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla \delta S, \quad (30)$$

where S is a fluctuating stress tensor, whose correlation function according to the fluctuating-dissipation theorem is given by

$$\begin{aligned} \delta S_{ij}(\mathbf{r}, t) \delta S_{kl}(\mathbf{r}', t') &= \\ &= 2k_B T_0 \rho u (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (31)$$

If one applies a spatiotemporal Fourier transformation to Eqs. (29) and (30) and to the resulting correlation function being an inverse Fourier transformation, one now obtains for the temperature fluctuations [4, 11]:

$$\begin{aligned} \langle \delta T(\mathbf{q}, t) \delta T(\mathbf{q}, 0) \rangle &= \\ &= \frac{k_B T_0^2}{\rho C_p} [(1 + A_T) \exp(-q^2 t) - A_T \exp(-\nu q^2 t)]. \end{aligned} \quad (32)$$

The nonequilibrium amplitudes A_T and A_v are given by

$$A_T = \frac{C_p}{T(v^2 - D_T^2)} \frac{v}{D_T} \frac{(q_{\parallel} \nabla T_0)^2}{q^6}; \quad (33a)$$

$$A_v = \frac{C_p}{T(v^2 - D_T^2)} \frac{(q_{\parallel} \nabla T_0)^2}{q^6}, \quad (33b)$$

where q_{\parallel} is the magnitude of the component \mathbf{q}_{\parallel} of the wave vector \mathbf{q} that is parallel to the horizontal conducting plates with temperatures T_1 and T_2 (see above), i.e., perpendicular to the temperature gradient ∇T_0 . In this paper let's always consider wave vectors as \mathbf{q}_{\parallel} , which is the configuration often adopted in experiments [12, 13], so that

$$A_T = \frac{C_p}{T(v^2 - D_T^2)} \frac{v}{D_T} \frac{(\nabla T_0)^2}{q^4}; \quad (34a)$$

$$A_v = \frac{C_p}{T(v^2 - D_T^2)} \frac{(\nabla T_0)^2}{q^4}. \quad (34b)$$

Many experimentalists measure only the intensity of the nonequilibrium fluctuations:

$$\langle \delta T(\mathbf{q})^2 \rangle = \frac{k_B T_0^2}{\rho C_p} \left[1 + \frac{C_p}{T_0 D_T (v + D_T)} \frac{(\nabla T_0)^2}{q^4} \right]. \quad (35)$$

Equation (32) for the temperature fluctuations in a fluid subjected to a temperature gradient was first discovered by Kirkpatrick et al. [14]. Derivation of this result by using fluctuating hydrodynamics was considered by Ronis and Procaccia [15] and by Law and Sengers [16].

The validity of Eq. (32) for the nonequilibrium enhancement of the temperature fluctuations has been confirmed experimentally with great accuracy from light-scattering experiments as shown in fig. 9.

Equation (35) implies that the intensity of the nonequilibrium fluctuations will increase rapidly with smaller values of the wave number, i.e., at longer length scales. This increase cannot go on indefinitely and for large wave numbers the intensity will become suppressed because of gravity effects. Accurate experimental imaging techniques have been developed for measuring these fluctuations at larger wave numbers that cannot be probed by light scattering [4, 17–20].

Applications. From Rayleigh-scattering measurements of the decay rate of the fluctuations in equilibrium one can determine the thermal

diffusivity, $D_T = \frac{\kappa}{\rho C_p}$, in accordance with Eq. (28)

and infer the thermal conductivity κ , assuming the density ρ and the isobaric specific heat capacity are known [21, 22]. Knowing the value for the thermal diffusivity one may then try in principle to determine the kinematic viscosity ν from the time dependence of the correlation function when a temperature gradient is applied in accordance with Eq. (32). This procedure may yield only a limited accuracy since the viscous fluctuations decay much faster than the temperature fluctuations. However, from measuring the intensity of the nonequilibrium fluctuations one should be able to determine

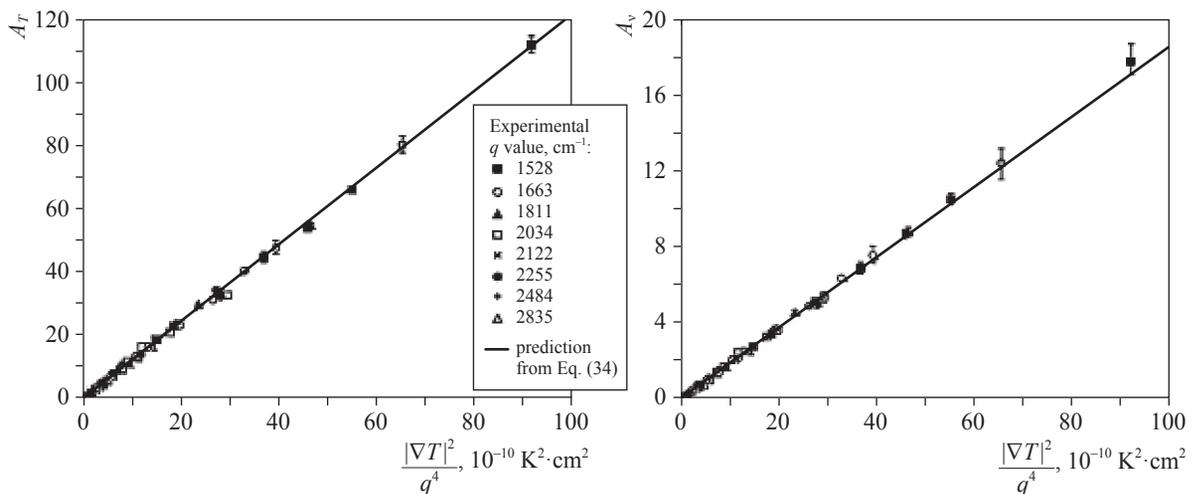


Fig. 9. Nonequilibrium fluctuation amplitudes A_T and A_v as a function of $\frac{(\nabla T_0)^2}{q^4}$ for liquid toluene at 40 °C [12]

the nonequilibrium enhancement amplitude

$$\frac{C_p}{T_0 D_T (v + D_T)}$$

deduce the value of the kinematic viscosity ν . Hence, Rayleigh scattering of nonequilibrium temperature fluctuations provides a method for measuring the thermal diffusivity and kinematic viscosity of fluids simultaneously.

Transport properties from nonequilibrium fluctuations of concentration

Fluctuating equation for concentration.

In general, both temperature fluctuations and concentration fluctuations will be present in mixtures [13, 23]. An important parameter is the Lewis number Le , which is the ratio of thermal diffusivity a governing the decay rate of the temperature fluctuations and the mass diffusion coefficient D governing the decay rate of the concentration fluctuations: $Le = a/D$. In many liquid solutions $Le \gg 1$ and coupling between the concentration mode and the heat mode can be neglected. In first approximation the time dependence of the mass fraction w of the solute is then given by

$$\rho \left[\frac{\partial w}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla w \right] = -\nabla J, \quad (36)$$

where J is the mass diffusion flux of the solute, which according to Fick's law is related to the diffusion coefficient by $J = \rho D \nabla w$. Just like Fourier's law (see above), Fick's law is only valid on the average and in fluctuating hydrodynamics Fick's law is replaced by [23, 24]

$$J = -\rho D \nabla w + \delta J, \quad (37)$$

where according to the dissipation-fluctuation term the correlation function of the random contribution to the mass flux is given by [11]

$$\begin{aligned} \delta J_\alpha(\mathbf{r}, t) \delta J_\beta(\mathbf{r}', t') &= \\ &= 2k_B T_0 \rho D \left(\frac{\partial w}{\partial \mu} \right)_{T,P} \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \end{aligned} \quad (38)$$

where $\left(\frac{\partial w}{\partial \mu} \right)_{T,P} = \frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial \Pi} \right)_{T,P} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial \Pi} \right)$ is the osmotic compressibility and μ is the exchange chemical potential (conjugate to concentration). Substitution of Eq. (37) into (36) yields

$$\rho \left[\frac{\partial w}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla w \right] = \rho D \nabla^2 w - \nabla \delta J, \quad (39)$$

which is the fluctuating equation for the concentration.

Concentration fluctuations in equilibrium ($\nabla w = 0$). Authors consider concentration fluctuations $\delta w(\mathbf{r}, t)$ around the average concentration value w_0 and velocity fluctuations $\delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ around the average velocity $\mathbf{u} = 0$ as a function of the position \mathbf{r} and time t :

$$T = T_0 + \delta T(\mathbf{r}, t); \quad (40a)$$

$$\mathbf{u} = 0 + \delta \mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (40b)$$

In equilibrium ($\nabla w = 0$) and substitution of Eq. (37) into Eq. (36) yields

$$\rho \frac{\partial \delta w}{\partial t} = \rho D \nabla^2 \delta w - \nabla \delta J. \quad (41)$$

Just as the temperature-fluctuation correlation function (see Eq. (28)), could be obtained from Eqs. (26) and (27), one finds from Eqs. (37) and (38) for the concentration-fluctuation correlation function:

$$\langle \delta w(\mathbf{q}, t) \delta w(\mathbf{q}, 0) \rangle = \frac{k_B T}{\rho} \left(\frac{\partial w}{\partial \mu} \right)_{T,P} \exp(-Dq^2 t). \quad (42)$$

Hence, we recover from fluctuating hydrodynamics the well-known result that the decay rate of the concentration fluctuations is determined by the diffusion coefficient D .

Concentration fluctuations in nonequilibrium ($\nabla w \neq 0$). Next, we consider a liquid solution with a concentration gradient but in a hydrodynamically stable state without any convection, so that the average velocity $\langle \mathbf{u} \rangle = \mathbf{u}_0 = 0$ in accordance with Eq. (40b). Substitution of Eqs. (40) into Eq. (39) now yields

$$\rho \left[\frac{\partial \delta w}{\partial t} + \delta \mathbf{u} \nabla w_0 \right] = \rho D \nabla^2 \delta w - \nabla \delta J. \quad (43)$$

Just as in the case of the temperature fluctuations, we see that in nonequilibrium there is a similar coupling between the concentration fluctuations and the velocity fluctuations. Hence, from Eqs. (40), (41), (38) and (43) one obtains for the nonequilibrium concentration fluctuations

$$\begin{aligned} \langle \delta w(\mathbf{q}, t) \delta w(\mathbf{q}, 0) \rangle &= \frac{k_B T}{\rho} \left(\frac{\partial w}{\partial \mu} \right)_{T,P} \times \\ &\times \left[\left(1 + \frac{1}{\nu D} \left(\frac{\partial w}{\partial \mu} \right)_{T,P}^{-1} \frac{(q_{\parallel} \nabla w_0)^2}{q^6} \right) \exp(-Dq^2 t) \right]. \end{aligned} \quad (44)$$

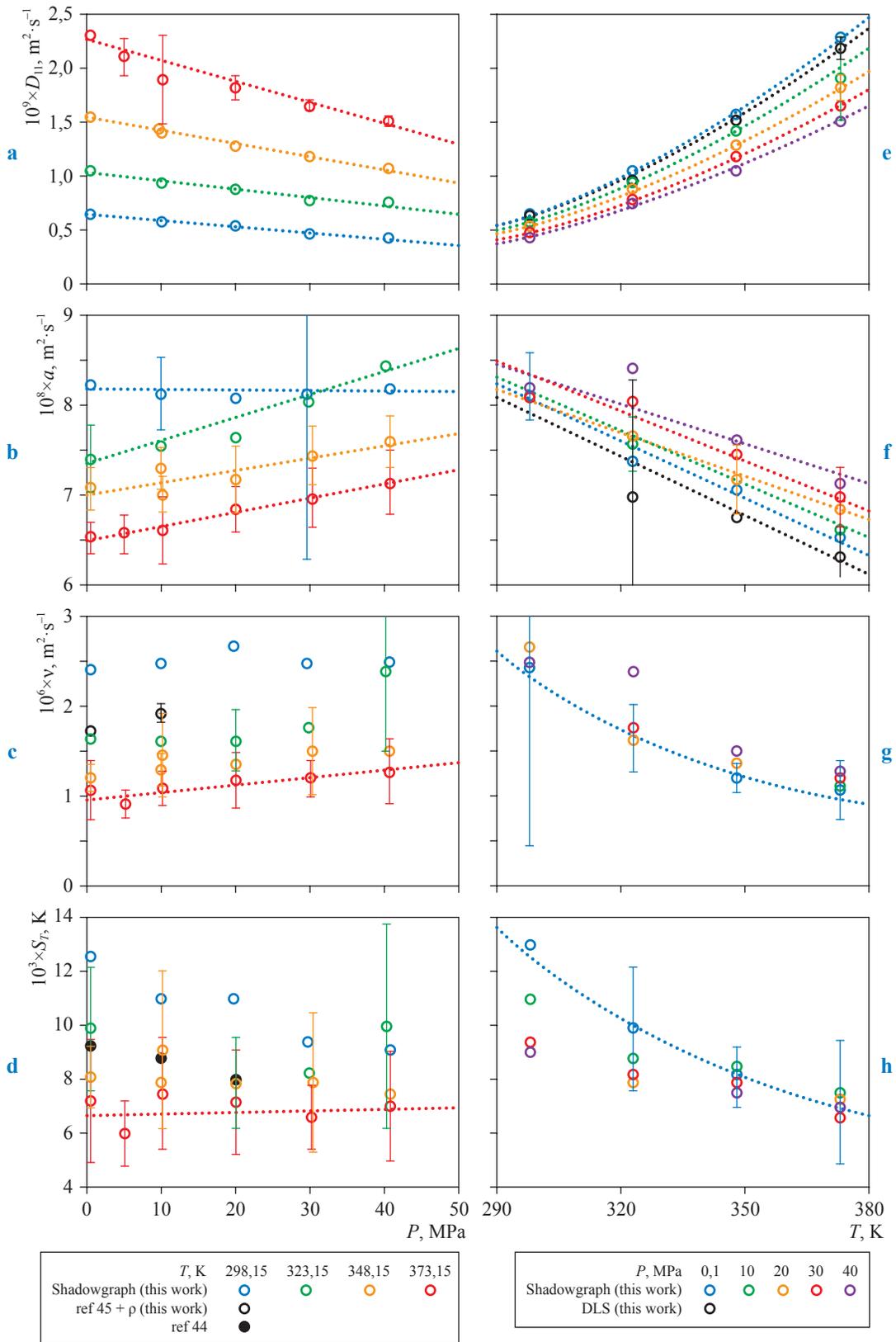


Fig. 10. Pressure (a, b, c, d) and temperature (e, f, g, h) dependencies of the Fick diffusion coefficient (a, e), thermal diffusivity (b, f), kinematic viscosity (c, g) and Soret coefficient (d, h) measured by the shadowgraph method in comparison to literature data and the results from DLS for the mixture containing equal masses of THN and $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ [20]

Considering wave vectors $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1$, we obtain for the intensity of the nonequilibrium concentration fluctuations

$$\langle \delta w(\mathbf{q})^2 \rangle = \frac{k_B T}{\rho} \left[1 + \frac{1}{vD} \left(\frac{\partial w}{\partial \mu} \right)_{T,P}^{-1} \frac{(\nabla w_0)^2}{q^4} \right], \quad (45)$$

to be compared with Eq. (35) for the nonequilibrium temperature fluctuations.

A convenient experimental procedure for establishing a concentration gradient ∇w_0 is applying a temperature gradient ∇T_0 which induces a concentration gradient through the Soret effect [12, 25, 26]:

$$\nabla w_0 = -w_0(1-w_0)S_T \nabla T_0, \quad (46)$$

where S_T is the Soret coefficient. Then the intensity of the nonequilibrium concentration fluctuations is given by

$$\langle \delta w(\mathbf{q})^2 \rangle = \frac{k_B T}{\rho} \times \left[1 + \frac{\{w_0(1-w_0)\}^2 S_T^2}{vD} \left(\frac{\partial w}{\partial \mu} \right)_{T,P}^{-1} \frac{(\nabla T_0)^2}{q^4} \right]. \quad (47)$$

Again, the validity of Eq. (47) for the nonequilibrium concentration fluctuations has been verified by light-scattering experiments [26].

Applications. Determining the decay rate of the concentration fluctuations in equilibrium from dynamic Rayleigh scattering in accordance with Eq. (42) is a well-established procedure for measuring the diffusion coefficient of liquid mixtures [21, 27]. Measurements of the intensity of the concentration fluctuations in the presence of a temperature gradient should yield accurate values for the amplitude of the nonequilibrium enhancement in Eq. (47) and, hence, for the Soret coefficient S_T if a reliable value of the osmotic compressibility $\left(\frac{\partial w}{\partial \mu} \right)_{T,P}$ is available [20, 27]

(fig. 10).

Since the amplitude of the nonequilibrium enhancement is proportional to the square of the Soret coefficient, this method could yield accurate values for the Soret coefficient, a very important transport coefficient. Because concentration fluctuations decay much more slowly than temperature fluctuations, measuring nonequilibrium concentration fluctuations is considerably easier than measuring nonequilibrium temperature fluctuations. Hence, with few exceptions [10, 11, 25] almost all currently available experimental studies have dealt with nonequilibrium concentration fluctuations in solutions.

References

- GRIGORIEV, B.A. Research on thermophysical properties of fluids at the Grozny Petroleum Institute (USSR). *International Journal of Thermophysics*, 1990, no. 11, pp. 239–250, ISSN 1572-9567.
- FABELINSKII, I.L. *Molecular scattering of light*. NY: Plenum Press, 1968.
- CHU, B. *Laser light scattering: Basic principles and practice*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1991.
- ORTIZ DE ZÁRATE, J.M., J.V. SENGERS. *Hydrodynamic fluctuations in fluids and fluid mixtures*. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- LANDAU, L.D., E.M. LIFSHITZ. *Statistical physics*. NY: Pergamon, 1959.
- ANISIMOV, M.A. *Critical phenomena in liquids and liquid crystals*. London: Gordon and Breach, 1991.
- ANISIMOV, M.A. *Introduction to mesoscopic thermodynamics: Lecture notes*. College Park, Maryland: University of Maryland, 2021.
- ORTIZ DE ZÁRATE, J.M., J.V. SENGERS. Fluctuations in fluids in thermal nonequilibrium states below the convective Rayleigh – Bénard instability. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2001, vol. 300, no. 1–2, pp. 25–52, ISSN 0378-4371.
- LANDAU, L.D., E.M. LIFSHITZ. *Fluid mechanics*. NY: Pergamon, 1959.
- FOX, R.F., G.E. UHLENBECK. Contributions to non-equilibrium thermodynamics. I. Theory of hydrodynamic fluctuations. *Physics of fluids*, 1970, vol. 13, pp. 1893–1902, ISSN 1070-6631.
- ORTIZ DE ZÁRATE, J.M., J.V. SENGERS. Fluctuating hydrodynamics and fluctuation-dissipation theorem in equilibrium systems. In: *Non-Equilibrium Thermodynamics with Applications* / ed. by D. BEDEAUX, S. KJELSTRUP and J.V. SENGERS. Cambridge: RSC Publishing, 2016, pp. 21–38.
- SEGRÈ, P.N., et al. Rayleigh scattering in a liquid far from thermal equilibrium. *Physical Review A*, 1992, vol. 45, pp. 714–724, ISSN 2469-9926.

13. LI, W.B., et al. Small-angle Rayleigh scattering from nonequilibrium fluctuations in liquids and liquid mixtures. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1994, vol. 204, no. 1, pp. 399–436, ISSN 0378-4371.
14. KIRKPATRICK, T.R., E.G.D. COHEN, J.R. DORFMAN. Light scattering by a fluid in a nonequilibrium steady state. II. Large gradients. *Physical Review A*, 1982, vol. 26, pp. 995–1014, ISSN 2469-9926.
15. RONIS, D., I. PROCACCIA. Nonlinear resonant coupling between shear and heat fluctuations in fluids far from equilibrium. *Physical Review A*, 1982, vol. 26, pp. 1812–1815, ISSN 2469-9926.
16. LAW, B.M., J.V. SENGERS. Fluctuations in fluids out of thermal equilibrium. *Journal of Statistical Physics*, 1989, vol. 57, no. 3–4, pp. 531–547, ISSN 0022-4715.
17. BRUYN, J.R., de, et al. Apparatus for the study of Rayleigh – Bénard convection in gases under pressure. *Review of Scientific Instruments*, 1996, vol. 67, pp. 2043–2967, ISSN 0034-6748.
18. TRAINOFF, S.P, D.S. CANNEL. Physical optics treatment of the shadowgraph. *Physics of Fluids*, 2002, vol. 14, pp. 1340–1363, ISSN 1070-6631.
19. CROCCOLO, F., et al. Nondiffusive decay of gradient-driven fluctuations in a free-diffusion process. *Physical Review E – Statistical, Nonlinear, And Soft Matter Physics*, 2007, vol. 76, no. 4, pt. 1, no. 041112, ISSN 1539-3755.
20. WU, W., et al. Simultaneous determination of multiple transport properties over a wide range of temperatures and pressures from the analysis of non-equilibrium fluctuations by the shadowgraph method. *Journal of Chemical Physics*, 2020, vol. 153, no. 144201-1-12, ISSN 0021-9606.
21. LEIPERTZ, A. Transport properties of transparent liquids by photon-correlation spectroscopy. *International Journal of Thermophysics*, 1988, vol. 9, is. 6, pp. 897–909, ISSN 0195-928X.
22. KRAFT, K., M. MATOS LOPES, A. LEIPERTZ. Thermal diffusivity and thermal conductivity of toluene by photon correlation spectroscopy: A test of the accuracy of the method. *International Journal of Thermophysics*, 1995, vol. 16, is. 2, pp. 423–432, ISSN 0195-928X.
23. LAW, B.M., J. C. NIEUWOUDT. Noncritical liquid mixtures far from equilibrium: The Rayleigh line. *Physical Review A*, 1989, vol. 40, is. 7, pp. 3880–3885.
24. FOCH, J. Stochastic equations for fluid mixtures. *Physics of Fluids*, 1971, vol. 14, pp. 893–897, ISSN 1070-6631.
25. VAILATI, A., M. GIGLIO. q Divergence of nonequilibrium fluctuations and its gravity induced frustration in a temperature stressed liquid mixture. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 8, pp. 1484–1487, ISSN 0031-9007.
26. LI, W.B. et al. Light scattering from nonequilibrium concentration fluctuations in a polymer solution. *Journal of Chemical Physics*, 2000, vol. 112, no. 20, pp. 9139–9150, ISSN 0021-9606.
27. RAUSCH, M.H. Mutual diffusion in binary mixtures of ionic liquids and molecular liquids by dynamic light scattering (DLS). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, no. 20, pp. 9525–9533, ISSN 1463-9076.

Определение теплофизических свойств флюидов, находящихся в равновесном и неравновесном состояниях

Дж.В. Сенгерс¹, М.А. Анисимов^{1*}

¹ Физико-технический институт и Департамент химических и биомолекулярных технологий Мэрилендского университета, США, MD 20742, Колледж-Парк.

* E-mail: anisimov@umd.edu

Тезисы. Во всех областях науки и техники, но особенно в нефтегазовой отрасли, критически важно иметь точные данные о теплофизических – термодинамических и транспортных – свойствах веществ. Традиционно необходимые термодинамические характеристики определяют из соотношений равновесной энергии, давления, температуры и объема, тогда как измерения транспортных свойств требуют макропотоков энергии и вещества. Благодаря усилиям мирового научного сообщества такие макроскопические измерения достигли очень высокого качества. В России, например, на протяжении последних 50 лет ведущим специалистом в области определения теплофизических свойств флюидов считается Б.А. Григорьев.

В настоящей статье собрана актуальная информация о современных способах определения теплофизических свойств жидкостей и газов посредством неинвазивных исследований температурных колебаний методами статического и динамического рассеяния света. Эксперименты в области статического

рэлеевского светорассеяния (измерение интенсивности рассеяния света под определенным углом рассеивания) могут дать информацию об изотермической (в чистых веществах) либо осмотической (в бинарных смесях) сжимаемости. Рассеяние света на границе раздела жидкостей дает информацию о межфазном натяжении. По результатам измерения методом рассеяния света скорости затухания колебаний температуры или концентрации раствора определяют температуропроводность или коэффициенты диффузии. Вдобавок менее привычные теплофизические данные можно получить путем измерения интенсивности и скорости затухания температурных колебаний для системы в неравновесных состояниях. Колебания температуры или концентрации особенно усиливаются при наличии градиентов температуры или концентрации. Это условие обеспечивает дополнительную возможность определять различные транспортные свойства веществ, такие, например, как вязкость или коэффициент Соре.

Ключевые слова: теплофизические свойства, колебания, изотермическая сжимаемость, осмотическая сжимаемость, межфазное натяжение, теплоемкость, коэффициент диффузии, коэффициент Соре, температуропроводность, вязкость.

УДК 536.22

Итоги комплексного исследования теплофизических свойств углеводородов, нефти, газовых конденсатов и продуктов их переработки – Калининград 1993–2021 гг.

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

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

² Калининградский государственный технический университет, Российская Федерация, 236022, г. Калининград, Советский пр-т, д. 1

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Тезисы. Представлены результаты комплексных исследований теплофизических свойств (ТФС), выполненных в 1993–2021 гг. калининградской группой исследователей под руководством и при непосредственном участии члена-корреспондента РАН Б.А. Григорьева. Исследования проводились по двум направлениям – ТФС технически важных углеводородов нефти и ТФС нефти, газовых конденсатов, их технологических фракций и товарных продуктов. По первому направлению основным итогом работы стали индивидуальные многоконстантные фундаментальные уравнения состояния (ФУС), описывающие с высокой точностью все термодинамические свойства (ТДС) в диапазоне температур от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа, а также интерполяционные уравнения, описывающие в том же диапазоне параметров динамическую вязкость и теплопроводность. Получены 25 ФУС для n-алканов, нафтенов, ароматических углеводородов, их галогенозамещенных, алифатических спиртов и 22 интерполяционных уравнения. На базе полученных уравнений разработаны таблицы стандартных справочных данных, аттестованные Государственной службой стандартных справочных данных. Для малоисследованных углеводородов разработаны два обобщенных ФУС, описывающие соответственно ТДС n-алканов и углеводородов с циклическими структурами в молекуле. Основным результатом работы по второму направлению были методики расчета различных ТФС для нефти, газовых конденсатов, их технологических фракций.

Ключевые слова: уравнение состояния, плотность, давление, теплоемкость, фазовое равновесие, термодинамические свойства, пластовая жидкость.

Углеводороды

На современном этапе развития науки, техники и технологии потребность в надежных численных данных о теплофизических свойствах (ТФС) рабочих веществ непрерывно возрастает. При этом речь идет именно о данных, представленных в численной форме. Наиболее эффективным способом генерации, хранения и передачи данных в этом случае будет надежное теоретически обоснованное уравнение состояния (фундаментальное для расчета термодинамических свойств и интерполяционное для описания коэффициентов переноса), а также таблицы данных, рассчитанные на его основе. Углеводороды нефти, представителей трех основных гомологических рядов, – алканы, нафтены и ароматические, безусловно, следует отнести к веществам технически важным, для которых необходимо иметь надежные данные о ТФС в широком диапазоне температур и давлений. В то же время национальные таблицы стандартных справочных данных о ТФС, рассчитанные на основе фундаментальных уравнений состояния (ФУС), имелись только для газообразных углеводородов – метана, этана, пропана, бутана. Поэтому разработка ФУС для более широкого спектра углеводородов представлялась актуальной, требующей скорейшего решения. Серьезный вклад в решение указанной задачи внесли как советские [1, 2], так и западные [3, 4] ученые.

Индивидуальные ФУС

Процедура разработки ФУС заключалась прежде всего в сборе и анализе опубликованных экспериментальных данных. Этот анализ показал, что выполненные в отраслевой теплофизической лаборатории Грозненского нефтяного института (ОТФЛ ГНИ) под руководством Ю.Л. Расторгуева и Б.А. Григорьева комплексные

исследования ТФС углеводородов в широком диапазоне параметров состояния не имеют аналогов в мировой литературе: в отношении p, ρ, T - и C_p, ρ, T -зависимостей, вязкости и теплопроводности – по диапазону исследованных параметров; в отношении теплопроводности – по количеству исследованных углеводородов. Это же можно сказать и об исследованиях ТФС ароматических углеводородов, выполненных в Азербайджанском институте нефти и химии, и об исследованиях C_p, ρ, T -зависимости n -алканов, выполненных в Дагестанском научном центре [5]. Именно эти данные составили основу для разработки ФУС. При этом ни в коей мере не умаляется роль других многочисленных исследований, результаты которых также использовались при разработке ФУС. При этом авторы стремились проанализировать все опубликованные в мировой научной литературе данные по исследуемым здесь углеводородам.

Следующим этапом был выбор формы ФУС. К этому времени практически общепризнанным считалось, что наилучшие результаты могут быть получены при построении ФУС в виде зависимости свободной энергии Гельмгольца a от ее собственных переменных – температуры T и плотности ρ .

При этом свободная энергия складывается из свободной энергии вещества в состоянии идеального газа a° и избыточной свободной энергии реального вещества a^r . Тем самым информация об изобарной теплоемкости идеального газа включается в уравнение состояния, и для расчета всех термодинамических свойств (ТДС) достаточно одного уравнения состояния:

$$a(\rho, T) = a^\circ(\rho, T) + a^r(\rho, T) \quad (1)$$

или в безразмерном виде

$$\alpha(\delta, \tau) = \frac{a(\rho, T)}{RT} = \alpha^\circ(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau), \quad (2)$$

где $\tau = T_r/T$, $\delta = \rho/\rho_r$; ρ_r, T_r – параметры приведения плотности и температуры соответственно (как правило, принимают критические значения).

Идеальногазовая часть определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha^\circ(T, \rho) &= u_0^\circ - Ts_0^\circ + \int_{T_0}^T c_v^\circ dT - \\ &- T \int_{T_0}^T \frac{c_v^\circ}{T} dT + RT \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где u_0°, s_0° – соответственно внутренняя энергия и энтропия вещества в состоянии идеального газа в опорной точке при температуре T_0 и давлении $p_0 = 101325$ Па; ρ_0 – плотность в состоянии идеального газа в опорной точке.

Весьма важным является выбор формы и структуры уравнения, описывающего избыточную часть свободной энергии Гельмгольца. Анализ показал, что наиболее гибкой является форма уравнения, включающая полиномиальные, экспоненциальные члены, а также модифицированные члены Гаусса

$$\begin{aligned} \alpha^r(\tau, \delta) &= \alpha_{Pol}^r + \alpha_{Exp}^r + \alpha_{GBS}^r = \\ &= \sum n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\gamma_i \delta^{p_i}) + \\ &+ \sum n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\eta_i (\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнения с членами Гаусса позволяют описывать ТДС в критической области, исклю-

чая асимптотическую область $\frac{|T - T_c|}{T_c} \ll 0,002$ и $\frac{|\rho - \rho_c|}{\rho_c} \ll 0,25$.

Следующий этап построения ФУС заключался в выборе алгоритма для определения коэффициентов уравнения и оптимизации его формы. После достаточно глубокого и детального анализа авторы пришли к выводу, что наилучшими возможностями обладает метод случайного поиска с возвратом при неудачном шаге (более подробно характеристика и обоснование алгоритма изложены ранее [6, 7]). Одним из преимуществ метода является то, что могут накладываться дополнительные условия в виде неравенств на значения различных производных в различных областях поверхности состояния. Это позволяет не только обеспечить выполнение условий критической точки, но и обеспечить хорошие интерполяционные и экстраполяционные возможности ФУС при ограниченном объеме экспериментальных данных и неравномерном их распределении на поверхности состояния. На рис. 1 показан ход идеальных кривых, а на рис. 2 – диаграмма «температура – плотность», по которым можно судить о характере поверхности состояния и экстраполяционных возможностях уравнений.

В результате были получены новые широкодиапазонные ФУС для ряда техниче-

важных углеводородов (табл. 1), большинство из которых вместе с рассчитанными таблицами ТДС аттестованы Государственной службой стандартных справочных данных (ГСССД) в качестве стандартных справочных данных (ССД) (см. табл. 1). Уравнения позволяют производить расчет всех ТДС в диапазоне температур от тройной точки до 700 К при давлениях до 60...100 МПа, они описывают фазовый переход «жидкость – газ» и удовлетворяют условиям критической точки.

Обобщенные ФУС

При отсутствии индивидуальных ФУС термодинамические свойства углеводородов рассчитывают, как правило, по обобщенным уравнениям состояния. Для этих целей были разработаны два обобщенных ФУС, описывающие соответственно свойства алканов и углеводородов с циклическими структурами – нафтеновых, ареновых и гибридных.

Избыточная (конфигурационная) часть термодинамического потенциала описана

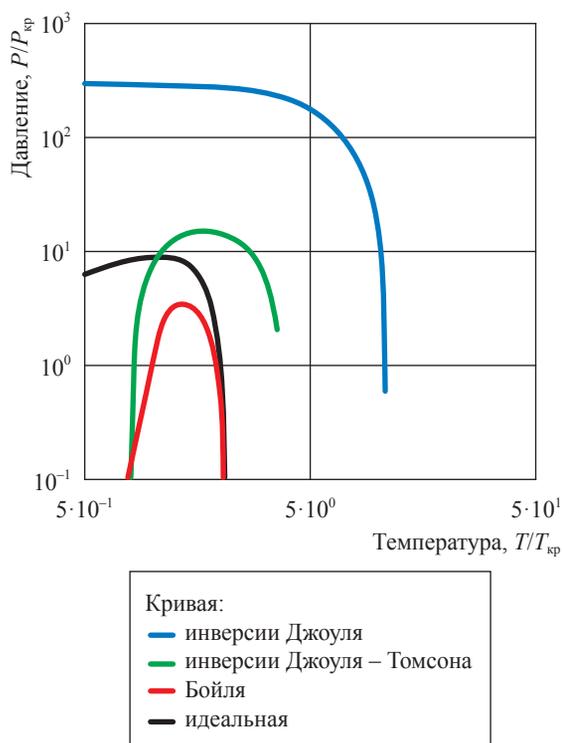


Рис. 1. Поведение идеальных кривых для н-ундекана

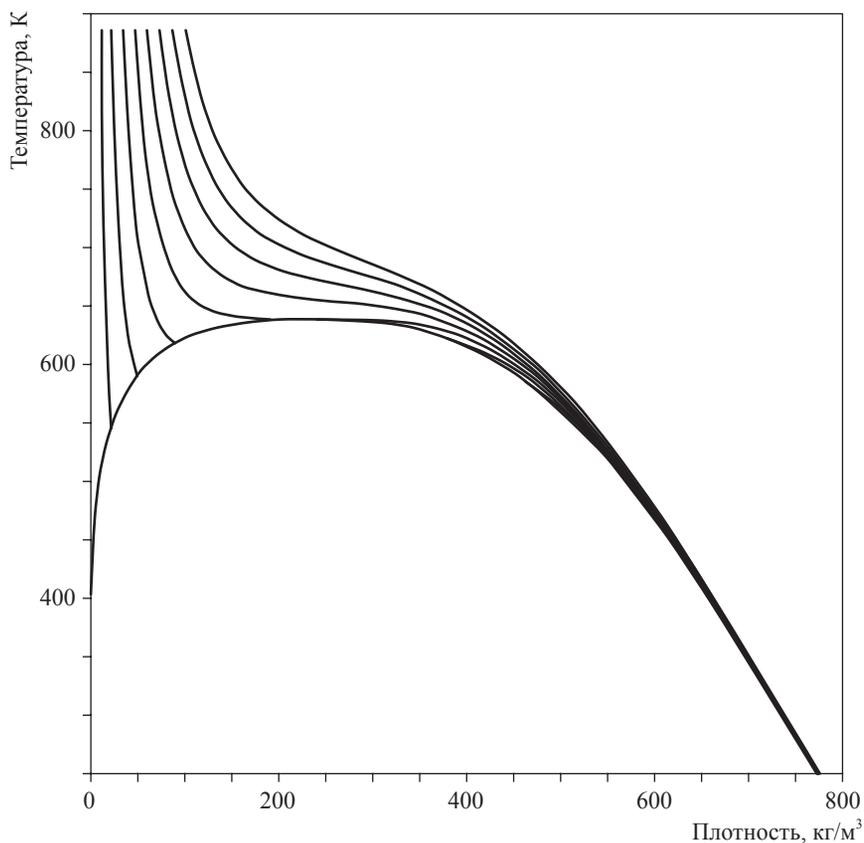


Рис. 2. Диаграмма «температура – плотность» для н-ундекана

Таблица 1

Перечень веществ, характеристика ФУС, наличие утвержденных таблиц ССД

Вещество	Коэффициент				Таблица ГСССД	
	N_{pol}	N_{exp}	N_{Gauss}	N	ТДС	коэффициент переноса
н-Пентан	6	5	6	17	+	+
н-Гексан	6	5	6	17	+	–
н-Гептан	6	8	–	14	+	–
н-Октан	6	8	–	14	+	+
н-Нонан	6	8	–	14	+	+
н-Декаан	6	8	–	14	+	+
н-Ундекан	6	8	–	14	+	+
н-Додекан	6	8	–	14	+	+
н-Тридекан	6	8	–	14	+	+
н-Тетрадекан	5	5	5	15	–	–
н-Пентадекан	6	5	6	17	–	–
н-Гексадекан	5	5	5	15	–	–
Циклогексан	5	5	3	13	+	+
Метилциклогексан	5	5	3	13	–	–
Этилциклогексан	5	5	3	13	–	–
Этилбензол	6	8	–	14	+	+
Орто-ксиллол	6	8	–	14	+	+
Мета-ксиллол	6	8	–	14	+	+
Пара-ксиллол	6	8	–	14	+	+
Хлорбензол	5	5	5	15	+	+
Фторбензол	5	5	5	15	+	+
Бромбензол	6	8	–	14	–	–
1-Бутанол	5	5	4	14	+	+
1-Пропанол	5	5	7	17	+	+
1-Гексанол	5	5	6	16	–	=

уравнением, форму которого предложили Сан и Эли [8]. Эта оптимизированная форма уравнения достаточно универсальна и может быть использована для углеводородов различных гомологических рядов:

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^6 n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=7}^{14} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{p_i}). \quad (5)$$

Обобщение было выполнено в рамках расширенного принципа соответственных состояний с использованием одного определяющего критерия – использовался фактор ацентричности Питцера ω . Коэффициенты n_i обобщенного уравнения состояния определяются по следующему соотношению:

$$n_i = c_{1,i} + c_{2,i}\omega + c_{3,i}\omega^{C_{4,i}}. \quad (6)$$

Разработка уравнения (5) осуществлялась посредством нелинейной оптимизационной процедуры модифицированным методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге. В этой процедуре одновременно

определялись коэффициенты $c_{j,i}$ и показатели степени t_i . Значения коэффициентов уравнений (5) и (6) и сравнение с имеющимися экспериментальными данными представлены авторами ранее [9, 10]. Уравнения применимы в диапазоне изменения температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа и в диапазоне изменения $\omega = 0,25 \dots 1,8$ для алканов и $\omega = 0,2 \dots 1,3$ для углеводородов с циклическими структурами.

Коэффициенты переноса

В ОТФЛ ГНИ наряду с широкодиапазонными исследованиями термических и калорических свойств производились также и исследования коэффициентов динамической вязкости и теплопроводности.

Был произведен сбор и анализ литературных данных о коэффициентах вязкости и теплопроводности, и сформированы массивы данных для статистической обработки. Анализ теоретических работ и различных форм интерполяционных уравнений показал, что наиболее

перспективной и теоретически обоснованной будет обработка в переменных температура, плотность.

Использовались эмпирические формы, предложенные Леммоном и Якобсеном [11]:

- вязкость

$$\eta(\rho, T) = \eta^0(T) + \eta^r(\delta, \tau), \tag{7}$$

где $\eta^0(T)$ – вязкость разреженного газа при нулевой плотности; $\eta^r(\delta, \tau)$ – избыточная вязкость.

Избыточная вязкость аппроксимируется уравнением

$$\eta^r(\delta, \tau) = \sum N_1 \tau^i \delta^{d_i} + \sum N_2 \tau^i \delta^{d_i} \exp(-\delta^{l_i}); \tag{8}$$

- теплопроводность

$$\lambda = \lambda^0(T) + \lambda^r(\delta, \tau) + \lambda^c(\delta, \tau). \tag{9}$$

Теплопроводность разреженного газа описывается соотношением

$$\lambda^0(T) = N_1 \left[\frac{\eta^0(T)}{1 \text{ мкПа} \cdot \text{с}} \right] + N_2 \tau^{l_2} + N_3 \tau^{l_3}. \tag{10}$$

Избыточная теплопроводность аппроксимирована уравнением

$$\lambda^r(\delta, \tau) = \sum N_1 \tau^i \delta^{d_i} + \sum N_2 \tau^i \delta^{d_i} \exp(-\delta^{l_i}). \tag{11}$$

Также для описания вязкости использовалось интерполяционное уравнение, разработанное на основе теории Райнуотера и Френда [12]:

$$\eta(\rho, T) = \eta^0(T)[1 + B_\eta(T)\rho] + \Delta\eta(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T). \tag{12}$$

При низкой плотности наблюдается линейная зависимость вязкости от плотности. Температурная зависимость учитывается вторым вязкостным вириальным коэффициентом $B_\eta(T)$, для которого используется теоретически обоснованная корреляция, полученная для леннард-джонсовского флюида [12].

При повышенной плотности остаточная вязкость описывается слагаемым $\Delta\eta(\rho, T)$, которое представляет собой полином от двух переменных – приведенной плотности $\delta = \rho/\rho_c$ и приведенной температуры $\tau = T/T_c$, а также

Таблица 2

Интерполяционные уравнения для коэффициентов переноса

Вещество	Вязкость					Теплопроводность			
	Уравнение				COO*, %	Уравнение			COO*, %
	(8)		(12)–(14)			(11)		(15)	
	n_{pol}	n_{exp}	n_α	n_c		n_{pol}	n_{exp}	n_B	
н-Пентан	2	6	–	–	3,0	–	–	–	–
н-Октан	2	4	–	–	2,5	2	4	–	2,5
н-Нонан	2	4	–	–	2,5	2	4	–	2,0
н-Декан	2	5	–	–	2,5	2	4	–	2,0
н-Ундекан	–	–	5	4	2,0	2	3	–	1,5
н-Додекан	–	–	4	4	2,5	2	3	–	2,0
н-Тридекан	–	–	6	4	2,5	2	3	–	2,0
н-Тетрадекан	–	–	4	4	2,0	2	3	–	1,5
н-Пентадекан	–	–	4	4	2,1	2	3	–	1,6
н-Гексадекан	–	–	4	4	2,2	2	3	–	2,5
Циклогексан	2	5	–	–	3,0	–	–	10	3,5
Метилциклогексан	–	–	–	–	–	2	3	–	1,8
Этилциклогексан	–	–	–	–	–	2	3	–	3,0
Этилбензол	2	6	–	–	2,5	2	4	–	2,0
Орто-ксилол	2	5	–	–	2,0	2	4	–	1,8
Мета-ксилол	2	5	–	–	2,0	2	4	–	2,0
Пара-ксилол	2	5	–	–	1,8	2	4	–	1,5
Хлорбензол	2	4	–	–	1,5	2	4	–	2,8
Фторбензол	2	5	–	–	1,9	2	4	–	1,5
1-Бутанол	2	5	–	–	1,8	2	4	–	1,5
1-Пропанол	2	6	–	–	1,9	2	4	–	2,0
1-Гексанол	–	–	–	–	–	2	4	–	1,8

* Среднее относительное отклонение

слагаемым, учитывающим функцию свободного объема:

$$\Delta\lambda(\rho, T) = \sum_{j=2}^n \sum_{k=1}^m \alpha_{jk} \frac{\delta^j}{\tau^k} + c_1 \delta \left(\frac{1}{\delta_0 - \delta} - \frac{1}{\delta_0} \right). \quad (13)$$

Функция δ_0 описывается уравнением

$$\delta_0 = c_2 + c_3 \tau^{1/2} + c_4 \tau. \quad (14)$$

Для описания избыточной теплопроводности использовалась также простая полиномиальная форма, представляющая собой разложение в ряд по степеням температуры и плотности

$$\Delta\lambda(\rho, T) = \sum_{i=1}^5 \left[B_{1,i} + B_{2,i} \left(\frac{T}{T_c} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^i. \quad (15)$$

Коэффициенты уравнений (8) и (11) определялись методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге, а уравнений (13) и (15) – методом пошагового регрессионного анализа.

Информация о новых разработанных уравнениях для коэффициентов переноса представлена в табл. 2.

Нефть, газовые конденсаты, их фракции и товарные продукты

Теплофизические свойства нефти и нефтепродуктов, как промежуточных (нефтяные фракции), так и товарных, необходимы при добыче, транспорте и переработке нефти для расчета и проектирования технологического оборудования, моделирования и автоматизации процессов, совершения коммерческих операций.

Ниже, как уже отмечалось, представлены основные результаты обработки и обобщения экспериментальных данных, полученных в разные годы в ОТФЛ ГНИ. Даны результаты сравнения с экспериментальными данными, при этом массив тестируемых данных был значительно более представительным, чем тот, на котором разрабатывались методики. Таким образом, представленные здесь результаты являются новыми, они характеризуют прогнозные возможности методик, определяют границы их применимости, а также область и направление дальнейшего развития.

Результаты, полученные до 1995 г., опубликованы в 1999 г. [13], некоторые новые результаты нашли отражение в следующей монографии авторов статьи [14], посвященной газовым

конденсатам, а также фазовым равновесиям, которые здесь не рассматриваются. Поэтому ниже будут представлены новые разработки, а из описанных ранее [13, 14], только те, которые не были опубликованы в периодических изданиях.

Термодинамические свойства

Локальные уравнения

Плотность жидкой фазы на линии насыщения. Анализ показал, что для прогнозных расчетов плотности ρ_l может быть с успехом использовано простое уравнение, предложенное Филипповым [15] для углеводородов:

$$\delta_l = 1 + B(1 - \tau)^\beta + (B - 1)(1 - \tau), \quad (16)$$

где $\delta_l = \rho_l / \rho_c$; $\tau = T / T_c$; B – индивидуальный для каждого вещества коэффициент; $\beta = 0,325$ – критический показатель кривой сосуществования.

Значение коэффициента B может быть определено по известному значению относительной плотности β_4^0 из соотношения

$$B = \frac{\delta_0 - \tau_0}{(1 - \tau_0)^\beta + (1 - \tau_0)}. \quad (17)$$

Тестирование уравнения (16) на более чем 200 веществах, включая нефть, газовые конденсаты, их прямогонные фракции, продукты структурной переработки и товарные нефтепродукты (исключая масла), показало, что величина СОО составила 0,28 %, среднего квадратичного отклонения (СКО) – 0,55 %. Диапазон применимости $\tau \leq 0,95$.

Анализ показал, что переход от однопараметрической зависимости (16) к двухпараметрической (18) несколько улучшает прогнозные возможности методики:

$$\delta_l = 1 + B_0(1 - \tau)^\beta + B_1(1 - \tau). \quad (18)$$

Коэффициенты B_0 и B_1 определяются по соотношениям

$$B_0 = \frac{b_0 + b_1 \omega + b_2 x_C + b_3 x_C}{1 + b_4 \omega}; \quad (19)$$

$$B_1 = \frac{\delta_0 - 1 - B_0(1 - \tau_0)^\beta}{1 - \tau_0}, \quad (20)$$

где b_i – эмпирические коэффициенты; x_C – доля циклических структур (нафтеновых и ареновых) в усредненной молекуле вещества. Эта

величина достаточно просто определяется методами n_p - p - M -анализа [16, 17].

Расчет по формулам (18)–(20) дает следующие результаты: СОО = 0,22 %; СКО = 0,44 %.

Плотность (удельный объем) жидкой фазы при различных температурах и давлениях. Для расчета плотности жидкой фазы в ОТФЛ ГНИ в 70-х годах прошлого века разработана аттестованная в ГСССД методика [13, 18], базирующаяся на одной из модификаций уравнения Тейта. Наряду с этим уравнением предлагается разработанное авторами обобщенное уравнение состояния в форме, предложенной Ахундовым и Имановым:

$$p = K(\rho_4^{20}, T_c, K_W, \omega, \tau)\rho^2 + L(\rho_4^{20}, T_c, K_W, \omega, \tau)^8, \quad (21)$$

где K_W – фактор Ватсона.

Область применимости уравнения: $\rho/\rho_c > 2,0$ при $T/T_c = 0,3...1,0$ и $T \leq 550$ К. Ограничений по углеводородному составу нет. Тестирование методики по p, ρ, T -данным, полученным в ОТФЛ ГНИ, дает следующие результаты: СОО = 0,25 %, СКО = 0,42 %. Сравнение с p, ρ, T -данными газовых конденсатов и их фракций, полученными в других лабораториях бывшего СССР (более подробно см. [18]), приводит к следующим оценкам: СОО = 0,60 %, СКО = 0,92 %.

Изобарная теплоемкость. Для расчета изобарной теплоемкости жидкой фазы при атмосферном давлении в ОТФЛ ГНИ разработана методика, базирующаяся на уравнении прямой линии. Значения теплоемкости C_{p,i_0} и температурного коэффициента α определяются по эмпирическим формулам, устанавливающим корреляционную связь между указанными величинами и интегральными показателями состава [19]. Более точные результаты и в более широком диапазоне температур могут быть получены по формуле (22), разработанной авторами данной статьи в рамках расширенного принципа соответственных состояний:

$$\rho \Delta C_p = c_0 + c_1 \tau^2 + \frac{c_2 + c_3(1-\tau)^4 + c_4 \tau^2 + c_5 x_c (1-\tau)^4}{1 + \omega}, \quad (22)$$

где $\Delta C_p = C_{pl} - C_p^o$; C_{pl} – изобарная теплоемкость на линии насыщения жидкой фазы; C_p^o – теплоемкость в состоянии идеального газа.

Сравнение с экспериментальными данными ОТФЛ ГНИ (205 веществ) приводит к следующим результатам: СОО = 1,4 %; СКО = 1,9 %.

Зависимость теплоемкости от давления может быть рассчитана с использованием локального термического уравнения состояния (21) и температурной зависимости, определенной по формуле (22). При этом ошибки прогнозного расчета будут не на много выше указанных значений.

Расчет на основе фундаментальных обобщенных уравнений состояния

Для расширения температурного диапазона, а также возможности прогнозного расчета плотности в газовой фазе и сверхкритической области, где еще может быть эффективно использована одножидкостная модель многокомпонентного раствора, авторами была разработана методика расчета плотности, а также других ТДС, базирующаяся на двух обобщенных ФУС в форме (5).

Термодинамическое свойство Y рассчитывается по аддитивной формуле идеального раствора:

$$Y = Y_A x_A + Y_C x_C, \quad (23)$$

где Y_A, Y_C – термодинамическое свойство, рассчитанное по ФУС (5) соответственно для алканов и циклических углеводородов; x_A, x_C – соответственно доля алкановых и циклических структур в составе смеси, определяется методами n_p - p - M -анализа [16, 17].

Тестирование новой методики показало, что отклонения расчетных значений плотности жидкой фазы, как правило, на 0,1...0,3 % выше значений, полученных по эмпирическому локальному уравнению (21), однако диапазон применимости методики, построенной на обобщенном ФУС, значительно выше – до 700 К и до 100 МПа, возможно проведение расчетов также в газовой фазе и сверхкритической области [20].

Дальнейший анализ показал, что для расчета комплекса ТДС и фазовых равновесий сложных углеводородных систем определенные преимущества может иметь обобщенное уравнение состояния, основанное на статистической теории ассоциированного флюида (SAFT). Такое уравнение было разработано [21], но для расчета только ТДС особых преимуществ

по сравнению с вышеописанными обобщенными ФУС оно не имеет.

Коэффициенты переноса

Вязкость

Вязкость относится к числу наиболее трудно прогнозируемых свойств. Связано это прежде всего с сильной зависимостью вязкости не только от сил межмолекулярного взаимодействия, но и собственно от структуры молекулы, а также с широким, на несколько порядков, диапазоном изменения величины в зависимости от температуры и давления.

Вязкость углеводородов и сложных углеводородных смесей в диапазоне от температур начала кристаллизации до температур начала термических превращений при давлениях до 100 МПа вычисляют как сумму избыточной вязкости $\Delta\eta(\rho, T)$ и вязкости разреженного газа $\eta^0(T)$ по формуле

$$\eta(\rho, T) = \frac{\Delta\tilde{\eta}}{\Lambda_\eta} + \eta^0(T) = \frac{\exp\left[\sum_{i=1}^5 n_i \tau_\eta^i \delta_\eta^i \exp(-\delta_\eta^i)\right] - 1}{\Lambda_\eta} + \eta^0(T). \quad (24)$$

Безразмерная избыточная вязкость $\Delta\tilde{\eta}$, составляющая динамической вязкости, зависит от компонентного состава, приведенной температуры τ_η и приведенной плотности δ_η . В качестве точки приведения принята точка (T_η, ρ_η) на критической или псевдокритической для смесей изобаре вещества при фиксированном значении безразмерной избыточной вязкости $\Delta\tilde{\eta} = 7800$.

Коэффициенты n_i уравнения (24) являются индивидуальными для каждого вещества. Установлена зависимость этих коэффициентов от легко определяемых физико-химических свойств – относительной плотности, молярной массы, показателя преломления и средней температуры кипения¹. Масштабный коэффициент Λ_η вычисляют по формуле

$$\Lambda_\eta = T^{-1/2} M^{-1/2} \rho^{-2/3}. \quad (25)$$

Сравнение с экспериментальными данными о вязкости, полученными в ОТФЛ ГНИ, показывает, что СОО для нефти, газовых конденсатов и их фракций составляет ~6 %. Характер отклонений показан на рис. 3. Полный анализ результатов и сравнение с другими данными ниже приводиться не будет, так как это выходит за рамки данной статьи.

Теплопроводность

Прогнозные методы расчета теплопроводности, достаточно подробный обзор которых представлен ранее [13, 14], характеризуются значительно более высокими показателями точности, чем для вязкости. Основная проблема – расширение диапазона параметров. Для ее решения, безусловно частичного, разработана методика, аналогичная расчету вязкости:

$$\lambda(\rho, T) = \Delta\lambda(\rho, T) + \lambda^0(T) = \frac{\Delta\tilde{\lambda}}{\Lambda_\lambda} + \lambda^0(T). \quad (26)$$

Безразмерная избыточная теплопроводность вычисляется по обобщенному уравнению

$$\Delta\tilde{\lambda} = \sum_{i=1}^5 n_i \tau_\lambda^i \delta_\lambda^i \exp(-\delta_\lambda^i). \quad (27)$$

В качестве точки приведения принимают точку на критической изобаре (для сложных углеводородных смесей – на псевдокритической изобаре) при фиксированном значении безразмерной теплопроводности $\Delta\tilde{\lambda} = 0,25$. Масштабный коэффициент Λ_λ определяется по соотношению

$$\Lambda_\lambda = T^{-1/2} M^{-5/6} \rho^{-2/3}. \quad (28)$$

Показатели точности рассматриваемого здесь метода находятся на уровне лучших результатов [13, 14]. Для нефти, газовых конденсатов и их фракций, исследованных в ОТФЛ ГНИ, СОО составляет 1,9 % при $T \leq 480$ К (рис. 4) и возрастает до 2,5 % при $T \leq 600$ К. Однако основное преимущество представленных здесь методов заключается в возможности распространения их на более широкий диапазон температур и давлений, включая газовую фазу и сверхкритическую область. Об этом свидетельствует сравнение с данными о вязкости и теплопроводности углеводородов.

¹ Р Газпром 2-3.3-1129-2017. Методическое руководство по расчету термодинамических свойств, фазовых равновесий, коэффициентов вязкости и теплопроводности нефти, газовых конденсатов, их фракций и продуктов переработки в пластовых и технологических условиях/ Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров и др. – СПб.: ПАО «Газпром», 2019. – 59 с.

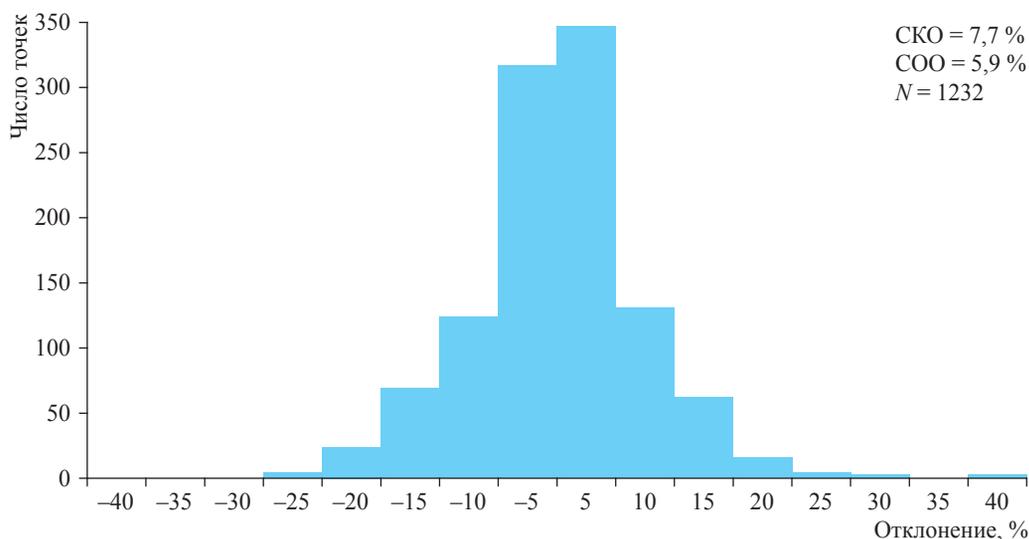


Рис. 3. Гистограмма отклонений экспериментальных данных ОТФЛ ГНИ о вязкости от рассчитанных по обобщенному уравнению (24), (25)

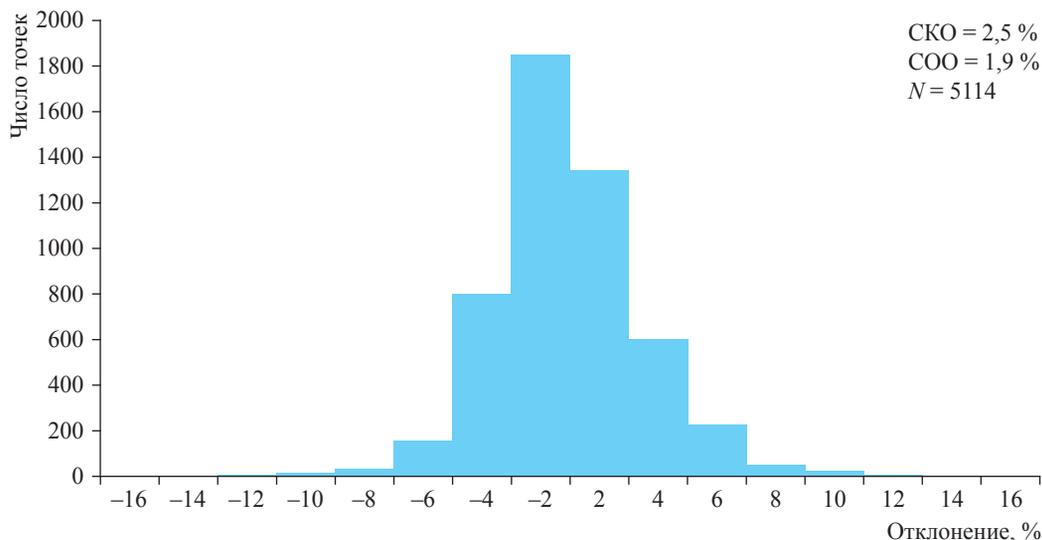


Рис. 4. Гистограмма отклонений экспериментальных данных ОТФЛ ГНИ о теплопроводности от рассчитанных по обобщенному уравнению (26)–(28)

Анализируя тенденции развития методов прогнозного расчета ТФС, можно прийти к выводу, что на первом этапе преобладали методы, построенные на корреляции исследуемого свойства с параметрами состояния и основными физико-химическими свойствами. На следующем этапе исследовались зависимости, базирующиеся на различных модификациях принципа соответственных состояний, либо в более широком представлении – теории подобия. Для сложных углеводородных смесей используют также «перемешивание» теории подобия с эмпирическими

корреляциями физико-химических свойств. Такой подход, по мнению некоторых ученых, нарушает теоретическую обоснованность результатов. Однако практика показывает, что именно на этом пути можно разработать методы более универсальные по классу веществ, свойства которых могут быть спрогнозированы. Исследования в рамках второго этапа проводятся по настоящее время, некоторые результаты представлены в настоящей статье. Безусловно, с развитием молекулярной физики, структурной химии будет происходить переход к «чистой теории», вплоть до «первых

принципов». Однако это в будущем. В настоящее время достаточно интенсивно развивается подход, который условно можно назвать третьим этапом – использование искусственных нейронных сетей. Авторы также предприняли некоторые попытки на этом пути [22]. Делать выводы преждевременно. При этом

в данной области достаточно интенсивно работают другие ученики Б.А. Григорьева, и их публикации в этом направлении будут более содержательны.

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

Список литературы

1. Плотников С.А. Методика удовлетворения правилу Максвелла при построении единых термических уравнений состояния / С.А. Плотников, Б.А. Григорьев // Инженерно-физический журнал. – 1985. – Т. XLVIII. – № 1. – С. 119–122.
2. Григорьев Б.А. Построение единого для газа и жидкости уравнения состояния по методу минимизации суммы квадратов относительных отклонений / Б.А. Григорьев, С.А. Плотников, Д.С. Курумов // Инженерно-физический журнал. – 1983. – Т. XLIV. – № 1. – С. 114–118.
3. Span R. Multiparameter equation of state: An accurate source of thermodynamic property data / R. Span. – Berlin: Springer, 2000. – 367 с.
4. Kunz O. The Gerg-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures / O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner et al. – Dusseldorf, 2007. – 535 с.
5. Амирханов Х.И. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда / Х.И. Амирханов, Б.Г. Алибеков, Д.И. Вихров и др. – Махачкала: Даг. книжн. изд-во, 1981. – 254 с.
6. Александров И.С. Современный подход в разработке фундаментальных уравнений состояния технически важных рабочих веществ / И.С. Александров, Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. в 2 ч. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – Ч. 2. – С. 124–137. – (Вести газовой науки).
7. Александров И.С. Фундаментальные уравнения состояния углеводородов нефти: автореф. дис. ... канд. техн. наук / И.С. Александров. – М., 2012. – 20 с.
8. Sun L. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application / L. Sun, J.E. Ely // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – Т. 222–223. – С. 107–118.
9. Alexandrov I. Generalized fundamental equation of state for the normal alkanes (C_5 – C_{50}) / I. Alexandrov, A. Gerasimov, B. Grigoryev // International Journal of Thermophysics. – 2013. – Т. 34. – С. 1865–1905.
10. Grigoryev B. Generalized equation of state for the cyclic hydrocarbons over a temperature range from the triple point to 700 K with pressures up to 100 MPa / B. Grigoryev, I. Alexandrov, A. Gerasimov // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Т. 418. – С. 15–36.
11. Lemmon E.W. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon and air / E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen // International Journal of Thermophysics. – 2004. – Т. 25. – № 1. – С. 21–69.
12. Friend D.G. Transport properties of a moderately dense gas / D.G. Friend, J.C. Rainwater // Chemical Physics Letters. – 1984. – Т. 107. – С. 590–594.
13. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов; под ред. Б.А. Григорьева. – М.: МЭИ, 1999. – 372 с.
14. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков; под общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: МЭИ, 2007. – 344 с.
15. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: МГУ, 1988. – 252 с.
16. Ван-Нес К. Состав масляных фракций нефти и их анализ / К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954. – 463 с.
17. Riazi M. Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids / M. Riazi, T.E. Daubert // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1988. – Т. 25. – № 4. – С. 1009–1015.
18. ГСССД МР 8-82. Плотность (удельный объем) жидких нефтей и нефтепродуктов / Б.А. Григорьев, Ю.Л. Расторгуев, Е.В. Ковальский и др. – 26 с.
19. ГСССД МР 3-81. Изобарная теплоемкость жидких нефтей и нефтепродуктов при атмосферном давлении / Б.А. Григорьев, Ю.Л. Расторгуев, Р.А. Андоленко и др. – 27 с.

20. Григорьев Б.А. Анализ применения одножидкостной модели для расчета термодинамических свойств многокомпонентных углеводородных смесей на основе фундаментальных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 241–254.
21. Александров И.С. Моделирование термодинамических свойств и фазового поведения углеводородов и сложных углеводородных смесей на основе нового PC-SAFT-уравнения состояния / И.С. Александров, Б.А. Григорьев // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 4 (36): Современные подходы и перспективные технологии в проектах освоения нефтегазовых месторождений российского шельфа. – С. 237–248.
22. Григорьев Б.А. Прогнозирование коэффициента теплопроводности сложных углеводородных смесей с помощью искусственных нейронных сетей / Б.А. Григорьев, И.С. Александров, А.А. Герасимов // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2 (30): Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 32–38.

Results of a comprehensive study of thermophysical properties of hydrocarbons, oil, gas condensates and their processing products – Kaliningrad, 1993–2021

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

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

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

* E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Abstract. The paper presents the results of complex studies of thermophysical properties carried out in 1993–2021 by a Kaliningrad group of researchers under the guidance and with the direct participation of corresponding member of the Russian Academy of Sciences B.A. Grigoriev. The research was carried out in two directions: the thermophysical properties of technically important oil hydrocarbons, and the thermophysical properties of oil, gas condensates, their technological fractions and commercial products. Concerning the first case, the main outcome consisted of the individual multiconstant fundamental equations of state, describing with high accuracy all thermodynamic properties in the temperature range from the triple point to 700 K at pressures up to 100 MPa, as well as interpolation equations describing the dynamic viscosity and thermal conductivity in the same range of parameters. Twenty five equations of state were obtained for n-alkanes, naphthenes, aromatic hydrocarbons, their halogen-substituted, aliphatic alcohols, also 22 interpolation equations were derived. Based on the obtained equations, the scientific group developed the tables of standard reference data, certified by the State Service of Standard Reference Data. For poorly studied hydrocarbons, two generalized equations of state have been developed that described, respectively, the thermodynamic properties of n-alkanes and hydrocarbons with cyclic structures in the molecule. Concerning the second case of studies, the main outcome represented the methods for calculating various thermophysical properties for oil, gas condensates, and their technological fractions.

Keywords: equation of state, density, pressure, heat capacity, phase equilibria, thermodynamic properties, reservoir fluid.

References

1. PLOTNIKOV, S.A., B.A. GRIGORYEV. Procedure for Maxwell's rule satisfaction at designing singular thermal equations of state [Metodika udovletvoreniya pravilu Maksvella pri postroyenii yedinichnykh termicheskikh uravneniy sostoyaniya]. *Inzhenerno-Fizicheskiy Zhurnal*, 1985, vol. XLVIII, no. 1, pp. 119–122, ISSN 0021-0285. (Russ.).
2. GRIGORYEV, B.A., S.A. PLOTNIKOV, D.S. KURUMOV. Derivation of a unified gas and liquid equation of state minimizing sum of squares of relative divergences [Postroyeniye yedinogo dlya gaza i zhidkosti uravneniya sostoyaniya po metodu minimizatsii summy kvadratov otnositelnykh otkloneniy]. *Inzhenerno-Fizicheskiy Zhurnal*, 1983, vol. XLIV, no. 1, pp. 114–118. ISSN 0021-0285. (Russ.).
3. SPAN, R. *Multiparameter equation of state: An accurate source of thermodynamic property data*. Berlin: Springer, 2000.
4. KUNZ, O., R. KLIMECK, W. WAGNER, et al. *The Gerg-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures*. Dusseldorf, 2007.

5. AMIRKHANOV, Kh.I., B.G. ALIBEKOV, D.I. VIKHROV, V.A. MIRSKAYA. *Isochoric heat capacity and other calorific properties of methane-family hydrocarbons* [Izokhornaya teployemkost i drugiye kaloricheskiye svoystva uglevodorodov metanovogo ryada]. Mkhachkala, Russia: Dagistanskoye knizhnoye izdatelstvo, 1981. (Russ.).
6. ALEKSANDROV, I.S., B.A. GRIGORYEV, A.A. GERASIMOV. Modern approach to the development of fundamental equations of state of technically important working substances [Sovremennyy podkhod v razrabotke fundamentalnykh uravneniy sostoyaniya tekhnicheskikh vazhnykh rabochikh veshchestv]. In: *Vesti Gazovoy Nauki. Relevant issues of studies of field hydrocarbon formations: collected book in 2 pts.* Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2011, pt. 2, pp. 124–137. (Russ.).
7. ALEKSANDROV, I.S. *Fundamental equations of state for oil hydrocarbons* [Fundamentalnyye uravneniya sostoyaniya uglevodorodov nefiti]: synopsis of candidate thesis (engineering). All-Russia Research Center of Standardization, Information, and Certification of Raw and Man-made Materials and Substances. Moscow, 2012. (Russ.).
8. SUN, L., J.E. ELY. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, vol. 222–223, pp. 107–118, ISSN 0378-3812.
9. ALEXANDROV, I., A. GERASIMOV, B. GRIGORYEV. Generalized fundamental equation of state for the normal alkanes (C_5 – C_{50}). *International Journal of Thermophysics*, 2013, vol. 34, pp. 1865–1905, ISSN 0195-928X.
10. GRIGORYEV, B., I. ALEXANDROV, A. GERASIMOV. Generalized equation of state for the cyclic hydrocarbons over a temperature range from the triple point to 700 K with pressures up to 100 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 418, pp. 15–36, ISSN 0378-3812.
11. LEMMON, E.W., R.T. JACOBSEN. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon and air. *International Journal of Thermophysics*, 2004, vol. 25, no. 1, pp. 21–69, ISSN 0195-928X.
12. FRIEND, D.G., J.C. RAINWATER. Transport properties of a moderately dense gas. *Chemical Physics Letters*, 1984, vol. 107, pp. 590–594, ISSN 0009-2614.
13. GRIGORYEV, B.A., G.F. BOGATOV, A.A. GERASIMOV. *Thermophysical properties of petroleum, oil-products, gas condensates and their fractions* [Teplofizicheskiye svoystva nefiti, nefteproduktov, gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 1999. (Russ.).
14. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, G.A. LANCHAKOV. *Thermophysical properties and phase equilibria of gas condensates and their fractions* [Teplofizicheskiye svoystva i fazovyye ravnovesiya gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2007. (Russ.).
15. FILIPPOV, L.P. *Methods for calculating and forecasting properties of substances* [Metody rascheta i prognozirovaniya svoystv veshchestv]. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 1988. (Russ.).
16. NES, K., VAN, H. WESTERN, van. *Aspects of the constitution of mineral oils* [Sostav maslyanykh fraktsiy nefiti i ikh analiz]. Translated from English. Moscow: Izdatelstvo inostrannoy literatury, 1954. (Russ.).
17. RIAZI, M., T.E. DAUBERT. Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1988, vol. 25, no. 4, pp. 1009–1015, ISSN 0196-4305.
18. RUSSIAN STATE SERVICE OF STANDARD REFERENCE DATA. Guidelines GSSSD MR 8-82. Density (specific volume) of liquid oils and oil products [Plotnost (udelnyy ves) zhidkikh neftey i nefteproduktov]. Authors: B.A. GRIGORYEV, Yu.L. RASTORGUYEV, Ye.V. KOVALSKIY, et al. (Russ.).
19. RUSSIAN STATE SERVICE OF STANDARD REFERENCE DATA. Guidelines GSSSD MR 3-81. *Isobaric heat capacity of liquid oils and oil products at atmospheric pressure* [Izobarnaya teployemkost zhidkikh neftey i nefteproduktov pri atmosfernom davlenii]. Authors: B.A. GRIGORYEV, Yu.L. RASTORGUYEV, R.A. ANDOLENKO, et al. (Russ.).
20. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. An analysis of using the one-fluid model to calculate thermodynamic properties of multicomponent hydrocarbon mixtures based on fundamental equations of state [Analiz primeneniya odnozidkostnoy modeli dlya rascheta termodinamicheskikh svoystv mnogokomponentnykh uglevodorodnykh smesey na osnove fundamentalnykh uravneniy sostoyaniya]. In: *Vesti Gazovoy Nauki. Important to study hydrocarbon reservoir: collected book.* Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, pp. 241–254. (Russ.).
21. ALEKSANDROV, I.S., B.A. GRIGORYEV. Modeling of thermodynamic properties and phase behavior of hydrocarbons and complex hydrocarbon mixtures based on the new PC-SAFT equation of state [Modelirovaniye termodinamicheskikh svoystv i fazovogo povedeniya uglevodorodov i slozhnykh uglevodorodnykh smesey na osnove novogo PC-SAFT-uravneniya sostoyaniya]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers.* Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2018, no. 4 (36): Modern approach and promising technologies within the projects for development of oil-and-gas fields at Russian continental shelf, pp. 237–248. ISSN 2306-9849. (Russ.).
22. GRIGORYEV, B.A., I.S. ALEKSANDROV, A.A. GERASIMOV. Predicting thermal conductivity coefficient of complex hydrocarbon mixtures by means of artificial neural networks [Prognozirovaniye koeffitsienta teploprovodnosti slozhnykh uglevodorodnykh smesey s pomoshchyyu iskusstvennykh neyronnykh setey]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers.* Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 32–38. ISSN 2306-8949. (Russ.).

УДК 622.276

Физико-химическая природа рабочей среды, используемой в сверхкритическом флюидном состоянии для вытеснения третичной нефти

Ф.М. Гумеров^{1*}, В.Ф. Хайрутдинов¹, З.И. Зарипов¹

¹ ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Российская Федерация, 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

* E-mail: gum@kstu.ru

Тезисы. Сопоставление возможностей азота, сопутствующего нефти газа (включающего метан) и диоксида углерода (CO_2) часто, если не всегда, проводится путем анализа лишь растворимости компонентов нефти в этих газах в условиях нефтяного пласта, которые с точки зрения растворимости более подходят для CO_2 , что в конечном счете способствует выводу о предпочтительности использования именно CO_2 . Однако применительно к процессу третичной нефтедобычи с использованием вытесняющего агента в сверхкритическом флюидном состоянии в качестве основного выдвигается более важный фактор, обеспечивающий более высокую эффективность процесса вытеснения, заключающийся в достижении как можно большей смешиваемости вытесняемой нефти и вытесняющей среды. Полная смешиваемость в данном случае сверхкритической флюидной вытесняющей среды и вытесняемой компоненты имеет место лишь за пределами бинарности для бинарных систем I-II типа фазового поведения. Если, к примеру, тип фазового поведения будет V-VII, то ни о какой полной смешиваемости вести речь уже не приходится. Простым примером V-VII типа фазового поведения может служить система, составленная CO_2 и такой ароматической компонентой нефти, как нафталин. Как следствие, закономерен вопрос о степени обоснованности имеющего место использования сверхкритического CO_2 в качестве вытесняющей рабочей среды в процессе третичной нефтедобычи.

Для обоснования предпочтительности сверхкритического CO_2 как рабочей среды, способной обеспечить собственную смешиваемость с основными компонентами нефти, необходим анализ диаграмм фазовых равновесий соответствующих бинарных систем. Этот вопрос и явился предметом исследования в настоящей работе, в которой представлены результаты исследования таких систем, как «пропан/бутан – нафталин», «пропан/бутан – гексадекан», «пропан/бутан – сера» и «пропан/бутан – вода».

Возрастание роли трудноизвлекаемых запасов предопределяет необходимость усиления работ по повышению эффективности их извлечения и, в частности, разработки методов увеличения нефтеотдачи. В настоящее время коэффициент извлечения нефти традиционными методами на месторождениях с трудноизвлекаемыми запасами редко превышает 30 %, а на месторождениях высоковязких нефтей еще меньше. Без применения адекватных методов увеличения нефтеотдачи проблематично обеспечить высокие темпы разработки месторождений трудноизвлекаемых запасов нефти и, следовательно, повысить экономическую эффективность их эксплуатации. В связи с этим огромное значение приобретают, прежде всего, исследования и использование новых подходов к увеличению нефтеотдачи.

Одним из основных путей увеличения нефтеотдачи пластов вслед за традиционным заводнением является использование смешивающихся с нефтью рабочих сред. И именно это направление имеет наибольшее число различных вариаций исполнения [1].

Метод нагнетания смешивающейся с нефтью рабочей среды основан на формировании в пласте единого с нефтью раствора, который впоследствии может быть транспортирован и затем удален из пласта через промысловую скважину. Существуют две принципиальные разновидности реализации метода нагнетания в пласт смешивающейся с нефтью рабочей среды: в первом случае, как это и было хронологически предложено, нагнетаются жидкие углеводороды типа сжиженного природного газа, C_2 – C_6 -парафинов (пропана и бутана), а во втором случае в пласт нагнетаются сжатые

Ключевые слова: нефть, вытесняющая среда, сверхкритическое флюидное состояние, полная смешиваемость, тип фазового поведения.

газы, такие как природный газ (метан), азот или диоксид углерода.

Если жидкий пропан (а в целом жидкие углеводороды – растворители), прекрасно смешивающийся с нефтью и успешно решающий проблемы нефтеотдачи пластов, слишком дорог для использования в больших количествах, то однозначно более дешевые сжатые газы для той же смешиваемости с нефтью требуют создания достаточно высоких давлений в нефтяном пласте (иногда превышающих 250 бар), что предопределяет значительную глубину расположения обрабатываемых таким образом пластов (чтобы порода могла противостоять этим давлениям, сохраняя «герметичность»). Однако лишь подробный технико-экономический анализ может дать окончательную оценку возможностям и расставить приоритеты.

В промышленности использовались различные варианты нагнетания сжатых газов. Согласно одному из них в залежь нагнетали природный газ (метан). По мере его продвижения по пласту (в пористой среде) он все более и более обогащается легкими углеводородными фракциями (C_2 – C_6) нефти. Подобное можно рассматривать как процесс последовательной модификации растворителя/экстрагента, в рамках которого растворяющая способность газовой фазы постепенно увеличивается. В итоге при длительном контакте такого газа с пластовой нефтью в зоне контакта формируется некая переходная область смешимости, что, собственно, и является ключевым элементом механизма рассматриваемого метода вытеснения нефти. Для реализации этого подхода предпочтительны месторождения, расположенные на значительной глубине (более 2000 м) и с достаточно легкими нефтями ($\rho < 850$ кг/м³). С учетом относительной дороговизны метана на ранних этапах модификации обсуждаемого подхода за нагнетанием метана следовала подача в пласт доступного, достаточно дешевого и не вызывающего коррозии оборудования азота. Существовали даже промышленные проекты по нагнетанию только азота (первый из них был запущен в 1977 г.). Доля легких нефтей, перемещаемых за пределы пористого коллектора с помощью сжатого азота, может достигать 90 %. Эксперименты с газовым конденсатом при давлении азота в 300 бар приводили к 99%-ному извлечению углеводородного сырья.

Однако часто вывод о том, что CO_2 является более пригодной и предпочтительной (в сопоставлении с метаном и азотом) средой для решения обсуждаемых задач, делается лишь на основе факта наибольшей растворяющей способности сверхкритического CO_2 в температурных условиях нефтяных месторождений. Предполагается, что в этом случае значение давления, отвечающее условию полной смешиваемости CO_2 и нефти, оказывается значительно меньшим, нежели это имеет место в альтернативных случаях (метан – нефть; азот – нефть), что, в свою очередь, служит важным аргументом в пользу большей экономичности CO_2 -процесса.

Фактор смешиваемости рабочей среды с нефтью является по сути определяющим. Но при этом следует исходить из того, что такие понятия, как растворимость и смешиваемость, условно отнесенные к растворителю/экстрагенту и целевой компоненте (компонента нефти), далеко не идентичны с точки зрения влияния на эффективность процесса вытеснения нефти. Напомним, что полная смешиваемость сверхкритического флюидного растворителя (или экстрагента) и целевой компоненты имеет место лишь за пределами бинадали для бинарных систем I-II типов фазового поведения. Если, к примеру, тип фазового поведения будет V-VII, то ни о какой полной смешиваемости вести речь уже не приходится. Поэтому для окончательного обоснования предпочтительности сверхкритического диоксида углерода как рабочей среды в процессе вытеснения нефти в сопоставлении с вышеотмеченными азотом и метаном необходим анализ диаграмм фазовых равновесий бинарных систем, включающих обсуждаемые рабочие среды и основные компоненты предполагаемой к вытеснению нефти.

Подобный анализ применительно к процессам утилизации древесных железнодорожных шпал [2] и промышленного водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим» [3] в части оптимизации сверхкритического флюидного экстракционного процесса определил повышение его эффективности в первом случае в 4 раза, а во втором в 7,8 раза. В обоих случаях оптимизация данного процесса предполагала выбор физико-химической природы экстрагента, обеспечивающей I-II типы фазового поведения с извлекаемыми компонентами.

Как следствие, существует насущная потребность в исследовании часто отсутствующих

данных о фазовых равновесиях бинарных систем, включающих основные компоненты нефти и потенциальные рабочие среды процесса ее вытеснения. В качестве последних необходимо рассматривать прежде всего компоненты сопутствующего газа, которые часто относят к категории, обладающей сродством с нефтью. Именно этот вопрос и явился основным предметом настоящего исследования.

Экспериментальная часть

Используемая пропан-бутановая смесь имеет массовый состав: 45,8 % пропана и 54,2 % бутана. Критические параметры пропана и бутана (температура и давление) характеризуются следующими значениями: пропан $T_{кр} = 369,82$ К (96,67 °С), $P_{кр} = 4,247$ МПа; бутан $T_{кр} = 425$ К (151,85 °С), $P_{кр} = 3,797$ МПа; пропан/бутановая смесь: $T_{кр} = 394,25$ К (121,1 °С), $P_{кр} = 4,3$ МПа.

Индивидуальные компоненты нефти представлены нафталином, гексадеканом, а также серой и водой.

Чистота образцов углеводородов – 99 %. Поставщик – ЭКОС-1.

Сера полусферическая соответствует требованиям ТУ 2112-144-31323949-2010.

Принципиальная схема экспериментальной установки, предназначенной для исследования

фазового равновесия «жидкость – пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления, приведена на рис. 1. Установка состоит из системы создания, регулирования и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, сосуда равновесия, системы вакуумирования, узла качения и аналитической части. Подробное описание экспериментальной установки и методики проведения исследования фазового равновесия «жидкость – пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления опубликовано ранее [4].

Результаты и обсуждение

Повышение эффективности экстракционного процесса в части достижения максимальной степени обессеривания и обезвоживания конечного нефтепродукта в значительной степени зависит и определяется изученностью характеристик фазового равновесия систем «вода – пропан/бутан» и «сера – пропан/бутан». Выбрав нафталин и гексадекан, изменение содержания которых в нефти будет определять эффективность процесса вытеснения нефти, приходим к перечню систем, которые явились предметом исследования характеристик фазового равновесия в настоящей работе.

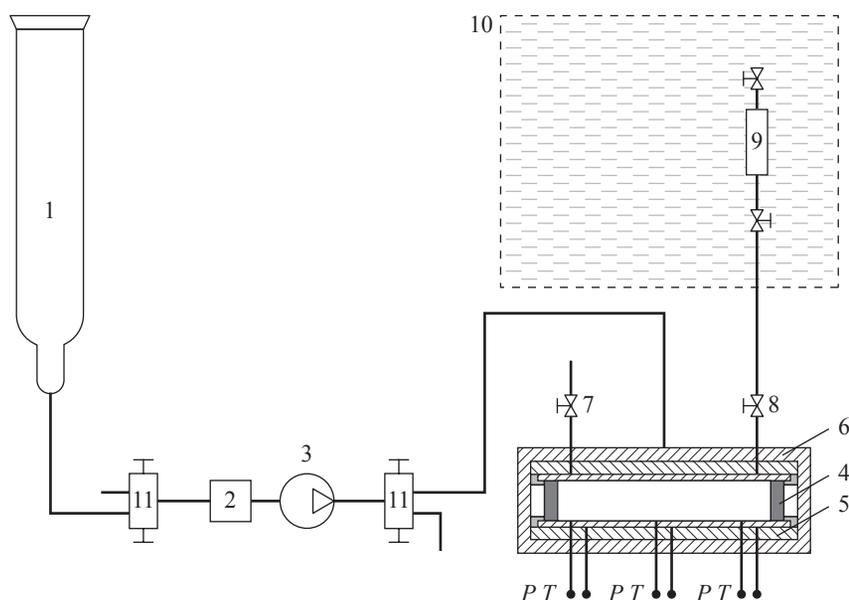


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления:

- 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3 – насос; 4 – оптическая ячейка высокого давления;
- 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы;
- 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы; 9 – пробоотборник;
- 10 – термостатирующая ванна; 11 – вентиль

В работе выбраны такие углеводороды, как гексадекан, относящийся к классу парафинов, и нафталин из класса ароматических углеводородов.

Научная литература располагает результатами исследований растворимости нафталина в сверхкритическом CO_2 , этилене, этане, метане, ксеноне и их смесях, а также данными о фазовом равновесии бинарной системы «нафталин – пропан». Результаты исследования характеристик фазового равновесия бинарной системы « CO_2 – нафталин» [5] позволили сделать вывод о том, что фазовая диаграмма данной системы относится к V или VII типам фазового поведения, а система «нафталин – пропан» при температурах 373, 415 и 443 К [6] относится к фазовому поведению I типа (по классификации Д.Ф. Вильямса).

В результате исследования фазового равновесия системы «пропан/бутан – нафталин» (рис. 2) с использованием оптической ячейки высокого давления установлена ее принадлежность к фазовому поведению I типа (по классификации Д.Ф. Вильямса). Характеристики фазового равновесия «жидкость – пар» для данной системы по факту представлены лишь бинодалями, в итоге формирующими некую непрерывную критическую кривую. Выше этой кривой реализуется полная смешиваемость сверхкритического флюидного растворителя и нафталина.

Научная литература располагает результатами исследований растворимости гексадекана

в сверхкритическом диоксиде углерода, пропане и азоте. Большинство из этих работ посвящены исследованию растворимости гексадекана в сверхкритическом CO_2 . В целом, исследования проведены в достаточно широких диапазонах изменения температур 309...473 К и давлений 4...135 МПа. По результатам описания, критическое давление данной системы при температуре 333,15 К составляет около 18,5 МПа [7]. Такое фазовое поведение объясняется слабой взаимной растворимостью диоксида углерода и гексадекана.

Результаты исследования в рамках настоящей работы представлены на рис. 3. Установлено, что фазовое равновесие данной системы также принадлежит к фазовому поведению I типа (классификация Д.Ф. Вильямса). Однако по сравнению с системой « CO_2 – гексадекан» критическое давление данной системы при температуре 403 К составляет всего лишь 4,4 МПа.

В процессе вытеснения нефти из пласта сера и ее соединения, вода в той или иной степени также извлекаются сверхкритическим флюидом-растворителем и попадают в состав нефтепродукта. При этом количественные значения определяются режимными параметрами процесса.

Знание характеристик фазового равновесия данных систем позволяют определить те термодинамические условия проведения процесса, при которых содержание серы и воды в получаемом нефтепродукте будет минимальным.

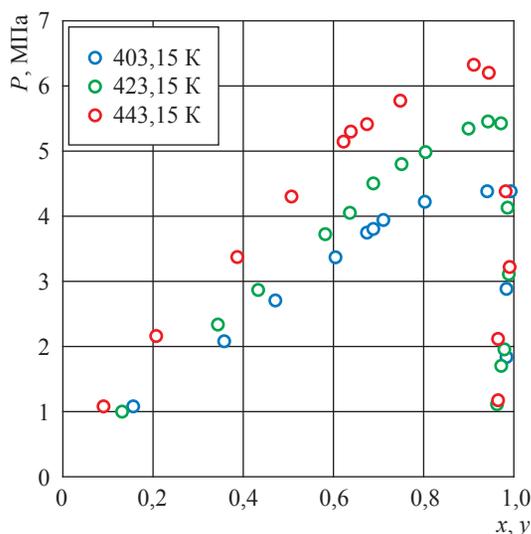


Рис. 2. Фазовое равновесие бинарной системы «пропан/бутан – нафталин»

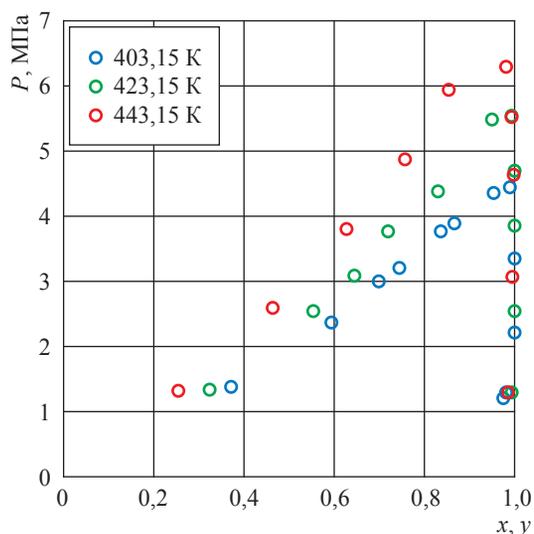


Рис. 3. Фазовое равновесие бинарной системы «пропан/бутан – гексадекан»

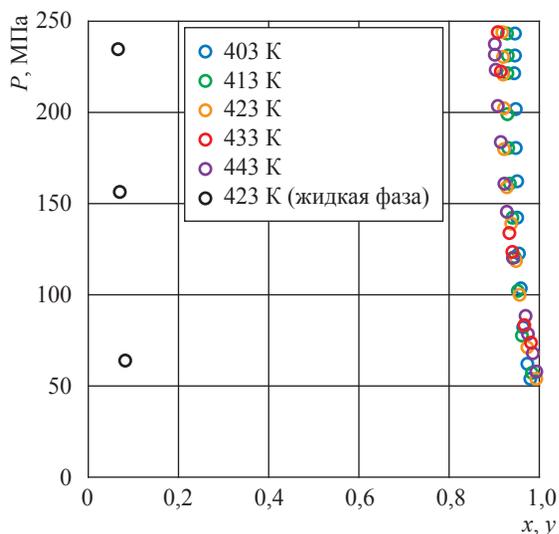


Рис. 4. Фазовое равновесие бинарной системы «пропан/бутан – сера»

Данные о растворимости серы в H_2S , CO_2 , метане и их смесях также представлены в литературе. В целом исследования проведены в достаточно широких диапазонах изменения температур 340...400 К и давлений 7...60 МПа. Фазовое поведение системы « CO_2 – сера» относится к V-VII типу.

Результаты исследования фазового поведения бинарной системы «пропан/бутан – сера» приведены на рис. 4. Полученные данные позволяют отнести систему к фазовому поведению V типа. В этом случае в области сверхкритических параметров пропан-бутановой смеси для системы «сера – пропан/бутан» сохраняется граница раздела фаз «жидкость – пар», и существует методическая возможность исследования растворимости серы в сверхкритическом пропан-бутане.

Исследования фазового равновесия системы « CO_2 – вода» проведены при давлениях до 100 МПа и температурах до 1000 К. Установлено [8], что фазовое поведение системы « CO_2 – вода» относится к IV типу. Результаты исследований фазовых равновесий бинарных систем «легкий углеводород (метан, этан, пропан, бутан) – вода» также опубликованы [9, 10]. Системы «этан – вода», «метан – вода», «пропан – вода» и «бутан – вода» относятся к IV типу фазового поведения.

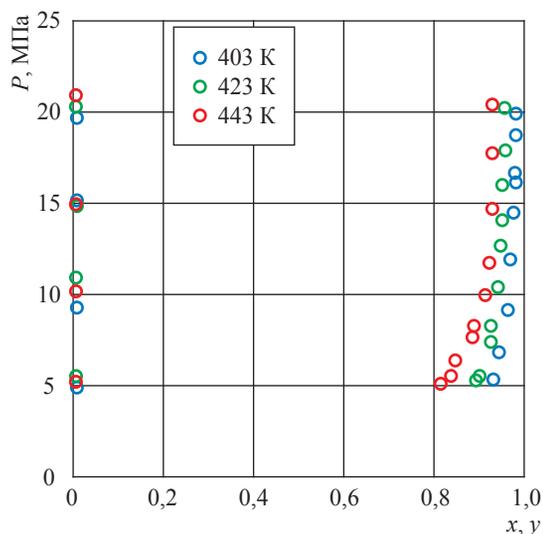


Рис. 5. Фазовое равновесие бинарной системы «пропан/бутан – вода»

По результатам исследования, фазовое поведение бинарной системы «пропан/бутан – вода» можно отнести к V типу (рис. 5).

Характеристики фазового равновесия бинарных систем «пропан/бутан – нафталин», «пропан/бутан – гексадекан», «пропан/бутан – сера» и «пропан/бутан – вода» получены впервые. Замена диоксида углерода на пропан-бутановую смесь в случае нафталина обеспечивает за пределами бинодали его полную смешиваемость с вытесняющей средой и более эффективное вытеснение этой компоненты нефти. Касательно гексадекана, серы и воды замена природы вытесняющей среды не меняет типа фазового поведения. V-VII тип фазового поведения для систем с участием воды и серы снижает степень их присутствия в извлекаемой нефти и является предпочтительным. В итоге лишь установление перечня рабочих сред, обеспечивающих I-II тип фазового поведения в бинарных системах с основными компонентами подлежащей к извлечению нефти, позволит сделать вывод об обоснованности использования диоксида углерода в качестве оптимального вытесняющего агента.

Список литературы

1. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность / Ф.М. Гумеров. – Казань: АН РТ, 2019. – 440 с.
2. Хайрутдинов В.Ф. Утилизация древесных железнодорожных шпал с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев и др. // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. – № 9. – С. 4–10.
3. Гумеров Ф.М. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса / Ф.М. Гумеров, В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 3. – С. 1–13.
4. Khairutdinov V.F. New design of the high-pressure optical cell for vapor–liquid equilibrium measurements. supercritical binary mixture (propane/n-butane) + acetophenone / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov et al. // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2020. – Т. 65. – С. 3306–3317.
5. Цеханская Ю.В. Растворимость нафталина в этилене и двуокиси углерода под давлением / Ю.В. Цеханская, М.Б. Иомтев, Е.В. Мушкина // Журнал физической химии. – 1964. – Т. 38. – № 9. – С. 2166–2171.
6. Tobaly P. High-pressure phase diagrams of propane + decahydro naphthalene and propane + naphthalene mixtures / P. Tobaly, P. Marteau // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2004. – № 49. – С. 795–799.
7. King M. B. Prediction of mutual solubilities of heavy components with super-critical and slightly sub-critical solvents: the role of equations of state and some applications of a simple expanded lattice model at subcritical temperatures / M.B. King, K. Kassim, T.R. Bot et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1984. – Т. 88. – С. 812–820.
8. Gabriel N. Phase equilibrium and interfacial properties of water + CO₂ mixtures / N. Gabriel, P. Dennis, E. Sabine // Fluid Phase Equilibria. – 2012. – Т. 332. – С. 40–47.
9. Kobayashi R. Vapor-liquid equilibria for binary hydrocarbon-water systems / R. Kobayashi, D. Katz // Industrial & Engineering Chemistry. – 1953. – Т. 45. – № 2. – С. 440–446.
10. Tabasinejad F. Water solubility in supercritical methane, nitrogen, and carbon dioxide: measurement and modeling from 422 to 483 K and pressures from 3,6 to 134 MPa / F. Tabasinejad, G.R. Moore, S.A. Mehta et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – Т. 50. – С. 4029–4041.

Physical-chemical nature of working medium applied in supercritical fluidal state for displacement of tertiary oil

F.M. Gumerov^{1*}, V.F. Khairutdinov¹, Z.I. Zaripov¹

¹ Kazan National Research Technological University, Bld. 68, Karl Marx street, Kazan, The Republic of Tatarstan, 420015, Russian Federation

* E-mail: gum@kstu.ru

Abstract. Often, if not always, comparison of nitrogen, associated gas (including methane) and carbon dioxide (CO₂) capabilities is carried out through analysis of the in-situ solubility of oil components in these gases; and those in-situ conditions best of all satisfy CO₂, that's why CO₂ is considered preferable. However, as referred to a process of the tertiary oil production with application of a displacing agent in the supercritical fluid state as a major one, there is a more important factor, which provides higher efficiency of displacement. It is achievement of the best possible mixability of a displaced oil and a displacing medium. For this case, complete mixability of a supercritical fluidal displacing medium and a component being displaced takes place only beyond a binodal for the binary systems with I-II type of phase behavior. For example, in case of the V-VII-type phase behavior there will be no any complete mixability. A simple example of the V-VII-type phase behavior could be a system composed from CO₂ and naphthalene. For this reason, the feasibility of the supercritical CO₂ application as a working displacing medium during the tertiary oil production must be clarified.

Substantiating preference of CO₂ as a working medium capable to provide its own mixability with the main components of oil needs analysis of the phase equilibria diagrams for the corresponding binary systems. This is a theme of the following article, which presents the results of studying the binary propane/butane mixtures with naphthalene, hexadecane, sulphur and water.

Keywords: oil, displacing medium, supercritical fluidal state, complete miscibility, type of phase behavior.

References

1. GUMEROV, F.M. *Supercritical fluidal technologies. Economic feasibility* [Sverkhkriticheskiye fluidnyye tekhnologii. Ekonomicheskaya tselesoobraznost]. Kazan: Tatarstan Academy of Sciences, 2019. (Russ.).
2. KHAYRUTDINOV, V.F., F.M. GUMEROV, I.Sh. KHABRIYEV, et al. Utilization of timber railway sleepers using supercritical fluidal extraction [Utilizatsiya drevesnykh zhelezodorozhnykh shpal s ispolzovaniyem sverkhkriticheskogo fluidnogo ekstraktsionnogo protsesssa]. *Ekologiya i Promyshlennost Rossii*, 2020, vol. 24, no. 9, pp. 4–10. ISSN 1816-0395. (Russ.).
3. GUMEROV, F.M., F.M. KHAYRUTDINOV, Z.I. ZARIPOV. Additional condition for efficiency of supercritical fluidal extraction process [Dopolniteknoye usloviye effektivnosti sverkhkriticheskogo fluidalnogo ekstraktsionnogo protsesssa]. *Teoreticheskiye Osnovy Khimicheskoy Tekhnologii*, 2021, vol. 55, no. 3, pp. 1–13. ISSN 0040-3571. (Russ.).
4. KHAIRUTDINOV, V.F., F.M. GUMEROV, F.R. GABITOV, et al. New design of the high-pressure optical cell for vapor-liquid equilibrium measurements. supercritical binary mixture (propane/n-butane) + acetophenone. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, vol. 65, pp. 3306–3317. ISSN 0021-9568.
5. TSEKHANSKAYA, Yu.V., M.B. IOMTEV, Ye.V. MUSHKINA. Solubility of naphthalene in ethylene and carbon dioxide against pressure [Rastvorimost naftalina v etilene i dvoukisi ugleroda pod davleniyem]. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 1964, vol. 38, no. 9, pp. 2166–2171, ISSN 0044-4537. (Russ.).
6. TOBALY, P., P. MARTEAU. High-pressure phase diagrams of propane + decahydro naphthalene and propane + naphthalene mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2004, no. 49, pp. 795–799, ISSN 0021-9568.
7. KING, M.B., K. KASSIM, T.R. BOT, et al. Prediction of mutual solubilities of heavy components with supercritical and slightly sub-critical solvents: the role of equations of state and some applications of a simple expanded lattice model at subcritical temperatures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, pp. 812–820, ISSN 0940-483X.
8. GABRIEL, N., P. DENNIS, E. SABINE. Phase equilibrium and interfacial properties of water + CO₂ mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, vol. 332, pp. 40–47, ISSN 0378-3812.
9. KOBAYASHI, R., D. KATZ. Vapor-liquid equilibria for binary hydrocarbon-water systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1953, vol. 45, no. 2, pp. 440–446, ISSN 1226-086X.
10. TABASINEJAD, F., G.R. MOORE, S.A. MEHTA, et al. Water solubility in supercritical methane, nitrogen, and carbon dioxide: measurement and modeling from 422 to 483 K and pressures from 3,6 to 134 MPa. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, pp. 4029–4041, ISSN 1226-086X.

УДК 547.31

Абиогенное происхождение углеводородов и существование сверхглубоких нефтегазовых скоплений

В.Г. Кучеров^{1,2}

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

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

Ключевые слова: углеводороды, абиогенное происхождение, сверхглубокие нефтегазовые скопления.

Тезисы. Результаты экспериментов, полученные за последние годы, подтверждают возможность абиогенного синтеза углеводородов при сверхвысоких термобарических параметрах, сходных с условиями верхней мантии Земли. При этом в зависимости от условий синтеза и состава доноров углерода и водорода продуктами синтеза могут быть различные по своему составу углеводородные системы. Результаты экспериментов хорошо согласуются с геологическими наблюдениями и объясняют существование гигантских углеводородных залежей на глубинах свыше 10 км. Предложен новый критерий для поиска нефтегазовых залежей, связанный с каналами миграции глубинного флюида – зонами высокой геодинамической активности – и сильной раздробленностью блоков земной коры.

Известные нетрадиционные геологические ресурсы углеводородов (УВ) составляют значительную часть общих ресурсов нефти и газа [1, 2]. Вовлечение в разработку этих ресурсов значительно увеличилось в последние два десятилетия. Это прежде всего разработка плеев сланцевого газа, скоплений высоковязкой нефти в поясе Ориноко в Венесуэле и битумов в провинции Альберта в Канаде. Одним из видов нетрадиционных ресурсов УВ являются скопления нефти и газа, залегающие на глубинах свыше 9 км, что значительно ниже так называемого нефтяного окна. Каково происхождение УВ в этих сверхглубоких скоплениях? До каких глубин можно ожидать обнаружения новых залежей УВ? Ответы на эти вопросы дает концепция абиогенного глубинного происхождения УВ. Эта концепция основана на представлении о том, что УВ-системы образуются в глубинных слоях Земли в результате неорганического синтеза. Образовавшийся водо-углеводородный флюид по глубинным разломам впрыскивается под высоким давлением в вышележащие слои и при наличии коллекторов образует скопления нефти и газа [3]. За два последних десятилетия полученные в лабораторных условиях экспериментальные данные, подтвержденные геологическими наблюдениями, подтверждают основные положения этой концепции. Ниже приведены основные результаты экспериментальных исследований и геологические факты.

Результаты экспериментальных исследований и геологические наблюдения

Подробное описание результатов экспериментальных исследований индивидуальных УВ и сложных УВ-систем при сверхвысоких термобарических условиях дано в обзорах [4, 5]. Ниже приведены наиболее значительные результаты экспериментов и соответствующие данные геологических наблюдений.

Стабильность углеводородных систем при экстремальных термобарических условиях. Экспериментальное моделирование погружения УВ-системы, сходной по своему составу с природным газоконденсатом, на глубины от 25 до 50 км проводилось в ячейках с алмазными наковальнями с резистивным нагревом с использованием *in-situ* спектроскопии комбинационного рассеяния. Для анализа твердых продуктов реакций использовался метод месбауэровской спектроскопии. Методика проведения и результаты экспериментов подробно описаны [6]. Полученные результаты

показывают, что исследованная УВ-система сохраняла свой первоначальный состав при термобарических условиях, сходных с условиями на глубине 50 км.

Существование УВ на глубинах в несколько десятков километров подтверждается и геологическими наблюдениями. Так, в серпентинизированных дунитах, выжатых из слэба с глубин в несколько десятков километров, обнаружены полициклические ароматические УВ (до 103 г/т), включая $C_{14}H_{10}$, $C_{20}H_{12}$, $C_{22}H_{12}$ и $C_{24}H_{12}$ [7].

Опираясь на вышеприведенные результаты, можно предположить существование газовых и газоконденсатных скоплений на значительных глубинах, вплоть до нескольких десятков километров.

Трансформация углеводородных систем при экстремальных термобарических условиях.

В экспериментах, проводимых в ячейках с алмазными наковальнями, обнаружено образование этана, пропана и бутана из метана в температурном диапазоне 900...1500 К при давлении 2...14 ГПа [8]. Полученная смесь по своему составу сходна с составом «сухого» природного газа.

Дальнейшее изучение трансформации метана при экстремальных термобарических условиях осуществлялось в камере высокого давления типа «Тороид» [9]. При термобарических условиях, сходных с условиями на глубинах 70...80 км (850...1000 К и 2,5 ГПа), метан трансформируется в УВ-систему, близкую по своему составу к природному газу Вуктыльского месторождения (таблица).

Изучение пропана при давлении до 22 ГПа и температуре до 3000 К в алмазных наковальнях [10] показало, что пропан в определенных термобарических условиях может

превращаться в смесь насыщенных и ненасыщенных УВ и быть прекурсором тяжелых УВ в экстремальных условиях.

Синтез УВ-систем при термобарических условиях, сходных с условиями астеносферы. Экспериментальные результаты, полученные различными группами исследователей в последние десятилетия, однозначно свидетельствуют о возможности abiогенного синтеза сложных УВ-систем при термобарических условиях, сходных с условиями верхней мантии Земли. В экспериментах использовались различные доноры как углерода, так и водорода, но качественно полученные результаты были одинаковыми во всех случаях.

Из смеси $CaCO_3-FeO-H_2O$ при термобарических условиях, соответствующих условиям астеносферы на глубинах 100...150 км, получена смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов до C_7 [11]. Смесь сходна по составу с составом углеводородной системы, извлеченной из гранитоидов месторождения Белый Тигр.

Изучение смеси гидроксида кальция, карбоната магния, железа, диоксида кремния и титана в платиновых капсулах при 30 кбар и 1400 °С [12] показало, что при этих условиях происходит образование сложной УВ-системы, в которую помимо насыщенных УВ входят альдегиды и кетоны, а содержание деканала составляет 33 % от всех продуктов.

Моделирование процесса синтеза углеводородов в системе « CO_2 – флюид – мантийные породы, обогащенные H_2 » при 7,8 ГПа и 1350 °С, показало образование смеси УВ с преобладанием карбоновых кислот, альдегидов, спиртов и кетонов (рис. 1). При этом состав полученной смеси был близким к составу включений в мантийных оливинах и пикроильменитах [13].

Составы, %, УВ-смеси, полученной в лабораторных условиях при 1000 К и 2,5 ГПа, и природного газа Вуктыльского месторождения

Компонент	Время выдержки, ч			Вуктыльское месторождение
	0,5	4	10	
Метан	93,495	81,908	75,766	73,8
Этан	6,149	14,808	19,455	8,7
Пропан	0,336	3,070	3,964	3,9
Изобутан	0,008	0,075	0,280	1,8
n-Бутан	0,012	0,113	0,187	
Фракция C_5	–	0,016	0,193	6,4
Фракция C_6	–	0,011	0,154	–
Фракция C_7	–	–	–	–
Бензол	–	–	–	–

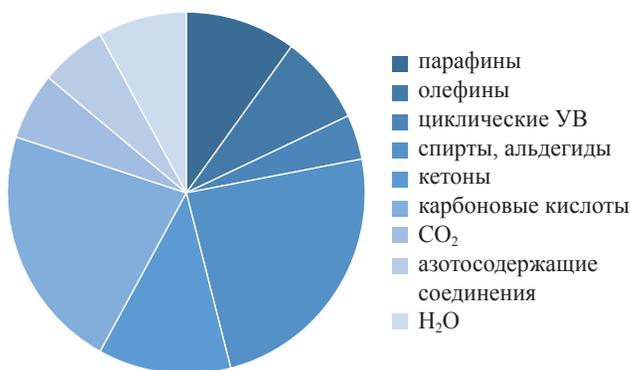


Рис. 1. Состав синтезированной углеводородной смеси, полученной в системе «CO₂ – флюид – мантийные породы, обогащенные H₂» (по данным А.Г. Сокола и др. [13])

Результаты изучения системы Fe₃C–H₂O продемонстрировали образование УВ-флюида в широком диапазоне термобарических условий (873...1223 К, 2,5...6,0 ГПа), соответствующих условиям верхней мантии [14]. Установлена корреляция между составом синтезированного УВ-флюида и термобарическими условиями. Повышение температуры синтеза ведет к образованию «бедной» УВ-смеси, в основном состоящей из метана. Повышение давления при данной температуре дает противоположный эффект и приводит к образованию более сложной УВ-системы, содержащей нормальные и изо-алканы до C₇ и бензол (рис. 2).

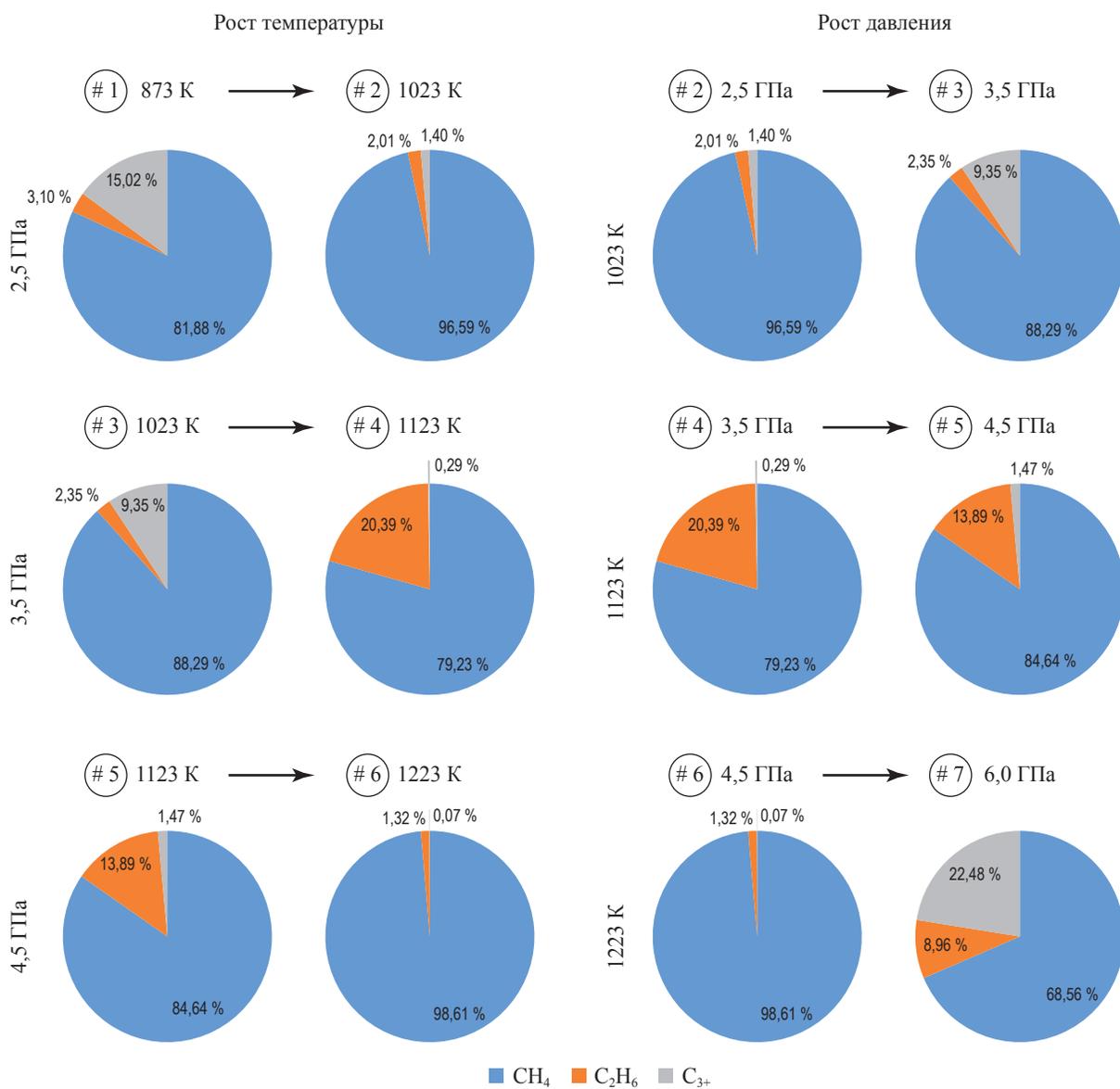


Рис. 2. Изменение состава УВ-флюида в системе Fe₃C–H₂O в зависимости от термобарических условий синтеза [14]

Удалось установить, что верхней границей возможного abiогенного синтеза углеводородов является глубина 70...80 км [15]. Одним из наиболее убедительных аргументов является присутствие битумов и различных УВ в природных алмазах и других мантийных минералах [16, 17]. Так, например, Н.В. Соболевым и др. [17] приведены результаты изучения включений в алмазе, гранате и оливине из кимберлитовой трубки Удачной. Эти включения представляют собой смесь различных УВ: насыщенных ($\text{C}_4\text{H}_8\text{--C}_{18}\text{H}_{38}$), ненасыщенных ($\text{C}_2\text{H}_4\text{--C}_{15}\text{H}_{28}$), циклических ($\text{C}_4\text{H}_8\text{--C}_9\text{H}_{18}$ и $\text{C}_6\text{H}_6\text{--C}_{16}\text{H}_{26}$), полициклических ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{--C}_{11}\text{H}_{10}$), альдегидов, кетонов. Вместе с минералами эти углеводороды образовались в условиях верхней мантии Земли.

Сверхглубокие нефтегазовые скопления

В настоящее время известны десятки гигантских сверхглубоких скоплений УВ на глубинах, существенно превышающих 8 км [3]. Именно сверхглубокие залежи являются наиболее перспективными объектами для наращивания ресурсной базы УВ-сырья в промышленно развитых районах. Перспективными регионами для поисков сверхглубоких скоплений углеводородов являются Арабский, Восточно-Венесуэльский, Таримский и Сычуаньский нефтегазоносные бассейны, Мексиканский залив. В результате интенсивного сверхглубокого бурения в Мексиканском заливе обнаружены десятки сверхглубоких залежей УВ, запасы которых огромны. Так, например, предполагаемые геологические ресурсы только четырех залежей составляют около 3 млрд т: Тайбер (Tiber) – глубина 10685 м, 475 млн т; Нотти Хэд (Knotty Head) – глубина 10428 м, 70 млн т; Пони (Pony) – глубина 9897 м, 70 млн т; Шенандоа (Shenandoah) – глубина 9550 м, 685...2055 млн т.

Успешно развивается программа сверхглубокого бурения в Китае. В период 2005–2020 гг. более тысячи скважин глубиной свыше 6000 м были пробурены Китайской государственной

нефтегазовой компанией (China National Petroleum Corporation – CNPC) в Таримском и Сычуаньском нефтегазоносных бассейнах. В 2020 г. на площади Тарим открыта гигантская нефтегазовая залежь на глубине 8882 м.

Что касается России, то одним из перспективных районов для поиска сверхглубоких скоплений УВ на ее территории является Прикаспийская нефтегазоносная провинция (НГП). Стоит отметить сходство геологического строения Прикаспийской НГП и глубоководной части Мексиканского залива. И в том, и в другом случае имеется мощный слой осадочного чехла до глубин 15...18 км, в котором установлено наличие соляных куполов, состоящих из одного или более отдельных соляных пластов значительной (до нескольких километров) толщины. В обоих случаях в надсолевом слое расположены гигантские залежи нефти и газа. Это сходство позволяет предположить, что в подсолевом слое в районе Прикаспийской НГП возможно существование залежей УВ на глубинах 8...10 км, как и в зоне Мексиканского залива.

Наличие гигантских сверхглубоких нефтегазовых залежей на глубинах свыше 10 км, что значительно глубже «нефтяного окна», сложно объяснить с позиций концепции биогенного происхождения УВ. А вот концепция abiогенного глубинного происхождения УВ дает простое и логичное объяснение существованию этих залежей. Сверхглубокие залежи УВ образовались в результате струйной миграции мантийного УВ-флюида по глубинным разломам – каналам миграции. Следует отметить, что все обнаруженные гигантские сверхглубинные УВ-залежи расположены на сети глубинных разломов. Поэтому можно предложить новый поисковый критерий для поиска нефтегазовых залежей, связанный с каналами миграции глубинного флюида, представляющими собой зоны высокой геодинамической активности, и сильной раздробленностью блоков земной коры.

Список литературы

1. Кучеров В.Г. Оценка глобальных геологических ресурсов и запасов нефти: миф и реальность / В.Г. Кучеров, В.В. Бессель // Нефтяное хозяйство. – 2021. – № 10. – С. 14–18.
2. Валяев Б.М. Природа и особенности пространственного распространения нетрадиционных ресурсов углеводородов и их скоплений / Б.М. Валяев // Газовая промышленность. – 2012. – № S (676). – С. 9–16.

3. Kutcherov V.G. Deep-seated abiogenic origin of petroleum: from geological assessment to physical theory / V.G. Kutcherov, V.A. Krayushkin // *Reviews of Geophysics*. – 2010. – Т. 48. – С. 1–30.
4. Kolesnikov A.Yu. Chemistry of hydrocarbons under extreme thermobaric conditions / A.Yu. Kolesnikov, J.M. Saul, V.G. Kutcherov // *ChemistrySelect*. – 2017. – Т. 2(4). – С. 1336–1352.
5. Кучеров В.Г. Экспериментальные исследования теплофизических свойств и фазового поведения сложных углеводородных систем при высоком давлении: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В.Г. Кучеров. – М.: МИТХТ, 2005. – 211 с.
6. Serovaiskii A. Stability of a petroleum-like hydrocarbon mixture at thermobaric conditions that correspond to depths of 50 km / A. Serovaiskii, L. Dubrovinky, V. Kutcherov // *Minerals*. – 2020. – Т. 10. – С. 355.
7. Штейнберг Д.С. Углерод в ультрабазитах и базитах / Д.С. Штейнберг, М.В. Лагутина. – М.: Наука, 1984. – 110 с.
8. Kolesnikov A.Yu. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions / A.Yu. Kolesnikov, V.G. Kutcherov, A.F. Goncharov // *Nature Geoscience*. – 2009. – Т. 2. – С. 566–570.
9. Serovaiskii A. Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions / A. Serovaiskii, V. Kutcherov // *Scientific Reports*. – 2020. – Т. 10. – С. 4559. – DOI: 10.1038/s41598-020-61644-5.
10. Kudryavtsev D.A. Raman spectroscopy study on chemical transformations of propane at high temperatures and high pressures / D.A. Kudryavtsev, T.M. Fedotenko, E.G. Koemets et al. // *Scientific Reports*. – 2020. – Т. 10. – С. 1483.
11. Кучеров В.Г. Синтез углеводородов из минералов при давлении до 5 ГПа / В.Г. Кучеров, Н.А. Бенделиани, В.А. Алексеев и др. // *Доклады Российской академии наук*. – 2002. – Т. 387. – № 6. – С. 789–791.
12. Сонин В.М. Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли / В.М. Сонин, Т.В. Бульбак, Е.И. Жимулев и др. // *Доклады Российской академии наук*. – 2014. – Т. 454. – № 1. – С. 84–88.
13. Sokol A.G. Synthesis of hydrocarbons by CO₂ fluid conversion with hydrogen: experimental modeling at 7.8 GPa and 1350 °C / A.G. Sokol, A.A. Tomilenko, T.A. Bul'bak // *Dokl. Earth Science*. – 2017. – Т. 477. – С. 1483–1487.
14. Serovaiskii A. The role of iron carbide in the abyssal formation of hydrocarbons in the upper mantle / A. Serovaiskii, V. Kutcherov // *Geosciences*. – 2021. – Т. 11. – С. 163.
15. Mukhina E. The lower pT limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO₃ aqueous reduction / E. Mukhina, A. Kolesnikov, V. Kutcherov // *Scientific Reports*. – 2017. – Т. 7. – С. 5749.
16. Melton C.E. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil / C.E. Melton, A.A. Giardini // *American Mineralogist*. – 1974. – Т. 59 (7–8). – С. 775–782.
17. Sobolev N.V. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia / N.V. Sobolev, A.A. Tomilenko, T.A. Bul'bak, A.M. Logvinova // *Engineering*. – 2019. – Т. 5. – С. 471–478.

Abiogenic origin of hydrocarbons and existence of superdeep oil-gas agglomerations

V.G. Kucherov^{1,2*}

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

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

* E-mail: vladimir.kutcherov@energy.kth.se

Abstract. The results of the recent experiments justify possibility of the abiogenic synthesis of hydrocarbons against the extra-high thermobaric parameters alike to the upper Earth's mantle situation. At that, depending on the conditions of synthesis and the list of carbon and hydrogen donors, the hydrocarbon systems of various compositions can become the products of the synthesis. The test results conform with the geological observations, and explain existence of the gigantic hydrocarbon deposits bedding deeper than 10 km. Author suggests a new criterion for searching the oil-gas deposits. This criterion relates to the channels of migration of an abysmal fluid, i.e. the zones of high geodynamic activity, and considerable atomism of the Earth's crust blocks.

Keywords: hydrocarbons, abiogenic origin, superdeep oil-and-gas agglomerations.

References

1. KUCHEROV, V.G., V.V. BESSEL. Assessment of global geological resources and reserves of oil: myth and reality [Otsenka globalnykh geologicheskikh resursov i zapasov nefiti: mif i realnost]. *Neftyanoye Khozyaystvo*, 2021, no. 10, pp. 14–18. ISSN 0028-2448. (Russ.).
2. VALYAYEV, B.M. Nature and special features of spatial distribution of alternative resources of hydrocarbons and their agglomerations [Priroda i osobennosti prostranstvennogo rasprostraneniya netraditsionnykh resursov uglevodorodov i ikh skopleniy]. *Gazovaya Promyshlennost*, 2012, no. S(676), pp. 9–16. ISSN 0016-5581. (Russ.).
3. KUTCHEROV, V.G., V.A. KRAYUSHKIN. Deep-seated abiogenic origin of petroleum: from geological assessment to physical theory. *Reviews of Geophysics*, 2010, vol. 48, pp. 1–30, ISSN 8755-1209.
4. KOLESNIKOV, A.Yu., J.M. SAUL, V.G. KUTCHEROV. Chemistry of hydrocarbons under extreme thermobaric conditions. *ChemistrySelect* [online], 2017, vol. 2(4), pp. 1336–1352. ISSN 2365-6549.
5. KUCHEROV, V.G. *Experimental studies of thermophysical properties and phase behavior of complex hydrocarbon systems subject to high pressure* [Eksperimentalnyye issledovaniya teofizicheskikh svoystv i fazovogo poveeniya slozhnykh uglevodorodnykh system pri vysokom davlenii]. Dr.'s thesis (physics and mathematics). Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies. 2005. (Russ.).
6. SEROVAISKII, A., L. DUBROVINKY, V. KUTCHEROV. Stability of a petroleum-like hydrocarbon mixture at thermobaric conditions that correspond to depths of 50 km. *Minerals* [online], 2020, vol. 10, pp. 355. ISSN 2075-163X.
7. SHTEYNBERG, D.S., M.V. LAGUTINA. *Carbon in ultrabasites and basites* [Uglerod v ultrabazitakh i bazitakh]. Moscow: Nauka, 1984. (Russ.).
8. KOLESNIKOV, A.Yu., V.G. KUTCHEROV, A.F. GONCHAROV. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. *Nature Geoscience*, 2009, vol. 2, pp. 566–570. ISSN 1752-0894.
9. SEROVAISKII, A., V. KUTCHEROV. Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions. *Scientific Reports* [online], 2020, vol. 10, pp. 4559. ISSN 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-020-61644-5.
10. KUDRYAVTSEV, D.A., T.M. FEDOTENKO, E.G. KOEMETS, et al. Raman spectroscopy study on chemical transformations of propane at high temperatures and high pressures. *Scientific Reports* [online], 2020, vol. 10, pp. 1483. ISSN 2045-2322.
11. KUCHEROV, V.G., N.A. BENDELIANI, V.A. ALEKSEYEV, et al. Synthesis of hydrocarbons from minerals against pressure up to 5 GPa [Sintez uglevodorodov iz mineralov pri davlenii do 5 GPa]. *Doklady Rossiyskoy Akademii Nauk*, 2002, vol. 387, no. 6, pp. 789–791. ISSN 0869-5652. (Russ.).
12. SONIN, V.M., T.V. BULBAK, Ye.I. ZHIMULEV, et al. Synthesis of heavy hydrocarbons at temperature and pressure of upper Earth's mantle [Sintez tyazhelykh uglevodorodov pri temperature i davlenii verkhney mantii Zemli]. *Doklady Rossiyskoy Akademii Nauk*, 2014, vol. 454, no. 1, pp. 84–88. ISSN 0869-5652. (Russ.).
13. SOKOL, A.G., A.A. TOMILENKO, T.A. BUL'BAK. Synthesis of hydrocarbons by CO₂ fluid conversion with hydrogen: experimental modeling at 7.8 GPa and 1350 °C. *Dokl. Earth Science*, 2017, vol. 477, pp. 1483–1487. ISSN 1028-334X.
14. SEROVAISKII, A., V. KUTCHEROV. The role of iron carbide in the abyssal formation of hydrocarbons in the upper mantle. *Geosciences* [online], 2021, vol. 11, p. 163. ISSN 2076-3263.
15. MUKHINA, E., A. KOLESNIKOV, V. KUTCHEROV. The lower pT limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO₃ aqueous reduction. *Scientific Reports* [online], 2017, vol. 7, p. 5749. ISSN 2045-2322.
16. MELTON, C.E., A.A. GIARDINI. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil. *American Mineralogist*, 1974, vol. 59 (7–8), pp. 775–782. ISSN 0003-004X.
17. SOBOLEV, N.V., A.A. TOMILENKO, T.A. BUL'BAK, et al. Composition of hydrocarbons in diamonds, garnet, and olivine from diamondiferous peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia. *Engineering*, 2019, vol. 5, pp. 471–478. ISSN 2095-8099.

УДК 536.21:592:621

Температурно-барические зависимости эффективной теплопроводности горных пород различной упорядоченности

А.А. Аливердиев^{1,2*}, Б.А. Григорьев³, Р.М. Алиев^{1,4}, Ю.П. Заричняк⁵,
В.Д. Бейбалаев^{1,2}, А.А. Амирова⁶

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

² Дагестанский государственный университет, Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-ф

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, п. Развилка, пр-д Проектируемый № 5537, зд. 15, стр. 1

⁴ Дагестанский государственный технический университет, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр. Шамиля, д. 70

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

⁶ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Российская Федерация, 367015, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, д. 94

* E-mail: aliverdi@mail.ru

Ключевые слова:

горные породы, кристаллические и аморфизированные структуры, высокие давления, эффективная теплопроводность, геотермический градиент, литостатическое давление.

Тезисы. Приводятся результаты исследований суммарного воздействия температуры и давления на эффективную теплопроводность горных пород различной упорядоченности, что имеет ключевое значение при описании процессов теплопереноса в призабойной зоне скважин.

Для подробного анализа были выбраны образцы различной структурной упорядоченности, но со сходным значением эффективной теплопроводности при температуре 300 К. Исследовались гранулит из поверхностных отложений Саксонских гранулитовых гор (Германия, образец 1) и глина из Сухокумского нефтегазового месторождения (Россия, глубина залегания 1120...1125 м, образец 2). Измерения проводились абсолютным стационарным методом плоских пластин в температурном диапазоне от 273 до 523 К и барическом диапазоне – от атмосферного до 400 МПа. В качестве передающей среды использовался газ аргон с низкой теплопроводностью.

Исследования показали, что температурные зависимости представленных образцов во всем барическом диапазоне хорошо аппроксимируются степенным законом, где знак и величина показателя степени характеризуются структурной упорядоченностью. Показано, что если для горных пород с преимущественно кристаллической ориентации вклады от литостатического давления и геотермического градиента могут взаимно компенсировать друг друга, то для аморфизированных пород они оказывают кумулятивное воздействие.

Мониторинг и прогноз температурного поля в пласте и призабойной зоне скважин имеют большое значение на всех этапах подготовки, бурения и эксплуатации любой скважины и во многих задачах, связанных с изучением и освоением земных недр. Все это накладывает дополнительные требования к моделям, описывающим температурные поля, включая необходимость глубокого понимания тепловых свойств горных пород в целом и их эффективной теплопроводности (λ) в частности [1, 2].

Как было показано [3–5], температурная зависимость эффективной теплопроводности широкого класса материалов, включая горные породы, в достаточно широком температурно-барическом диапазоне хорошо описывается степенным законом:

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

где P – давление, МПа; T – температура, К; T_0 – фиксированная температура, К, которая может выбираться произвольно. Показатель степени n обычно варьируется в пределах от -1 до $+0,5$.

Процесс теплопереноса в правильных кристаллах может быть описан волновым механизмом, что приводит к показателю степени $n = -1$ [6, 7]. В то же время расчет при преобладающем активационном механизме теплопереноса также приводит к степенному закону, но положительному значению показателя степени $n = 0,5$.

Горные породы обычно представляют собой комплексные структуры, компоненты которых имеют различное упорядочение. Кроме того, существенный вклад в процессы теплопереноса вносят границы зерен, а также дефекты структуры [8]. В результате процесс теплопереноса в них носит смешанный характер и достаточно тяжел для теоретического описания. Вместе с тем, как было показано [4, см. выражение (1)], существует зависимость между степенью структурной разупорядоченности и показателем степени n в температурной зависимости эффективной теплопроводности.

Поскольку большинство горных пород имеют преимущественно кристаллическую ориентацию, сопровождающуюся отрицательным степенным коэффициентом, с повышением температуры эффективная теплопроводность уменьшается. Вместе с тем повышение давления приводит к ее росту. В результате совместное влияние литостатического давления и геотермического градиента взаимно компенсируют друга, и, как это отмечалось рядом авторов [9, 10], зачастую температурно-барической зависимостью данной величины в практических расчетах температурных полей можно пренебречь. Следует также отметить, что влияние гидростатического давления на эффективную теплопроводность носит сложный характер, особенно на самом интересном с прикладной точки зрения для наук о Земле участке – от атмосферного (околонулевого) давления до 100 МПа.

В статье в продолжение исследований [3–5] приводится сравнительный анализ температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности для пород с различной структурной упорядоченностью, но с близким ее абсолютным значением при атмосферном давлении и комнатной температуре (300 К).

Эксперимент

Для исследования эффективной теплопроводности в широком температурном интервале был использован один из вариантов абсолютного компенсационного метода измерения теплопроводности в стационарном тепловом режиме. Установка [3] состояла из камеры высокого газового давления Unipress типа NMR-10 (Польша), газового компрессора высокого давления GCA-10 Unipress, термостата с электронной регулировкой температуры до 0,1 К и измерительной ячейки. В качестве передающей среды в описанных экспериментах использовался газ аргон.

В измерительной ячейке установки между двумя идентичными образцами исследуемого материала (диаметром 12 мм и высотой 3 мм каждый) помещался градиентный нагреватель того же диаметра, состоящий из двух бронзовых дисков толщиной 0,5 мм. К внутренним поверхностям дисков по центру припаивались термопары. Между ними укладывался проволочный (диаметр проволоки 0,1 мм) нагреватель в шелковой изоляции и заливался теплоустойким клеем. Боковые и торцевые тепловые утечки компенсировались специальным компенсационным нагревателем.

Обработка поверхностей образцов осуществлялась со строгим соблюдением плоскостности и контролировалась микрометром по всей площади образца. Поверхности холодильников и нагревателя для обеспечения надежных тепловых контактов и создания линейности тепловых потоков через образец также тщательно обрабатывались. Для улучшения тепловых контактов поверхности плоскостей образцов покрывались графитовым порошком.

Для калибровки установки использовали плавный кварц марки KB, данные о теплопроводности которого представлены в таблицах ГСССД 66-84¹. Кроме того, некоторые образцы в других работах тестировались при атмосферном давлении методом лазерной вспышки (NEZSCH LFA 457 MicroFlash и DSC204F1). Разница результатов измерений в общем диапазоне составила менее 1,5 % [5].

¹ См. ГСССД 66-84. Кварц плавный марки KB. Коэффициент теплопроводности в диапазоне температур 80–500 К. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 15 с.

Сводные данные по образцам

№ образца	1	2
Порода	Гранулит	Глина
Месторождение	Саксонские гранулитовые горы	Сухокумское нефтегазовое месторождение
Глубина залегания	Приповерхностные отложения	1120...1125 м
Плотность, г/см ³	2,06	2,47
λ ($T_0 = 300$ К), Вт/(м·К)	2,00	2,00
n ($P = 0,1$ МПа)	-0,36	0,47
n ($P > 200$ МПа)	~ -0,26	~ 0,11

В целом совокупная погрешность измерений² не превышала 2...3 %.

Температурные зависимости эффективной теплопроводности в диапазоне температур от 273 до 523 К фиксировались при давлениях от атмосферного до 400 МПа с интервалом 50 МПа.

В данной работе приведены исследования для газонасыщенных образцов. Проводились предварительное просушивание образцов в термостате при температуре 105 °С в течение 8...10 ч и взвешивание на аналитических весах с точностью до 10⁻⁶ кг.

В качестве образца с преимущественно кристаллическим упорядочением был выбран гранулит из поверхностных отложений Саксонских гранулитовых гор. Образцом с преимущественно аморфным упорядочением выступила глина из Сухокумского нефтегазового месторождения (Россия). Сводные данные по образцам представлены в таблице.

Результаты и обсуждение

Для обоих образцов соответствие температурных зависимостей эффективной теплопроводности степенной зависимости (1) оказалось в пределах экспериментальной погрешности. Методом наименьших квадратов для каждого из давлений было найдено значение коэффициента n и соответствующего значения теплопроводности для фиксированной температуры. Результаты вычисленных таким образом барических зависимостей эффективной теплопроводности для фиксированной температуры $T_0 = 300$ К и степенного коэффициента приведены на рис. 1.

Этих данных достаточно для вычисления с погрешностью, не превышающей 2...3 %, эффективной теплопроводности согласно формуле (1) на всем температурно-барическом диапазоне 273...523 К, 0,1...400 МПа с возможной экстраполяцией. Доверительные границы такой экстраполяции в первую очередь связаны с оценкой фазовых переходов и необратимых разрушений в компонентах горных пород при температурно-барическом воздействии. Для гранитов это обсуждалось ранее [5].

Следует особо отметить, что величина n не зависит от выбора фиксированной температуры T_0 . Значения n для атмосферного давления и давлений, превышающих 200 МПа (на рис. 16 видно, что n сильно меняется до 100 МПа, далее стабилизируется), также представлены в таблице.

На рис. 2 приведены температурные зависимости эффективной теплопроводности для двух давлений – 50 и 400 МПа – в сравнении с температурной зависимостью при околонулевом (атмосферном) давлении. Для аппроксимации экспериментальных значений использовано уравнение (1) с коэффициентами, найденными методом наименьших квадратов и приведенными для соответствующих давлений на рис. 1.

Горизонтальные зеленые пунктирные линии на рис. 2 задают разности температур, при которых происходит компенсация температурного и барического воздействий для гранулита с преимущественно кристаллической упорядоченностью. Для 50 МПа она составляет 90 К, для 400 МПа – 280 К. Для 50 МПа это несколько больше, чем ожидание при «стандартном» геотермическом градиенте, составляющем 3 К на 100 м, при 400 МПа – несколько меньше. Но и в том, и в другом случае это укладывается в реальные градиенты, варьирующиеся в достаточно широком диапазоне. Наклонные зеленые

² См. ГСССД МЭ 250-2016. Методика экспериментального определения минералогических характеристик обломочных пород методом рентгеновской дифракции / Н.Л. Крамынина, С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева и др. – Деп. в ФГУП «ВНИИМС» 09.06.2016. – № 243а-2016 кк.

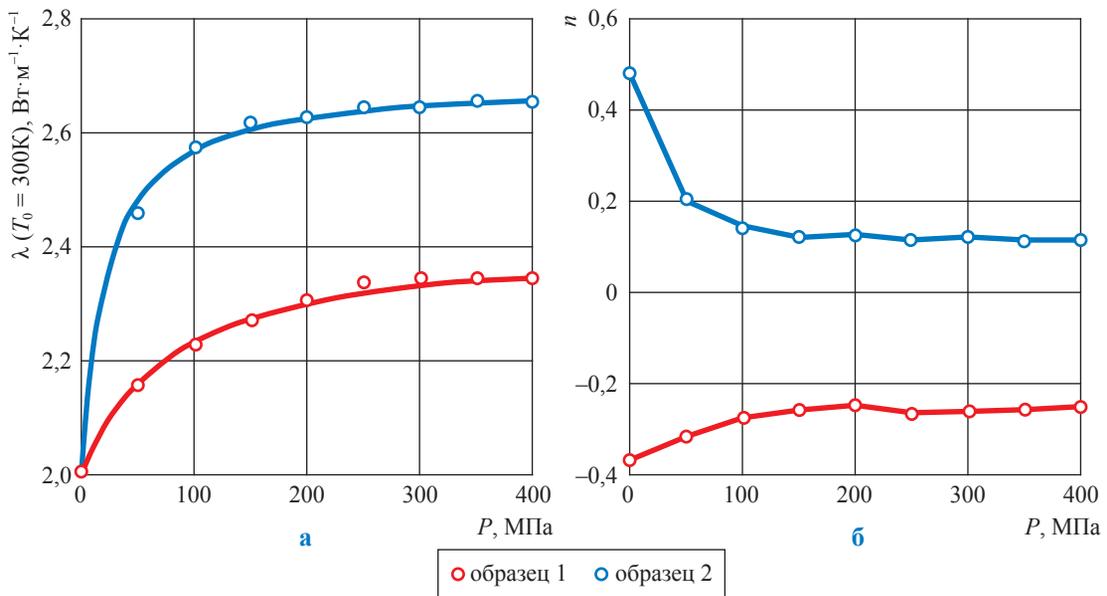


Рис. 1. Барические зависимости эффективной теплопроводности при $T_0 = 300$ К (а) и степенного коэффициента в температурной зависимости (б) для исследованных образцов: маркерами показаны значения, найденные методом наименьших квадратов для каждого из давлений, при которых проводилось измерение

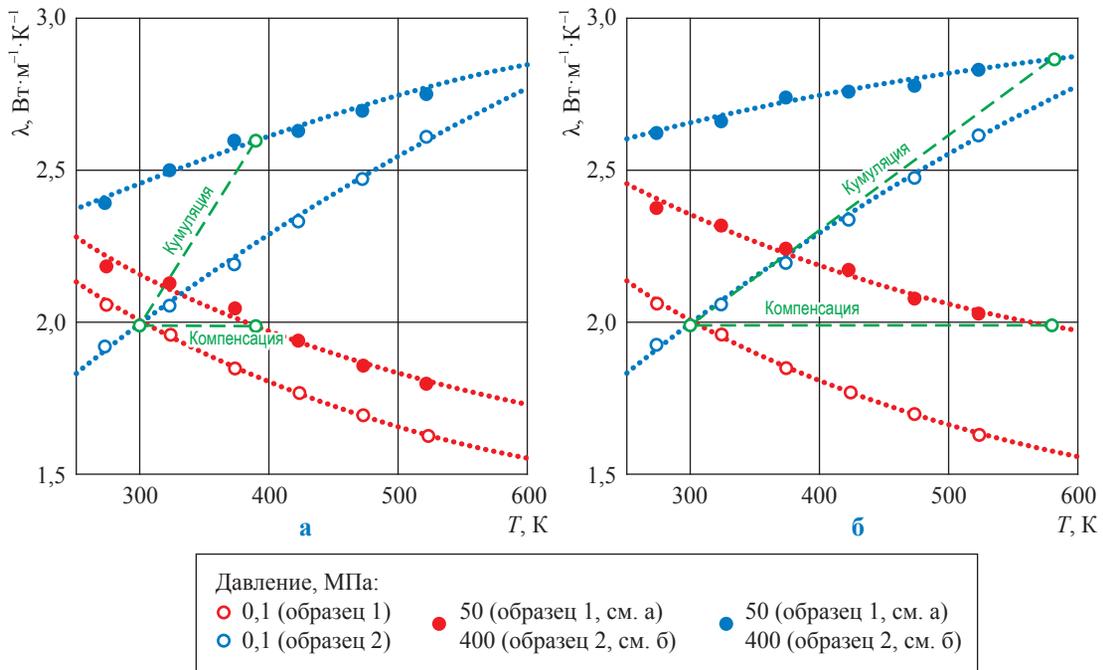


Рис. 2. Температурные зависимости эффективной теплопроводности для исследованных образцов 1 и 2 при атмосферном давлении, 50 МПа (а) и 400 МПа (б): пунктирными линиями показаны возможная компенсация температурно-барического воздействия для 1-го образца и соответствующая кумуляция при тех же параметрах для 2-го образца

пунктирные линии показывают изменение значения эффективной теплопроводности 2-го образца (глины) при том же самом температурно-барическом воздействии. Видно, что в данном случае вместо компенсации происходит взаимная кумуляция и итоговое воздействие получается существенным.

Итак, для исследованных образцов подтвердилось хорошее соответствие температурной зависимости степенному закону, методом наименьших квадратов определены экспериментальные коэффициенты, которые могут быть использованы в практических расчетах.

Температурно-барическая зависимость эффективной теплопроводности преимущественно кристаллических пород благодаря частичной компенсации вкладов от литостатического давления и геотермического градиента в каких-то случаях, как это отмечалось ранее, может не приниматься во внимание. В то же время для аморфизированных пород следует проявлять большую осторожность. Следует также отметить, что аморфизированные породы имеют достаточно широкое

распространение в нефтегазовых бассейнах, поэтому при расчетах тепловых полей в призабойной зоне скважин следует принимать это во внимание.

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

Работа посвящена памяти С.Н. Эмирова.

Список литературы

1. Kämmlin M. Pore-fluid-dependent controls of matrix and bulk thermal conductivity of mineralogically heterogeneous sandstones / M. Kämmlin, H. Stollhofen // *Geotherm Energy*. – 2019. – Т. 7. – № 13. – DOI: 10.1186/s40517-019-0129-4
2. Sun Qiang. Analyses of the factors influencing sandstone thermal conductivity / Sun Qiang, Chen Shen-en, Gao Qiao et al. // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. – 2017. – Т. 14. – № 2 (186). – С. 173–180. – DOI: 10.13168/AGG.2017.0001
3. Emirov S.N. Studies of the effective thermal conductivity of sandstone under high pressure and temperature / S.N. Emirov, A.A. Aliverdiev, Yu.P. Zarichnyak et al. // *Rock Mechanics and Rock Engineering*. – 2021. – Т. 54. – № 6. – С. 3165–3174. – DOI: 10.1007/s00603-020-02353-3
4. Эмиров С.Н. Влияние упорядочения структуры, температуры и давления на процессы переноса тепла в минералах и сплавах / С.Н. Эмиров, А.А. Аливердиев, Р.М. Алиев // *Вести газовой науки: науч.-техн. сб.* – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 2 (47): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 108–112.
5. Emirov S. On the temperature and pressure dependences of the effective thermal conductivity of granites / S. Emirov, A. Aliverdiev, V. Beybalaev et al. // *Thermal Science*. – 2021. – Т. 25. – № 4А. – С. 2493–2501. – DOI: 10.2298/TSCI200408176E.
6. Eucken A. Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe: ihre Berechnung aus d. Wärmeleitfähigkeit d. Bestandteile / A. Eucken // *VDI-Forschungsheft*. – 1932. – Т. 353. – № 3. – 16 с.
7. Debye P.J.W. // *Vorträge über die kinetische theorie der materie und der elektrizität, gehalten in Göttingen auf einladung der Kommission der Wolfskehlstiftung / H.A. Lorentz, A. Sommerfeld, M. Smoluchowski, W. Nernst, P.J.W. Debye, M. Planck*. – Leipzig: B.G. Teubner, 1914. – 196 с.
8. Klemens P.G. Decay of high-frequency longitudinal phonons / P.G. Klemens // *J. Appl. Phys.* – 1967. – Т. 38. – С. 4573.
9. Norden B. Temperature and pressure corrections applied to rock thermal conductivity: impact on subsurface temperature prognosis and heat-flow determination in geothermal exploration / B. Norden, A. Förster, H.-J. Förste, S. Fuchs // *Geothermal Energy*. – 2020. – Т. 8(1). – С. 1–19. – DOI: 10.1186/s40517-020-0157-0
10. Merriman J.D. Thermal transport properties of major Archean rock types to high temperature and implications for cratonic geotherms / J.D. Merriman, A.G. Whittington, A.M. Hofmeister et al. // *Precambrian Research*. – 2013. – Т. 233. – С. 358–372. – DOI: 10.1016/j.precamres.2013.05.009

Temperature-baric dependences of the effective thermal conductivity of rocks of various order

A.A. Aliverdiev^{1,2*}, B.A. Grigoriev³, R.M. Aliev^{1,4}, Yu.P. Zarichnyak⁵, V.D. Beybalaev^{1,2}, A.A. Amirova⁶

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

² Dagestan State University, Bld. 43-a, Gadzhiyev street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367000, Russian Federation

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

⁴ Dagestan State Technical University, Bld. 70, prospect Shamilya, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

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

⁶ Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS, Bld. 94, M. Yaragskogo street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367015, Russian Federation

* E-mail: aliverdi@mail.ru

Abstract. The results of studies of the total effect of temperature and pressure on the effective thermal conductivity of rocks of various order are presented, which is of key importance in describing the processes of heat and mass transfer in the bottomhole zone of wells. For a detailed analysis, samples of different structural order were selected, but with a similar value of effective thermal conductivity at a temperature of 300 K. Granulite from the surface deposits of the Saxon granulite mountains (Germany, sample 1) and clay from the Sukhokum oil and gas field (Russia, depth of occurrence 1120...1125 m, sample 2) were studied.

The measurements were carried out by the absolute stationary method of flat plates. Argon gas with low thermal conductivity was used as the pressure-transmitting medium. The measurements were carried out in the temperature range from 273 to 523 K and in the baric range from atmospheric pressure to 400 MPa.

Studies have shown that the temperature dependences of the presented samples in the entire baric range are well approximated by a power law, where the sign and magnitude of the exponent are characterized by structural order. It is shown that if for rocks with predominantly crystalline orientations the contributions from overburden pressure and geothermal gradient can mutually compensate each other, then for amorphous rocks they have a cumulative effect.

Keywords: rocks, crystalline and amorphous structures, high pressures, effective thermal conductivity, geothermal gradient, overburden pressure.

References

1. KÄMMLEIN, M., H. STOLLHOFEN. Pore-fluid-dependent controls of matrix and bulk thermal conductivity of mineralogically heterogeneous sandstones. *Geothermal Energy*, 2019, vol. 7, paper no. 13. ISSN 2195-9706. DOI: 10.1186/s40517-019-0129-4.
2. SUN Qiang, CHEN Shen-en, GAO Qiao, et al. Analyses of the factors influencing sandstone thermal conductivity. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2017, vol. 14, no. 2 (186), pp. 173–180. ISSN 1214-9705. DOI: 10.13168/AGG.2017.0001.
3. EMIROV, S.N., A.A. ALIVERDIEV, Yu.P. ZARICHNYAK, et al. Studies of the effective thermal conductivity of sandstone under high pressure and temperature. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2021, vol. 54, no. 6, pp. 3165–3174. ISSN 0723-2632. DOI: 10.1007/s00603-020-02353-3.
4. EMIROV, S.N., A.A. ALIVERDIYEV, R.M. ALIYEV, et al. Influence of structure ordering, temperature and pressure on heat transfer processes in minerals and alloys [Vliyaniye uporyadocheniya struktury, temperatury i davleniya na protsessy perenosa tepla v mineralakh i splavakh]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 2(47): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 107–111. ISSN 2306-8949. (Russ.).
5. EMIROV, S., A. ALIVERDIEV, V. BEYBALAEV, et al. On the temperature and pressure dependences of the effective thermal conductivity of granites. *Thermal Science*, 2021, vol. 25, no. 4A, pp. 2493–2501. ISSN 0354-9836. DOI: 10.2298/TSCI200408176E.
6. EUCKEN, A. Transfer in ceramic refractory materials: calculation from thermal conductivities of constituents [Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe: ihre Berechnung aus d. Wärmeleitfähigkeit d. Bestandteile]. *VDI-Forschungsheft*, 1932, vol. 353, no. 3, 16 pp. ISSN 0042-174X. (Germ.).
7. DEBYE, P.J.W. In: LORENTZ, H.A., A. SOMMERFELD, M. SMOLUCHOWSKI, W. NERNST, P.J.W. DEBYE, M. PLANCK. *Papers on kinetic theory of matter and electricity* [Vorträge über die kinetische theorie der materie und der elektrizität, gehalten in Göttingen auf einladung der Kommission der Wolfskehlstiftung]. Leipzig: B.G. Teubner, 1914. (Germ.).

8. KLEMENS, P.G. Decay of high-frequency longitudinal phonons. *J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 38, p. 4573. ISSN 0021-8979.
9. NORDEN, B., A. FÖRSTER, H.-J. FÖRSTE, et al. Temperature and pressure corrections applied to rock thermal conductivity: impact on subsurface temperature prognosis and heat-flow determination in geothermal exploration. *Geothermal Energy*, 2020, vol. 8(1), pp. 1–19, ISSN 2195-9706. DOI: 10.1186/s40517-020-0157-0.
10. MERRIMAN, J.D., A.G. WHITTINGTON, A.M. HOFMEISTER, et al. Thermal transport properties of major Archean rock types to high temperature and implications for cratonic geotherms. *Precambrian Research*, 2013, vol. 233, pp. 358–372. ISSN 0301-9268. DOI: 10.1016/j.precamres.2013.05.009.

УДК 553.981.6:537.226.2

Изучение диэлектрической проницаемости газовых конденсатов в зависимости от температуры

А.С. Магомадов¹, Ф.М. Шмелев¹, Э.К. Вайниловский^{1*}

¹ ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Российская Федерация, 350072, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

* E-mail: crunge@mail.ru

Тезисы. Многие открытые месторождения природного газа являются газоконденсатными. В связи с этим имеет огромное значение исследование теплофизических и электромагнитофизических свойств газовых конденсатов и их фракций. Это актуально для химических производств, при добыче и транспортировке газа, а также для расчета процессов и аппаратов по переработке газовых конденсатов.

Жидкие диэлектрики, коими являются газовые конденсаты, имеют способность накапливать статические электрические заряды, что может привести к катастрофическим последствиям. Поэтому актуальна проблема защиты от этого опасного явления при добыче, транспортировке и переработке газовых конденсатов.

Одно из важнейших свойств газовых конденсатов – диэлектрическая проницаемость (ϵ). В настоящее время ϵ жидкости может быть определена достаточно точно при помощи относительно простой аппаратуры оператором низкой квалификации. Измерения не трудоемки, могут проводиться быстро и даже дистанционно.

В статье представлены исследования ϵ газовых конденсатов месторождений: Оренбургского, Ставропольского, Солоховского, Майкопского (I горизонт). Для обобщения данных применялась теория термодинамического подобия.

Диэлектрическая проницаемость газовых конденсатов измерялась посредством мостового метода в специально созданной ячейке. Измерение емкости ячейки с исследуемым газовым конденсатом проводилось при помощи образцовых емкостей блока конденсаторов измерительной установки методом неполного замещения.

Кроме того, в данной работе проанализировано применение теории термодинамического подобия к анализу зависимости ϵ от температуры нескольких парафиновых углеводородов, которые входят в состав газовых конденсатов исследуемых месторождений.

Многие открытые месторождения природного газа являются газоконденсатными. В связи с этим имеет огромное значение исследование теплофизических и электромагнитофизических свойств газовых конденсатов и их фракций. Это актуально при добыче и транспортировке газа, для химических производств, а также для расчета процессов и аппаратов по переработке газовых конденсатов.

Одно из важнейших свойств газовых конденсатов – диэлектрическая проницаемость (ϵ). Данные в литературе по указанному свойству оставляют желать лучшего, хотя для многих областей техники и науки необходимо знание точных ее значений.

Жидкие диэлектрики, коими являются газовые конденсаты, имеют способность накапливать статические электрические заряды, что может привести к катастрофическим последствиям. Поэтому данные о диэлектрической проницаемости газовых конденсатов при различных температурах и давлениях необходимы для оценки опасности этого явления.

Диэлектрические свойства могут быть использованы для прогнозирования трудно определяемых физико-технических свойств в широком интервале параметров состояния жидкостей.

В настоящее время диэлектрическая проницаемость жидкости может быть определена достаточно точно при помощи относительно простой аппаратуры оператором низкой квалификации. Измерения не трудоемки, могут быть проведены быстро и даже дистанционно. В свою очередь, установки для определения физико-технических свойств сложны и дороги и, кроме того, требуют высокой квалификации персонала.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, газовые конденсаты, теория термодинамического подобия, парафиновые углеводороды.

Как известно, исследованные газовые конденсаты – это смесь жидких углеводородов. Поэтому изучение и обобщение свойств компонентов данной смеси имеет также научный интерес.

В связи с этим проведен анализ справочных данных [1] зависимости диэлектрической проницаемости от температуры при атмосферном давлении для следующих углеводородов: гексана, гептана, октана, декана, ундекана, додекана. Как видно на рис. 1, зависимость ε парафиновых углеводородов от температуры (T) описывается разными кривыми линиями. Но в результате применения теории термодинамического подобия (рис. 2) для описания указанной зависимости найдена единая функция:

$$\varepsilon^* = 1,20302 - 0,23849\tau - 0,16663\tau^2. \quad (1)$$

где $\varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\tau=0,6}}$ – приведенная диэлектрическая проницаемость; $\tau = \frac{T}{T_{pc}}$ – приведенная температура; T_{pc} – псевдокритическая

температура, $\varepsilon_{\tau=0,6}$ – диэлектрическая проницаемость при $\tau = 0,6$. Функция (1) описывает зависимость $\varepsilon^* = f(\tau)$ для парафиновых углеводородов со средней относительной погрешностью 0,076 %, максимальная погрешность 0,34 %.

В данной работе содержатся исследования ε газовых конденсатов Оренбургского, Ставропольского, Солоховского, Майкопского (I горизонт) месторождений. В табл. 1 представлены физические свойства стабильных газовых конденсатов указанных месторождений.

Диэлектрическая проницаемость газовых конденсатов измерялась в специально созданной ячейке, в которой был реализован мостовой метод (рис. 3) [2]. Опыты проводились при атмосферном давлении. Ячейка представляет собой трехэлектродный цилиндрический конденсатор, состоящий из двух параллельно соединенных емкостей. Корпус ячейки 5, служащий одновременно наружным заземленным электродом, представляет собой полый цилиндр из латуни Л62. Внутренняя его часть никелирована и хромирована. Нижнюю

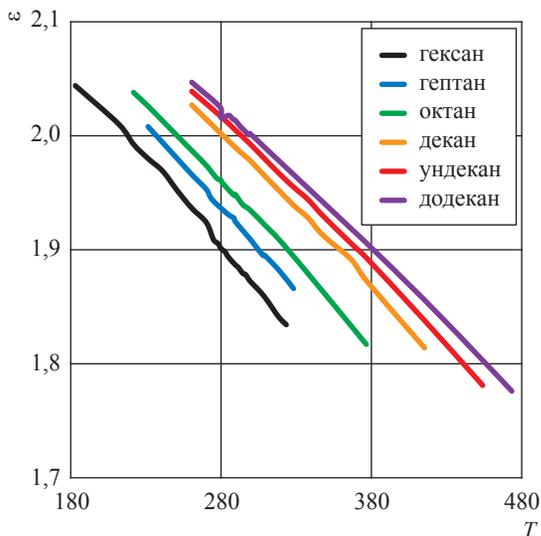


Рис. 1. Зависимость ε от T для парафиновых углеводородов

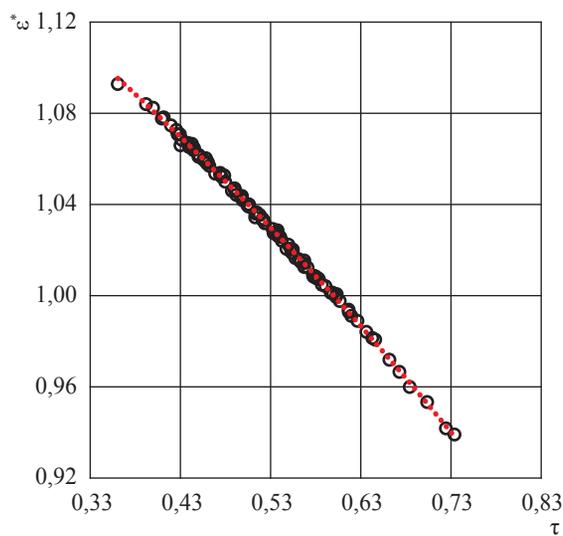


Рис. 2. Зависимость ε^* от τ для парафиновых углеводородов

Таблица 1

Физические свойства конденсатов

Месторождение	Показатель преломления n при $T = 20$ °С	Плотность, ρ_{20} , кг/м ³	Молярная масса, M , кг/моль	Псевдокритическая температура, T_{pc} , К
Ставропольское	1,4350	769,7	0,1080	580,0
Майкопское (I горизонт)	1,4330	762,5	0,1089	592,0
Оренбургское	1,3993	705,4	0,0970	548,7
Солоховское	1,4406	789,0	0,1420	607,7

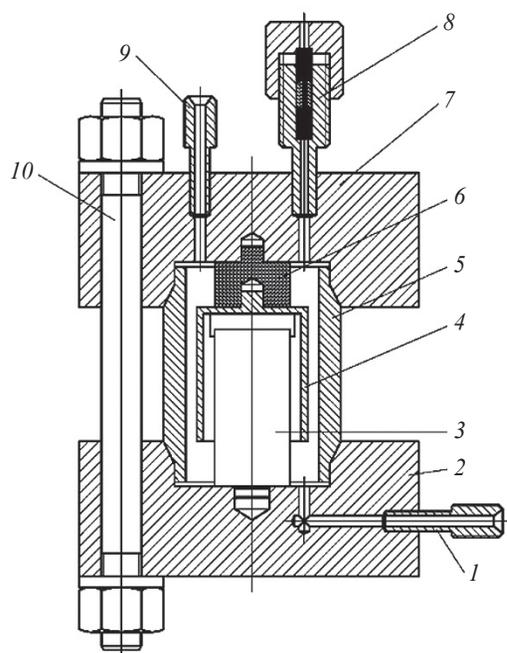


Рис. 3. Измерительная ячейка:
 1 и 9 – штуцеры; 2 и 7 – фланцы;
 3 – цилиндрическая полость;
 4 – кольцевой потенциальный электрод;
 5 – корпус ячейки; 6 – втулка;
 8 – уплотнительная система; 10 – шпильки

и верхнюю крышки ячейки образуют два фланца 2 и 7 из нержавеющей стали. Фланцы стягиваются стальными нержавеющими шпильками 10. Линзовое уплотнение между фланцами ячейки и ее корпусом обеспечивает надежную герметичность в рабочем диапазоне температур и давлений.

Между стенками заземленных электродов (внутренней наружного и наружной внутреннего) располагается кольцевой потенциальный электрод 4. Он изготовлен из латуни в виде полого цилиндра с дном и винтом в верхней части для крепления, поверхность его никелирована и хромирована. В верхней части электрода сделаны вырезы для уменьшения краевого эффекта. Потенциальный электрод крепится на резьбе к втулке 6 из текстолита, которая выполняет роль изолятора и крепится к фланцу 7 ячейки.

В верхней и нижней крышках ячейки проделаны каналы, которые оканчиваются штуцерами 1 и 9, припаянными к ячейке. К верхнему и нижнему штуцерам резьбовыми соединениями крепятся капилляры из нержавеющей стали. Трубки капилляров выведены выше уровня верхней крышки ячейки и образуют систему ее заполнения.

Центральный потенциальный электрод ячейки и дифференциальная медь-константановая термопара, служащая для измерения и контроля стабилизации температуры исследуемой жидкости с измерительной аппаратурой, соединены каналом в верхней крышке ячейки и припаянной к ней уплотнительной системой 8. Холодный спай термопары погружен в ноль-термостат. Термо э.д.с. дифференциальной термопары измерялась полуавтоматическим потенциометром Р2/1 (класс точности 0,05). Выводы от электродов ячейки посредством отдельно экранированных (для уменьшения влияния дополнительных емкостей) проводников подведены к измерительной установке У-592.

Диэлектрическая проницаемость исследуемых углеводородов вычислялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_m - C_n}{C_p}, \quad (2)$$

где C_m – измеренная емкость ячейки, C_n – паразитная емкость соединительных проводов, C_p – рабочая емкость ячейки (в вакууме).

Измерение емкости ячейки с исследуемым газовым конденсатом проводилось при помощи образцовых емкостей блока конденсаторов измерительной установки методом неполного замещения. Вычисленное значение диэлектрической проницаемости гептана совпало с табличными со средней погрешностью $\pm 0,01\%$.

В табл. 2 представлены сглаженные значения диэлектрической проницаемости газовых конденсатов, полученные в результате исследований. Для наглядности на рис. 4 представлены графики зависимости ε от температуры для конденсатов изучаемых месторождений. Как видно на графике, данная зависимость для каждого конденсата описывается отдельной линией.

Псевдокритические параметры состояния исследованных фракций газовых конденсатов рассчитывались на основе методик, предложенных Филипповым [3]. На основании полученных экспериментальных данных выполнены их обобщения посредством методов теории термодинамического подобия свойств веществ.

На рис. 5 представлены результаты исследования ε в приведенных координатах $\varepsilon^* - \tau$.

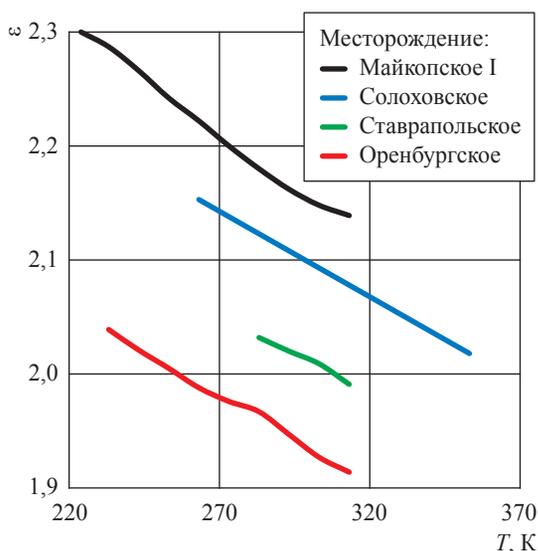
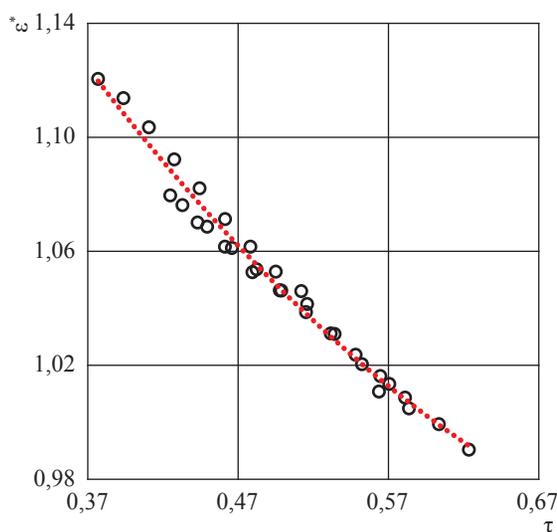
Была найдена аппроксимирующая функция, описывающая данную зависимость:

$$\varepsilon^* = 1,4704 - 1,179\tau + 0,6597\tau^2. \quad (3)$$

Таблица 2

Сглаженные значения ε газовых конденсатов

Месторождение							
Ставропольское		Майкопское (I горизонт)		Солоховское		Оренбургское	
T, К	ε	T, К	ε	T, К	ε	T, К	ε
283,15	2,032	223,15	2,301	263,15	2,153	233,15	2,039
293,15	2,02	233,15	2,287	273,15	2,138	243,15	2,021
303,15	2,009	243,15	2,266	283,15	2,123	253,15	2,005
313,15	1,991	253,15	2,243	293,15	2,108	263,15	1,988
		263,15	2,222	303,15	2,093	273,15	1,976
		273,15	2,2	313,15	2,078	283,15	1,967
		283,15	2,18	323,15	2,063	293,15	1,947
		293,15	2,162	333,15	2,048	303,15	1,927
		303,15	2,148	343,15	2,033	313,15	1,914
		313,15	2,139	353,15	2,018		

Рис. 4. Зависимость ε от T для газовых конденсатовРис. 5. Зависимость ε^* от τ для газовых конденсатов

Функция описывает зависимость $\varepsilon^* = f(\tau)$ для газовых конденсатов Майкопского (I горизонт), Солоховского, Ставропольского, Оренбургского месторождений со средней относительной погрешностью $\pm 0,31\%$.

В результате сопоставления полученных результатов видно, что данные группы веществ (газовые конденсаты исследуемых месторождений и парафиновые углеводороды) ведут себя по-разному при применении теории термодинамического подобия: аппроксимирующая функция для парафиновых углеводородов (см. рис. 2) описывается опытной кривой, которая выпукла относительно оси абсцисс, для газовых конденсатов кривая, напротив, вогнута (см. рис. 5). Это, очевидно, связано с тем, что

механизм поляризации чистых углеводородов (с одинаковыми молекулами) отличается от механизма поляризации сложных углеводородных смесей.

Список литературы

1. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей: справ. / Я.Ю. Ахадов. – М.: Государственная служба стандартных и справочных данных, 1999. – 812 с.
2. Рудаков Г.Я. Диэлектрическая проницаемость газовых конденсатов и их фракций: обзор / Г.Я. Рудаков, Ю.И. Фель, В.Н. Булавкин. – М.: ВНИИЭгазпром, 1973. – 52 с. – (Переработка газа и газового конденсата. – № 2).
3. Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: МГУ, 1978. – 255 с.

Studying dielectric permittivity of gas condensates depending on temperature values

A.S. Magomadov¹, F.M. Shmelev¹, E.K. Vaynilovskiy^{1*}

¹ Kuban State Technological University, Bld. 2, Moskovskaya street, Krasnodar, Krasnodar Kray, 350072, Russian Federation

* E-mail: crunge@mail.ru

Abstract. Many discovered fields of natural gas are the gas-condensate ones. Thus, it's quite important to study the thermophysical and electromagnetic properties of gas condensates and their fractions on behalf of the chemical production, production and transportation of gas, as well as calculation of the processes and machineries for processing gas condensates.

The liquid dielectrics like the gas condensates can accumulate static electric charge, which could have the catastrophic aftereffects. Hence, production, transport and processing of gas condensates must be protected from this dangerous phenomenon.

Nowadays, it is possible to measure the dielectric permittivity of gas condensates quite accurately with rather simple instruments and by a semiskilled operator. It can be done quickly and even remotely. This article presents the studies of the dielectric permittivity for cases of gas condensates from the Orenburg, Stavropol, Solokhov, Maykop fields (1st horizon). To generalize data, an apparatus of the thermodynamic similarity theory was applied. The dielectric permittivity was measured by the bridge method in a specially constructed cell. Capacity of the cell with the gas condensate was referred to capacities of a measuring set tank capacitor, and measured using a method of incomplete substitution.

Besides, authors examined the application of the thermodynamic similarity system to analysis of the dielectric permittivity dependence on the temperatures of some paraffinic hydrocarbons being a part of the studied gas condensates.

Keywords: dielectric permittivity, gas condensates, theory of thermodynamic similarity, paraffinic hydrocarbons.

References

1. AKHADOV, Ya.Yu. *Dielectric properties of pure fluids* [Dielektricheskiye svoystva chistykh zhidkostey]: reference book. Moscow: State Service of standard and Reference Data, 1999. (Russ.).
2. RUDAKOV, G.Ya. *Dielectric permittivity of gas condensates and their fractions* [Dielektricheskaya pronitsayemost gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]: review. Moscow: VNIIEgazprom, 1973. Series: Processing of gas and gas condensate [Pereraborka gaza i gazovogo kondensata], no. 2.
3. FILIPPOV, L.P. *Similarity of properties of substances* [Podobiye svoystv veshchestv]. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 1978. (Russ.).

УДК 637.002.69

Метод измерения теплопроводности флюидонасыщенной горной породы под одновременным воздействием порового и внешнего давлений

М.А. Кузнецов^{1*}, П.А. Нестеров², Е.Б. Григорьев³

¹ Тамбовский государственный технический университет, Российская Федерация, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106

² ПАО «Тамбовский завод «Электроприбор», Российская Федерация, 392000, г. Тамбов, Моршанское ш., д. 36

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, п. Развилка, пр-д Проектируемый № 5537, вл. 15, стр. 1

* E-mail: kuznecam@mail.ru

Ключевые слова: теплопроводность, горные породы, горное давление, насыщающие флюиды, погрешность измерения.

Тезисы. Рассматриваемый в статье метод представляет собой относительную разновидность стационарного способа параллельного плоского слоя и позволяет выполнять измерения теплопроводности флюидонасыщенных образцов пород коллекторов $\varnothing 40$ мм, высотой 15 мм при поровом давлении до 50 МПа, радиальном внешнем давлении до 50 МПа, осевом внешнем давлении до 100 МПа при температуре до 500 К.

Измерительное устройство, реализующее описываемый метод, представляет собой цилиндрический медный градиентный нагреватель $\varnothing 76$ мм и высотой 20 мм, к которому симметрично с обеих сторон с помощью четырех силовых шпилек через фторопластовые прокладки прикреплены камеры из нержавеющей стали X18H9T для эталонного и исследуемого образцов. Камеры закрываются медными крышками $\varnothing 76$ мм и высотой 16 мм, которые также являются холодильниками. В нагревателе и холодильниках имеются каналы для размещения дифференциальных термодатчиков, измеряющих перепады температуры, возникающие при прохождении тепла от градиентного электрического нагревателя через эталонный и исследуемый образцы. Собранный измерительный ячейка имеет длину 80 мм при $\varnothing 76$ мм и помещается в жидкостной термостат для выполнения измерений теплопроводности.

Эталонный образец изготовлен из оптического стекла марки КВ, которое установлено¹ в качестве рабочего эталона теплопроводности твердых тел 1-го разряда. Его теплопроводность в температурном интервале 90...500 К составляет 0,651...1,663 Вт/(м·К) при неопределенности 3...5 %. Суммарная погрешность измерения теплопроводности описываемым методом относительно эталона составляет 4...6 % и обусловлена в основном различием удельных тепловых потоков, протекающих через эталонный и исследуемый образцы.

В настоящее время при расчете процессов неизотермической многофазной фильтрации пластового флюида, теплового воздействия на продуктивный пласт используются данные о теплофизических характеристиках (ТФХ) насыщенных пород пласта (теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности), полученные без учета внешнего (горного) давления. Наиболее надежные исследования при атмосферном давлении теплоемкости образцов горных пород выполнены методом дифференциального сканирующего калориметра (DSC) [1], температуропроводности (теплопроводности) – методом лазерной вспышки (LFA) [1] и оптического сканирования [2–4], теплопроводности сухих и флюидонасыщенных образцов при гидростатическом (поровом) давлении до 400 МПа – стационарным методом плоского слоя [5, 6]. Если теплоемкость является аддитивным свойством, причем для минерального скелета породы мало зависящим от давления, то теплопроводность (температуропроводность) кратко

¹ См. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный первичный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений теплопроводности твердых тел от 0,1 до 5 Вт/(м·К) в диапазоне температур от 90 до 500 К и от 5 до 20 Вт/(м·К) – в диапазоне температур от 300 до 1100 К: ГОСТ 8.140-82.

меняется при воздействии на породу внешнего давления. Поэтому, несмотря на все преимущества метода LFA, его нельзя использовать для моделирования пластовых термобарических условий. Кроме того, при нагревании открытого образца неизбежно изменяется состав насыщающих углеводородных флюидов, происходят их химические превращения, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Малые размеры образца для аппаратуры [5, 6] в случае неомогенности вещества образца породы не позволяют получить репрезентативный экспериментальный материал.

Из реализованных методов только метод линейного источника тепла (разработанный в ООО «Технологическая Компания Шлюмберже» (Schlumberger)) позволяет создавать осевую и тангенциальную составляющие горного давления и использует образец достаточно представительных размеров (более 20 см³). В его основе лежат разработки Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе [7, 8]. Для размещения линейного нагревателя образец необходимо распилить поперек, а затем склеить с установкой дистанционных прокладок толщиной 0,1 мм. Это значительно усложняет опыт. При исследованиях образцов в насыщенном состоянии обе половины образцов насыщают непосредственно перед установкой в них нагревателя, что не позволяет моделировать пластовые условия насыщения. Кроме того, не удалось обнаружить опубликованные результаты исследования теплопроводности горных пород этим методом.

Обоснование технических требований к методу измерения теплопроводности и реализующему его устройству

Анализ методов измерения теплопроводности позволяет признать целесообразным использование стационарных методов определения теплопроводности насыщенной породы (плоского слоя или радиального теплового потока). Нестационарные методы предполагают использование локальных источников тепла (лазерной вспышки, нагретой нити и т.д.) с температурой значительно выше основного массива образца. При этом в образце возникают значительные градиенты температур, сопровождающиеся фазовыми переходами в многокомпонентных углеводородных насыщающих флюидах.

В стационарных методах особую важность имеет создание надежного теплового контакта между образцом породы и поверхностью теплосъема. В этом отношении предпочтительным является метод плоского слоя, так как тепловой контакт с плоским торцом образца, очевидно, создать проще, чем с цилиндрической поверхностью согласно методу радиального теплового потока (коаксиальных цилиндров).

Для получения представительных результатов для определенного литологического типа породы при определенном характере насыщения объем исследуемого образца должен быть не менее 20 см³. Изготовление образцов должно быть технологически несложным. Предпочтительно, чтобы они были цилиндрическими, не требовали распилов и сверлений.

Для оценки влияния насыщения на теплопроводность измерительное устройство должно позволять исследование сухих образцов породы.

Необходимо предусмотреть возможность раздельного варьирования порового давления и составляющих горного давления.

Измерительное устройство должно обеспечивать измерение теплопроводности в температурном интервале 250...500 К при поровом и горном давлениях до 50 МПа, что соответствует термобарическим условиям большинства газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений и позволяет исследовать особенности фазового поведения газовых гидратов, учитывая их аномальную теплопроводность.

Чтобы сформулировать метрологические требования к методу и устройству, необходимо учесть следующие обстоятельства. ГЭТ 59-2007 «Государственный первичный эталон единицы теплопроводности»² регламентирует аппаратно-программный комплекс средств измерений, служащий для воспроизведения единицы теплопроводности и передачи ее размера вторичным эталонам и наиболее точным средствам измерений теплопроводности. Диапазон значений теплопроводности, в котором воспроизводится единица, составляет 0,02...20,0 Вт/(м·К), диапазон значений температуры, в котором воспроизводится единица, составляет 90...1100 К. Неисключенная

² Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений теплопроводности твердых тел в диапазоне от 0,02 до 20 Вт/(м·К) при температуре от 90 до 1100 К: ГОСТ 8.140-2009: дата введения 01.01.2011.

систематическая погрешность не превышает 2 %. Стандартная неопределенность составляет 0,9 %. Расширенная неопределенность не превышает 2,0 %. Единица теплопроводности воспроизводится эталоном на основе разработанного во ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева метода управления теплопроводностью системы тел [9, 10], благодаря которому впервые удалось создать прецизионные многозначные меры теплопроводности.

В связи с вышесказанным допустимая суммарная погрешность предлагаемого измерительного устройства должна составлять 4...6 %.

Физическая модель устройства и аппаратурное оформление опыта

Прототип предлагаемого способа и измерительного устройства описан в патенте Российской Федерации [11]. Способ может использоваться для заявленных целей, но требует модернизации в части уменьшения неконтролируемых радиальных потоков тепла, приводящих к увеличению погрешности измерения теплопроводности.

Для решения технической задачи измерения влияния порового давления на теплопроводность одинаковые цилиндрические пористые образцы 1 и 2 симметрично располагаются относительно нагревателя 3 (рис. 1). На образцы одеваются обечайки 20

и холодильники 8 и 9. Вся конструкция стягивается шпильками 10 через теплоизолирующие эластичные прокладки 19, которые также обеспечивают герметическую изоляцию образцов друг от друга и тепловой контакт между образцами и нагревателем с холодильниками.

Холодильники 8, 9 и нагреватель 3 изготовлены из материала с большой теплопроводностью (неотожженная медь), обечайки 20 – из материала с малой теплопроводностью (хромоникелевая сталь), для прокладок 19 можно использовать фторопласт. При использовании этих материалов в образцах можно создавать гидростатическое давление до 50 МПа при температурах от 200 до 500 К.

Рассмотрим возможность в одном опыте измерять влияние порового давления на теплопроводность насыщенного углеводородами пористого образца относительно теплопроводности такого же образца, находящегося при атмосферном (или любом другом) давлении.

Для осуществления измерения одинаковые цилиндрические пористые образцы 1 и 2 (диаметр 20...60 мм, высота 5...20 мм) помещаются симметрично с обеих сторон медного нагревателя 3. Через фторопластовые прокладки 19 на образцы одеваются обечайки 20 из хромоникелевой стали и медные холодильники 8 и 9. Вся конструкция стягивается болтами 10. Для измерения температуры нагревателя T он оснащен

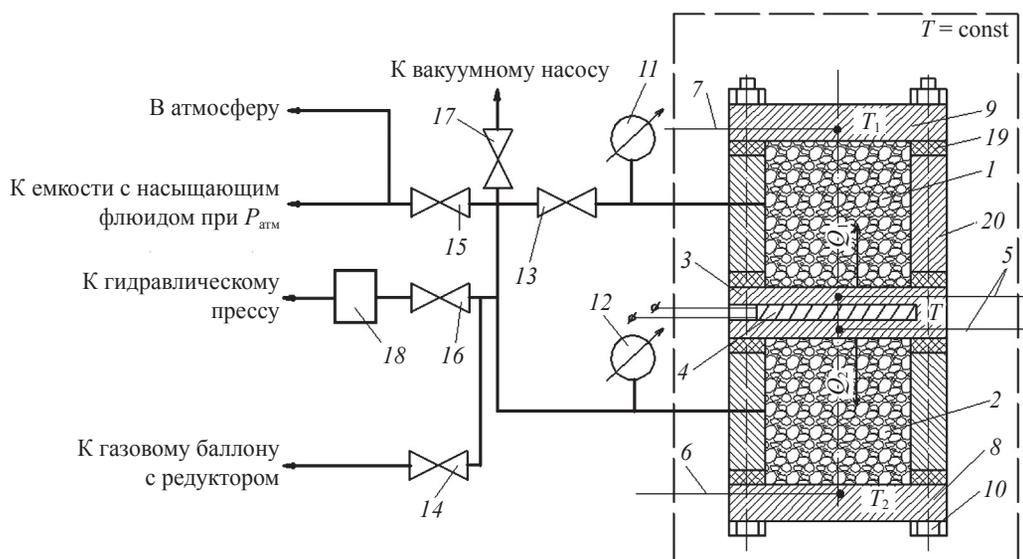


Рис. 1. Физическая модель устройства и аппаратурное оформление опыта:
 1, 2 – образцы породы; 3 – медный нагреватель; 4 – электрический нагреватель;
 5 – термопары нагревателя; 6, 7 – термопары холодильников; 8, 9 – холодильники;
 10 – стяжные шпильки; 11, 12 – мановакуумметры; 13–17 – вентили; 18 – разделитель давления;
 19 – теплоизолирующая эластичная прокладка (4 шт.); 20 – обечайка (2 шт.)

термопарами 5. Измерение температур холодильников T_1 и T_2 осуществляется термопарами 6 и 7. Тепловые потоки Q_1 и Q_2 в обоих образцах создаются электрическим нагревателем 4. Собранная измерительная ячейка помещается в термостат при $T_{\text{он}} = \text{const}$. В полостях образцов 1 и 2 создается вакуум (вентили 13 и 17 открыты, 14, 15 и 16 закрыты). Затем оба образца насыщаются исследуемым флюидом при атмосферном давлении ($P_{\text{атм}}$) через вентили 13 и 15 (все остальные закрыты). Далее все вентили закрываются, а через вентиль 16 в образце 2 создается гидростатическое давление P_2 . Для изоляции гидравлических систем пресса и измерительной ячейки служит разделитель давления 18 (например, U-образный сосуд с несмешивающейся с углеводородами жидкостью). Если исследуемый флюид при $P_{\text{атм}}$ находится в газовой фазе, насыщение образцов 1, 2 и создание предварительного давления в образце 2 осуществляется с помощью газового баллона с редуктором через вентиль 14 (остальные вентили закрыты).

Давления P_1 и P_2 в полостях образцов 1 и 2 контролируются мановакуумметрами 11 и 12.

После стабилизации P_1 , P_2 и $T_{\text{он}}$ включают нагреватель 4 и измеряют установившиеся при этом температуры T , T_1 и T_2 . Теплопроводность $\lambda_{1(2)}$ при термобарических условиях образцов 1 и 2 рассчитывается по формуле стационарного способа плоского слоя:

$$\lambda_{1(2)} = \frac{Q_{1(2)} - Q_{\text{пот}}}{T - T_{1(2)}} \frac{l_{1(2)}}{S_{1(2)}}, \quad (1)$$

где $Q_{1(2)}$ – количество тепла, выделяемое нагревателем 3; $Q_{\text{пот}}$ – потери тепла нагревателя 3 через боковые поверхности образцов 1 и 2; $l_{1(2)}$ – толщина образца 1(2); $S_{1(2)}$ – площадь круглого сечения образца 1(2); T – температура нагревателя 3; $T_{1(2)}$ – температура холодильника. Индекс 1 относительный параметр к полости образца 1, а индекс 2 – к полости образца 2.

Так как все величины в формуле (1) одинаковы, то влияние давления на теплопроводность

флюидонасыщенного образца пористой горной породы пропорционально отношению температур T_1 и T_2 .

Анизотропию теплопроводности насыщенных горных пород исследуют аналогично, но в обеих полостях создают одинаковое гидростатическое (пластовое) давление для радиально (1) и тангенциально (2) изготовленных образцов горных пород. Количественно анизотропия также пропорциональна отношению температур T_1 и T_2 .

Абсолютную теплопроводность насыщенной породы при поровом давлении до 50 МПа определяют, помещая в полость образца 2 эталонный материал тех же геометрических размеров, что и исследуемый образец 1 (таблица).

Тогда

$$\lambda = \lambda_{\text{эт}} \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}. \quad (2)$$

Влияние осевого горного давления на теплопроводность. Осевое давление на образцы создается затяжкой шпилек 10 контролируемым моментом. Измерения теплопроводности можно выполнять как на сухом, так и на насыщенном углеводородами при поровом давлении образце.

Влияние тангенциального горного давления на теплопроводность сухого образца. Тангенциальное давление создается гидравлическим прессом (см. рис. 1). Боковая поверхность образца 1 перед этим гидроизолируется органополисилоксаном [12].

Метрологическая оценка метода экспериментального определения теплопроводности горных пород, насыщенных углеводородными флюидами

Суммарная относительная погрешность измерения теплопроводности горных пород, насыщенных углеводородными флюидами, предлагаемым измерительным устройством (без учета ошибок отнесения по температуре

Рабочие эталоны теплопроводности твердых тел 1-го разряда по ГОСТ 8.140-82 (с. 2) (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$, $\delta\lambda_{\text{эт}} = \pm 3...5\%$)

Материал	Диапазон температур, К	Диапазон теплопроводности, Вт/(м·К)
Органическое стекло	90...350	0,143...0,200
Оптическое стекло марки ТФ1	90...500	0,354...0,899
Оптическое стекло марки КВ	90...500	0,651...1,663
Оптическое стекло марки ЛК5	90...500	0,563...1,474
Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т	290...600	14,65...19,88

и давлению) складывается из следующих величин:

$$\delta\lambda = \delta\lambda_{\text{эт}} + \delta\lambda_Q + \delta\lambda_{\Delta T}, \quad (3)$$

где $\delta\lambda_{\text{эт}}$ – относительная погрешность эталона теплопроводности (по рекомендациям ГОСТ 8.140-82 для рабочих эталонов теплопроводности твердых тел 1-го разряда при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ $\delta\lambda_{\text{эт}} = 3 \dots 5$ %); $\delta\lambda_Q$ – погрешность, обусловленная различием удельных тепловых потоков, протекающих через эталонный и исследуемый образцы; $\delta\lambda_{\Delta T}$ – относительная погрешность измерения разности температур на нагревателе и холодильниках-теплосъемниках исследуемого и эталонного образцов.

Погрешность, обусловленная различием удельных тепловых потоков, протекающих через эталонный и исследуемый образцы. Для метрологической оценки этой составляющей погрешности предлагаемого способа измерения теплопроводности насыщенных углеводородами горных пород и реализующего его устройства используем методику метрологической оценки метода воспроизводства Государственного первичного эталона единицы теплопроводности и передачи ее размера вторичным эталонам и наиболее точным средствам измерений теплопроводности [10]. Согласно этой методике исследуемый плоский образец известной толщины через источник теплоты заданной удельной мощности приводят в тепловой контакт по плоскости с плоским эталонным образцом, термостатируют при заданной температуре внешние плоскости исследуемого и эталонного образцов с теплоизолированными боковыми поверхностями, измеряют температуру в плоскости контакта и определяют теплопроводность исследуемого образца. То есть первичный эталон по совокупности признаков является наиболее близким аналогом предлагаемого измерительного устройства.

К основным причинам увеличения погрешности при таком способе измерения теплопроводности относится неравенство термических сопротивлений (теплопроводности) эталонного и исследуемого образцов

$$R_{\text{эт}} = \frac{\Delta T}{q_{\text{эт}}}; \quad (4)$$

$$R = \frac{\Delta T}{Q - q_{\text{эт}}}, \quad (5)$$

где $R_{\text{эт}}$ – термическое сопротивление эталонного образца; R – термическое сопротивление исследуемого образца; $q_{\text{эт}}$ – удельный тепловой поток, протекающий через эталонный образец; ΔT – разность температур на образцах; Q – удельный тепловой поток, генерируемый источником теплоты для создания на образцах разности температур ΔT . Эта погрешность обусловлена различием удельных тепловых потоков $q_{\text{эт}}$ и $Q - q_{\text{эт}}$, протекающих через эти образцы.

Теплопроводность исследуемого образца толщиной h с термическим сопротивлением R определяется как $\lambda = h/R$. Используя выражения (4) и (5), получаем уравнение измерения:

$$\lambda = \frac{h(Q - q_{\text{эт}})}{R_{\text{эт}} - q_{\text{эт}}}, \quad (6)$$

где $q_{\text{эт}}$ может быть определено из выражения (4) по известному значению $R_{\text{эт}}$ и измеренному ΔT . В этом случае формула (6) примет вид:

$$\lambda = \frac{h}{R_{\text{эт}}} \left(\frac{QR_{\text{эт}}}{\Delta T} - 1 \right). \quad (7)$$

На основе уравнения измерения (6) получим уравнение погрешности

$$\delta\lambda_Q = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta R_{\text{эт}}}{R_{\text{эт}}} + \frac{\Delta(Q - q_{\text{эт}})}{Q - q_{\text{эт}}} + \frac{\Delta q_{\text{эт}}}{q_{\text{эт}}}, \quad (8)$$

где $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ – относительная погрешность измерения теплопроводности; $\frac{\Delta h}{h}$ – относительная

погрешность измерения толщины исследуемого образца;

$\frac{\Delta R_{\text{эт}}}{R_{\text{эт}}}$ – относительная погрешность измерения термического сопротивления эталонного образца;

$\frac{\Delta(Q - q_{\text{эт}})}{Q - q_{\text{эт}}}$ – относительная погрешность измерения плотности теплового потока, проходящего через исследуемый образец;

$\frac{\Delta q_{\text{эт}}}{q_{\text{эт}}}$ – относительная погрешность измерения плотности теплового потока, проходящего через эталонный образец.

Абсолютное значение погрешности измерения плотности теплового потока определяется только предельными метрологическими

характеристиками используемой аппаратуры, поэтому следует считать, что $\Delta(Q - q_{ст}) = \Delta q_{ст} = \Delta q$. Тогда формулу (8) можно записать в виде:

$$\delta\lambda_Q = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta R_{ст}}{R_{ст}} + \frac{Q}{q_{ст}(Q - q_{ст})} \Delta q. \quad (9)$$

Коэффициент влияния в последнем слагаемом формулы (9) имеет минимальное значение при условии $q_{ст} = 0,5Q$. То есть выполнение условия позволяет обеспечить наивысшую точность измерения теплопроводности описываемым способом. Так, при измерении теплопроводности порядка 0,03 Вт/(м·К) при температуре 20 °С и использовании эталонного образца с минимальной теплопроводностью 0,2 Вт/(м·К) из органического стекла тех же геометрических размеров (ГОСТ 8.140-82) получим $q_{ст} = 0,15Q$, что приводит почти к двукратному увеличению влияния погрешности Δq в формуле (9).

Применительно к интервалу изменения теплопроводности насыщенных пород 1...5 Вт/(м·К) и при использовании в качестве материала для изготовления эталона оптического стекла марки КВ теплопроводностью 0,651...1,663 Вт/(м·К) в интервале температур 90...500 К, по расчетам [10], погрешность $\delta\lambda_Q$, обусловленная различием удельных тепловых потоков, протекающих через эталонный и исследуемый образцы, составит 0,5...1,0 %.

Погрешность измерения разности температур. Наиболее точным способом измерения малых разностей температур $\Delta T < 0,5$ К является применение дифференциальных многоспайных термопар с индивидуальными градуировками абсолютных спаев по образцовым платиновым термометрам сопротивления [13, 14]. Расчет погрешности рассмотрим на примере шестиспайной термопары из термоэлектродов хромель – копель $\varnothing 0,2$ с дополнительной отпайкой от четвертого спая.

Систематическая составляющая погрешности определяется по формуле

$$\Theta_{\Delta T} = \frac{\Theta_{\Delta E_6}^2}{(12\Delta E)^2} + \frac{\Theta_{\Delta E_6^0}^2}{(12\Delta E)^2} + \frac{\Theta_{\Delta E_4}^2}{(8\Delta E)^2} + \frac{\Theta_{\Delta E_4^0}^2}{(8\Delta E)^2} + \Theta_{\Delta E_{н.д}}^2 + \Theta_{E'_{н.д}}^2 + \Theta_{E'}^2, \quad (10)$$

где $\Theta_{\Delta E_6}$, $\Theta_{\Delta E_4}$, $\Theta_{\Delta E_6^0}$, $\Theta_{\Delta E_4^0}$ – приведенные к одному спаю погрешности измерения термо-ЭДС шестью- и четырехспайной термопарами в основном опыте и в опыте с выключенным

градиентным нагревателем соответственно (эти величины рассчитываются в соответствии с инструкцией по эксплуатации потенциометра); $\Theta_{\Delta E_{н.д}}$ – погрешность из-за термоэлектрической неоднородности электродов дуги дифференциальной термопары [14], величина относительной погрешности $0,6 \cdot 10^{-4}$; $\Theta_{E'_{н.д}}$ – погрешность в определении производной от термо-ЭДС по температуре, возникающая от термоэлектрической неоднородности подводящих проводов. $\Theta_{E'}$ – погрешность определения производной по интерполяционному градуировочному уравнению.

Учитывая, что для термопары хромель – копель градуировка выполняется только для одной абсолютной отпайки и величину $\Theta_{E_{н.д}}$ оценить невозможно, принято несколько завышенное значение градуировочной погрешности $\Theta_{E'} = 1,5 \cdot 10^{-3}$.

Результаты расчета $\Theta_{\Delta T}$ по формуле (10) для различных значений разности температур ΔT в основном калориметре представлены на рис. 2.

Случайная составляющая погрешности измерения определяется по формуле

$$\tilde{S}_{\Delta T} = \sqrt{\frac{S_{\Delta E}^2 + S_{\Delta E^0}^2}{(\Delta E + \Delta E^0)^2}}, \quad (11)$$

где $S_{\Delta E}$, $S_{\Delta E^0}$ – среднеквадратичные отклонения термо-ЭДС от их среднего значения для основного опыта и опыта с выключенным градиентным нагревателем соответственно.

Значения $S_{\Delta E}$, $S_{\Delta E^0}$ получаем в результате статистического анализа колебаний величин

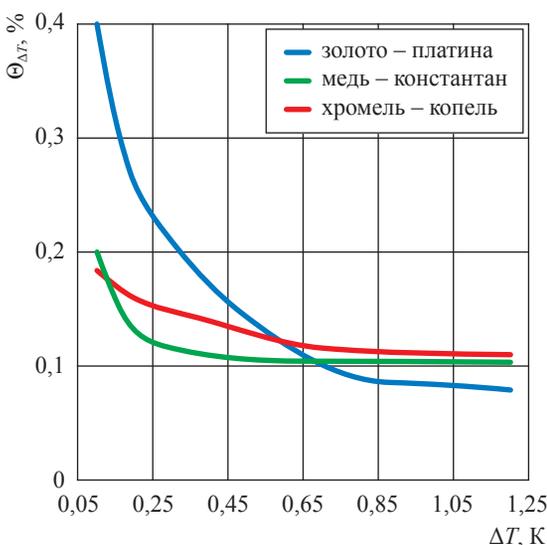


Рис. 2. Систематическая погрешность измерения разности температур

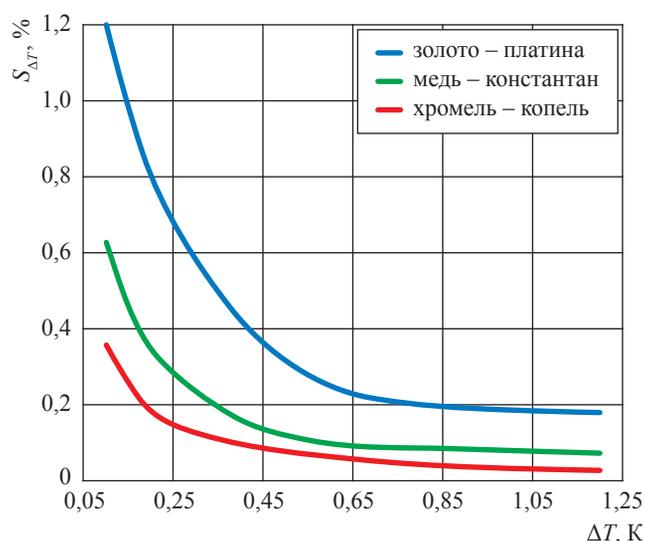


Рис. 3. Случайная погрешность измерения разности температур

ΔE , ΔE^0 в ходе опыта. Учитывая корреляционную связь между измерениями термо-ЭДС по шести и четырем спаям дифференциальной термопары с коэффициентом корреляции, близким к единице, величина $S_{\Delta E}$ может быть определена по формуле

$$S_{\Delta E} = \sqrt{\frac{1}{2n(n-1)} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta E_6 - \Delta \bar{E}_6}{6} \right)^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta E_4 - \Delta \bar{E}_4}{4} \right)^2 \right]}. \quad (12)$$

На рис. 3 представлены результаты расчетов $S_{\Delta E}$ с разными термоэлектродами. Видно, что из-за высокой термо-ЭДС предпочтение следует отдать термопаре хромель – копель, несмотря на меньшую стабильность этих материалов.

Таким образом, суммарная относительная погрешность измерения теплопроводности горных пород в зависимости от неравенства термических сопротивлений (теплопроводности) эталонного и исследуемого образцов и величины теплового потока через них составит 3,6...6,3 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект 20-08-00066 А.

Список литературы

1. Abdulagatov I.M. Temperature effect on thermal-diffusivity and heat-capacity and derived values of thermal-conductivity of reservoir rock materials / I.M. Abdulagatov, Z.Z. Abdulagatova, S.N. Kallaev et al. // Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources. – 2020. – Т. 6. – № 1. – 8 с.
2. Попов Е.Ю. Измерения тепловых свойств пород на стандартных образцах как необходимый этап теплофизических исследований месторождений углеводородов / Е.Ю. Попов, Р.А. Ромушкевич, Ю.А. Попов // Известия высших учебных заведений: Геология и разведка. – 2017. – № 2. – С. 56–70.
3. Popov E.Y. Thermal conductivity as indicator of total organic carbon for Bazhen svite rocks / E.Y. Popov, Y.A. Popov, M.Y. Spasennykh et al. // Proceedings of the 17th Scientific-Practical Conference on Oil and Gas Geological Exploration and Development «Geomodel-2015». – 2015. – С. 290–294.
4. Попов Е.Ю. Новый подход к изучению баженовской свиты на основе теплофизического профилирования керна / Е.Ю. Попов, Е.М. Чехонин, Ю.А. Попов и др. // Недропользование XXI век. – 2016. – № 6 (63). – С. 52–61.
5. Эмиров С.Н. Экспериментальное исследование теплопроводности полупроводников и горных пород при высоких давлениях и температурах: автореф. дис. ...докт. техн. наук / С.Н. Эмиров. – М., 1997. – 39 с.
6. Abdulagatov I.M. Thermal conductivity of fused quartz and quartz ceramic high temperatures and high pressures / I.M. Abdulagatov, S.N. Emirov, T.A. Tsomaeva et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – С. 779–787.
7. Миклашевский Д.Е. Измерения компонент тензоров теплопроводности и температуропроводности горных пород при пластовых термобарических условиях / Д.Е. Миклашевский, Ю.А. Попов, В.А. Вертоградский и др. // Известия высших учебных заведений: Геология и разведка. – 2006. – № 6. – С. 38–41.
8. Вертоградский В.А. Метод и установка для измерений теплопроводности горных пород при высоких давлениях и температурах / В.А. Вертоградский, Ю.А. Попов, Д.Е. Миклашевский // Известия высших учебных заведений: Геология и разведка. – 2003. – № 5. – С. 47–51.

9. Соколов А.Н. Новый принцип и аппаратура для воспроизведения единицы теплопроводности в диапазоне от 0,02 до 500 Вт/(м·К): доклад / А.Н. Соколов; ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.
10. Патент № 2276781 Российская Федерация. Способ определения теплопроводности материалов / Н.А. Соколов; заявитель и патентообладатель Н.А. Соколов; дата регистрации 20.05.2006.
11. Патент № 2575473 Российская Федерация. Способ измерения влияния давления до 100 МПа на теплопроводность флюидонасыщенных пористых тел / М.А. Кузнецов; заявитель и патентообладатель М.А. Кузнецов; дата регистрации 22.01.2016.
12. Патент № 2461818 Российская Федерация. Способ измерения теплопроводности пористых тел при всестороннем давлении / М.А. Кузнецов; заявитель и патентообладатель М.А. Кузнецов; дата регистрации 20.09.2012.
13. Патент № 2337333 Российская Федерация. Устройство для измерения малых разностей температур / М.А. Кузнецов; заявитель и патентообладатель М.А. Кузнецов; дата регистрации 27.10.2008.
14. Кузнецов М.А. Модернизированный калориметр для измерения изобарной теплоемкости углеводородов проточным способом в критической области / М.А. Кузнецов, С.И. Лазарев // Измерительная техника. – 2005. – № 8. – С. 43–48.

Technique for measuring heat conductivity of a fluid-saturated rock subject to simultaneous effect of pore and external pressures

M.A. Kuznetsov^{1*}, P.A. Nesterov², Ye.B. Grigoryev³

¹ Tambov State Technical University, Bld. 106, Sovetskaya street, Tambov, 392000, Russian Federation

² Tambov plant "Elektropribor" PJSC, Bld. 36, Morshanskoye roadway, Tambov, 392000, Russian Federation

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Projektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: kuznectam@mail.ru

Abstract. The examined method is a relative variant of a method of stationary parallel plain layer; it enables measuring heat conductivity of the fluid-saturated rock samples 40 mm in diameter and 15 mm high against the threshold pressure of 50 MPa, radial external pressure up to 100 MPa and temperature up to 500 K.

A measuring instrument realizing the named method consists of a cylinder copper gradient heater 76 mm in diameter and 20 mm high, and symmetric cameras made of stainless steel X18H9T and adjusted on both sides of the cylinder by four hold-down studs through the fluoroplastic tapes. These cameras are to contain a reference sample and a studied sample, and are equipped with the cooling copper covers 76 mm in diameter and 16 mm high. The heater and the chillers have the channels for placing the differential thermocouples, which measure the temperature drops when the heat from the electric heater passes through the reference and studied samples. The assembled measuring cell is 80 mm long and 76 mm in diameter; it is disposed into a liquid thermostat to measure the heat conductivity.

The reference sample is made of the optical glass KB, which is stated as a 1st rate working calibration standard for measuring the heat conductivity of solid bodies¹. Its heat conductivity within the temperature range of 90...500 K is 0,651...1,663 W/(m·K) at the uncertainty of 3...5 %. In relation to the named standard, the total error of heat conductivity measurements using the described method runs up to 4...6 % and is caused mainly by the diversity of the specific heat flows through the reference and the tested samples.

Keywords: heat conductivity, rocks, rock pressure, saturant, measurement error.

References

1. ABDULAGATOV, I.M., Z.Z. ABDULAGATOVA, S.N. KALLAEV, et al. Temperature effect on thermal-diffusivity and heat-capacity and derived values of thermal-conductivity of reservoir rock materials. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, 2020, vol. 6, no. 1, 8 pp. ISSN 2363-8419.
2. POPOV, Ye.Yu., R.A. ROMUSHKEVICH, Yu.A. POPOV. Measurements of the rock thermal properties on the standard core plugs as a necessary stage of the thermalphysic investigations of the hydrocarbon fields [Izmereniya teplovykh svoystv porod na standartnykh obraztsakh kak neobkhodimyy etap teplofizicheskikh issledovaniy mestorozhdeniy uglevodorodov]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy: Geologiya i Razvedka*, 2017, no. 2, pp. 56–70, ISSN 0016-7762. (Russ.).

¹ See: GOST 8.140-82. State system for ensuring the uniformity of measurements. State primary standard and state verification schedule for means of measuring heat conduction of solids in the range from 0,1 to 5 W/(m·K) at temperatures from 90 to 500 K and in the range from 5 to 20 W/(m·K) at temperatures from 300 to 1100 K.

3. POPOV, Ye.Yu., Yu.A. POPOV, M.Yu. SPASENNYKH et al. Thermal conductivity as indicator of total organic carbon for Bazhen svite rocks. In: *Proc. of the 17th Scientific-Practical Conference on Oil and Gas Geological Exploration and Development "Geomodel-2015"*, 2015, pp. 290–294.
4. POPOV, Ye.Yu., Ye.M. CHEKHONIN, Yu.A. POPOV, et al. Novel approach to Bazhenov fm. investigations through thermal core profiling [Novyy podkhod k izucheniyu bazhenovskoy svity na osnove teplofizicheskogo profilirovaniya kerna]. *Nedropolzovaniye XXI vek*, 2016, no. 6 (63), pp. 52–61. ISSN 1998-4685. (Russ.).
5. EMIROV, S.N. *Experimental research of semiconductors and rock heat conductivity under high pressures and temperatures* [Eksperimentalnyye issledovaniya teploprovodnosti poluprovodnikov i gornyykh porod pri vysokikh davleniyakh i temperaturakh]: Synopsis of Dr.'s thesis (engineering). Institute for Geothermal Research of the Dagestan Scientific Center of RAS. Moscow, 1997 (Russ.).
6. ABDULAGATOV, I.M., S.N. EMIROV, T.A. TSOMAEVA, et al. Thermal conductivity of fused quartz end quartz ceramic high temperatures and high pressures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, pp. 779–787, ISSN 0022-3697.
7. MIKLASHEVSKIY, D.Ye., Yu.A. POPOV, V.A. VERTOGRADSKIY, et al. Measuring tensors components of heat conductivity and thermal diffusivity for rocks against in-situ thermobaric conditions [Izmereniya component tenzorov teploprovodnosti i temperaturoprovodnosti gornyykh porod pri elastivnykh termobaricheskikh usloviyakh]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy: Geologiya i Razvedka*, 2006, no. 6, pp. 38–41, ISSN 0016-7762. (Russ.).
8. VERTOGRADSKIY, V.A., Yu.A. POPOV, D.Ye. MIKLASHEVSKIY. Method and apparatus for measuring heat conductivity of rocks against high pressures and temperatures [Metod i ustanovka dlya izmereniy teploprovodnosti gornyykh porod pri vysokikh davleniyakh i temperaturakh]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy: Geologiya i Razvedka*, 2003, no. 5, pp. 47–51, ISSN 0016-7762. (Russ.).
9. SOKOLOV, A.N. A new principium and equipment to realize a unit of heat conductivity within the range from 0,02 to 500 W/(m·K) [Novyy printcip i apparatura dlya vosproizvedeniya yedinitiy teploprovodnosti v diapazone ot 0,02 do 500 Vtr/(m·K)]: report. The D.I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology. (Russ.).
10. SOKOLOV, N.A. *Method for determination of heat conductivity of materials* [Sposob opredeleniya teploprovodnosti materialov]. Inventor: SOKOLOV, N.A. 20 May 2006. Patent RU 2276781. (Russ.).
11. KUZNETSOV, M.A. *Method for measuring effect of pressure up to 100 MPa on heat conductivity of fluid-saturated porous bodies* [Sposob izmereniya vliyaniya davleniya do 100 MPa na teploprovodnost flyuidonasyshchennykh poristykh tel]. Inventor: KUZNETSOV, M.A. 22 January 2016. Patent RU 2575473. (Russ.).
12. KUZNETSOV, M.A. *Method for measuring heat conductivity of porous bodies against all-round pressure* [Sposob izmereniya teploprovodnosti poristykh tel pri vsestoronnem davlenii]. Inventor: KUZNETSOV, M.A. 20 September 2012. Patent RU 2461818. (Russ.).
13. KUZNETSOV, M.A. *Instrument for measuring small differences of temperatures* [Ustroystvo dlya izmereniya malykh raznostey temperatur]. Inventor: KUZNETSOV, M.A. 27 October 2008. Patent RU 2337333. (Russ.).
14. KUZNETSOV, M.A., S.I. LAZAREV. Updated calorimeter for measuring isobaric heat capacity of hydrocarbons in critical area using a flow-through method [Modernizirovanny calorimetr dlya izmereniya izobarnoy teployemkosti uglevodorodov protochnym sposobom v kriticheskoy oblasti]. *Izmeritel'naya Tekhnika*, 2005, no. 8, pp. 43–48, ISSN 0132-4713. (Russ.).

УДК 533.154; 536.71

Экспериментальное исследование тепловых свойств (теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости) естественных резервуарных пород, насыщенных тяжелой нефтью

И.М. Абдулагатов^{1,2*}, Б.А. Григорьев³, З.З. Абдулагатова², С.Н. Каллаев⁴,
А.Г. Бакмаев⁴, З.М. Омаров⁴

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН в г. Махачкале, Российская Федерация, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр-т И. Шамиля, д. 39а

² Дагестанский государственный университет, Российская Федерация, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, п. Развилка, пр-д Проектируемый № 5537, вл. 15, стр. 1

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

* E-mail: ilmutdina@gmail.com

Тезисы. Приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности естественных резервуарных пород, насыщенных тяжелой нефтью. Измерения проводились бесконтактным методом лазерной вспышки (LFA 457 LaserFlash, NETZSCH, Германия) и дифференциально-сканирующим калориметром (DSC 204 F1, Phoenix, NETZSCH, Германия) в интервале температур от комнатных до 771 К.

Ключевые слова: дифференциально-сканирующий калориметр, метод лазерной вспышки, теплопроводность, температуропроводность, теплоемкость, температура, нефтенасыщенная горячая порода.

Процессы повышения нефтеотдачи за счет вытеснения тяжелой нефти, оставшейся в резервуарах после первичных и вторичных методов вытеснения, проблематичны и сегодня приобретают особую актуальность в связи с глобальным энергетическим кризисом. Непрерывный рост спроса на топливо приводит к необходимости разработки более экономически эффективных методов добычи нефти и газа. Запасы нефти и газа, которые легко добываются традиционными способами, исчерпываются. Их уже практически нет. Сегодня чтобы добыть нефть или газ, приходится бурить глубже и в очень суровых условиях (очень низкие температуры, твердые породы и т.д.). Это увеличивает расходы на добычу, следовательно, и стоимость самой нефти и газа. Первичное и вторичное вытеснение нефти позволяет добыть только 15...30 % исходного запаса нефти в резервуарах. В этих условиях становится очень важным третичное вытеснение остаточной тяжелой нефти, которая составляет более 70 % исходного запаса нефти в резервуарах. Для разработки новых технологий повышения экономичности процесса нефтеотдачи скважин в суровых условиях (высокие температуры и высокое давление) требуются надежные экспериментальные данные о теплофизических свойствах резервуарных материалов (горных пород, насыщенных тяжелой вязкой нефтью, парафинами). Для повышения эффективности технологии вытеснения тяжелой нефти тепловыми методами крайне необходимы достоверные и надежные данные о теплофизических свойствах – теплопроводности (λ), температуропроводности (a) и теплоемкости (C_p) – естественных резервуарных пород. Таким образом, термодинамические (плотность (ρ) и теплоемкость) и транспортные (температуропроводность и теплопроводность) свойства являются ключевыми свойствами флюидонасыщенных (нефть) горных пород и имеют ряд очень важных технологических применений в нефтегазовой промышленности [1]. Во всех процессах требуются точные и надежные данные о термодинамических и транспортных свойствах сухих и нефтенасыщенных горных пород, а именно функции температуры (T), давления (P) и пористости, т.е. ключевые параметры для моделирования этих

процессов и оптимизации технологических параметров их контроля.

Таким образом, точные данные о теплопроводности резервуарных материалов крайне необходимы для расчетов тепловых потоков в пластах как для фундаментальных, так и для прикладных петрофизических исследований геологических материалов.

Для моделирования нефтяных резервуаров необходимо численно решать систему нелинейных дифференциальных уравнений теплового и материального баланса. Например, уравнение теплопроводности управляет процессами переноса тепла в резервуарах:

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

или

$$\frac{\lambda}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (1)$$

Для решения уравнения (1) необходимо знать ключевые теплофизические характеристики резервуарной среды (a , λ , C_p и ρ) как функции температуры и давления. Исследования показали, что решение уравнения (1), т.е. $T(r, t)$ – температурный профиль резервуара, очень чувствительно к температурной зависимости теплопроводности и теплоемкости или температуропроводности. Следовательно, пространственно-временное распределение температур в нефтяных резервуарах полностью контролируется их теплофизическими характеристиками (a , λ , C_p) и их зависимостью от T и P . Однако из-за отсутствия достоверных данных о температурной и барической зависимостях этих свойств в реальных условиях резервуара многие авторы используют постоянные значения ρ , C_p , λ , a при комнатной температуре и атмосферном давлении. Это значительно упрощает решение уравнения теплопереноса (1), однако точность расчета $T(r, t)$ значительно отличается по сравнению со случаем, когда ρ , C_p , λ и a рассматриваются как функции T и P .

Резервуарные материалы (горные породы) представляют собой сложные системы, состоящие в основном из пустот (пор), заполненных нефтью или природным газом. Пористость может изменяться за счет напряжений, испытываемых резервуарной породой, и заполняться нефтью и природным газом. Поэтому в качестве объектов исследования в данной статье выбраны реальные (естественные)

резервуарные породы, насыщенные реальной тяжелой нефтью. Температурная и барическая зависимости теплофизических свойств таких естественных резервуарных пород очень сложные и определяются многими факторами, например легко летучими составляющими (CO , CO_2 , SO_2 , легкие углеводороды CH_4), содержанием влаги, фазовым переходом внутривещного материала, растворимостью, термической нестабильностью флюида внутри пор (особенно нефтепродуктов) и т.д. Температура резервуара со временем меняется за счет естественных внутривещных тепловых потоков, а также за счет искусственной закачки пара или использования других методов нагрева пласта, например электрических, для повышения нефтеотдачи скважин, а также при вытеснении тяжелой нефти тепловыми методами, что неизбежно приводит к изменению термодинамического состояния внутривещных флюидов. А это в свою очередь сильно влияет на температурную зависимость теплофизических свойств резервуарной среды, следовательно, меняет термодинамическое состояние самого пласта, его температурные профили – $T(r, t)$, тепло-, массообменные процессы в резервуаре. В конечном счете, все это влияет на эффективность контроля процессов производства остаточной тяжелой нефти. Чтобы контролировать эти процессы, улучшить эффективность технологии вытеснения тяжелых фракций нефти, определить оптимальные технологические параметры процесса производства и предсказать функционирование резервуара, необходимы достоверные данные о тепловых свойствах реальных резервуарных пород, их температурной и барической зависимостях. Эти данные могут быть использованы для моделирования резервуаров, а также чтобы понять физико-химическую природу механизмов, влияющих на эти процессы. В данной статье авторы исследовали влияние внутривещных физико-химических процессов на температурную зависимость ключевых теплофизических характеристик резервуарных пород, насыщенных тяжелой нефтью.

Эксперимент

Измерение температуропроводности бесконтактным методом лазерной вспышки. Температуропроводность естественных резервуарных образцов горных пород из Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ) измерялись

бесконтактным методом лазерной вспышки (LFA 457 LaserFlash, NETZSCH, Германия) при температурах от комнатных до 873 К. В настоящее время бесконтактный метод LFA измерения температуропроводности и теплопроводности для сухих горных пород широко применяется во многих лабораториях мира [2–7]. Метод LFA 457 имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными классическими контактными методами (например, плоскопараллельных горячих пластин, сэндвичем, нагретой нити, плоскопараллельных пластин и т.д.) [1]. Измерения температуропроводности сухих и флюидонасыщенных образцов горных пород контактным методом, когда нагреватель физически контактирует с образцом, всегда сталкиваются с трудностями, связанными с оценкой влияния контактного теплового сопротивления на погрешность их измерения. Это одна из главных причин больших расхождений между измерениями теплопроводности материалов контактными и бесконтактными методами. Последний позволяет получить наиболее надежные данные о температурной зависимости температуропроводности твердых материалов (включая горные породы и минералы) в широком диапазоне температур. Бесконтактный метод также учитывает влияние радиационной составляющей на температуропроводность.

Впервые Паркер и Дженкинс [8, 9] предложили бесконтактный способ нагрева и определения температуры образца при измерениях температуропроводности, который позволяет избежать физического контакта образца с термометрами и источником тепла (нагревателем), т.е. контактного сопротивления (эффект Капицы), увеличивает точность измерения теплового потока, проходящего через образец, следовательно, и точность измерения температуропроводности. Это один из наиболее часто используемых методов измерения транспортных свойств твердых материалов, в том числе и горных пород. LFA 457 – это абсолютный метод, следовательно, в отличие от контактного метода не нуждается в процедуре калибровки, которая вносит дополнительную ошибку в измерение. Он позволяет измерить теплопроводность, присущую (действительную) данному материалу, за счет колебаний атомов (определяет фононную составляющую теплопроводности), отделяя радиационную составляющую и потери тепла, используя математическую модель для температуропроводности. Этот метод ранее

был успешно использован для измерения a и λ горных пород и минералов [2, 3, 5–7, 10, 11]. Согласно теории метода [9] температуропроводность определяется простым соотношением $a = 0,139d/t_{1/2}$, где d – толщина образца; $t_{1/2}$ – время, при котором достигается половина максимума увеличения температуры T_{\max} , т.е. время, необходимое для достижения половины максимальной температуры обратной стороны образца [1, 10, 11]).

Перенос тепла путем фононов (фононная теплопроводность) заметен на термограмме зависимости изменения температуры на обратной поверхности образца со временем и может быть описан на основе модели Мехлинга и др. [12]. Основной причиной ошибки измерений температуропроводности в методе лазерной вспышки является соответствие модели, описывающей кривую зависимости температуры образца от времени, связанное с переносом тепла только фононами (без радиационной составляющей). Этот метод был успешно использован в предыдущих публикациях авторов данной статьи для измерений температуропроводности различных типов горных материалов [10, 11, 13–15]. Погрешность измерения температуропроводности с использованием LFA 457 составляет 3 %. Такая точность была подтверждена и другими авторами (см., например, [15]) для нескольких стандартных образцов, рекомендованных NIST в диапазоне температур 293...1073 К.

Метод измерения теплоемкости с помощью дифференциального сканирующего калориметра. Этот же образец горной породы был использован для измерения теплоемкости в том же интервале температур. Измерения проводились дифференциальным сканирующим калориметром DSC 204 F1 в атмосфере азота. Ранее метод DSC 204 F1 был успешно использован авторами настоящей статьи для точных измерений теплоемкости различных типов горных пород [10, 11, 13]. Температурное поведение образца анализировалось с помощью DSC-термограмм. Нагрев проводился со скоростью 10 К/мин.

Измерительная ячейка DSC состоит из печи и встроенного датчика с обозначенными позициями для исследуемого и контрольного (эталонного) образцов. Сенсорные участки подключены к термометрам или даже могут быть частью термометра. Это позволяет записывать (регистировать) как разность

температур между исследуемым и эталонными образцами (сигнал DSC), так и абсолютные температуры исследуемого или эталонного образцов. Калориметр состоит из держателя для исследуемого и эталонного образцов. Под каждым держателем установлены нагреватели и датчики для измерения температур. Разница мощностей обоих держателей используется для расчета разницы скоростей тепловых потоков $-\Delta\left(\frac{dH}{d\tau}\right)$. Нагреватель исследуемого образца

отрегулирован таким образом, чтобы во время сканирования исследуемый образец и эталонный материал имели одинаковую температуру. Разница в теплоемкости исследуемого образца и эталонного материала определялась как

$$\Delta C_p = \Delta\left(\frac{dH}{dT}\right) = \Delta\left(\frac{dH}{d\tau}\right)\left(\frac{d\tau}{dT}\right), \text{ где } \frac{d\tau}{dT} - \text{ скорость сканирования температуры (наклон термограммы, } T\text{-}\tau\text{-зависимости).}$$

Метод лазерной вспышки был использован для измерения температуропроводности и теплоемкости образца естественной горной породы Чаяндинского НГКМ. Основные характеристики образца: глубина – 1854,11 м; пластовые давление и температура 11,5 МПа и 10 °С соответственно; пористость – 18,9 %; проницаемость – 1500 мД; плотность – 2150 кг/м³.

Результаты и обсуждения

Температуропроводность. Измерения температуропроводности образца горной породы Чаяндинского НГКМ, насыщенной тяжелой нефтью, были проведены в диапазоне температур от 303 до 873 К. Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 1 как функция температуры. Как видно на рис. 1, температурное поведение измеренных значений a для нашего образца горной породы имеет вид, характерный для других хорошо исследованных пород, минералов и твердых тел [2, 6, 7, 10, 11], т.е. значения a резко уменьшаются с ростом температуры на начальном участке при $T > 300$ К. Для исследуемого образца a изменяется (уменьшается) с 1,443 мм²/с при комнатной температуре 303,95 К, до значения 0,53 мм²/с при высоких температурах ($T > 673$ К) – почти в 3 раза. При высоких температурах ($T > 1200\dots 1400$ К) для большинства твердых материалов (а также сухих горных пород), как правило, a асимптотически приближается

к высокотемпературному пределу (приближается к постоянному значению и достигает насыщения). Обычно для большинства горных материалов a значительно уменьшается между комнатной температурой и 650 К.

Однако для исследуемого образца зависимость a от температуры имеет небольшой минимум при $T \approx 673$ К. Выше этой температуры температуропроводность нефтенасыщенного образца медленно увеличивается. Подобное поведение температурной зависимости температуропроводности было обнаружено авторами и для черного угля [11]. При этих температурах ($T > 673$ К) наблюдается термическое разложение тяжелых углеводородов, что изменяет состав внутрипорового материала в образце. Увеличение температуропроводности пород при высоких температурах объясняется

Таблица 1
Результаты измерения температуропроводности естественной горной породы Чаяндинского НГКМ, полученные LFA 457

T, K	$a, \text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	T, K	$a, \text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
303,95	1,443	524,05	0,637
334,05	1,211	573,95	0,569
353,95	1,091	623,85	0,535
372,05	1,011	673,85	0,530
390,95	0,926	723,75	0,544
423,05	0,824	773,75	0,568
474,15	0,719	873,55	0,649

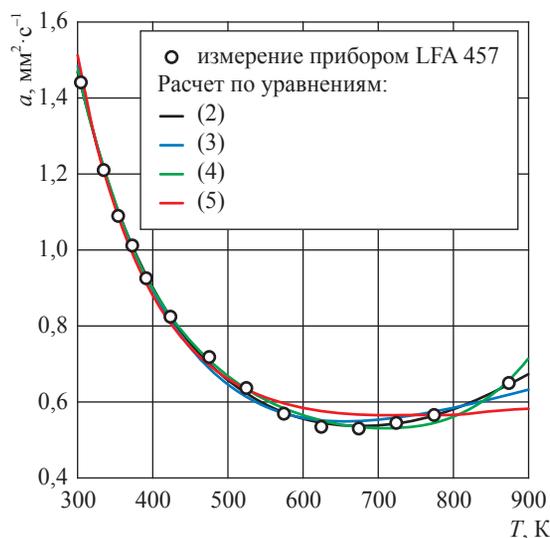


Рис. 1. Измеренные значения температуропроводности естественной резервуарной породы Чаяндинского НГКМ

влиянием физико-химических процессов внутри пор.

Полученные экспериментальные данные о температуропроводности для исследуемого образца горной породы были описаны соотношением, предложенным Хофмейстером [16]:

$$a(T) = A + \frac{B}{T_R} + \frac{C}{T_R^2} + DT_R^3, \quad (2)$$

где $T_R = T/1000$. Оптимальные значения параметров уравнения (2): $A = 2,552995$; $B = -1,859989$; $C = 0,496178$ и $D = -0,553326$. Статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными исходя из уравнения (2) значениями температуропроводности: AAD = 2,3 %; St.Dev = 2,5 %; Bias = 0,0 %; St.Err = 0,7 %; MaxDev = 3,5 %. Однако соотношение (2) плохо воспроизводит экспериментальные данные о температуропроводности материалов при высоких температурах ($T > 600$ К) [7]. Поэтому авторы предложили [7, 16] новое соотношение

$$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T_R} + \frac{a_2}{T_R^2}, \quad (3)$$

где a_i – регулируемые параметры. Для исследуемого образца: $a_0 = 1,535017$; $a_1 = -1,082365$; $a_2 = 0,345618$. Статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными исходя из уравнения (3) значениями температуропроводности такова: AAD = 2,7 %; St.Dev = 3,2 %; Bias = 0,03 %; St.Err = 0,8 %, MaxDev = 4,6 %. Уравнение (3) хуже описывает экспериментальные данные, чем предыдущая модель, т.е. уравнение (2). Однако уравнение (3) лучше обосновано теоретически [16]. В соответствии с уравнением (3) при очень высокой температуре ($T \rightarrow \infty$) a стремится к постоянной ($a \rightarrow a_0$), т.е. достигается состояние насыщения, что связано с насыщением концентрации фононов (переносчиков тепла) согласно затухающим гармоническим осцилляторами (ДНО-модели) [16, 17]. Ниже температуры насыщения поведение температуропроводности может быть описано уравнением (2), которое хорошо согласуется с ДНО-моделью [2]. Очевидно, эта модель не учитывает внутрипоровых физико-химических процессов и не может быть использована для описания температуропроводности флюидонасыщенных пород при высоких температурах. Авторы статьи также использовали ряд других моделей [2, 16–18], таких как

$$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T_R} + \frac{a_2}{T_R^2} + \frac{a_3}{T_R^3}, \quad (4)$$

где $a_0 = 0,298297$; $a_1 = 0,892648$; $a_2 = -0,647216$; $a_3 = 0,158318$ (статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными исходя из уравнения (4) значениями температуропроводности: AAD = 1,3 %; St.Dev = 1,6 %; Bias = -0,01 %; St.Err = 0,4 %, MaxDev = 2,8 %) и

$$a^{-1}(T) = a_0 + a_1 T_R + a_2 T_R^2 + a_3 T_R^3, \quad (5)$$

где $a_0 = -1,274068$; $a_1 = 7,390036$; $a_2 = -3,695146$; $a_3 = -1,640991$ (статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными исходя из уравнения (5) значениями температуропроводности: AAD = 4,6 %; St.Dev = 5,2 %; Bias = 0,2 %; St.Err = 1,4 %, MaxDev = 7,2 %). Все предложенные модели в основном правильно описывают экспериментальные данные (см. рис. 1), за исключением высокотемпературных пределов, где наблюдаются внутрипоровые физико-химические процессы, которые влияют на температурное поведение температуропроводности нефтенасыщенных пород. Наилучшее описание экспериментальных данных о температуропроводности исследуемого образца предлагает модель (4).

Теплоемкость. Измерения теплоемкости того же образца горной породы Чаиндинского НГКМ, насыщенной тяжелой нефтью, были проведены в диапазоне температур от 305 до 771 К (табл. 2, рис. 2).

Согласно рис. 2, при $T > 315$ К C_p ведет себя как обычное твердое тело. Такое температурное поведение также характерно и для других типов горных пород, т.е. C_p плавно растет с температурой, без аномалий. Ранее исследованные авторами [10, 11, 13] образцы Ковыктинского газоконденсатного месторождения (породы с богатым содержанием тяжелой нефти) имели резкие аномалии C_p при $T > 680$ К, что было связано с термическим разложением тяжелых компонентов нефти внутри пор. Для данного образца аномалии C_p при $T > 673$ К (необычный резкий рост) проявляются слабее, чем для предыдущих нефтенасыщенных образцов [11–13].

Вероятно, в этих образцах пород содержание нефтепродуктов значительно меньше, чем в образцах из Ковыктинского ГКМ. Об этом также свидетельствует

высокотемпературное поведение температуро-проводности (см. рис. 1), где при высоких температурах рост a очень слабый, в то время как ранее наблюдался явно выраженный минимум (значительный рост при высоких температурах) для нефтенасыщенных образцов [11–13]. Такое поведение C_p обнаружено и для образца из этого же региона [1]. Как видно на рис. 2, при низких температурах (от $T \approx 315$ К до температуры кипения воды) наблюдается резкое anomальное изменение C_p (резкое уменьшение при $T > 315$ К). Это связано с началом резкого роста процесса испарения влаги, содержащейся на стенках пор. Экспериментально наблюдаемая теплоемкость исследуемого образца горной породы при температуре между 305,15 и 315,15 К равна 0,929 и 0,747 кДж/(кг·К)

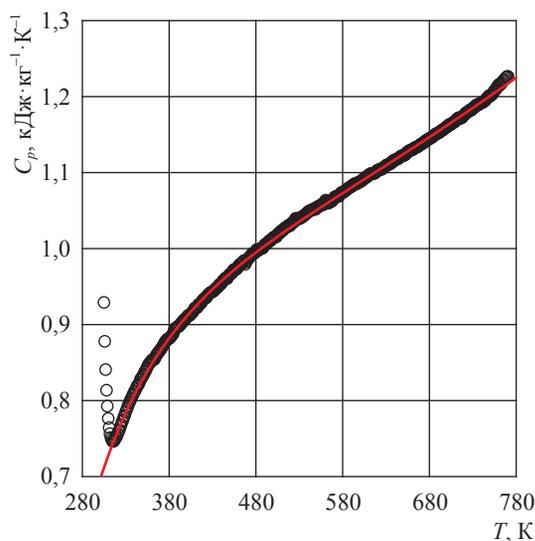


Рис. 2. Измеренные калориметром DSC 204 F1 значения теплоемкости естественной резервуарной горной породы Чайядинского НГКМ. Сплошная кривая построена по уравнению (6)

соответственно. Согласно исследованиям других авторов (см., например, [19]), для большинства исследованных горных пород и породообразующих минералов теплоемкость при температурах, близких к комнатной, лежит в интервале между 0,6 и 0,9 кДж/(кг·К). Результаты авторов настоящей статьи для исследуемого образца находятся в хорошем согласии с результатами исследований других авторов, в частности Дж.С. Вапле [19], т.е. измерения C_p попадают в этот интервал. Это еще раз косвенно свидетельствует о достоверности измерений авторов. Плотность исследуемого образца составляет 2150 кг/м³.

Полученные экспериментальные данные о C_p были описаны корреляционными уравнениями, предложенными разными авторами:

- Роби и Немингуэй [20]:

$$C_p(T) = C_0 + C_1 T_R + C_2 T_R^{-1/2} + C_3 T_R^{-2} + C_4 T_R^2, \quad (6)$$

где $T_R = T/1000$; $C_0 = 2,660960$; $C_1 = -2,170252$; $C_2 = -0,585382$; $C_3 = -0,034362$; $C_4 = 1,607838$. Статистика отклонений: AAD = 1,1 %; Bias = -0,72 %; StDev = 0,95 %; StErr = 0,04 %; MaxDev = 2,6 %;

- Рише и др. [21]:

$$C_p(T) = C_0 + C_1 T + C_2 T^{-2} + C_3 T^{-1/2}, \quad (7)$$

где $C_0 = -1,537173$; $C_1 = 0,001533$; $C_2 = -88706,361445$; $C_3 = 47,784214$. Статистика отклонений: AAD = 1,1 %; Bias = -0,73 %; StDev = 0,97 %; StErr = 0,05 %; MaxDev = 2,5 %;

- Уэллс [19], Хироно [22], Хаджу [23]:

$$C_p(T) = C_0 + C_1 T_R + C_2 T_R^2 + C_3 T_R^{-1} + C_4 T_R^{-2}, \quad (8)$$

где $C_0 = 1,981005$; $C_1 = -1,787560$; $C_2 = 1,473070$; $C_3 = -0,160693$; $C_4 = -0,030417$. Статистика

Таблица 2

Результаты измерения калориметром DSC 204 F1 теплоемкости естественной горной породы Чайядинского НГКМ

T , К	C_p , кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	T , К	C_p , кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	T , К	C_p , кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	T , К	C_p , кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹
305,15	0,929	355,15	0,844	455,15	0,972	655,15	1,126
310,15	0,777	365,15	0,859	475,15	0,991	695,15	1,155
315,15	0,747	375,15	0,876	495,15	1,009	735,15	1,188
320,15	0,757	385,15	0,888	515,15	1,027	746,15	1,196
325,15	0,769	395,15	0,902	535,15	1,042	751,15	1,200
330,15	0,785	405,15	0,914	555,15	1,056	756,15	1,207
335,15	0,799	415,15	0,927	575,15	1,068	761,15	1,215
340,15	0,812	425,15	0,939	595,15	1,085	766,15	1,220
345,15	0,822	435,15	0,948	615,15	1,098	771,15	1,225

отклонений: AAD = 1,1 %; Bias = -0,72 %; StDev = 0,96 %; StErr = 0,04 %; MaxDev = 2,6 %.

Уравнения (6)–(8) описывают экспериментальные данные авторов настоящей статьи с одинаковой точностью AAD = 1,1 % (стандартное отклонение – 0,96 %) во всем интервале температур (до 771 К). Правильная интерпретация температурного поведения C_p теоретически важна, так как оно определяет и температурное поведение обратной температуропроводности, т.е. $a^{-1} \propto C_p$. Эти данные о теплоемкости вместе с данными о температуропроводности были использованы для расчета теплопроводности (см. ниже).

Теплопроводность. Измеренные значения a и C_p для одного и того же образца горной породы вместе с данными о плотности были использованы для расчета коэффициента λ на основе известного теоретического соотношения $\lambda = a\rho C_p$ (табл. 3, рис. 3). Такой подход часто используется на практике для расчета теплопроводности на основе данных о температуропроводности, полученных бесконтактным методом Laser-Flash. Температурное поведение λ образца горной породы является результатом суперпозиции различных температурных зависимостей a , C_p и ρ и носит сложный характер.

Согласно рис. 3 температурная зависимость теплопроводности $\lambda(T)$ имеет минимум при $T \approx 523$ К. Резкое уменьшение теплопроводности при $T > 305$ К объясняется интенсивным испарением влаги, абсорбированной на стенках пор. При низких температурах $\lambda(T)$ определяется температуропроводностью, в то время как при высоких температурах вклад C_p в температурную зависимость $\lambda(T)$ преобладает. Рост теплопроводности при высоких температурах ($T > 673$ К) объясняется влиянием

термического разложения тяжелых углеводородов (пиролиз).

Таким образом, при $T < 523$ К температурное поведение температуропроводности $a(T)$ доминирует над теплоемкостью (ρC_p) в соотношении $\lambda = a\rho C_p$, т.е. температурные поведения $\lambda(T)$ и $a(T)$ сильно коррелируют при низких температурах. Это означает, что поведение λ полностью контролируется температуропроводностью, в то время как при высоких температурах ($T > 673$ К) вклад ρC_p доминирует над вкладом a . Значение теплопроводности исследуемого образца горной породы при температурах, близких к комнатной ($T = 305$ К), рассчитанное

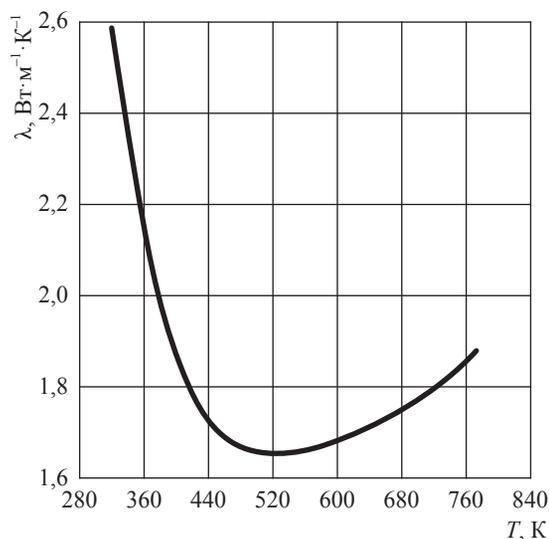


Рис. 3. Теплопроводность горной породы Чайядинского НГКМ, рассчитанная на основе бесконтактных измерений температуропроводности (LFA 457) и теплоемкости (DSC 204 F1) согласно соотношению $\lambda = a\rho C_p$

Таблица 3

Значения теплопроводности естественной горной породы Чайядинского НГКМ, полученные на основе измерений температуропроводности и теплоемкости, $\lambda = a\rho C_p$

T, К	λ, Вт·м⁻¹·К⁻¹						
305,15	3,685	355,15	2,204	455,15	1,702	635,15	1,713
310,15	2,931	365,15	2,106	475,15	1,675	655,15	1,733
315,15	2,686	375,15	2,03	495,15	1,66	675,15	1,751
320,15	2,588	385,15	1,955	515,15	1,657	695,15	1,774
325,15	2,525	395,15	1,897	535,15	1,656	715,15	1,796
330,15	2,47	405,15	1,846	555,15	1,661	735,15	1,822
335,15	2,414	415,15	1,805	575,15	1,667	755,15	1,849
340,15	2,359	425,15	1,771	595,15	1,684	765,15	1,868
345,15	2,301	435,15	1,739	615,15	1,698	771,15	1,877

из соотношения $\lambda = a\rho C_p$, где $a = 1,443 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $C_p = 0,747 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, и $\rho = 2150 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, – равно $3,685 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Анализ опубликованных работ по теплопроводности горных пород показал, что при обычных условиях теплопроводность различных типов горных пород лежит в пределах от 1,88 до $4,98 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Видно, что результат для теплопроводности исследованной горной породы лежит в этом интервале. Это еще раз свидетельствует о надежности и достоверности, а также термодинамической согласованности независимых измерений теплоемкости и температуропроводности для данного образца.

Получены новые термодинамически согласованные данные о температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности резервуарной породы Чайядинского НГКМ в широком диапазоне температур – от комнатных до 771 К.

При высоких температурах ($T > 673 \text{ К}$) обнаружен необычный рост теплоемкости, который является характерным для нефтесодержащих пород и обусловлен термическим разложением тяжелых углеводородов. Такое температурное поведение C_p горной породы также отражается и на поведении температуропроводности при тех же температурах ($T > 673 \text{ К}$), а именно: наблюдается необычный слабый рост (слабый минимум температуропроводности при высоких температурах вокруг 673 К), что не характерно для обычных сухих пород и твердых тел. Также при низких температурах ($T \approx 315 \text{ К}$) наблюдается ярко выраженный минимум теплоемкости, или резкий рост температуропроводности образца. Авторы объясняют это влиянием интенсивного испарения влаги, содержащейся на стенках пор.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку проекта № 19-08-00352.

Список литературы

1. Абдулагатов И.М. Температуропроводность, теплоемкость и теплопроводность резервуарных пород / И.М. Абдулагатов, Б.А. Григорьев, З.З. Абдулагатова и др. // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 1 (46): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 129–138.
2. Hofmeister A.M. Thermal diffusivity of garnets at high temperatures / A.M. Hofmeister // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2006. – Т. 33. – С. 45–62.
3. Buttner R. Thermal conductivity of a volcanic rock material (olivine-melilitite) in the temperature range between 288 and 1470 K / R. Buttner, B. Zimanowski, J. Blumm, L. Hagemann // *Journal of Volcanology and Geotherm Research*. – 1998. – Т. 80. – С. 293–302.
4. Degiovanni S. Thermal conductivity / S. Degiovanni, S. Andre, D. Mailet // *Thermal Conductivity*. – 1994. – Т. 22. – С. 623–633.
5. Popov Yu.A. Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning / Yu.A. Popov, D. Pribnow, J.H. Sass et al. // *Geothermics*. – 1999. – Т. 28. – С. 253–276.
6. Hofmeister A.M. Inference of high thermal transport in the lower mantle from laser-flash experiments and the damped harmonic oscillator model / A.M. Hofmeister // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2008. – Т. 170. – С. 201–206.
7. Pertermann M. Transport properties of low-sandine single-crystals, glasses and melts at high temperatures / M. Pertermann, A.G. Whittington, A.M. Hofmeister, F.J. Spera // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2008. – Т. 155. – С. 689–702.
8. Parker J.W. A flash method for determining thermal diffusivity over a wide temperature range / J.W. Parker, J.R. Jenkins // WADD Technical Report 65-91. – 1961.
9. Parker J.W. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity / J.W. Parker, J.R. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – Т. 32. – С. 1679–1684.
10. Abdulagatov I.M. Thermal-diffusivity and heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures using Laser-Flash and DSC methods / I.M. Abdulagatov, Z.Z. Abdulagatova, S.M. Kallaev et al. // *International Journal of Thermophysics*. – 2015. – Т. 36. – С. 658–691.
11. Ramazanov A.E. Temperature effect on thermal conductivity of black coal / A.E. Ramazanov, I.M. Abdulagatov, P.G. Ranjith // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2018. – Т. 63. – С. 1534–1545.
12. Mehling H. Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model / H. Mehling, G. Hautzinger, O. Nilsson et al. // *International Journal of Thermophysics*. – 1998. – Т. 19. – С. 941–949.

13. Abdulagatov I.M. Heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures / I.M. Abdulagatov, Z.Z. Abdulagatova, S.N. Kallaev et al. // Proceedings of International Conference Geomechanics, Geo-energy and Geo-resources; ed. by P.G. Ranjith and J. Zhao. – Australia, Melbourne, September 28–29. – IC3G-2016. – C. 493–499.
14. Bozlar M. Carbon nanotube microarchitectures for enhanced thermal conduction at ultralow mass fraction in polymer composites / M. Bozlar, D. He, J. Bai et al. // *Advanced Materials*. – 2010. – T. 22. – C. 1654–1658.
15. Min S. A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties / S. Min, J. Blumm, A. Lindemann // *Thermochemica Acta*. – 2007. – T. 455. – C. 46–49.
16. Pertermann M. Thermal diffusivity of olivine-group minerals at high temperature / M. Pertermann, A.M. Hofmeister // *American Mineralogist*. – 2006. – T. 91. – C. 1747–1760.
17. Hofmeister A.M. Infrared spectroscopy in geochemistry, exploration geochemistry, and remote sensing / A.M. Hofmeister, P. King, M. Ramsey, G. Swayze (eds.). – Ottawa, Ontario: Mineralogical association of Canada, 2004. – C. 135–154.
18. Hofmeister A.M. Superlumes: beyond plate tectonics / A.M. Hofmeister, D.A. Yuen, S. Maruyama et al. (eds.). – Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2007. – C. 269–292.
19. Waples D.W. A Review and evaluation of specific heat capacity of rocks, minerals, and subsurface fluids. Part 1: Minerals and nonporous rocks / J.S. Waples // *Natural Resources Research*. – 2004. – T. 13. – C. 97–122.
20. Robie R.A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascal's) pressure and higher temperatures / R.A. Robie, B.S. Hemingway // *US Geological Survey Bulletin* 2131. – Washington, DC, 1995.
21. Richet P. High temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ / P. Richet, G. Fiquet // *Journal of Geophysical Research*. – 1991. – T. 96. – C. 445–456.
22. Hirono T. Specific heat capacity and thermal diffusivity and their temperature dependences in a rock sample from adjacent to the Taiwan Chelungpu fault / T. Hirono, Y. Hamada // *Journal of Geophysical Research*. – 2010. – T. 115(B5). – C. B05313.
23. Hadgu T. Determination of heat capacity of Yucca mountain stratigraphic layers / T. Hadgu, C.C. Lum, J.E. Bean // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. – 2007. – T. 44. – C. 1022–1034.

Experimental study of thermal properties (heat conductivity, thermal diffusivity, heat capacity) for natural rock reservoirs saturated with heavy oil

I.M. Abdulagatov^{1,2*}, B.A. Grigoryev³, Z.Z. Abdulagatova², S.N. Kallayev⁴, A.G. Bakmayev⁴, Z.M. Omarov⁴

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

² Dagestan State University, Bld. 43-a, Gadzhiev street, Makhachkala, the Republic of Dagestan, 367000, Russian Federation

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

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

* E-mail: ilmutdina@gmail.com

Abstract. There are the results of testing temperature dependences of the thermal diffusivity, the heat capacity and the heat conductivity of the natural reservoir rocks saturated with heavy oil. The measurement have been conducted using a contact-free method of laser flash (LFA 457 LaserFlash, NETZSCH, Germany) and a differential scanning calorimeter (DSC 204 F1, Phoenix, NETZSCH, Germany) within the temperature interval from room indoor values up to 771 K.

Keywords: differential scanning calorimeter, laser flash method, heat conductivity, thermal diffusivity, heat capacity, temperature, oil-saturated rock.

References

1. ABDULAGATOV, I.M., B.A. GRIGORYEV, Z.Z. ABDULAGATOVA, et al. Thermal diffusivity, heat absorption capacity and thermal conductivity of reservoir formations [Temperaturoprovodnost, teployemkost i teploprovodnost rezervuarnykh porod]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 1(46): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 129–138. ISSN 2306-8949. (Russ.).
2. HOFMEISTER, A.M. Thermal diffusivity of garnets at high temperatures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2006, vol. 33, pp. 45–62, ISSN 0342-1791.
3. BUTTNER, R., B. ZIMANOWSKI, J. BLUMM, et al. Thermal conductivity of a volcanic rock material (olivine-melilitite) in the temperature range between 288 and 1470 K. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1998, vol. 80, pp. 293–302, ISSN 0377-0273.
4. DEGIOVANNI, S., S. ANDRE, D. MAILLET. Phonic conductivity measurement of a semi-transparent material. In: *Thermal Conductivity* / ed. by T.W. Tong. Lancaster, PA: Technomic, 1994, vol. 22, pp. 623–633.
5. POPOV, Yu.A., D. PRIBNOW, J.H. SASS, et al. Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning. *Geothermics*, 1999, vol. 28, pp. 253–276, ISSN 0375–6505.
6. HOFMEISTER, A.M. Inference of high thermal transport in the lower mantle from laser-flash experiments and the damped harmonic oscillator model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2008, vol. 170, pp. 201–206. ISSN 0031-9201.
7. PERTERMANN, M., A.G. WHITTINGTON, A.M. HOFMEISTER, et al. Transport properties of low-sanidine single-crystals, glasses and melts at high temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2008, vol. 155, pp. 689–702, ISSN 0010-7999.
8. PARKER, J.W., J.R. JENKINS. *A flash method for determining thermal diffusivity over a wide temperature range*: WADD Technical Report 65-91. 1961.
9. PARKER, J.W., J.R. JENKINS, C.P. BUTLER, et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 1961, vol. 32, pp. 1679–1684, ISSN 0021-8979.
10. ABDULAGATOV, I.M., Z.Z. ABDULAGATOVA, S.M. KALLAEV, et al. Thermal-diffusivity and heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures using Laser-Flash and DSC methods. *International Journal of Thermophysics*, 2015, vol. 36, pp. 658–691. ISSN 0195-928X.
11. RAMAZANOVA, A.E., I.M. ABDULAGATOV, P.G. RANJITH. Temperature effect on thermal conductivity of black coal. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, vol. 63, pp. 1534–1545, ISSN 0021-9568.
12. MEHLING, H., G. HAUTZINGER, O. NILSSON, et al. Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model. *International Journal of Thermophysics*, 1998, vol. 19, pp. 941–949. ISSN 0195-928X.
13. ABDULAGATOV, I.M., Z.Z. ABDULAGATOVA, S.N. KALLAEV, et al. Heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures. In: RANJITH, P.G., J. ZHAO (eds.). *Proc. of International Conference Geomechanics, Geo-energy and Geo-resources (IC3G)*, Australia, Melbourne, September 28–29, 2016, pp. 493–499.
14. BOZLAR, M., D. HE, J. BAI et al. Carbon nanotube microarchitectures for enhanced thermal conduction at ultralow mass fraction in polymer composites. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, pp. 1654–1658, ISSN 0935-9648.
15. MIN, S., J. BLUMM, A. LINDEMANN. A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 455, pp. 46–49, ISSN 0040-6031.
16. PERTERMANN, M., A.M. HOFMEISTER. Thermal diffusivity of olivine-group minerals at high temperature. *American Mineralogist*, 2006, vol. 91, pp. 1747–1760, ISSN 0003-004X.
17. HOFMEISTER, A.M., P. KING, M. RAMSEY (eds.), et al. *Infrared spectroscopy in geochemistry, exploration geochemistry, and remote sensing*. Ottawa, Ontario: Mineralogical association of Canada, 2004, pp. 135–154.
18. HOFMEISTER, A.M., D.A. YUEN, S. MARUYAMA (eds.), et al. *Superlumes: beyond plate tectonics*. Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2007, pp. 269–292.
19. WAPLES, D.W. A Review and evaluation of specific heat capacity of rocks, minerals, and subsurface fluids. Pt. 1: Minerals and nonporous rocks. *Natural Resources Research*, 2004, vol. 13, pp. 97–122, ISSN 1520-7439.
20. ROBIE, R.A., B.S. HEMINGWAY. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10⁵ Pascal's) pressure and higher temperatures. *US Geological Survey Bulletin*, Washington, DC, 1995, no. 2131, ISSN 0083-1093.
21. RICHET, P., G. FIQUET. High temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂. *Journal of Geophysical Research*, 1991, vol. 96, pp. 445–456, ISSN 0148-0227.
22. HIRONO, T., Y. HAMADA. Specific heat capacity and thermal diffusivity and their temperature dependences in a rock sample from adjacent to the Taiwan Chelungpu fault. *Journal of Geophysical Research*, 2010, vol. 115(B5), pp. B05313. ISSN 2156-2202.
23. HADGU, T., C.C. LUM, J.E. BEAN. Determination of heat capacity of Yucca mountain stratigraphic layers. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2007, vol. 44, pp. 1022–1034, ISSN 1365-1609.

УДК 536.251

Анализ возникновения конвективного переноса тепла в зернистых материалах

Д.П. Волков^{1*}, Ю.П. Заричняк¹, Н.Н. Романов², М.А. Симонова³

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

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России», Российская Федерация, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, д. 149

³ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Российская Федерация, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

* E-mail: dp-iv@yandex.ru

Тезисы. Проведен анализ возникновения конвективного переноса тепла в слоях зернистых материалов. Предложена методика расчета коэффициента теплопроводности слоя зернистого материала при наличии конвекции. Результаты расчета по предложенной методике сопоставлены с экспериментальными данными. Результаты расчета показали, что конвективный перенос тепла возникает в высокопористых крупнозернистых материалах при высоком давлении флюида (газ, жидкость) в порах.

Ключевые слова: пористая среда, теплопроводность, давление, конвекция, проницаемость.

Изучение естественной конвекции в пористых средах, заполненных жидкостью или газом, в условиях нормального и повышенного давлений под действием температурного градиента привлекает внимание многих исследователей. Систематические исследования в этой области направлены в первую очередь на определение условий возникновения конвекции в пористых материалах, опытное определение эффективного коэффициента теплопроводности и построение приближенных и численных методов расчета этого процесса.

Основным объектом исследования является конвективный теплообмен в слоях проницаемых пористых материалов, заключенных между изотермическими непроницаемыми поверхностями с различной температурой.

При определенных условиях (значительный перепад температуры в слое, высокое давление флюида в порах, высокая пористость и др.) в порах зернистого материала может возникнуть естественная конвекция, увеличивающая его теплопроводность.

Дополнительный перенос тепла от поверхности с температурой T_1 к поверхности с температурой T_2 за счет конвективного вклада описывается критериальными соотношениями. Анализ теоретических и экспериментальных работ [1–9], посвященных этому вопросу, показал, что в качестве критериев подобия, определяющих движение флюида и перенос тепла в пористом материале, принимаются фильтрационное число Рэлея (Ra^*), число Дарси (Da) и число Нуссельта (Nu^*):

$$Ra^* = Ra_0 Da B P_{отн}^2; \quad (1)$$

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

$$Da = \frac{k}{L^2}; \quad B = \frac{\lambda_r}{\lambda_{конд}}; \quad P_{отн} = \frac{P}{P_0}; \quad (3)$$

$$Nu^* = \frac{\lambda_{эф}}{\lambda_{конд}} = f(Ra^*(Da)), \quad (4)$$

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

Не возникает разногласий между авторами и по поводу определения критического числа Рэлея $Ra_{кр}^*$, т.е. значения $Ra_{кр}^* = 40$, при котором возникает конвекция.

Авторы экспериментальных работ [4, 5, 7–10] отмечают резкое возрастание интенсивности теплообмена в пористых материалах с повышением давления флюида в порах. Так, с ростом давления в соотношении (1) увеличивается Ra^* , что свидетельствует об увеличении теплообмена.

Методика расчета теплопроводности

Наличие единого подхода к изучению процессов естественной конвекции в пористых материалах позволяет говорить о возможности

осуществления аналитического расчета интенсивности теплообмена с применением зависимостей, полученных авторами [1–3, 6].

Критериальные уравнения (1)–(4) являются незамкнутыми, так как нет практических рекомендаций по определению (расчету) входных параметров, а именно: коэффициентов проницаемости k и теплопроводности пористых материалов без учета конвекции $\lambda_{конд}$, значения средней теплопередачи через слой зернистого материала.

Таким образом, для учета конвекции газа или жидкости в слое зернистого материала необходимо определить:

- $\lambda_{конд}$ зернистой засыпки при отсутствии конвекции;
- k и Da ;
- значение средней теплопередачи через слой пористого материала $Nu^* = f(Ra^*)$.

Большое количество работ, как теоретических, так и экспериментальных, посвящены исследованию теплопередачи через слой зернистых засыпок. Сопоставление результатов различных исследователей выявляет существенное расхождение в оценке интенсивности теплообмена.

В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости $Nu^* = f(Ra^*)$ в горизонтальных слоях зернистых материалов, подогреваемых снизу. Торцевые поверхности слоя считаются адиабатически изолированными. Как видно на рисунке, некоторые формулы дают

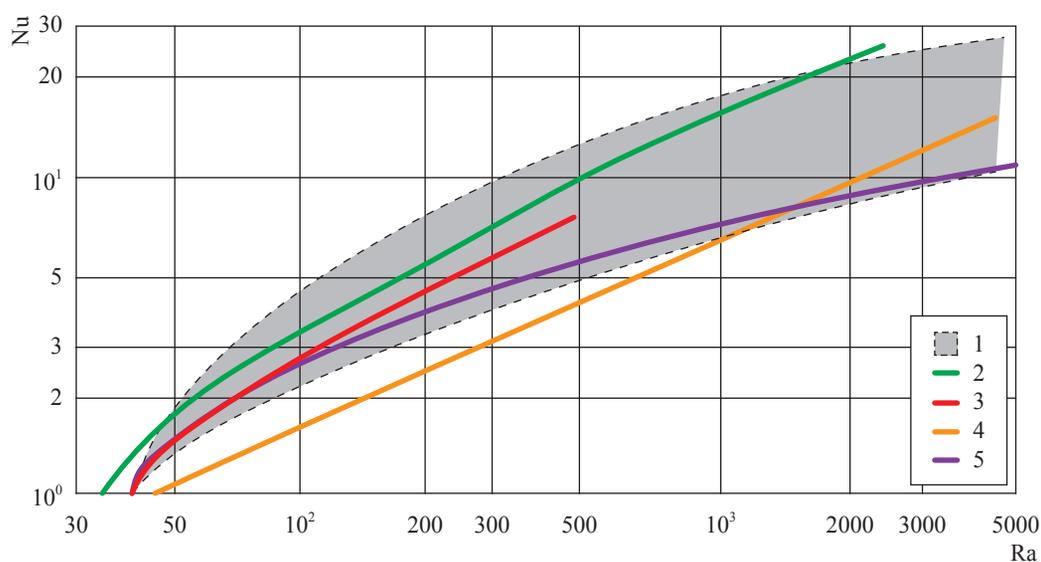


Рис. 1. Теплообмен в горизонтальных слоях зернистых материалов:

1 – зона разброса экспериментальных данных [4, 5, 7–10]; 2–4 – аппроксимационные кривые, по данным различных авторов [5, 7, 8]; 5 – результаты численных расчетов [3, 6]

неудовлетворительное совпадение с экспериментальными данными (кривая 4), отдельные зависимости частично попадают в зону разброса опытных значений (кривые 2, 3, 5).

На основании обработки и аппроксимации экспериментальных данных других авторов предлагается следующая зависимость для расчета интенсивности теплообмена в горизонтальных слоях пористых материалов [11]:

$$\begin{cases} \text{при } Ra^* \leq 40 \text{ } Nu^* = 1; \\ \text{при } Ra^* > 40 \text{ } Nu^* = 4,8\sqrt{Ra^*} - 9. \end{cases} \quad (5)$$

Расчет интенсивности теплообмена по формуле (5) дает наилучшее совпадение с экспериментальными данными (рис. 2).

Проницаемость k определяется геометрией поровой структуры пористого материала. Весьма полный анализ теорий, связывающих геометрическую структуру пористого материала с проницаемостью, выполнен А.Е. Шейдеггером [12]. Наиболее распространены модели, в которых пористая среда представляется в виде связки параллельных капиллярных трубок равной длины. На самом деле поровая структура материалов гораздо сложнее. Поэтому предложена модель и получена формула для расчета проницаемости

$$k = \frac{\delta^2}{32\tau} c^2, \quad (6)$$

где c – геометрический параметр модели, являющийся функцией пористости P ; τ – извилистость пор [13].

Остановимся на оценке (расчете) $\lambda_{\text{конд}}$, используя модель зернистой системы, которая рассматривает зернистые структуры в виде двух взаимопроникающих решеток [14]: «каркаса», образованного хаотической, но относительно плотной кладкой постоянно контактирующих зерен (структура первого порядка), и пространственной сети более крупных пустот, пронизывающих каркас (структура 2-го порядка).

Исходной информацией для расчета $\lambda_{\text{конд}}$ являются: теплопроводность твердого компонента (зерен) λ_1 ; теплопроводность компонента в порах λ_2 ; диаметр зерен d ; пористость материала P ; температуры ограничивающих поверхностей T_1 и T_2 . Формулы для расчета $\lambda_{\text{конд}}$ подробно рассмотрены ранее [14].

Можно предложить следующую методику расчета коэффициента теплопроводности $\lambda_{\text{эф}}$ при наличии конвекции:

- определяется теплопроводность зернистого материала при отсутствии конвекции $\lambda_{\text{конд}}$ [14];
- рассчитывается коэффициент проницаемости k материала и критерий Дарси по формулам (6) и (3) соответственно;
- по теплофизическим данным о компоненте в порах, размерах полости и температурах на ее границах по формуле (1) рассчитывается модифицированный критерий Рэлея Ra^* ;
- по формуле (5) определяется средняя интенсивность теплопередачи через слой Nu^* ;

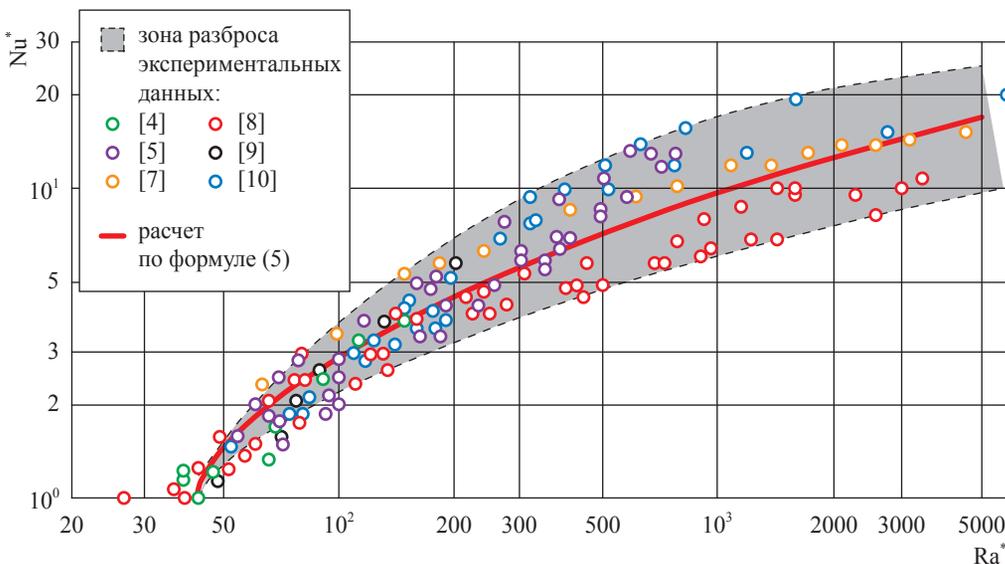


Рис. 2. Сопоставление эксперимента с расчетом теплообмена в зернистых материалах

• по формуле (4) находится эффективная теплопроводность зернистого материала.

Сопоставление расчета с экспериментом

По предложенной методике рассчитаны коэффициенты теплопроводности зернистых материалов при повышенном давлении газообразной среды. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными (рис. 3–5).

Как видно на рисунках, расчетные значения коэффициента теплопроводности как качественно, так и количественно хорошо

согласуются с экспериментальными данными. Среднеквадратическое отклонение для 63 точек не превышает 20 % при доверительной вероятности 0,95.

Выполнена оценка возможности возникновения конвекции в мелкозернистых плотных (низкопористых, $\Pi < 15\%$) горных породах [16]. Расчеты проведены для образцов слюдокерамики (модельный пористый материал), в порах которых находятся аргон или вода при давлении 0,1 и 100 МПа.

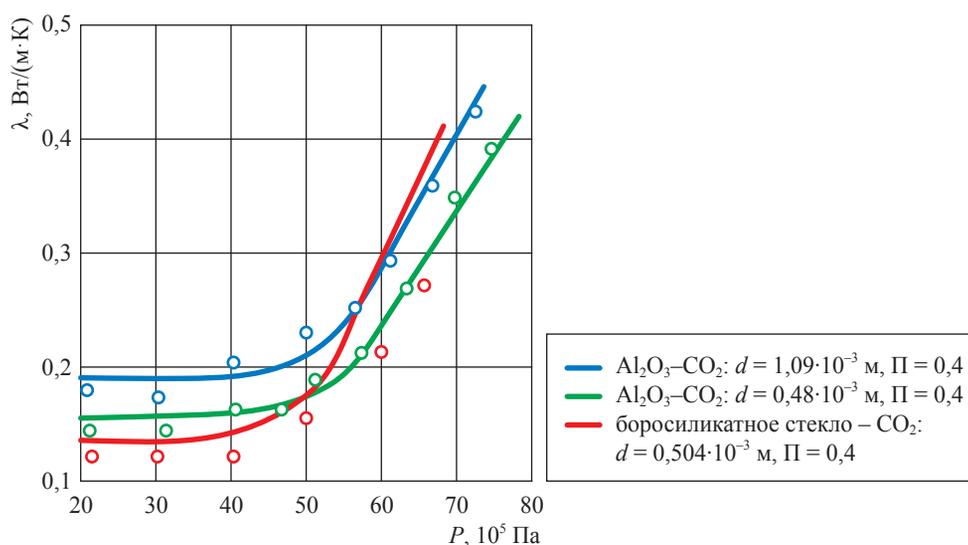


Рис. 3. Сопоставление эксперимента [15] с расчетом

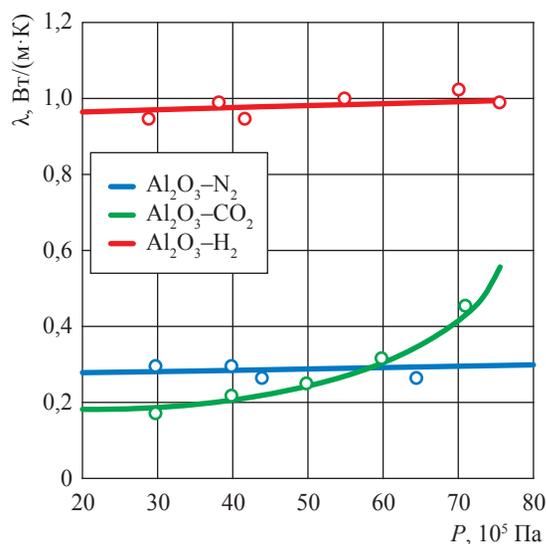


Рис. 4. Зависимость теплопроводности засыпки из Al_2O_3 от давления и вида газа наполнителя: сопоставление эксперимента [15] с расчетом

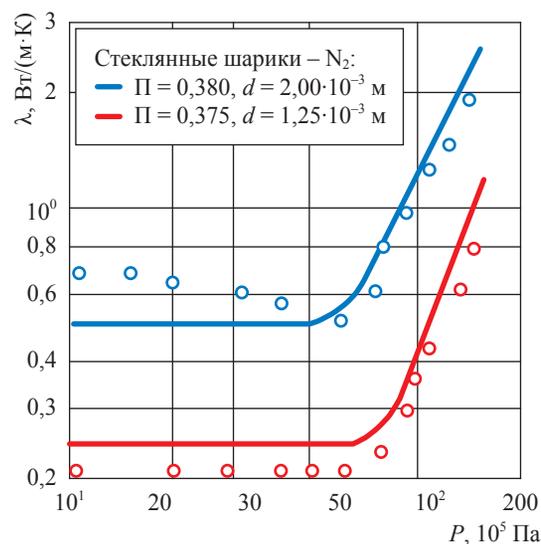


Рис. 5. Зависимость теплопроводности засыпки стеклянных шариков от давления и диаметра шариков: сопоставление эксперимента [9] с расчетом

Результаты расчета показывают, что в высокопористых ($\Pi \approx 0,4$) крупнозернистых ($d = 0,5 \dots 2,0$ мм) материалах коэффициент теплопроводности резко возрастает при увеличении давления газа наполнителя.

Оценки возможности возникновения конвекции в слое слюдокерамики показали, что в широком диапазоне изменения давления и при различных средах, насыщающих поры, фильтрационное число Рэлея Ra^* во всех случаях меньше критического значения 40, выше которого возникает естественная конвекция.

Список литературы

1. Чжань. Естественная конвекция в замкнутой прямоугольной полости, заполненной пористым материалом / Чжань, Айви, Бэрри // Теплопередача. – 1970. – № 1. – С. 23–30.
2. Комбарну М.А. Тепловая конвекция в пористой среде / М.А. Комбарну, Е.А. Брюн // Тепло- и массообмен: сб. – Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова АН БССР, 1972. – Т. 9. – Ч. 2. – С. 141–162.
3. Власюк М.П. Исследование переноса тепла при естественной конвекции в проницаемых пористых материалах / М.П. Власюк, В.И. Полежаев // Тепло- и массообмен: сб. – Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова АН БССР, 1972. – Т. 1. – Ч. 2. – С. 366–373.
4. Kaneko T. An experimental study of natural convection in inclined porous media / T. Kaneko, M.F. Montadi, K. Aziz // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1974. – Т. 17. – № 4. – С. 485–496.
5. Combarnous M. Modelisation de la convection naturelle an sein d'une couche poreuse horizontale al'aide d'un coefficient de transfert colide-fluide / M. Combarnous, S. Bories // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1974. – Т. 17. – № 4. – С. 505–515.
6. Власюк М.П. Естественная конвекция и перенос тепла в проницаемых пористых материалах / М.П. Власюк, В.И. Полежаев. – М.: Институт прикладной математики АН СССР, 1975. – Препринт № 77. – 78 с.
7. Buretta R.J. Convective heat transfer in a liquid saturated porous layer / R.J. Buretta, A.S. Berman // Journal of Applied Mechanics. – 1976. – Т. 43. – № 2. – С. 249–253.
8. Неусихин И.Я. Экспериментальное исследование свободной конвекции в слоях сыпучих строительных материалов / И.Я. Неусихин, В.А. Покатиллов // Инженерно-физический журнал. – 1979. – Т. 36. – № 6. – С. 1108–1109.
9. Katto Y. Criterien for the onset of convective flow in a fluid in a porous medium / Y. Katto, T. Masuoka // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1967. – Т. 10. – № 3. – С. 297–309.
10. Elder J.W. Steady free thermal convection in a porous medium heated from below / J.W. Elder // Journal of Fluid Mechanics. – 1967. – Т. 27. – С. 29–48.
11. Волков Д.П. Теплопроводность и проницаемость неоднородных материалов: автореф. дис. ... к.т.н. / Д.П. Волков. – Л.: ЛИТМО, 1982.
12. Шейдеггер А.Е. Физика течения жидкостей через пористые среды = The physics of flow through porous media / А.Е. Шейдеггер; пер. с англ. В.Н. Николаевского. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 249 с.
13. Волков Д.П. Проницаемость пористых материалов / Д.П. Волков // Инженерно-физический журнал. – 1981. – Т. 41. – № 3. – С. 421–427.
14. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
15. Weininger J.L. Thermal conductivity of granular beds filled with compressed gases / J.L. Weininger, W.G. Schneider // Industrial and Engineering Chemistry. – 1951. – Т. 43. – № 5. – С. 1229–1233.
16. Volkov D.P. Analytical estimates of permeability and possible convective heat transfer in compact porous fluid-saturated rocks / D.P. Volkov, Y.P. Zarichnyak, A.E. Ramazonova et. al // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 702–706.

Analysis of occurrence of convective heat transfer in granular materials

D.P. Volkov^{1*}, Yu.P. Zarichnyak¹, N.N. Romanov², M.A. Simonova³

¹ ITMO University, Bld. 49, lit. A, Kronverkskiy avenue, St. Petersburg, 197101, Russian Federation

² University of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Bld. 149, Moskovskiy avenue, St. Petersburg, 196105, Russian Federation

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Bld. 29, Politekhnicheskaya street, St. Petersburg, 195251, Russian Federation

E-mail: dp-lv@yandex.ru

Abstract. The analysis of the occurrence of convective heat transfer in layers of granular materials is carried out. A method for calculating the thermal conductivity coefficient of a layer of granular material in the presence of convection is proposed. The results of the calculation according to the proposed method are compared with the experimental data. The results of the calculation showed that convective heat transfer occurred in highly porous coarse-grained materials at high fluid pressure (gas, liquid) in the pores.

Keywords: porous medium, thermal conductivity, pressure, convection, permeability.

References

- ZHAN, IVY, BARRY. Natural convection in a closed rectangular cavity filled with a porous material [Yestestvennaya konvektsiya v zamknutoy pryamougolnoy polosti, zapolnennoy pristym materialom]. Translated from English. *Teploperedacha* [Russian transl. of the Journal of heat transfer. Transactions of the ASME. Series C], 1970, no. 1, pp. 23–30. (Russ.).
- KOMBARNU, M.A., E.A. BRUN. Thermal convection in a porous medium [Teplovaya konvektsiya v poristoy srede]. In: *Heat and mass transfer* [Teplo- i massoperenos]: collected book, 1972, vol. 9, pt. 2, pp. 141–162. (Russ.).
- VLASYUK, M.P., V.I. POLEZHAYEV. Investigation of heat transfer under natural convection in permeable porous materials [Issledovaniye perenosa tepla pri yestestvennoy konvektsii v pronitsayemykh poristyykh materialakh]. In: *Heat and mass transfer* [Teplo- i massoperenos]: collected book, 1972, vol. 1, pt. 2, pp. 366–373. (Russ.).
- KANEKO, T., M.F. MONTADI, K. AZIZ. An experimental study of natural convection in inclined porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1974, vol. 17, no. 4, pp. 485–496. ISSN 0017-9310.
- COMBARNOUS, M., S. BORIES. Modeling of natural convection within a horizontal porous layer using a colide-fluid transfer coefficient [Modelisation de la convection naturelle an sein d'une couche porouse horizontale al'aide d'un coefficient de transfert colide-fluide]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1974, vol. 17, no. 4, pp. 505–515. ISSN 0017-9310. (French).
- VLASYUK, M.P., V.I. POLEZHAYEV. *Natural convection and heat transfer in permeable porous materials* [Yestestvennaya konvektsiya i perenos tepla v pronitsayemykh poristyykh materialakh]: preprint. Moscow: Institute of Applied Mathematics of the USSR Academy of Sciences, 1975, no. 77. (Russ.).
- BURETTA, R.J., A.S. BERMAN. Convective heat transfer in a liquid saturated porous layer. *Journal of Applied Mechanics*, 1976, vol. 43, no. 2, pp. 249–253. ISSN 0021-8944.
- NEUSIKHIN, I.Ya., V.A. POKATILOV. Experimental study of free convection in layers of loose building materials [Eksperimentalnoye issledovaniye svobodnoy konvektsii v sloyakh sypuchikh stroitelnykh materialov]. *Inzhenerno-fizicheskii Zhurnal*, 1979, vol. 36, no. 6, pp. 1108–1109. ISSN 0021-0285. (Russ.).
- KATTO, Y., T. MASUOKA. Criterion for the onset of convective flow in a fluid in a porous medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1967, vol. 10, no. 3, pp. 297–309. ISSN 0017-9310.
- ELDER, J.W. Steady free thermal convection in a porous medium heated from below. *Journal of Fluid Mechanics*, 1967, vol. 27, pp. 29–48. ISSN 0022-1120.
- VOLKOV, D.P. *Thermal conductivity and permeability of inhomogeneous materials* [Teploprovodnost i pronitsayemost neodnorodnykh materialov]: Synopsis of Candidate thesis (Engineering). Leningrad Institute of Precise Mechanics and Optics (LITMO). 1982. (Russ.).
- SCHEIDEGGER, A.E. *The physics of flow through porous media* [Fizika techeniya zhidkostey cherez poristyye srede]. Transl. from English. Moscow: Gostoptekhizdat, 1960. (Russ.).
- VOLKOV, D.P. Permittivity of porous materials [Pronitsayemost poristyykh materialov]. *Inzhenerno-fizicheskii Zhurnal*, 1981, vol. 41, no. 3, pp. 421–427. ISSN 0021-0285. (Russ.).
- DULNEV, G.N., Yu.P. ZARICHNYAK. *Thermal conductivity of mixtures and composite materials* [Teploprovodnost smesey i kompozitsionnykh materialov]. Leningrad, USSR: Energiya, 1974. (Russ.).
- WEININGER, J.L., W.G. SCHNEIDER. Thermal conductivity of granular beds filled with compressed gases. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1951, vol. 43, no. 5, pp. 1229–1233, ISSN 0019-7866.
- VOLKOV, D.P., Y.P. ZARICHNYAK, A.E. RAMAZANOVA, et al. Analytical estimates of permeability and possible convective heat transfer in compact porous fluid-saturated rocks. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2016, vol. 80, no. 6, pp. 702–706, ISSN 1062-8738.

УДК 553.981:536.7

Моделирование термодинамических свойств природного газа, залегающего в пластах в условиях высоких температур и давлений

А.Р. Базаев¹, Э.А. Базаев^{1*}, Б.К. Османова¹, А.А. Абдурашидова¹, Е.Б. Григорьев²

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

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

* E-mail: emilbazaev@gmail.com

Тезисы. Приведены результаты расчета термических и калорических свойств смеси метана с водой полиномиальным уравнением состояния – разложением фактора сжимаемости в ряды по степеням приведенных плотности и температуры, описывающим экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости со средней относительной погрешностью 0,9 %.

Ключевые слова:

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

Природный газ в естественных условиях контактирует с краевой (подошвенной) и погребенной водой, поэтому он насыщен парами воды. При пластовых температурах, превосходящих 473,15 К, и средних давлениях содержание паров воды в газе становится весьма большим, а при высоких давлениях значительно увеличивается растворимость газа в погребенной воде. Вследствие этого водяной пар, содержащийся в природном газе, может заметно изменять его объемные свойства, что необходимо учитывать при подсчете запасов и разработке глубокозалегающих газовых месторождений [1].

Для оценки запасов природного газа, залегающего в пластах в условиях высоких температур (T) и давлений (p), а также выбора оптимального режима его добычи необходимо знание термодинамических свойств газа в зависимости не только от температуры и давления, но и от растворимости газа в воде (при высоких давлениях) и растворимости воды в газе (при высоких температурах).

В данной работе по экспериментальным данным о $(p, \rho, T)_x = (p, V, T)_x$ -зависимостях модели природного газа (система «метан – вода») по изотермам (523,15...653,15 К) [1–3] получено трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости Z в ряды по степеням приведенной плотности $\omega = \rho/\rho_k$, приведенной температуры $\tau = T/T_k$ и состава x , описывающее экспериментальные значения давления газовой фазы системы «метан – вода» со средней относительной погрешностью 0,9 %:

$$Z = \frac{p}{RT\rho} = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s \frac{a_{ijk} \omega^i x^k}{\tau^j}$$

или

$$p = RT\rho \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s \frac{a_{ijk} \omega^i x^k}{\tau^j} \right), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Коэффициенты уравнения (1) (табл. 1) определили по экспериментальным p, ρ, T, x -данным [1–3] усовершенствованным методом наименьших квадратов [4–6],

предварительно согласовав функцию $p(\omega, \tau)_x$ и ее производные $\left(\frac{\partial p}{\partial \omega}\right)_{\tau, x}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{\omega, x}$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \omega^2}\right)_{\tau, x}$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \tau^2}\right)_{\omega, x}$ на границах областей действия уравнения (1) [3, 5, 7].

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1)

a_{100}	233,6195	a_{200}	-2188,5512	a_{300}	-4307,4872	a_{400}	-7114,6174
a_{101}	-319,8775	a_{201}	4533,8173	a_{301}	-9800,4727	a_{401}	66332,8382
a_{102}	107,4696	a_{202}	-2193,6842	a_{302}	9690,6672	a_{402}	-45222,6026
a_{110}	-658,5281	a_{210}	6313,9732	a_{320}	12649,5818	a_{410}	5583,3479
a_{111}	806,9145	a_{211}	-18643,3015	a_{311}	106678,6315	a_{411}	-372801,1868
a_{112}	-245,6356	a_{212}	9784,8308	a_{312}	-76179,6546	a_{412}	237691,7249
a_{120}	623,6748	a_{220}	-6220,2975	a_{320}	-11323,8183	a_{420}	7530,6125
a_{121}	-794,1551	a_{221}	27581,5107	a_{321}	-219384,1941	a_{421}	676740,9973
a_{122}	246,1938	a_{222}	-11722,4116	a_{322}	102598,6291	a_{422}	-307530,3086
a_{130}	-200,4396	a_{230}	2097,5559	a_{330}	2971,2359	a_{430}	-5972,4469
a_{131}	323,1008	a_{231}	-13461,4715	a_{331}	122287,2965	a_{431}	-369659,1821
a_{132}	-85,2896	a_{232}	2098,1503	a_{332}	-15144,6490	a_{432}	42405,9352

Расчет термодинамических свойств

Из-за большого объема материала ниже приведены результаты расчета для смеси состава $x = 0,5$ мол. доли, а зависимость термодинамических свойств от концентрации – для плотности смеси $\rho = 30$ кг/м³. Характер изменений основных термодинамических свойств смеси всех исследованных составов идентичен.

Коэффициент изотермической сжимаемости [8]:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T^{-1}. \quad (2)$$

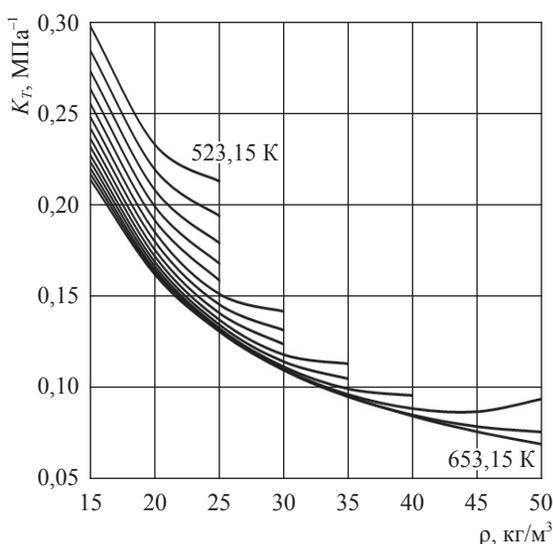


Рис. 1. Изотермы K_T , ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

Из уравнений (1) и (2) получаем:

$$K_T(\rho, T) = -\frac{1}{\rho} \left[RT \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_{кр}^j \rho^i (i+1)}{\rho_{кр}^i T^j} \right) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Как видно на рис. 1, величина K_T смеси падает с ростом ρ . С увеличением концентрации величина K_T слабо растет до концентрации 0,6 мол. доли воды, проходит минимум при значении $x = 0,8$ мол. доли воды и далее резко растет (рис. 2).

Коэффициент объемного термического расширения [8]:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T^{-1}. \quad (4)$$

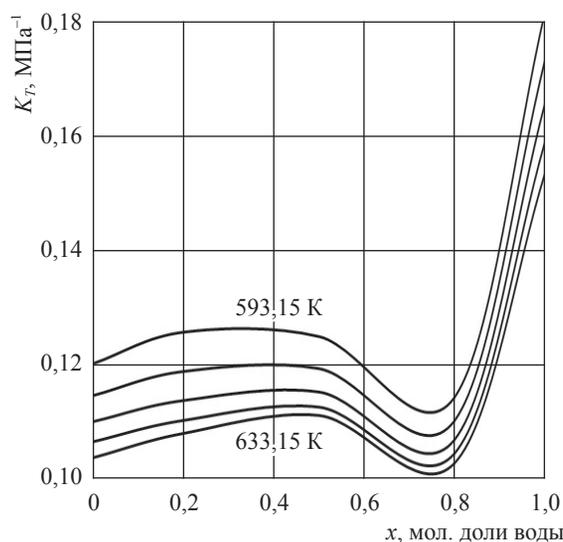


Рис. 2. Изотермы зависимости K_T смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

Совместное решение уравнения (1) и выражения (4) дает:

$$\alpha(\rho, T) = \frac{1}{\rho} \left[R\rho \left(1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{S_i} a_{ij} \frac{T_k^j \rho^i (1-j)}{\rho_k^i T^j} \right) \right] \times \left[RT \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_{кр}^j \rho^i (i+1)}{\rho_{кр}^i T^j} \right) \right]^{-1} \quad (5)$$

Характер зависимости α -смеси от ρ и T аналогичен характеру зависимости K_T (рис. 3). Величина α практически не зависит от концентрации в пределах до $x = 0,8$ мол. доли воды, а при больших концентрациях растет (рис. 4).

Коэффициент давления [8]:

$$\beta = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \quad (6)$$

Из уравнений (1) и (6) получаем:

$$\beta(\rho, T) = R\rho \left(1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{S_i} a_{ij} \frac{T_k^j \rho^i (1-j)}{\rho_k^i T^j} \right) \quad (7)$$

С ростом ρ величина β смеси растет для всех изотерм, кроме $T = 653,15$ К (рис. 5). С ростом концентрации воды величина β практически не меняется (рис. 6).

Внутреннее давление. Общее давление (p) в реальной системе зависит от интенсивности теплового движения молекул (кинетического давления, p_k) и межмолекулярного взаимодействия (внутреннего давления, p_v) [9, 10], т.е.

$$p_v = p - p_k$$

или

$$p_v = p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \quad (8)$$

Из уравнений (1) и (8) получаем:

$$p_v(\rho, T) = R \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_{кр}^j \rho^{i+1} j}{\rho_{кр}^i T^{j-1}} \quad (9)$$

Внутреннее давление смеси убывает с ростом плотности (рис. 7), но для $T > 633,15$ К сначала наблюдается его рост, а с увеличением плотности – убывание. С ростом концентрации воды характер поведения p_v смеси аналогичен поведению β (рис. 8).

Величину p_v можно выразить через коэффициенты изотермической сжимаемости (см. уравнение (2)) и объемного термического расширения (см. уравнение (4)):

$$p_v = p - \frac{\alpha T}{K_T} \quad (10)$$

Основные термодинамические свойства смесей можно рассчитать как изменение их относительно идеальное газовое состояние при $p = 0,1$ МПа в диапазоне исследованных температур.

Изохорная теплоемкость. Для расчета изохорной теплоемкости смесей (C_v) [8]

$$C_v - C_{v_0} = - \int_{p_0}^p T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_\rho \frac{dp}{\rho^2} \quad (11)$$

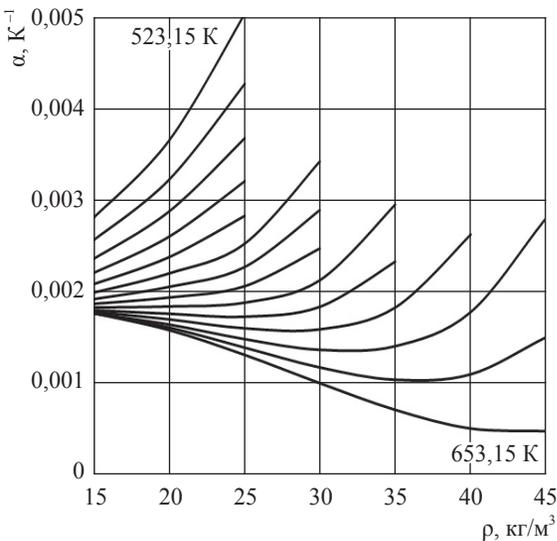


Рис. 3. Изотермы α , ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

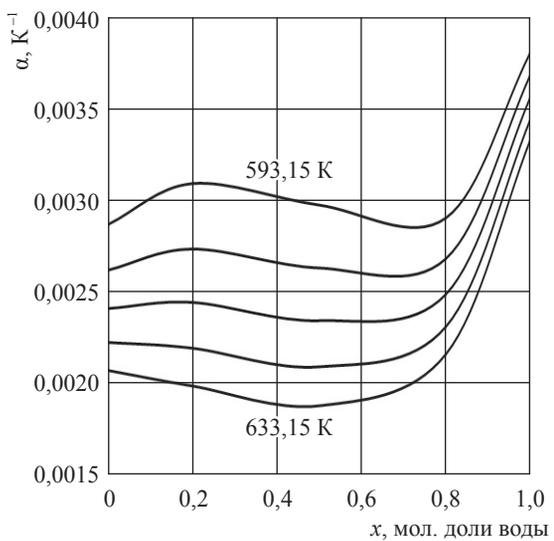


Рис. 4. Изотермы зависимости α смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

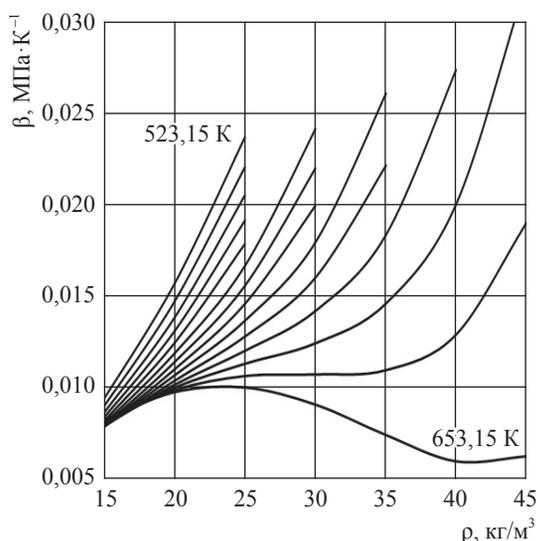


Рис. 5. Изотермы β, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

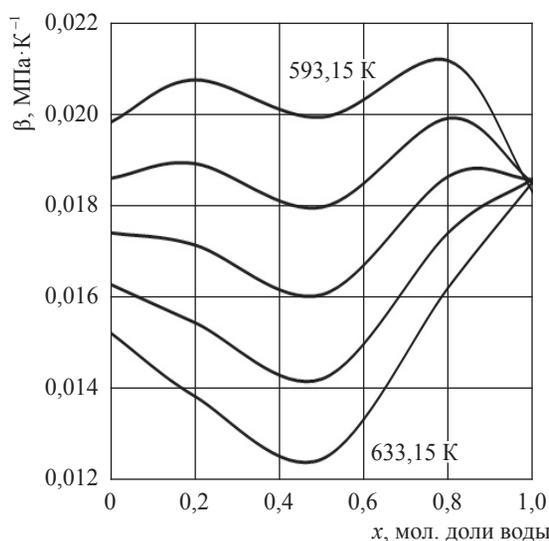


Рис. 6. Изотермы зависимости β смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

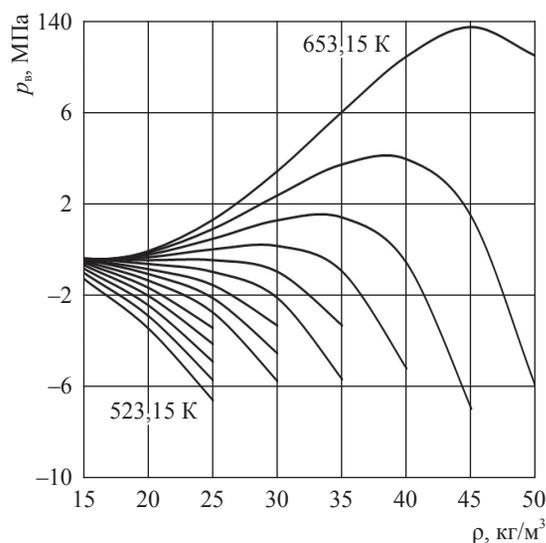


Рис. 7. Изотермы p_v, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

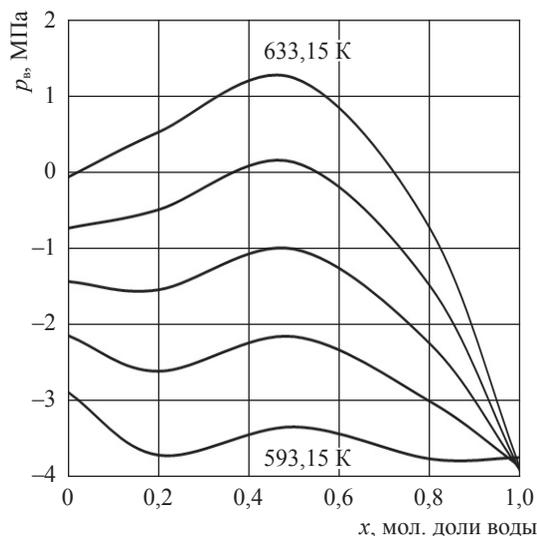


Рис. 8. Изотермы зависимости p_v смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

необходимо знать ее значения в идеальном газе (состоянии $(C_{v,0})$). Для этого запишем выражение для изобарной теплоемкости смесей в идеальном газе [11]:

$$C_{p_0}(T, x) = (1-x)C_{p_0}^b(T) + xC_{p_0}^c(T), \quad (12)$$

где $C_{p_0}^b(T)$ и $C_{p_0}^c(T)$ – изобарные теплоемкости соответственно воды и метана в идеальном газе, определяемые эмпирическим уравнением [11]:

$$C_{p_0}^0(T) = A + BT + CT^2 + DT^3. \quad (13)$$

Следовательно, для смесей в идеальном газе

$$C_{v_0}(T, x) = C_{p_0}(T, x) - R. \quad (14)$$

Из уравнения (1) с учетом уравнений (11) и (14) получим выражение для расчета величины C_v смесей:

$$C_v(\rho, T) = R \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_{кр}^j (1-j) j}{\rho_{кр}^i T^j i} (\rho^i - \rho_0^i) + C_{v_0}(T)_x. \quad (15)$$

На рис. 9 видно, что C_v при всех температурах плавно растет с увеличением ρ , а в зависимости от концентрации воды (рис. 10) имеет минимум в диапазоне $x = 0,6 \dots 0,8$ мол. доли воды.

Изобарная теплоемкость. Характер зависимости изобарной теплоемкости смеси (C_p) от T , ρ и x , рассчитанной по Э.Э. Шпильрайну, П.М. Кессельману [8], иллюстрируют рис. 11 и 12:

$$C_p = C_v + T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho}{\rho^2 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T} \quad (16)$$

Изобарная теплоемкость смеси в зависимости от ρ ведет себя аналогично изохорной (см. рис. 11), а концентрационная зависимость аналогична зависимости C_v (см. рис. 12).

Скорость звука. Данные о скорости распространения звука (w) в смеси вместе с данными о ее плотности могут быть использованы для построения термодинамических энтропийных диаграмм, необходимых для расчета тепловых процессов, происходящих в экстракционных и энергетических установках. Зависимость w в среде от ρ и T определяется [8] выражением

$$w^2(\rho, T) = \frac{C_p(\rho, T)}{C_v(\rho, T)} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \quad (17)$$

Величина w в смеси уменьшается с ростом ρ (рис. 13). Концентрационная зависимость w

имеет максимумы при $x = 0,8$ мол. доли воды, которые увеличиваются с ростом T (рис. 14).

Показатель адиабаты k смеси [7] имеет аналогичную со скоростью звука зависимость от ρ , T и концентрации (рис. 15, 16):

$$k(\rho, T) = \frac{\rho}{p(\rho, T)} \frac{C_p(\rho, T)}{C_v(\rho, T)} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \quad (18)$$

Энергия Гельмгольца. Выражение для расчета изменений энергии Гельмгольца чистого вещества (F) относительно идеальное газового состояния [11] применимо и для смеси постоянного состава ($x = \text{const}$):

$$F - F_0 = - \int_{V_0}^V \left(p - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V_0} = \int_0^p \frac{p - RT\rho}{\rho^2} d\rho + RT \ln \frac{\rho}{\rho_0} \quad (19)$$

Энергия Гельмгольца смеси в идеальное газовое состояние:

$$F_0(T) = H_0(T) - S_0(T)T - RT, \quad (20)$$

где зависимости энтальпии (H_0) и энтропии (S_0) от температуры определяются как

$$H_0(T) = H_0(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p_0}(T) dT; \quad (21)$$

$$S_0(T) = S_0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_{p_0}(T)}{T} dT. \quad (22)$$

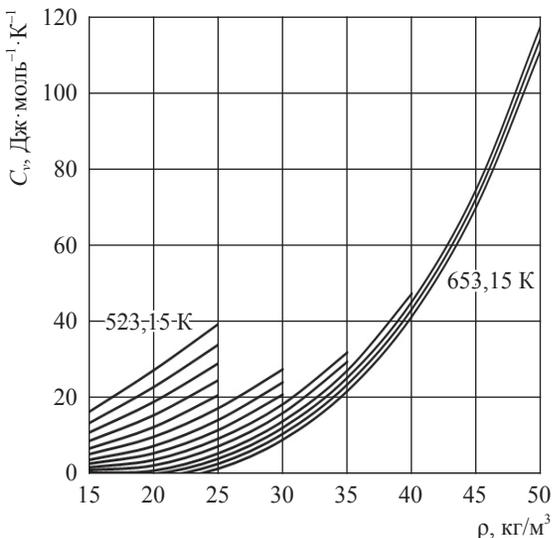


Рис. 9. Изотермы C_v , ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

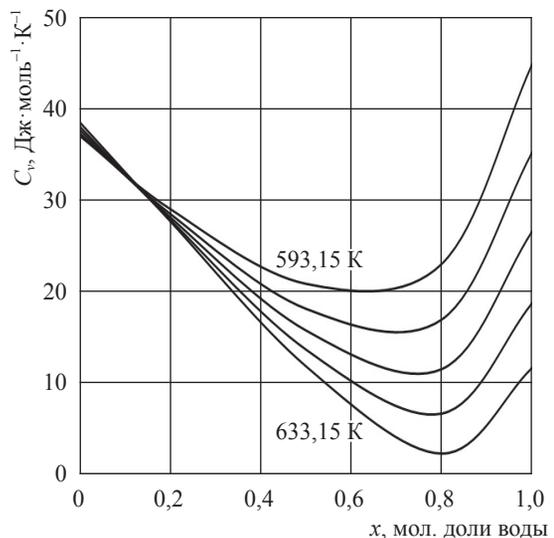


Рис. 10. Изотермы зависимости C_v смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

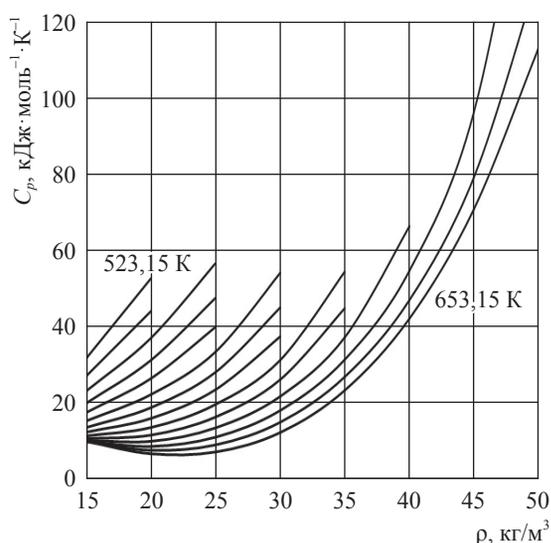


Рис. 11. Изотермы C_p, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

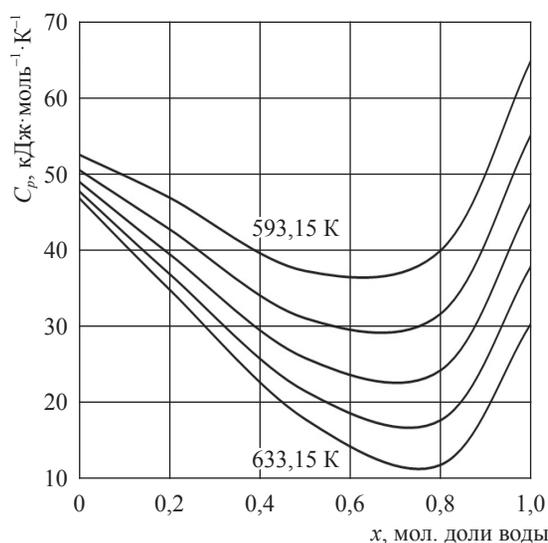


Рис. 12. Изотермы зависимости C_p смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30 \text{ кг/м}^3$

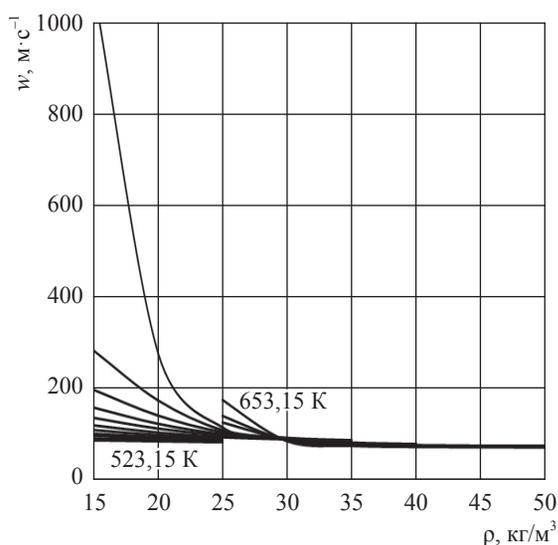


Рис. 13. Изотермы w, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

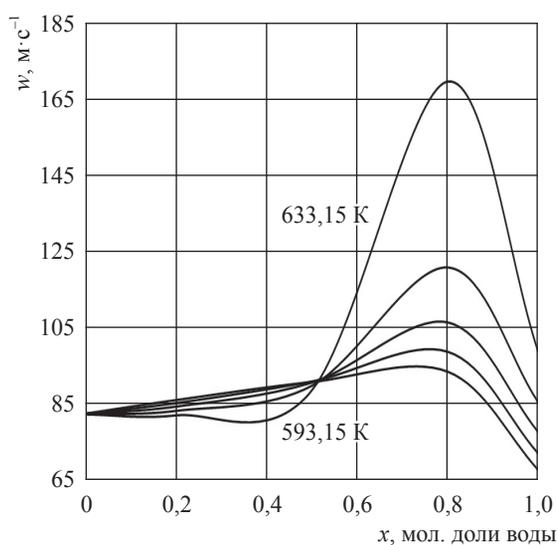


Рис. 14. Изотермы w зависимости смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30 \text{ кг/м}^3$

В табл. 2 приведены значения H_0 и S_0 для чистых веществ в идеальном газе в состоянии [12, 13].

Из уравнения (1) с учетом формул (19)–(22) получаем выражение для расчета F смеси постоянного состава ($x = \text{const}$) в зависимости от ρ и T :

$$F(\rho, T) = RT \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{S_i} a_{ij} \frac{T_{\text{кр}}^j \rho^i}{\rho_{\text{кр}}^i T^j} + RT \ln \frac{\rho}{\rho_0} + F_0(T). \quad (23)$$

Энергия Гельмгольца смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды уменьшается с ростом T и незначительно растет с увеличением ρ (рис. 17). С ростом концентрации воды

Таблица 2

Энтальпия и энтропия веществ в стандартном состоянии

Вещество	H_0 , Дж/моль, для $T_0 = 100 \text{ К}$	S_0 , Дж/(моль·К), для $T = 298 \text{ К}$
Вода	3289	188,74
Метан	3509	186,19

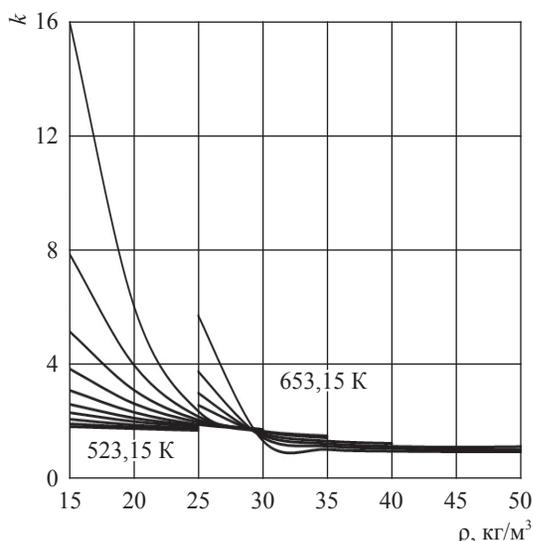


Рис. 15. Изотермы k, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

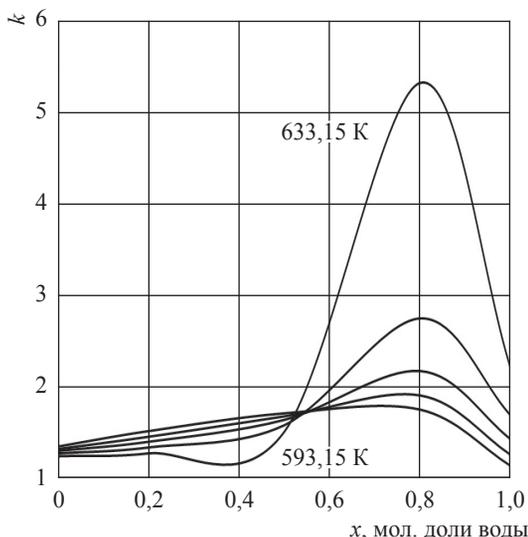


Рис. 16. Изотермы k зависимости смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30 \text{ кг/м}^3$

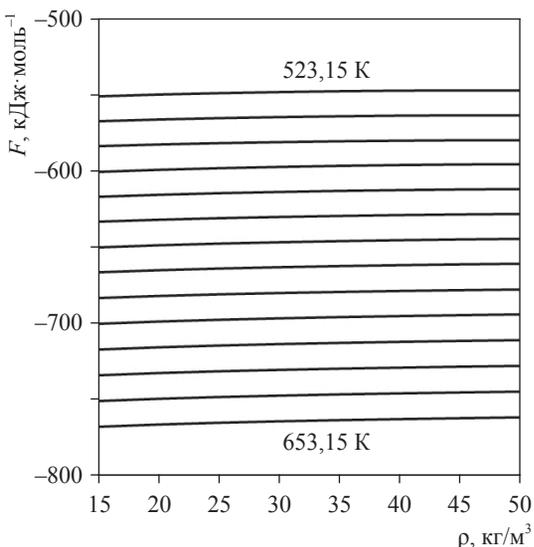


Рис. 17. Изотермы F, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

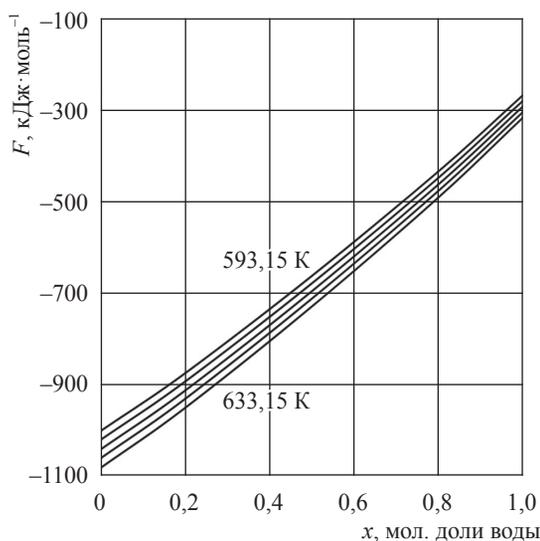


Рис. 18. Изотермы зависимости F смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30 \text{ кг/м}^3$

значения F увеличиваются независимо от T (рис. 18).

Энтропия. Изменение энтропии смеси постоянного состава (S) относительно идеаль-ногазового состояния можно рассчитать [11] по выражению

$$S - S_0 = \int_V^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV + R \ln \frac{V}{V^0} = - \int_0^p \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p - R p \right] \frac{dp}{\rho^2} - R \ln \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (24)$$

Из уравнений (1), (22) и (24) получаем:

$$S(\rho, T) = -R \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{S_i} a_{ij} \frac{T_k^j \rho^i (1-j)}{\rho_k^i T^j i} + \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right) + S_0(T). \quad (25)$$

Энтропия смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды убывает с ростом ρ и возрастает с повышением T (рис. 19). Значения S с ростом концентрации воды падают (рис. 20).

Энтальпия. На рис. 21 представлена зависимость энтальпии (H) смеси «метан – вода»

состава $x = 0,5$ мол. доли воды от ρ и T , рассчитанная [11] по выражению

$$H(\rho, T) = F(\rho, T) + TS(\rho, T) + RTZ(\rho, T). \quad (26)$$

Как видно, значения H смеси с ростом ρ слабо убывают, а для $T > 643,15$ К незначительно растут (рис. 22).

Внутренняя энергия смеси постоянного состава рассчитывается по формуле

$$U(\rho, T) = F(\rho, T) + TS(\rho, T). \quad (27)$$

Подстановкой в выражение (27) значения F (см. формулу (23)) и S (см. формулу (25)), рассчитаны значения U . Характер поведения U аналогичен поведению H (рис. 23, 24).

Энергия Гиббса. Зная зависимости H и S смеси постоянного состава от ρ и T , можно рассчитать энергию Гиббса:

$$G(\rho, T) = H(\rho, T) - TS(\rho, T). \quad (28)$$

Зависимости G от ρ , T и концентрации (рис. 25, 26) аналогичны зависимостям F (см. рис. 17, 18).

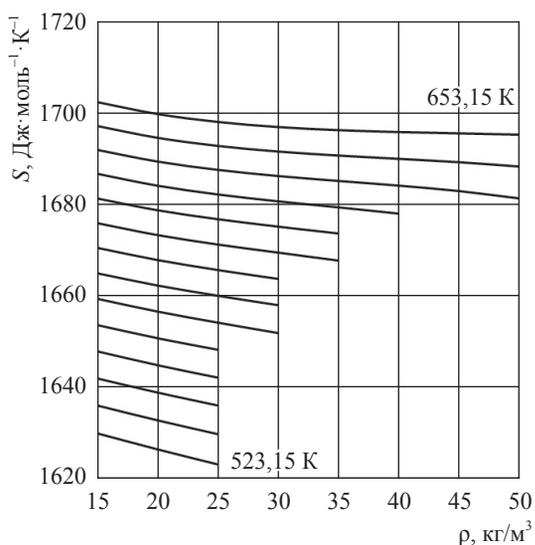


Рис. 19. Изотермы S, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

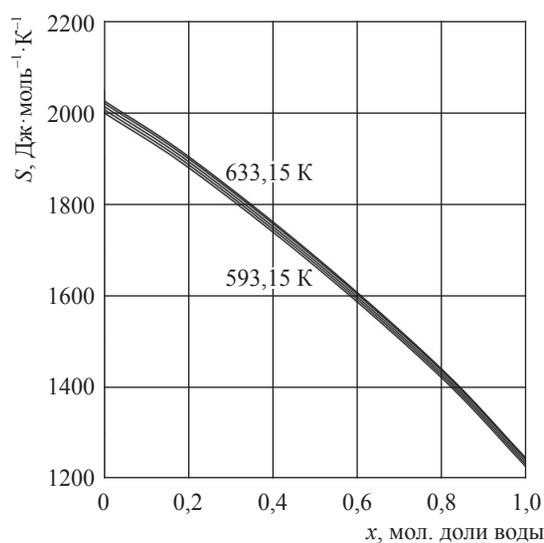


Рис. 20. Изотермы зависимости S смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

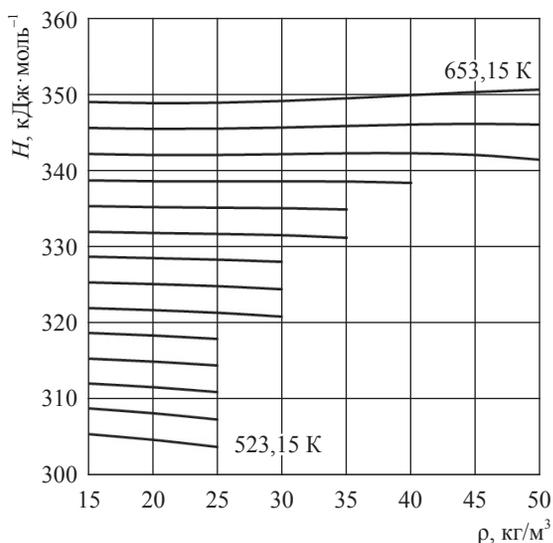


Рис. 21. Изотермы H, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

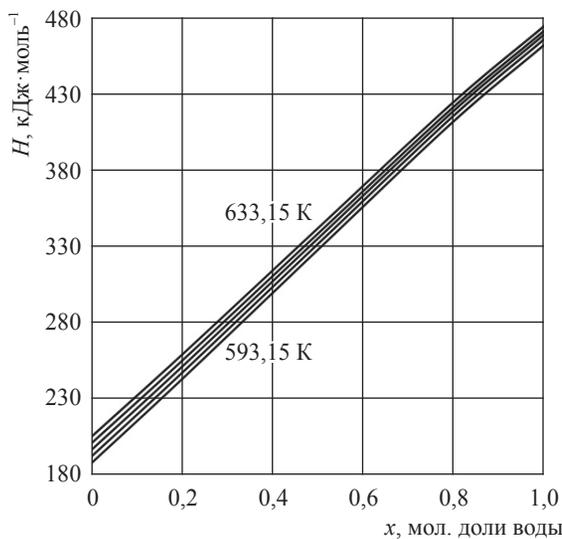


Рис. 22. Изотермы зависимости H смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

Дифференциальный изотермический дроссельный эффект представляет собой уменьшение H смеси при медленном протекании ее под действием постоянного перепада давлений сквозь пористую перегородку без изменения T :

$$d^{из} = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T^{-1} \quad (29)$$

Из выражений (1) и (29) получаем:

$$d^{из}(\rho, T) = \frac{1}{\rho} - \frac{T}{\rho^2} \left[R\rho \left(1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{S_i} a_{ij} \frac{T_k^j \rho^i (1-j)}{\rho_k^i T^j} \right) \right] \times \left[RT \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_{кр}^j \rho^i (i+1)}{\rho_{кр}^i T^j} \right) \right]^{-1} \quad (30)$$

Значения $d^{из}$ с ростом ρ смеси вначале убывают (для $T < 613,15$ К) и для $T > 613,15$ К плавно растут, имеют максимумы в зависимости от T и с ростом ρ убывают (рис. 27).

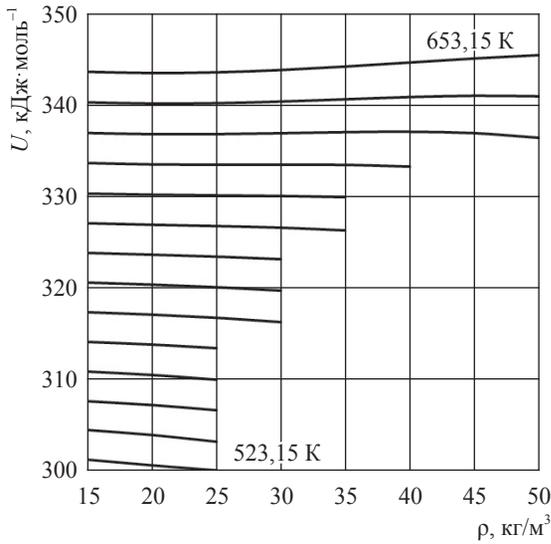


Рис. 23. Изотермы U, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

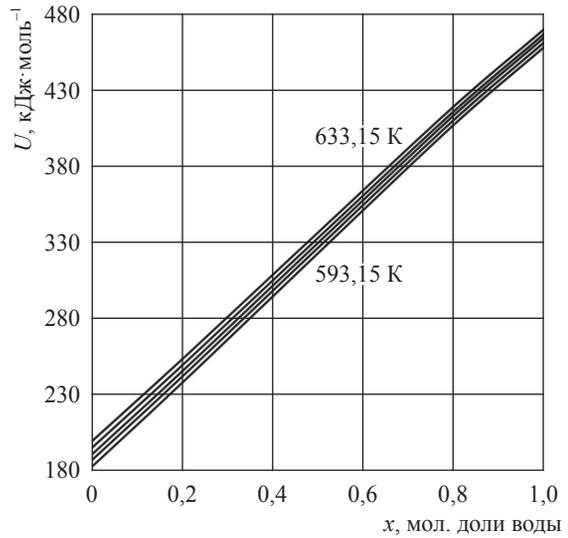


Рис. 24. Изотермы зависимости U смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

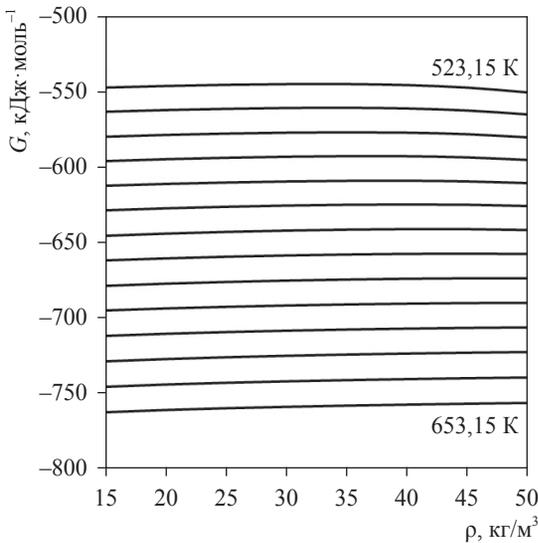


Рис. 25. Изотермы G, ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

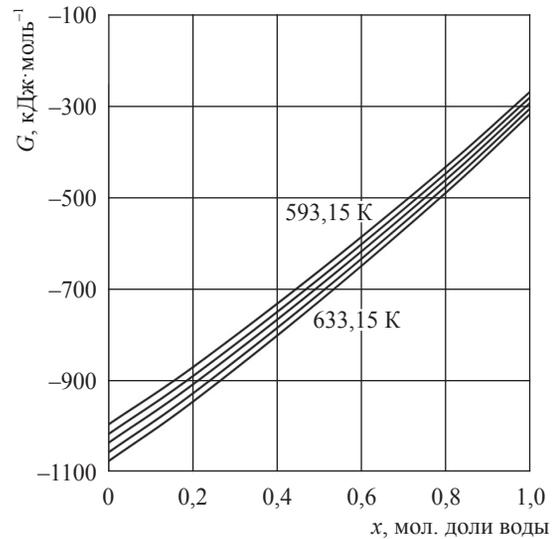


Рис. 26. Изотермы зависимости G смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

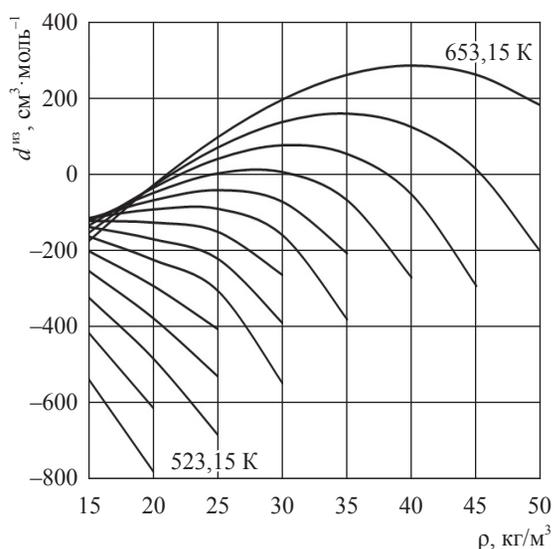


Рис. 27. Изотермы d^{ms} , ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

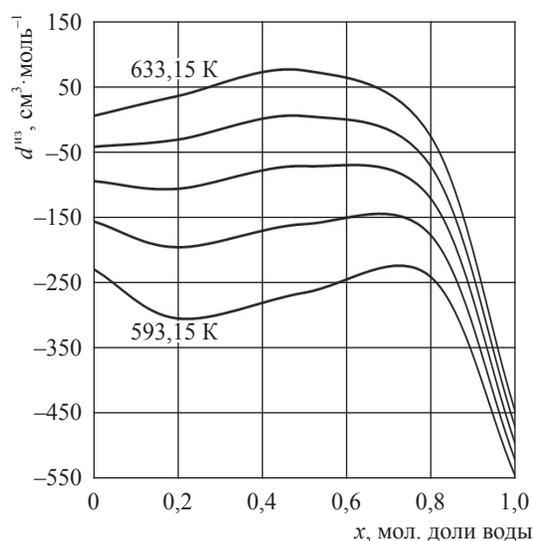


Рис. 28. Изотермы зависимости d^{ms} смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

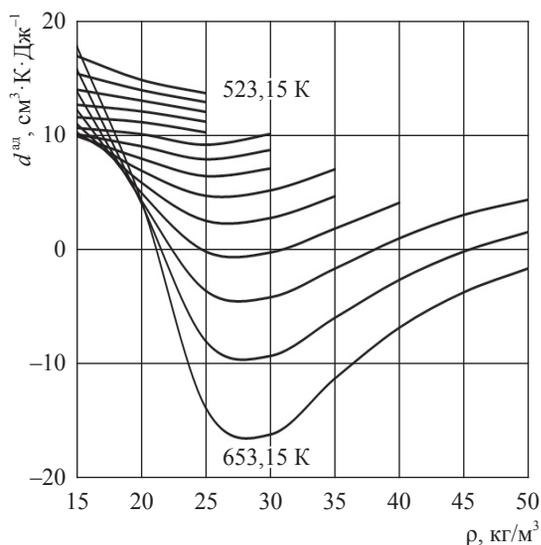


Рис. 29. Изотермы d^{ad} , ρ -зависимости смеси «метан – вода» состава $x = 0,5$ мол. доли воды

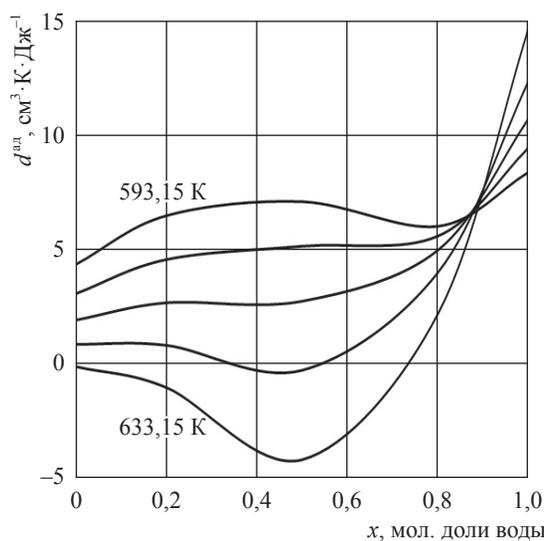


Рис. 30. Изотермы зависимости d^{ad} смеси «метан – вода» от концентрации для $\rho = 30$ кг/м³

Величина d^{ms} от концентрации $x = 0,8$ мол. доли воды практически не зависит, а далее ее значения уменьшаются с ростом концентрации (рис. 28).

Дифференциальный адиабатный дроссельный эффект есть изменение температуры смеси при медленном протекании ее под действием постоянного перепада давлений сквозь пористую перегородку без теплообмена с внешней средой:

$$d^{ad}(\rho, T) = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{d^{ms}(\rho, T)}{C_p(\rho, T)}. \quad (31)$$

Адиабатический дроссельный эффект с ростом ρ и T снижается, имеет минимум при $\rho \sim 30$ кг/м³ и далее плавно усиливается (рис. 29). Концентрационная зависимость d^{ad} имеет особенность в области $x \sim 0,9$ мол. доли воды (рис. 30).

Список литературы

1. Базаев А.Р. Объемные свойства природного газа, залегающего в пластах в условиях высоких температур и давлений / А.Р. Базаев, Э.А. Базаев // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 5 (37): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 30–37.
2. NIST Chemistry WebBook. – <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>
3. Александров А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: справ. / А.А. Александров, Б.А. Григорьев. – М.: Издательство МЭИ, 1999. – 168 с.
4. Базаев А.Р. P , ρ , T , x -зависимости сверхкритических водных растворов алифатических спиртов / А.Р. Базаев, Б.К. Карабекова, А.А. Абдурашидова // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2013. – Т. 8. – № 2. – С. 11–38.
5. Сычев В.В. Термодинамические свойства азота / В.В. Сычев, А.А. Вассерман и др. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 352 с.
6. Вукалович М.П. Методы построения уравнений состояния веществ по экспериментальным термодинамическим данным с применением электронно-вычислительных цифровых машин / М.П. Вукалович, В.В. Алтунин, Г.А. Спиридонов // Теплофизика высоких температур. – 1967. – Т. 5. – № 2. – С. 265.
7. Карабекова Б.К. Уравнение состояния для водно-спиртовых растворов в широком диапазоне параметров / Б.К. Карабекова, А.Р. Базаев // Материалы VI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». – Махачкала, 2013. – С. 300–307.
8. Шпильрайн Э.Э. Основы теории теплофизических свойств веществ / Э.Э. Шпильрайн, П.М. Кессельман. – М.: Энергия, 1977. – 248 с.
9. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия / Э.А. Мелвин-Хьюз. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 1148с.
10. Карцев В.Н. Температурная зависимость внутреннего давления жидкостей / В.Н. Карцев, М.Н. Родникова, Й. Бартел, С.Н. Штыков // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С.1016–1018.
11. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: справ. пособие; пер с англ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; под. ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
12. Cooper J.R. Representation of the ideal-gas thermodynamic properties of water / J.R. Cooper // International Journal of Thermophysics. – 1982. – Т. 3. – № 1. – С. 35.
13. Chao J. Ideal gas thermodynamic properties of simple alkanols / J. Chao, K.R. Hall // International Journal of Thermophysics. – 1986. – Т. 7. – № 2. – С. 431–442.

Modelling thermodynamic properties of natural gas bedded in conditions of high temperatures and high pressures

A.R. Bazayev¹, E.A. Bazayev^{1*}, B.K. Osmanova¹, A.A. Abdurashidova¹, Ye.B. Grigoryev²

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

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

* E-mail: emilbazayev@gmail.com

Abstract. The article discloses the results of calculating thermal and calorific properties for a water-methane mixture using a polynomial equation of state, namely by expansion of the compressibility factor into a series according to the extents of the reduced density and the reduced temperature values. This equation describes the experimental p, ρ, T, x -dependencies with the average relative error of 0,9 %.

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

References

1. BAZAYEV, A.R., E.A. BAZAYEV. Volumetric properties of natural gas bedded in conditions of high temperatures and high pressures [Obyemnyye svoystva prirodnogo gaza, zalegayushchego v plastakh v usloviyakh vysokikh temperature i davleniy]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2018, no. 5 (37): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 30–37. ISSN 2306-9849. (Russ.).
2. *NIST Chemistry WebBook* [online]. Available from: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
3. ALEKSANDROV, A.A., B.A. GRIGORYEV. *Tables of thermophysical properties of water and aqueous vapor* [Tablitsy teplofizicheskikh svoystv vody i vodyanogo para]: reference book. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 1999. (Russ.).
4. BAZAYEV, A.R., B.K. KARABEKOVA, A.A. ABDURASHIDOVA. P, r, T, x -dependencies of supercritical aqueous solutions of aliphatic alcohols [P, r, T, x -zavisimosti sverhkriticheskikh vodnykh rastvorov alifaticeskikh spirtov]. *Sverkhkriticheskiye fluidy: teoriya i praktika*, 2013, vol. 8, no. 2, pp. 11–38, ISSN 1992-8130. (Russ.).
5. SYCHEV, B.V., A.A. VASSERMAN, et al. *Thermodynamic properties of nitrogen* [Termodinamicheskiye svoystva azota]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 1977. (Russ.).
6. VUKALOVICH, M.P., V.V. ALTUNIN, G.A. SPIRIDONOV. Methods for constructing equations of substance state according to experimental thermodynamic data through application of digital computers [Metody postroyeniya uravneniy sostoyaniya veshchestv po eksperimentalnym termodinamicheskim dannym s primeneniym elektronno-vychislitelnykh tsifrovyykh mashin]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 1967, vol. 5, no. 2, pp. 265, ISSN 0040-3644. (Russ.).
7. KARABEKOVA, B.K., A.R. BAZAYEV. Equation of state for aqua-alcoholic solutions in wide range of parameters [Uravneniye sostoyaniya dlya vodno-spirtovykh rastvorov v shirokom diapazone parametrov]. In: *Proc. of the VI School of younger scientists "Actual problems of developing renewable resources"*, Makhachkala, 2013, pp. 300–307. (Russ.).
8. SHPILRAYN, E.E., P.M. KESSELMAN. *Fundamentals of theory on thermophysical properties of substances* [Osnovy teorii teplofizicheskikh svoystv veshchestv]. Moscow: Energiya, 1977. (Russ.).
9. MOELWYN-HUGHES, E.A. *Physical chemistry* [Fizicheskaya khimiya]. Translated from English. Moscow: Izdatelstvo Inostrannoy Literatury, 1962. (Russ.).
10. KARTSEV, V.N., M.N. RODNIKOVA, J. BARTEL, et al. Temperature dependency of internal pressure of liquids [Temperaturnaya zavisimost vnutrennego davleniya zhidkostey]. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 2002, vol. 76, no. 6, pp. 1016–1018, ISSN 0044-4537. (Russ.).
11. REID, R.C., J.M. PRAUSNITZ, K.Th. SHERWOOD. *The properties of gases and liquids* [Svoystva gazov i zhidkostey]: reference manual. Translated from English. 3rd ed., revised. Leningrad: Khimiya, 1982. (Russ.).
12. COOPER, J.R. Representation of the ideal-gas thermodynamic properties of water / *International Journal of Thermophysics*, 1982, vol. 3, no. 1, pp. 35, ISSN 0195-928X.
13. CHAO, J., K.R. HALL. Ideal gas thermodynamic properties of simple alkanols. *International Journal of Thermophysics*, 1986, vol. 7, no. 2, pp. 431–442, ISSN 0195-928X.

УДК 547: 533: 536: 539.3

Уравнения упругости насыщенных паров бензола в пределах температур от 281,3 до 562,6 К

Ф.Г. Абдуллаев

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджан, Az10L0, Баку, Азадлыг проспекти, д. 20
E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru

Тезисы. В результате анализа и тщательной графоаналитической обработки как собственных, так и опубликованных другими авторами экспериментальных данных установлены наиболее надежные из них. Впервые составлена подробная таблица опытных значений упругости насыщенных паров бензола, охватывающая широкий интервал температур – от 281,3 до 562,6 К. Предложено теоретически наиболее обоснованное и практически достаточно удобное новое уравнение для описания температурной зависимости упругости насыщенных паров бензола, для которой определены коэффициенты по интервалам температур. Для вычисления первой и второй производных упругости насыщенных паров бензола найдены новые формулы, и по ним вычислены их значения. Кроме того, представлен обзор научно-исследовательских работ, выполненных в проблемной лаборатории «Термодинамика углеводородов» АЗИНЕФТЕХИМ им. М. Азизбекова в период 1964–1992 гг.

Ключевые слова: упругость паров, насыщенный пар, критическая температура, приведенная температура, критическое давление, приведенное давление.

Бензол и его моноалкил- и галогенпроизводные, а также их смеси широко применяются в нефтяной, нефтеперерабатывающей, химической промышленности и энергетике как исходный, промежуточный и конечный продукты, кроме того, как теплоноситель и горючее. В связи с этим эффективность процессов, проводимых во всех перечисленных отраслях, требует наличия достоверных данных о теплофизических свойствах этих классов веществ, охватывающих широкие диапазоны изменения температур и давлений. Наряду с отмеченными наличие подробных опытных данных о теплофизических свойствах для отдельных классов веществ имеет также важное научное значение для разработки теории реальных газов, жидкостей и их смесей.

Необходимо также подчеркнуть, что ароматические углеводороды, галогензамещенные бензола и их смеси отнесены к числу технически важных веществ, для которых, согласно программе Международного союза теоретической и прикладной химии (*англ.* International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), предусматривается разработка международных таблиц теплофизических свойств, основу которых должны составлять точные и достаточно подробные экспериментальные данные. С учетом изложенного все выполняемые работы являлись частью исследований, проводимых в СССР в рамках этой программы в проблемной лаборатории «Термодинамика углеводородов» АЗИНЕФТЕХИМ им. М. Азизбекова в период 1964–1992 гг. под руководством профессоров А.М. Мамедова и Т.С. Ахундова. В исследованиях непосредственное участие принимали кандидаты технических наук Ф.Г. Абдуллаев, Н.Н. Асадуллаева, Ш.Ю. Иманов, А.Д. Таиров, Н.Э. Гасанова, Р.А. Ексаев, Ч.И. Султанов, А.И. Искендеров, Ю.А. Джабиев, Н.И. Джафарова, Р.Т. Ахундов, Ю.Б. Ишханов, А.А. Гусейнов, Н.М. Мордухаев.

Для проведения запланированных экспериментальных исследований по измерению термических, calorических и переносных свойств¹ ароматических углеводородов в жидкой, газообразной, двухфазной, критической и сверхкритической областях параметров состояния в проблемной лаборатории «Термодинамика углеводородов» были созданы и сооружены четыре высокоточные уникальные экспериментальные установки. Во всех экспериментальных установках температура измерялась

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.

Таблица 1

Погрешности измерения удельного объема v

$\rho_{кр}$	P_s , бар	δv , %
0...0,036	1...60	Не более 0,2
0,036...1,0	P_s ...125	Не более 0,1
1,0...1,7	P_s ...250	0,05...0,1
> 1,7	P_s ...500	0,05...0,1

Таблица 2

Погрешности измерения давления насыщения и удельного объема на кривой упругости

$T_{кр}$, °C	δP_s , %	$\delta v'$, %	$\delta v''$, %
До 0,65	До 0,2	0,05...0,1	0,2
0,65...0,98	До 0,2	0,10...0,15	0,2...0,25
0,98...1,00	До 0,2	0,15...0,8	0,25...0,8

Таблица 3

Погрешность измерения теплоемкости и энтальпии

τ	P , бар	Погрешность, %
Жидкость		
0,5...0,93	250	0,3...0,4
0,93...1,00	250	0,4...0,8
1,00...1,07	40...65	0,6...1,7
	65...250	0,3...0,6
1,07...1,20	45...250	0,3...0,6
Пар		
0,5...0,9	0...15	0,3...0,5
0,9...1,20	15...45	0,4...1,7

образцовыми платиновыми термометрами сопротивления в комплекте с потенциометрами Р 308 и Р 309 класса точности 0,002 и 0,005 соответственно. Давление измерялось грузопоршневыми манометрами МП-600 и МП-60 класса точности 0,01 и 0,05 соответственно.

Исследования термических свойств, т.е. P - v - T - и P_s - T_s -зависимостей, проводились пьезометром постоянного объема методом, предложенным С.Л. Ривкиным и Т.С. Ахундовым, в пределах температур $T = 293,15...673,15$ К и давлений $P = 1...500$ бар. По результатам этих исследований опубликована 21 научная статья.

Изобарная теплоемкость (C_p) измерялась адиабатическим проточным калориметром с замкнутой циркуляционной схемой методом калориметрического измерения расхода. Этот метод, разработанный во Всесоюзном теплотехническом институте [1], позволяет достаточно точно измерять C_p жидкостей и газов в диапазонах $T = 273,15...693,15$ К и $P = 0...250$ бар. По результатам этих исследований опубликованы две научные статьи.

Погрешности (δ) измерений давления насыщения (P_s), удельного объема (v), в том числе кипящей жидкости (v') и сухого насыщенного пара (v''), в диапазонах критической плотности ($\rho_{кр}$), критической температуры ($T_{кр}$) и P_s , а также погрешности измерений теплоемкости и энтальпии в интервалах давлений и приведенных температур $\tau = T_s/T_{кр}$, где T_s – температура кипения, приведены в табл. 1–3.

Коэффициент динамической вязкости в жидкой фазе измерялся капиллярным вискозиметром, разработанным в Государственном институте азотной промышленности И.Ф. Голубевым и др. [2], в пределах $T = 293,15...548,15$ К и $P = 1...400$ бар. Максимальная относительная погрешность при измерениях коэффициента динамической вязкости жидкостей составляла примерно 1,2 %. По результатам этих исследований опубликованы 7 научных статей.

Коэффициент теплопроводности в жидкой и газообразной фазах исследовался методом нагретой нити [3] в пределах $T = 293,15...698,15$ К и $P = 1...300$ бар (табл. 4).

Таблица 4

Погрешности значений коэффициента теплопроводности

T, K	$P, \text{ бар}$	Погрешность, %
До $0,96T_{кр}$	$P_s \dots 300$	$\approx 1,6$
$(0,96 \dots 1,04)T_{кр}$	$P_s \dots 2P_{кр}$	$\approx 1,6 \dots 3,0$
	$2P_{кр} \dots 300$	$\approx 1,6$
$1,04T_{кр} \dots 700$	$1 \dots 300$	$\approx 1,6$

По результатам этих исследований опубликованы 7 научных статей.

За период 1965–1975 гг. в проблемной лаборатории «Термодинамика углеводородов» проведены экспериментальные исследования P - v - T - и P_s - T_s -зависимостей, изобарной теплоемкости C_p , коэффициентов динамической вязкости и теплопроводности бензола, толуола, этилбензола и *o*-, *m*-, *p*-ксилолов. Полученные данные опубликованы в 37 научных статьях.

С 1976 г. в лаборатории наряду с моноалкилпроизводными бензола начались и экспериментальные исследования теплофизических свойств смесей бензола с моноалкил- и галогенпроизводными, а также и углеводородами из других рядов. Кроме того, подробно исследовались и углеводороды ряда галогенпроизводных бензола. Ответственным исполнителем и одним из научных руководителей новых работ был Ф.Г. Абдуллаев.

Вследствие специфических свойств как смесей, так индивидуальных веществ, а также необходимости проведения измерений в ранее не исследованной газообразной и сверхкритической областях параметров состояния потребовались как внесение конструктивных изменений в некоторые узлы существующих экспериментальных установок, так и сооружение новых экспериментальных установок, которые были осуществлены авторами новых работ.

Исследование P - v - T - и P_s - T_s -зависимостей фтор-, хлор- и нитробензолов, а также смесей бензола с толуолом, этилбензолом, фтор- и хлорбензолами проводились с использованием пьезометра постоянного объема в пределах $T = 298,15 \dots 648,15 \text{ K}$ и $P = 1 \dots 500 \text{ бар}$ в жидкой и газообразной фазах.

Измерения изобарной теплоемкости фторбензола и хлорбензола и смесей бензола с фтор- и хлорбензолами¹ проводились проточным адиабатическим калориметром в интервалах $T = 293,15 \dots 633,15 \text{ K}$ и $P = 1 \dots 250 \text{ бар}$, включая жидкую и паровую области.

Коэффициенты динамической вязкости¹ фторбензола, хлорбензола и смесей бензола с толуолом, этилбензолом, фторбензолом и хлорбензолом в жидкой фазе исследовались на вновь сооруженной экспериментальной установке при помощи капиллярного вискозиметра И.Ф. Голубева в интервале $T = 293,15 \dots 548,15 \text{ K}$ и $P = 1 \dots 400 \text{ бар}$.

Для проведения исследований в жидкой, газообразной, критической и сверхкритической областях параметров состояния была сооружена новая экспериментальная установка, реализующая капиллярный метод измерения вязкости при помощи вискозиметра И.Ф. Голубева с вынесенным капилляром. На этой установке проведены экспериментальные исследования вязкостей бензола, толуола, этилбензола, *o*-, *m*-, *p*-ксилолов, фторбензола, хлорбензола, смесей бензола с толуолом, этилбензолом, фторбензолом и хлорбензолом в пределах $T = 353,15 \dots 673,15 \text{ K}$ и $P = 1 \dots 400 \text{ бар}$ ¹.

Теплопроводность фторбензола, хлорбензола и смесей бензола с толуолом, этилбензолом, фтор- и хлорбензолами в жидкой и газообразной фазах исследовалась методом нагретой нити с вновь сооруженной ячейкой в интервалах $T = 300 \dots 650 \text{ K}$ и $P = 1 \dots 300 \text{ бар}$ ¹.

На основе полученных подробных достоверных опытных данных составлены десятки новых уравнений состояния для жидких углеводородов. Впервые в Азербайджане для газообразного бензола, толуола, этилбензола и других исследованных газов составлены уравнения состояния в вириальной форме. Предложены новые уравнения для описания давления насыщенных паров, динамической вязкости и теплопроводности исследованных веществ. Установлены новые обобщающие закономерности для P - v - T - и P_s - T_s -зависимостей, а также динамической вязкости углеводородов ароматического ряда¹.

С учетом сказанного настоящая работа посвящена исследованию и аналитическому

Таблица 5

Подробная таблица достоверных опытных данных об упругости насыщенных паров бензола в пределах приведенных температур $\tau = 0,50 \dots 1,00$

τ	P , бар	τ	P , бар	τ	P , бар
0,50	$5,50122 \cdot 10^{-2}$	0,74	5,06504	0,89	21,9656
0,51	$7,36910 \cdot 10^{-2}$	0,76	6,38374	0,90	23,8089
0,52	$9,73668 \cdot 10^{-2}$	0,77	7,13421	0,91	25,7580
0,53	0,127025	0,78	7,94887	0,92	27,8264
0,55	0,208766	0,79	8,82228	0,93	30,0165
0,56	0,263348	0,80	9,76864	0,94	32,3298
0,58	0,407246	0,81	10,7834	0,95	34,7886
0,60	0,608510	0,82	11,8736	0,96	37,3920
0,62	0,881976	0,83	13,0440	0,97	40,1315
0,64	1,244152	0,84	14,2987	0,98	43,0417
0,66	1,713016	0,85	15,6381	0,99	46,0976
0,68	2,306189	0,86	17,0732	0,995	47,6737
0,70	3,042672	0,87	18,6037	0,998	48,6534
0,72	3,957428	0,88	20,2333	1,00	49,4290

описанию упругости насыщенных паров бензола в широком диапазоне изменения температур и составлению подробной таблицы их достоверных значений. Рассматривались имеющиеся экспериментальные данные об упругости насыщенных паров бензола¹. Все без исключения данные подвергались тщательной графоаналитической обработке. В результате установлены наиболее надежные опытные значения, и впервые составлена подробная таблица опытных значений упругости насыщенных паров бензола, охватывающих широкий интервал температур $\tau = 0,50 \dots 1,00$ (табл. 5).

Для описания $P_s = f(T_s)$ -зависимости бензола проверялась пригодность различных формул типа уравнения Антуана, а также интерполяционных уравнений, состоящих из множества членов. Оказалось, что они или недостаточно точны, или же слишком громоздки.

Поэтому для выявления закономерности изменения упругости насыщенных паров бензола с изменением температуры проводилась тщательная графоаналитическая обработка полученных данных построением различных функций в P - T -координатах. В результате этих исследований установлено, что упругость насыщенных паров бензола с увеличением температуры растет по экспоненциальному закону

$$P_s = P_{кр} \exp\left(\frac{\mu gh}{R_\mu T_s}\right), \quad (1)$$

где $P_{кр}$ – критическое давление; μ – молекулярная масса; g – ускорение свободного падения

($w_n = \mu gh$ – потенциальная энергия молекулы); R_μ – молярная газовая постоянная.

Формула (1) выводится подобно барометрической формуле. Поскольку при создании давления насыщенного пара наряду с потенциальной участвует и кинетическая энергия молекул, то в формуле (1) необходимо (целесообразно) взамен потенциальной использовать полную энергию молекул ($w = w_n + w_k$, где w_k – кинетическая энергия молекулы):

$$P_s = P_{кр} \exp\left(\frac{w}{R_\mu T_s}\right) \quad (2)$$

или

$$P_s = P_{кр} \exp\left(\frac{w_n + w_k}{R_\mu T_s}\right). \quad (3)$$

В процессе парообразования, т.е. при фазовом переходе вещества из жидкого в газообразное состояние, полная энергия будет равна теплоте парообразования, т.е. $w = \Delta H_v$, которая по уравнению Клапейрона – Клаузиуса выражается как

$$\Delta H_v = T_s(v'' - v') \frac{dP_s}{dT_s}. \quad (4)$$

Кроме того, теплота парообразования определяется как

$$\Delta H_v = \Delta U_v + P(v'' - v'), \quad (5)$$

где ΔU_v – внутренняя энергия парообразования, а $P(v'' - v')$ – работа расширения пара. С учетом формулы (5) формула (3) имеет вид

$$P_s = P_{кр} \exp\left(\frac{\Delta U_v + P\Delta v}{R_\mu T_s}\right), \tag{6}$$

где $\frac{\Delta U_v}{R_\mu T_s}$ выражает потенциальную, а $\frac{P\Delta v}{R_\mu T_s}$ – кинетическую энергии молекул пара. С целью определения значений, соответствующих этим энергиям, воспользуемся заменой

$$\frac{\Delta U_v + P\Delta v}{R_\mu T_s} = s_0 + \frac{S_1}{\tau^{\alpha}} \tag{7}$$

и запишем формулу (6) в виде

$$P_s = P_{кр} \exp\left(s_0 + \frac{S_1}{\tau^{\alpha}}\right), \tag{8}$$

где s_0 , s_1 и α – коэффициенты, зависящие от рода жидкости и интервала температуры.

Для проверки справедливости и определения значений коэффициентов уравнения (8) напомним его в виде

$$\pi_s = \exp\left(s_0 + \frac{S_1}{\tau^{\alpha}}\right) \tag{9}$$

или

$$\ln \pi_s = s_0 + \frac{s_1 T_{кр}^{\alpha}}{T_s^{\alpha}}, \tag{10}$$

где $\pi_s = P_s/P_{кр}$ – приведенное давление.

Анализ показал, что во всем рассматриваемом широком интервале температур от 281,30 до 562,60 К, т.е. ≈ 281 К, упругость насыщенных паров бензола описать с требуемой достаточно высокой точностью уравнением (8) с тремя коэффициентами не удается. Для этого нужно уравнение с большим числом коэффициентов, что с практической точки зрения нецелесообразно.

С целью описания с требуемой высокой точностью упругости насыщенных паров бензола весь рассматриваемый широкий диапазон температур разбивается на шесть относительно узких интервалов и для каждого из них составлено локальное уравнение в виде (8) со своими коэффициентами. Для каждого интервала

температур решением формулы (8) методом наименьших квадратов с учетом всех имеющихся опытных точек, принадлежащих к этому интервалу, определены значения коэффициентов α , s_0 и s_1 (табл. 6).

Если обозначить

$$S = s_1 T_{кр}^{\alpha}, \tag{11}$$

уравнение (8) примет вид

$$P_s = P_{кр} \exp\left(s_0 + \frac{S}{T_s^{\alpha}}\right). \tag{12}$$

Вычисленные данные по упругости насыщенных паров бензола в пределах $T = 281,3...562,6$ К с помощью предложенной формулы (8) с использованием значений ее коэффициентов, приведенных в табл. 6, сопоставлены с экспериментальными результатами (см. табл. 1). Во всем исследованном интервале температур средние расхождения составляют $\pm 0,02$ %, а максимальные в отдельных точках не превышают $\pm 0,06$ %.

С учетом удобства вычислений с помощью формулы (8) и высокой точности результатов рассчитаны упругости насыщенных паров бензола с интервалом в десять градусов и составлена подробная таблица достоверных данных (табл. 7).

Кроме того, наличие высокоточного уравнения упругости насыщенных паров позволяет найти значения 1-й и 2-й производной от P_s , которые представляют самостоятельный научный интерес как при определении наклона кривой, изображающей зависимость давления паров от температуры, критических параметров и выявлении наклона изотерм плотности в двухфазной области, так и при определении погрешностей отнесения.

Для вычисления 1-й производной из уравнения (8) получили формулу в виде

$$P'_s = -P_s \frac{s_1 \alpha T_{кр}^{\alpha}}{T_s^{\alpha+1}}, \tag{13}$$

Таблица 6

Значения коэффициентов уравнения (12)

T, K	α	s_0	s_1	$T_{кр}^{\alpha}$	$S = s_1 T_{кр}^{\alpha}$
0,50...0,60	1,42	3,734759	-3,937245	8040,5103	-31657,459
0,60...0,70	1,37	4,056873	-4,198916	5858,3272	-24598,624
0,70...0,80	1,26	4,744574	-4,805686	2919,1180	-14028,364
0,80...0,90	0,93	6,965290	-6,977459	361,83144	-2519,8984
0,90...1,00	0,60	11,15654	-11,158827	44,680686	-498,58404

а для вычисления 2-й производной – формулу в виде

$$P_s'' = P_s \frac{s_1 \alpha T_{кр}^{\alpha}}{T_s^{\alpha+1}} \left(\frac{s_1 T_{кр}^{\alpha}}{T_s^{\alpha+1}} + \alpha + 1 \right). \quad (14)$$

Во всем исследованном интервале температур с помощью формул (13) и (14) вычислены надежные значения P_s' и P_s'' (табл. 8). Сопоставление вычисленных результатов с имеющимися только вблизи критической

Таблица 7

Расчетная упругость насыщенных паров бензола (см. формулу (12))

T, K	$P_s, \text{бар}$	T, K	$P_s, \text{бар}$	T, K	$P_s, \text{бар}$
283,15	$6,06528 \cdot 10^{-2}$	443,15	8,614882	556,15	45,63984
293,15	$10,01962 \cdot 10^{-2}$	453,15	10,31369	557,15	46,19566
303,15	$15,90619 \cdot 10^{-2}$	463,15	12,24058	558,15	46,75663
313,15	$24,37123 \cdot 10^{-2}$	473,15	14,42871	559,15	47,32277
323,15	$36,17449 \cdot 10^{-2}$	483,15	16,89655	559,65	47,60779
333,15	$52,18519 \cdot 10^{-2}$	493,15	19,66449	560,15	47,89412
343,15	$73,44495 \cdot 10^{-2}$	503,15	22,75300	560,65	48,18176
353,15	1,010400	513,15	26,17910	561,15	48,47071
363,15	1,361541	523,15	29,98588	561,35	48,58666
373,15	1,800453	533,15	34,20603	561,55	48,70282
383,15	2,340255	538,15	36,48014	561,65	48,76098
393,15	2,993849	543,15	38,86850	561,85	48,87746
403,15	3,787537	548,15	41,37485	562,15	49,05257
413,15	4,730588	553,15	44,00295	562,25	49,11105
423,15	5,838916	554,15	44,54352	562,45	49,22816
433,15	7,128433	555,15	45,08914	562,60	49,31613

Таблица 8

Расчетные значения 1-й и 2-й производных от упругости насыщенных паров бензола (см. формулы (13) и (14))

T, K	$P_s', \text{мм/град}$	$P_s'', (\text{мм/град})^2$	T, K	$P_s', \text{мм/град}$	$P_s'', (\text{мм/град})^2$
283,15	2,381400	0,104304	523,15	300,67797	3,100067
293,15	3,617055	0,144226	533,15	332,75950	3,317175
303,15	5,294395	0,192682	538,15	349,62136	3,427794
313,15	7,499255	0,249700	543,15	367,03963	3,539729
323,15	10,315872	0,314951	548,15	385,02076	3,652934
333,15	13,823578	0,387784	553,15	403,57101	3,767363
343,15	18,179980	0,474406	554,15	407,34988	3,790392
353,15	23,364618	0,563521	555,15	411,15180	3,813467
363,15	29,469394	0,658028	556,15	414,97683	3,836589
373,15	36,538143	0,756519	557,15	418,82500	3,859757
383,15	44,607463	0,857664	558,15	422,69636	3,882970
393,15	53,695454	0,960018	559,15	426,59095	3,906229
403,15	64,934721	1,120211	559,65	428,54698	3,916780
413,15	76,733731	1,239689	560,15	430,50883	3,929532
423,15	89,728366	1,359128	560,65	432,47651	3,941201
433,15	103,91212	1,477316	561,15	434,45003	3,952881
443,15	119,26675	1,593123	561,35	435,24108	3,957555
453,15	135,76319	1,705516	561,55	436,03306	3,962232
463,15	154,14249	1,945559	561,65	436,42940	3,964571
473,15	174,35845	2,097845	561,85	437,22278	3,969251
483,15	196,10238	2,251030	562,15	438,41461	3,976273
493,15	219,37967	2,404400	562,25	438,81235	3,978614
503,15	244,18873	2,557273	562,45	439,60854	3,983299
513,15	270,73881	2,888762	562,60	440,20630	3,986814

точки единственными данными¹ показало, что расхождение не превышает $\pm 0,03\%$.

В результате анализа и тщательной графоаналитической обработки как собственных, так и имеющихся экспериментальных данных других авторов установлены наиболее надежные из них и впервые составлена подробная таблица опытных значений упругости насыщенных паров бензола, охватывающих широкий интервал температур от 281,3 до 562,6 К.

Установлено, что с изменением температуры упругость насыщенных паров бензола изменяется по экспоненциальному закону. Предложено теоретически в наиболее обоснованной и практически в достаточно удобной форме новое уравнение для описания температурной зависимости упругости насыщенных паров бензола и определены ее коэффициенты по интервалам температур.

Установлено, что степень кривизны графика P_s изменяется в зависимости от температуры, поэтому весь исследованный диапазон температур разбивался на относительно узкие интервалы, для которых найдены значения коэффициентов уравнения.

Для вычисления представляющих определенный научный интерес 1-й и 2-й производных упругости насыщенных паров бензола по температуре составлены новые формулы.

Составлены подробные таблицы достоверных расчетных значений 1-й и 2-й производных P_s в интервале температур 281,3...562,6 К.

Список литературы

1. Кириллин В.А. Исследование термодинамических свойств веществ / В.А. Кириллин, А.Е. Шейндлин. – М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 560 с.
2. Голубев И.Ф. Вязкость газов и газовых смесей / И.Ф. Голубев. – М.: Физматгиз, 1959.

Equations of elasticity of saturated benzene vapors within temperatures of 281,30...562,60 K

F.G. Abdullayev

Azerbaijan State University of Oil and Industry, Bld. 20, Azadlyg prospekti, Baku, Az10L0, Azerbaijan
E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru

Abstract. As a result of analysis and careful graph-analytical processing of both own and the available experimental data, author established the most reliable ones and for the first time compiled a detailed table of experimental values of elasticity of saturated benzene vapor covering a wide range of temperatures, namely 281,30...562,60 K. He suggested a new theoretically reasonable, practically sufficient and convenient equation to describe the temperature dependence of the elasticity of saturated toluene vapors and determined its coefficients over the temperature ranges. To calculate the first and the second derivatives of the elasticity of saturated benzene vapors, the new formulas were found.

Keywords: vapor pressure, saturated steam, critical temperature, reduced temperature, critical pressure, reduced pressure.

References

1. KIRILLIN, V.A., A.Ye. SHEYNDLIN. *Studying thermodynamic properties of substances* [Issledovaniye termodinamicheskikh svoystv veshchestv]. Moscow-Leningrad: Gosenergoizdat, 1963. (Russ.).
2. GOLUBEV, I.F. *Viscosity of gases and gas mixtures* [Vyazkost gazov i gazovykh smesey]. Moscow: Fizmatlit, 1959.

УДК: 533.735

Расчет термодиффузионных характеристик газов в рамках кинетических теорий. Разреженные газы

А.Ф. Богатырев^{1*}, О.А. Макеенкова², М.А. Кучеренко¹, Е.Б. Григорьев³

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

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Ключевые слова: термодиффузия, разреженные бинарные газовые системы, углеводороды, средняя температура, метод расчета.

Тезисы. В настоящее время накоплен определенный экспериментальный материал по исследованию транспортных свойств разреженных индивидуальных газов: вязкости, диффузии и термодиффузии. Однако во многих технологических процессах и в природе участвуют смеси разреженных газов, для которых имеется значительно меньше экспериментальных данных о транспортных свойствах, особенно об их температурной зависимости.

Ранее авторы предложили способ вычисления параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия двух газов в рамках строгой кинетической теории Чепмена – Энскога на основе температурной зависимости коэффициентов вязкости чистых газов. Метод апробирован и применен к расчету температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии, а также термодиффузионной постоянной (ТДП) при различных составах смеси и температурах холодной и горячей областей газа.

Существуют два способа определения экспериментальных значений ТДП. В своих работах авторы придерживаются метода термодиффузионного разделения газовой смеси с использованием соотношения концентраций и отношения температур горячей и холодной областей смеси. Следует отметить, что во многих случаях концентрационная зависимость ТДП гораздо существеннее температурной, которая для большинства газовых смесей не превышает 20 % в интервале температур 250...1000 К.

Концентрационная зависимость ТДП изменяется в зависимости от температур горячей и холодной областей газовой смеси. Вычисление средней температуры по общепринятой логарифмической формуле дает отклонение концентрационной зависимости ТДП, превышающее ошибку эксперимента на 2...5 % при заданных температурах холодной и горячей областей смеси.

По методике авторов статьи, основанной на вязкости чистых газов, посчитаны ТДП нескольких систем газов. Сравнение результатов расчетов с обобщением экспериментальных данных позволило сделать вывод о том, что температурной зависимостью следует либо пренебрегать, как это сделано в работах авторов, либо вычислять ее по другой формуле. Такие же, в среднем, отклонения получаются, если вместо средней логарифмической взять среднюю арифметическую или среднюю геометрическую температуры.

Процессы переноса массы и тепла затрагивают большое количество областей науки, техники и производства. При решении задачи повышения эффективности работы топливно-энергетического комплекса одними из наиболее востребованных являются сведения о таких процессах, как диффузия, вязкость и термодиффузия. В настоящее время накоплен определенный экспериментальный материал о транспортных свойствах разреженных индивидуальных газов. Значительно меньше экспериментального материала о транспортных свойствах смесей газов, особенно об их температурной зависимости. При этом именно смеси разреженных газов широко распространены в природе и участвуют во многих технологических процессах.

Для расчета и обобщения транспортных свойств чистых веществ используются методы молекулярно-кинетической теории, которые, в общем, дают неплохое согласие с экспериментом. Однако в случае расчета свойств газовых смесей получаемые данные либо существенно отличаются от экспериментальных значений, либо требуют большого объема вычислительной работы, особенно для многоатомных газов.

При расчете и проектировании промышленных процессов в топливно-энергетическом комплексе, в частности в газовой и нефтехимической технологии, недостающая информация составляет более половины всего требуемого объема исходных данных. Поскольку экспериментальный материал, как правило, ограничен, требуется создание надежных методов расчета теплофизических свойств. Из всех теплофизических свойств в настоящее время значительный экспериментальный материал имеется только по коэффициентам вязкости разреженных чистых газов. Также существует значительное количество формул, позволяющих вычислить температурную зависимость коэффициентов вязкости чистых газов. Кроме того, неплохое согласие с экспериментом дает кинетическая теория Чепмена – Энскога. В рамках этой теории авторами предложен метод вычисления коэффициентов вязкости смеси газов, коэффициентов взаимной диффузии (КВД) и термодиффузионной постоянной (ТДП) разреженных бинарных смесей углеводородных и природных газов [1–5].

В настоящее время имеется ряд методов расчета температурной зависимости указанных выше теплофизических свойств разреженных газов [6–8]. Как правило, эти методы используют экспериментальные данные не только о чистых газах, но и об их смесях. При этом используются более сложные модели взаимодействия разнородных молекул, для которых требуется вычисление интегралов столкновения.

Методика расчета

Используемая авторами методика расчета основывается на строгой кинетической теории и подразумевает вычисление комплексов, включающих в себя интегралы столкновений и параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия, исходя из теплофизических свойств индивидуальных веществ без непосредственного расчета собственно этих интегралов и эффективных диаметров молекул. На основе полученных значений комплексов для индивидуальных газов вычисляется аналогичный комплекс для смеси газов. В дальнейшем подобные комплексы можно использовать для расчета различных теплофизических свойств данной смеси газов. Такой подход позволяет существенно снизить трудоемкость вычислений транспортных свойств.

Рассмотрим предложенный метод расчета более подробно.

Для известного вида потенциала взаимодействия между молекулами можно непосредственно рассчитать значение интеграла столкновений $\Omega_i^{(22)*}$. Используя значения $\Omega_i^{(22)*}$ как функцию приведенной температуры T^* и обработав методом регрессии значения коэффициентов вязкости чистого газа при различных температурах, можно получить значения эффективного диаметра молекул σ_i и энергетического параметра ε_i/k . Значения параметров потенциала для разнородных молекул σ_{ij} и ε_{ij}/k обычно находят по различным комбинационным правилам [9, 10], используя найденные по данным о вязкости или иным способом значения σ_i , σ_j и ε_i/k , ε_j/k .

Авторами предложен несколько иной способ нахождения параметров σ_{ij} и ε_{ij}/k . Значения $\sigma_i^2 \Omega_i^{(22)*}$ обоих компонентов газовой смеси вычисляются с использованием формул строгой кинетической теории для транспортных коэффициентов [9], например, на основании значений вязкости чистых газов [1].

Коэффициент вязкости чистых газов для сферически симметричного потенциала межмолекулярного взаимодействия, согласно строгой кинетической теории [9], можно определить по следующей формуле:

$$[\eta_i]_1 = 266,93 \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_i^{(22)*}}, \quad (1)$$

где M_i – молекулярная масса; T – температура, К; $\Omega_i^{(22)*}$ – приведенный интеграл столкновений при приведенной температуре $T^* = kT/\varepsilon_i$; σ_i и ε_i/k – параметры потенциальной функции, характеризующие взаимодействие молекул газа.

Согласно этой теории k -приближение для коэффициента вязкости запишем в виде:

$$[\eta_i]_k = [\eta_i]_1 f_\eta^{(k)},$$

где $f_\eta^{(1)} = 1$.

Следует отметить, что функция $f_\eta^{(k)}$ слабо изменяется в зависимости от T^* и отличается от единицы не более чем на 0,8 %, т.е. находится в пределах погрешности измерения коэффициента вязкости.

В настоящее время для большинства разреженных газов измерена температурная зависимость коэффициента вязкости. Из этих изменений можно получить определенные сведения

о межмолекулярных силах и обобщающую формулу для расчета коэффициента вязкости чистого газа при различных температурах [9, 11].

Таким образом, используя значения вязкости чистых газов, рассчитываемые по различным обобщающим методикам, можно получить значения комплексов $\sigma_i^2 \omega_i^{(22)*}$ для двух индивидуальных газов, используя формулу (1), и затем согласно следующему соотношению найти $\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(22)*}$:

$$\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(22)*} = \frac{2\sigma_i^2 \Omega_i^{(22)*} \sigma_j^2 \Omega_j^{(22)*}}{\sigma_i^2 \Omega_i^{(22)*} + \sigma_j^2 \Omega_j^{(22)*}}. \quad (2)$$

В дальнейшем значения комплексов $\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(22)*}$ могут быть использованы для определения значений транспортных коэффициентов, в частности, термодиффузионных постоянных.

Термодиффузия

Процесс термодиффузии теоретически описывается сложными моделями, эксперимент по получению термодиффузионных характеристик также трудоемок [12–14]. Экспериментальные значения термодиффузионной постоянной (ТДП) можно вычислить по следующей формуле:

$$\alpha_T = \frac{\Delta x_{ij}}{x_i x_j \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)}, \quad (3)$$

где Δx_{ij} – термодиффузионное разделение; x_i, x_j – мольные доли тяжелого и легкого компонентов, соответственно; T_1, T_2 – температуры холодной и горячей областей газовой смеси.

Другой способ вычисления ТДП [15] обычно используется ограниченно, поэтому в своих вычислениях авторы использовали формулу (3).

Как показывает эксперимент, значения термодиффузионной постоянной α_T слабо зависят от температуры. Для большинства разреженных газов эта зависимость в температурном интервале 200...1000 К составляет в основном 5...10 %. Зависимость от состава смеси проявляется более сильно – от 0 до 50 %. Поэтому для обобщения концентрационной зависимости α_T можно воспользоваться полуэмпирическими формулами [16–18] с погрешностью 2...8 %.

Значения термодиффузионного разделения, необходимые для нахождения ТДП, авторы данных работ предлагают находить по следующей формуле:

$$\Delta x_{ij} = \left(1 - \frac{a_{ij}}{2} \right) \frac{\sqrt{M_i} - \sqrt{M_j}}{x_i \sqrt{M_i} + x_j \sqrt{M_j}} x_i x_j \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4)$$

где $a_{ij} = Ax_j + B$ – эмпирический коэффициент [16, 18].

Значение термодиффузионной постоянной для бинарной смеси газов в рамках строгой кинетической теории авторы вычисляли по формуле

$$\alpha_{Tij} = (6C_{ij}^* - 5) \frac{S_i x_i - S_j x_j}{Q_i x_i^2 + Q_j x_j^2 + Q_{ij} x_i x_j} = (6C_{ij}^* - 5) K_{ij}, \quad (5)$$

где x_i и x_j – мольные доли газов в смеси;

$C_{ij}^* = \frac{\Omega_{ij}^{(12)*}}{\Omega_{ij}^{(11)*}}$ – отношение приведенных интегралов столкновения при приведенной темпера-

туре $T^* = \frac{k\bar{T}}{\varepsilon_{ij}}$; $S_i, S_j, Q_i, Q_j, Q_{ij}$ – вычисляемые

коэффициенты [9].

Обычно среднюю температуру \bar{T} , при которой вычисляют α_{Tij} , находят по следующей полуэмпирической формуле [9, 19]:

$$\bar{T} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6)$$

Значения энергетического параметра потенциала межмолекулярного взаимодействия ε_{ij}/k обычно вычисляют по формуле [9, 19, 20]

$$\frac{\varepsilon_{ij}}{k} = \frac{\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}}{k}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ – энергия взаимодействия молекул сорта i и j ; k – постоянная Больцмана.

Следует отметить, что значения α_{Tij} , вычисленные для потенциала Леннарда – Джонса по формуле (5), согласуются с экспериментальными в пределах погрешности 20...50 % [10, 19].

Результаты расчетов

Поскольку экспериментальных данных по ТДП газовых смесей опубликовано не так много, результаты расчетов по предлагаемой авторами методике было решено сравнить с результатами расчетов по схеме [16–18], которая, согласно данным авторов, согласуется с экспериментом в пределах экспериментальной погрешности.

Авторами произведены расчеты зависимости ТДП от состава смеси (мольной доли тяжелого компонента) при различных

температурах для трех разреженных бинарных систем газов: $\text{CO}_2\text{-N}_2$, Ar-CH_4 , $\text{CO}_2\text{-O}_2$ по предлагаемой методике (рис. 1–3).

В качестве экспериментальных использованы данные [16–18], в которых экспериментальные значения ТДП обобщены по температуре и концентрации в пределах погрешностей эксперимента, указанных авторами экспериментальных данных, использованных для обобщения. Обобщающие формулы для вязкости чистых газов взяты из опубликованных работ [21–24].

Как видно на графиках, наблюдается согласие расчетных результатов по обеим методикам, однако нельзя однозначно утверждать, что результаты, получаемые по предложенной методике, согласуются с экспериментом в пределах погрешности эксперимента.

На рис. 1 для разреженной бинарной газовой системы $\text{CO}_2\text{-N}_2$ наблюдается совпадение результатов, полученных обобщением экспериментальных данных о ТДП и по методике авторов для $\bar{T} = 300$ К. Стоит отметить, что предложенная методика при выборе других средних температур дает другие значения ТДП, увеличивающиеся с ростом средней температуры, тогда как эксперимент говорит о малой температурной зависимости ТДП. Поскольку результаты получены на основании обобщения экспериментальных данных, здесь можно говорить об очень хорошем качественном согласии значений, полученных по предлагаемой авторами методике, а также возможности

нахождения такого значения \bar{T} , при котором количественное совпадение результатов расчета и эксперимента будет лежать в пределах погрешности, указанной авторами экспериментальных значений.

На рис. 2 для разреженной бинарной газовой системы Ar-CH_4 представлены кривые значений ТДП, полученных по методике (6) для различных температур, а также значения, полученные с использованием схемы (3), (4) с различными коэффициентами A и B , полученными различными исследователями при обработке экспериментальных данных о ТДП. Видно, что данные, полученные по предлагаемой методике, не дают той же зависимости, что и данные, полученные из обобщений эксперимента. Впрочем, последние, рассчитанные по разным коэффициентам, полученным при обработке экспериментальных данных, также сильно разнятся между собой и дают разные кривые зависимостей от состава смеси.

На рис. 3 наблюдается более приемлемое согласие данных, полученных при расчете по предлагаемой схеме, и данных, рассчитанных исходя из обобщения эксперимента, однако сами кривые зависимостей от состава имеют различный наклон. Можно предположить, что такое расхождение значений ТДП может быть вызвано некоторыми неопределенностями, возникающими в ходе расчета по предлагаемой авторами методике. Так, в ходе расчета авторы используют полуэмпирические формулы для расчета средней температуры (6) и энергетического

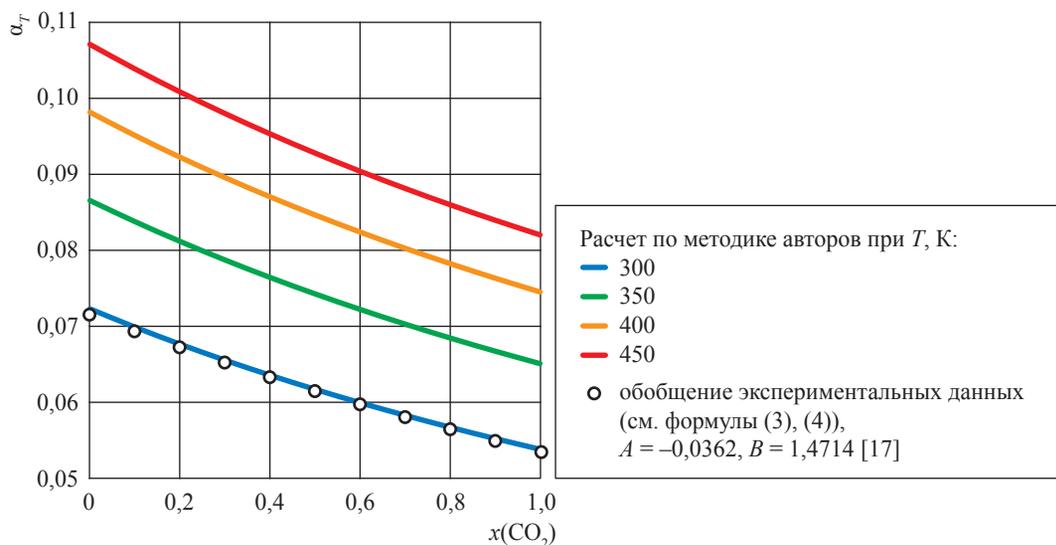
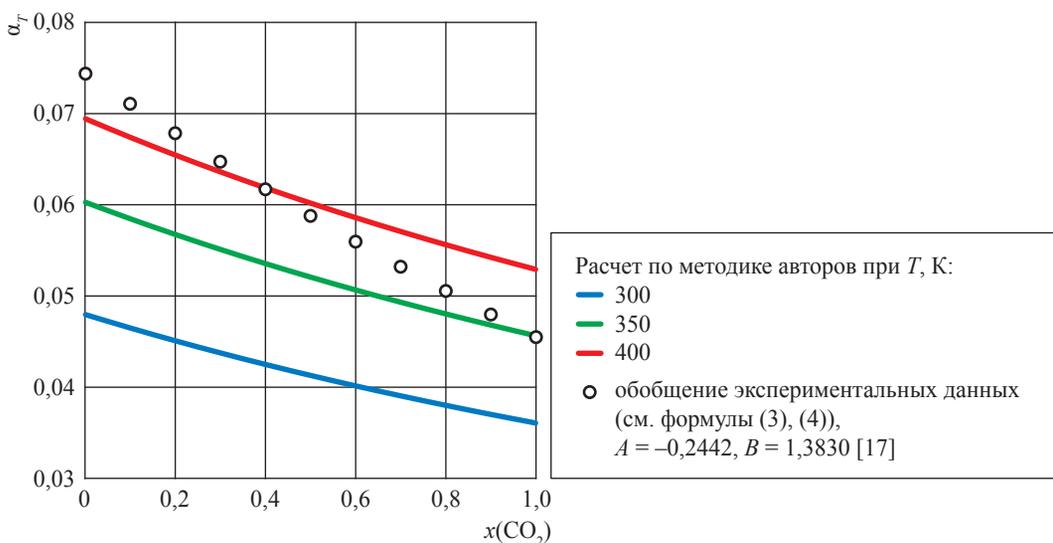
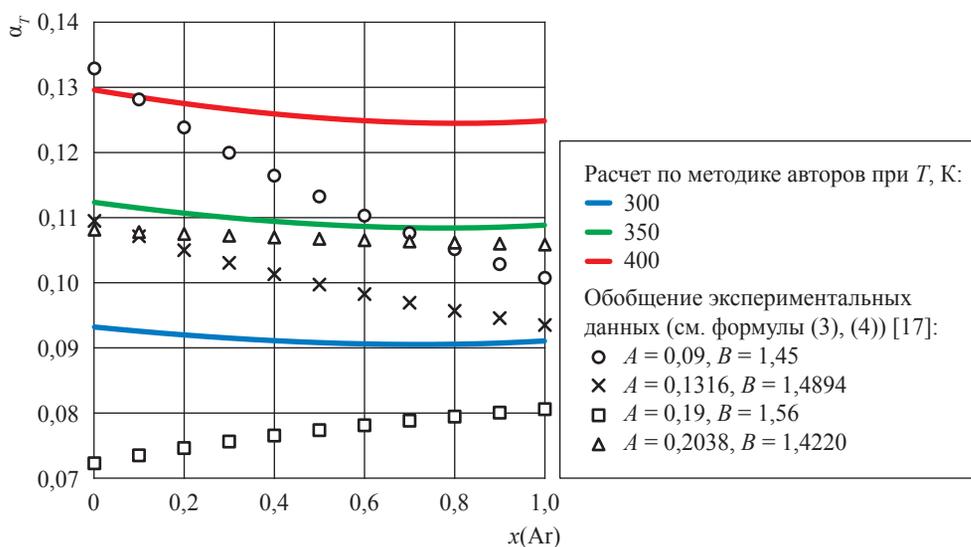


Рис. 1. Концентрационная зависимость термодиффузионной постоянной α_T в разреженной бинарной газовой системе $\text{CO}_2\text{-N}_2$ при различных температурах

параметра системы для потенциала Леннарда – Джонса (7). Соответственно, от выбора формул для вычисления этих параметров также будет зависеть и окончательное значение рассчитываемой ТДП.

Очевидно, что существующие в данной методике неопределенности, а также тот факт, что теория процесса термодиффузии еще далека от совершенства, привносят существенные расхождения в получаемые результаты по сравнению с экспериментальными значениями. Требуется анализ всех существующих данных эксперимента. Так, в системе $\text{Ar}-\text{CH}_4$ при указанной авторами погрешности в 2...5 %

зависимость от температуры и концентрации получается различной и колеблется для α_T при 10 % Ar от 0,075 до 0,13, а это более 40 %. В первую очередь причины этой неоднозначности нужно искать и исправлять в способах выбора температуры (см. формулу (6)), а затем уже и в других полумпирических формулах. По мнению авторов, средняя температура зависит от температурной зависимости коэффициентов диффузии. Поэтому на сегодняшний день, чтобы получить более точные значения ТДП, стоит пользоваться методикой [16–18], выбирая значения A и B для соответствующего температурного диапазона.



В заключение стоит отметить, что предлагаемая авторами методика дает зачастую приемлемые результаты при расчете ТДП, однако для некоторых систем и составов отклонения

от эксперимента могут достигать порядка 20...30 %. По мнению авторов, это объясняется неточностью полуэмпирических формул расчета и погрешностью эксперимента.

Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Bogatyrev A.F. Transport properties of natural gas mixtures: viscosity, diffusion, thermal diffusion / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Kucherenko // *JP Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – Т. 17. – № 2. – С. 365–377.
4. Богатырев А.Ф. Расчет коэффициентов вязкости разреженных смесей газов, содержащих метан, этан, пропан, *n*-бутан / А.Ф. Богатырев, М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова // *Вести газовой науки: науч.-техн. сб.* – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – № 5 (37): Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов. – С. 12–19.
5. Богатырев А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии разреженных газовых смесей, содержащих CH₄, C₂H₆, C₃H₈ и *n*-C₄H₁₀ / А.Ф. Богатырев, М.А. Кучеренко, О.А. Макеенкова и др. // *Вести газовой науки: науч.-техн. сб.* – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – № 1 (38): Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов. – С. 61–66.
6. Moghadasi J. Transport coefficients of natural gases / J. Moghadasi, M.M. Papari, F. Yousefi et al. // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 2007. – Т. 40. – № 9. – С. 698–710.
7. Bzowski J. Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: eleven polyatomic gases and five noble gases / J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason et al. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1990. – Т. 19. – № 5. – С. 1179–1232.
8. Фокин Л.Р. Транспортные свойства смеси разреженных газов CH₄–N₂ / Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников // *Инженерно-физический журнал*. – 2016. – Т. 89. – № 1. – С. 240–249.
9. Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. – 929 с.
10. Ферцигер Дж. Математическая теория процессов переноса в газах / Дж. Ферцигер, Г. Капер. – М.: Мир, 1976. – 554 с.
11. Boushehri A. Equilibrium and transport properties of eleven polyatomic gases at low density / A. Boushehri, J. Bzowski, J. Kestin et al. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1987. – Т. 16. – № 3. – С. 445–466.
12. Грю К.Г. Термическая диффузия в газах / К.Г. Грю, Т.Л. Иббс. – М.: ГИТТЛ, 1965. – 183 с.
13. Monchick L. Free-flight theory of gas mixture / L. Monchick, E.A. Mason // *Physics of Fluids*. – 1967. – Т. 10. – № 7. – С. 1337–1390.
14. Маклецова Е.Е. Исследование зависимости термодиффузионного разделения некоторых бинарных смесей газов от температуры и концентрации: дис. ... канд. физ.-мат. Наук / Е.Е. Маклецова. – Алма-Ата: КазГУ, – 1972. – 146 с.
15. Funny W.H. On the theory of isotope separation by thermal diffusion / W.H. Funny, B.C. Jones, L. Onsager // *Physical Review*. – 1939. – Т. 55. – С. 1083.
16. Богатырев А.Ф. Полуэмпирическая формула для вычисления термодиффузионного разделения в бинарных смесях газов / А.Ф. Богатырев, Н.Д. Косов, Е.Е. Маклецова // *Инженерно-физический журнал*. – 1975. – Т. 29. – № 2. – С. 177–178.
17. Богатырев А.Ф. К вычислению термодиффузионного разделения в бинарных газовых смесях / А.Ф. Богатырев, В.Ф. Крючков // *Прикладная и теоретическая физика: сб.* – Алма-Ата: КазГУ, 1976. – № 8. – С. 107–111.
18. Богатырев А.Ф. Методика обобщения экспериментальных данных по термодиффузионному разделению в разреженных газах / А.Ф. Богатырев, С.Н. Гудоменко, Е.Е. Маклецова // *Теплофизические свойства веществ и материалов*. – 1982. – № 17. – С. 133–139.

19. 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.
20. Богатырев А.Ф. Исследование зависимости термодиффузионной постоянной бинарных смесей газов от температуры и концентрации / А.Ф. Богатырев, Н.Д. Косов, Е.Е. Маклецова // Теплофизические свойства газов: сб. – М.: Наука, 1973. – С. 33–37.
21. Laesecke A. Correction to: Ab initio calculated results require new formulations for properties in the limit of zero density: The viscosity of methane (CH₄) / A. Laesecke, C.D. Muzny // International Journal of Thermophysics. – 2018. – Т. 39. – № 4. – С. 52.
22. Laesecke A. Reference correlation for the viscosity of carbon dioxide / A. Laesecke, C.D. Muzny // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2017. – Т. 46. – № 1. – С. 0131071.
23. Lemmon E.W. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon and air / E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen // International Journal of Thermophysics. – 2004. – Т. 25. – № 1. – С. 21–69.
24. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. – М.: Изд-во МЭИ, 2019. – Т. 2. – 484 с.

Calculation of thermal diffusion characteristics of gases within the kinetic theories. Dilute gases

A.F. Bogatyrev^{1*}, O.A. Makeenkova², M.A. Kucherenko¹, E.B. Grigoryev³

¹ The Branch of National Research University “Moscow Power Engineering Institute” in Smolensk, Bld. 1, Energeticheskij proyezd, Smolensk, 214013, Russian Federation

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

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Abstract. Some experimental data on the study of transport properties of individual dilute gases (viscosity, diffusion and thermal diffusion) are currently accumulated. However, in many technological processes and in nature, mixtures of dilute gases are involved, for which there are significantly less experimental data on transport properties, especially on their temperature dependences.

Previously, authors have proposed a method of calculating parameters of the intermolecular interaction potential of two gases within kinetic theory of Chapman and Enskog basing on the temperature dependence of pure gases viscosity coefficients. The method has been tested and applied to calculation of the temperature dependence of the binary diffusion coefficients, as well as the thermal diffusion factor (TDF) at various mixture compositions and temperatures of the cold and hot regions of a gas.

There are two ways to determine the experimental TDF values. In authors' works, they stick to the method using thermal diffusion separation of gas mixture and ratios of compositions and temperatures of hot and cold gas mixture regions. It should be noted that in many cases the composition dependence of TDF is stronger than the temperature one, which for most gas mixtures does not exceed 20% within the temperature range of 250...1000 K.

The composition dependence of the TDF changes depending on the temperature of the hot and cold gas mixture regions. Calculation of the average temperature according to the generally accepted logarithmic formula gives a deviation of the composition dependence of the TDF. This deviation exceeds the experimental error by 2...5% at the given temperatures of the cold and hot regions of the gas mixture.

According to the authors' method, based on the viscosity of pure gases, the TDFs of several gas systems were calculated. Basing on the comparison of calculations results with the generalization of experimental data, it was concluded that temperature dependence should either be neglected as it was done in authors' studies, or should be calculated using a different formula. Similar deviations, on average, are obtained if arithmetic mean or geometric mean temperature is used instead of the logarithmic mean.

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

References

1. 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.

2. 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.
3. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA, M.A. KUCHERENKO. Transport properties of natural gas mixtures: viscosity, diffusion, thermal diffusion. *JP Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 17, no. 2, pp. 365–377, ISSN 0973-5763.
4. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEYENKOVA. Calculating viscosity of dilute gas mixtures containing methane, ethane, propane and n-butane [Расчет коэффициентов вязкости разреженных смесей газов, содержащих метан, этан, пропан, n-бутан]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2018, no. 5 (37): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 12–19, ISSN 2306-9849. (Russ.).
5. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEYENKOVA, et al. Binary diffusion coefficients of dilute gas mixtures containing CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀ [Кoeffitsiyenty vzaimnoy diffuzii razrezhennykh gazovykh smesey, soderzhshchikh CH₄, C₂H₆, C₃H₈ i n-C₄H₁₀]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2019, no. 1 (38): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 61–66. ISSN 2306-9849. (Russ.).
6. MOGHADASI, J., M.M. PAPARI, F. YOUSEFI et al. Transport coefficients of natural gases. *J. Chem. Eng. Jpn.* 2007, vol. 40, no. 9, pp. 698–710. ISSN 0021-9592.
7. BZOWSKI, J., J. KESTIN, E.A. MASON, et al. Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: eleven polyatomic gases and five noble gases. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1990, vol. 19, no. 5, pp. 1179–1232, ISSN 0047-2689.
8. FOKIN, L.R., A.N. KALASHNIKOV. Transport properties of a mixture of dilute gases CH₄-N₂ [Transportnyye svoystva smesi razrezhennykh gazov CH₄-N₂]. *Inzhenerno-Fizicheskiy Zhurnal*. 2016, vol. 89, no. 1, pp. 240–249. ISSN 0021-0285. (Russ.).
9. 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.).
10. 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.).
11. BOUSHEHRI, A., J. BZOWSKI, J. KESTIN, et al. Equilibrium and transport properties of eleven polyatomic gases at low density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1987, vol. 16, no. 3, pp. 445–466, ISSN 0047-2689.
12. GREW, K.E., T.L. IBBS. *Thermal diffusion in gases* [Termicheskaya diffuziya v gazakh]. Translated from English. Moscow: Gosudarstvennoye izdatelstvo tekhniko-teoreticheskoy literatury, 1965.
13. MONCHICK, L., E.A. MASON. Free-flight theory of gas mixture. *Physics of Fluids*, 1967, vol. 10, no. 7, pp. 1337–1390, ISSN 1070-6631.
14. MAKLETSOVA, Ye.Ye. *Studying temperature and concentration dependency of thermal-diffusion separation for some binary gas mixtures* [Issledovaniye zavisimosti termodiffuzionnogo razdeleniya nekotorykh binarnykh smesey gazov ot temperatury i kontsentratsii]. Candidate thesis (physics and mathematics). Kazakh State University. Alma-Ata, 1972. (Russ.).
15. FUNNY, W.H., B.C. JONES, L. ONSAGER. On the theory of isotope separation by thermal diffusion. *Physical Review*, 1939, vol. 55, pp. 1083, ISSN 2469-9926.
16. 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.).
17. 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.).
18. 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 termodiffuzionnomy razdeleniya v razrezhennykh gazakh]. *Teplofizicheskiye Svoystva Veshchestv i Materialov*. 1982, no. 17, pp. 133–139. (Russ.).
19. 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.).
20. BOGATYREV, A.F., N.D. KOSOV, Ye.Ye. MAKLETSOVA. Studying temperature and concentration dependency of thermal-diffusion constant of binary gas mixtures [Issledovaniye zavisimosti termodiffuzionnoy postoyannoy binarnykh smesey gazov on temperatury i kontsentratsii]. *Thermophysical properties of gases* [Teplofizicheskiye svoystva gazov]: collected book. Moscow: Nauka, 1973, pp. 33–37. (Russ.).

21. LAESECKE, A., C.D. MUZNY. Correction to: Ab initio calculated results require new formulations for properties in the limit of zero density: The viscosity of methane (CH₄). *Int. J. Thermophys.* 2018, vol. 39, pp. 52. ISSN 0195-928X.
22. LAESECKE, A., C.D. MUZNY. Reference correlation for the viscosity of carbon dioxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2017, vol. 46, no. 1, p. 0131071, ISSN 0047-2689.
23. LEMMON, E.W., R.T. JACOBSEN. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon and air. *International Journal of Thermophysics*, 2004, vol. 25, no. 1, pp. 21–69, ISSN 0195-928X.
24. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of hydrocarbons among petroleum, gas condensates, natural and associated gases* [Термofизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов]: in 2 vols. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2019, vol. 2. (Russ.).

UDC [553.981+553.982]:532.612

Experimental research of the surface tension of petroleum products in a wide temperature range

B.V. Nemzer^{1*}, V.A. Malofeev², B.A. Grigoryev³

¹ University of Illinois at Urbana-Champaign, Bld. 52, East Gregory Drive, Champaign, IL 61820, Illinois, United States

² Grozny State Oil Technical University, Bld. 100, Isaeva av., Grozny, 364024, Russian Federation

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy urban district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

* E-mail: bnemzer@futureceuticals.com

Abstract. This article presents the results of an experimental research of the surface tension σ of fractions of the Mangyshlak (Uzen oil field) and Samotlor oils obtained earlier in the Industrial Thermal Physics Laboratory of the Grozny Oil Institute. For measurements, a differential method of capillary rise was used with five calibrated glass capillaries of various diameters, the inhomogeneity of the inner diameter of which did not exceed 0,04 % of the average value. The temperature of the measuring cell was maintained with an accuracy of $\pm 0,02$ K and was measured with reference-grade platinum resistance thermometer PTS-10. Visual observation of the level of meniscus fluid in the capillaries was carried out using a KM-6 cathetometer. The maximum error in measuring the capillary constant in the specified temperature range was 0,5 %. The total error of an individual measurement of σ , depending on the value of the reduced temperature, varied from 0,5...0,8 % in the range of 233...423 K to 1,0...1,2 % in the range of 423...573 K.

The article presents the experimental values of the capillary constant and surface tension of the investigated fractions of the Mangyshlak and Samotlor oils as well as their smoothed values. The data obtained allowed to describe the surface tension of the investigated petroleum products, depending on their physicochemical characteristics, by various approximation equations with a sufficient degree of accuracy. The specific excess entropies and energies of the surface layer were also calculated for the fractions of Samotlor oil.

A generalized dependence has been obtained using the theory of corresponding states, which gives the opportunity to calculate with high accuracy the surface tension of fractions of Mangyshlak oil in the entire investigated temperature range. The possibility of using the van der Waals equation with a constant exponent is shown to describe the temperature dependence of the surface tension of the Mangyshlak oil fractions.

Experimental data on the surface tension σ of petroleum products are scarce and scattered. In the Industrial Thermal Physics Laboratory of the Grozny Oil Institute, this property has been intensively studied in the last years of its existence. This article presents the experimental data on σ for fractions of two oils – Mangyshlak (Uzen oil field, 13 fractions) and Samotlor (12 fractions).

Experiment

To measure the surface tension, researchers used a differential method of capillary rise with five calibrated glass capillaries of various diameters, the inhomogeneity of the inner diameter of which did not exceed 0,04 % of the average value. Thermostating of the measuring cell was carried out with an accuracy of $\pm 0,02$ °C, the temperature was measured with reference-grade platinum resistance thermometer PTS-10. Visual observation of the level of meniscus fluid in the capillaries was carried out using a KM-6 cathetometer. A detailed description of the experimental apparatus and the experimental method is given earlier [1–3]. The maximum error in measuring the capillary constant a^2 in the specified temperature range was 0,5 %.

Results and discussion

Table 1 shows the experimental values of the capillary constant a^2 of the investigated fractions of Mangyshlak oil.

Keywords:

petroleum products, capillary constant, surface tension, pseudocritical temperature, surface energy.

Table 1

Experimental values of the capillary constant for the Mangyshlak oil fractions:*T* – temperature; IBP – initial boiling point

<i>T</i> , K	<i>a</i> ² , mm ²	<i>T</i> , K	<i>a</i> ² , mm ²	<i>T</i> , K	<i>a</i> ² , mm ²	<i>T</i> , K	<i>a</i> ² , mm ²
Fraction: IBP...335 K							
241,35	6,849	294,33	5,468	372,98	3,426	417,69	2,169
256,11	6,458	305,49	5,181	381,34	3,202	431,42	1,754
263,49	6,266	324,72	4,689	393,03	2,878	438,12	1,545
282,05	5,784	359,14	3,795	408,51	2,438	440,23	1,479
Fraction: 335...358 K							
239,12	7,091	283,41	6,051	342,53	4,700	426,55	2,702
247,34	6,894	297,64	5,724	369,01	4,092	448,48	2,129
261,74	6,554	314,96	5,328	382,16	3,784	473,03	1,874
269,15	6,381	329,83	4,990	397,67	3,415	492,84	1,513
Fraction: 358...378 K							
243,16	6,348	317,36	4,904	389,32	3,529	468,54	1,876
264,17	5,930	342,41	4,428	397,76	3,363	481,11	1,584
281,94	5,583	349,54	4,293	425,69	2,801	499,03	1,152
297,04	5,292	371,84	3,867	461,71	2,030	506,42	1,014
Fraction: IBP...453 K							
233,17	7,846	299,87	6,373	399,61	4,251	481,97	2,346
249,32	7,480	324,62	5,845	414,57	3,924	501,44	1,942
261,05	7,219	338,16	5,559	443,81	3,265	536,18	1,247
273,18	6,951	365,21	4,967	468,02	2,691	541,23	1,130
294,47	6,489	388,33	4,494	–	–	–	–
Fraction: 453...513 K							
251,03	7,417	343,18	5,851	432,76	4,412	539,32	2,557
284,47	6,838	369,19	5,439	466,29	3,859	552,84	2,295
298,61	6,599	387,51	5,144	481,54	3,599	571,27	1,921
316,84	6,294	396,48	4,999	513,64	3,035	–	–
Fraction: 453...463 K							
251,03	7,460	338,43	5,965	419,71	4,635	489,11	3,462
279,18	6,966	352,18	5,783	431,54	4,440	501,43	3,243
292,33	6,740	372,94	5,399	458,16	3,995	533,49	2,648
307,45	6,483	398,06	4,989	471,03	3,776	558,67	2,150
316,52	6,330	–	–	–	–	–	–
Fraction: 463...473 K							
253,06	7,423	356,73	5,704	450,98	4,200	506,88	3,262
278,21	6,992	389,19	5,187	469,74	3,892	533,49	2,786
296,35	6,685	396,02	5,079	482,24	3,684	554,01	2,474
323,48	6,241	411,53	4,832	–	–	–	–
Fraction: 473...483 K							
264,02	7,279	339,65	6,071	441,15	4,516	506,31	3,486
278,19	7,047	361,54	5,732	478,68	3,931	527,49	3,131
293,33	6,802	392,19	5,264	491,52	3,726	561,82	2,525
308,71	6,557	422,28	4,805	–	–	–	–
Fraction: 483...493 K							
261,04	7,352	341,72	6,079	456,17	4,350	516,84	3,393
283,29	6,992	374,64	5,579	481,19	3,964	541,08	2,986
301,02	6,711	391,02	5,333	498,71	3,687	571,35	2,447
334,58	6,188	418,96	4,913	–	–	–	–
Fraction: 493...503 K							
256,14	7,456	345,64	6,036	443,51	4,554	539,41	3,024
274,52	7,092	379,19	5,525	469,28	4,159	561,07	2,645
291,66	6,879	392,58	5,263	492,19	3,800	572,19	2,444
313,98	6,526	421,08	4,894	514,74	3,436	–	–

T, K	a ² , mm ²	T, K	a ² , mm ²	T, K	a ² , mm ²	T, K	a ² , mm ²
Fraction: 503...513 K							
271,15	7,349	349,50	6,140	441,88	4,774	530,11	3,428
298,02	6,926	372,23	5,801	472,39	4,320	542,26	3,231
313,27	6,690	396,82	5,437	486,16	4,113	569,38	2,774
336,31	6,339	420,01	5,096	502,76	3,858	–	–
Fraction: 513...553 K							
276,30	7,291	319,47	6,580	418,02	5,027	519,03	3,391
284,46	7,155	342,88	6,205	439,13	4,696	548,21	2,878
301,48	6,873	381,93	5,590	468,91	4,222	574,01	2,398
306,51	6,791	395,16	5,384	489,14	3,893	–	–
Fraction: 553...623 K							
286,42	7,418	378,54	6,017	472,14	4,640	539,18	3,612
292,15	7,328	396,04	5,759	498,09	4,251	552,38	3,400
319,47	6,905	428,16	5,288	518,33	3,940	568,19	3,138
351,62	6,417	449,39	4,976	–	–	–	–

Table 2

Coefficients of polynomial (1) for fractions of Mangyshlak oil

Fraction, K	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
IBP...335	14,130	-3,17471	-0,1117044	0,11271	-0,016311
335...358	13,50899	-2,799332	-0,09387484	0,088412	-0,012145
358...378	11,85931	-2,390906	-0,05709409	0,066587	-0,0090818
IBP...453	13,86255	-2,759420	-0,02043892	0,0618707	-0,0086532
453...513	12,29015	-2,007506	-0,05203901	0,043915	-0,0050604
453...463	12,47002	-2,115565	-0,02037927	0,039308	-0,0048448
463...473	12,23759	-1,948442	-0,06248407	0,044404	-0,0049632
473...483	11,96786	-1,752123	-0,1001859	0,0473515	-0,0048522
483...493	12,00088	-1,80538	-0,06873992	0,0414904	-0,0044415
493...503	12,13129	-1,904066	-0,03340284	0,035366	-0,0040344
503...513	11,97810	-1,674636	-0,09831159	0,043439	-0,0042819
513...553	12,72956	-2,233720	0,06315853	0,020954	-0,0032737
553...623	12,40805	-1,800719	-0,04681912	0,03362	-0,0035441

The experimental a² values for the investigated fractions of Mangyshlak oil were approximated by the polynomial:

$$a^2 = \sum_{n=0}^4 A_n \left(\frac{T}{100} \right)^n \tag{1}$$

The obtained approximation coefficients for each fraction are shown in table 2.

Experimental data on the capillary constant of the Samotlor oil fractions are described by the equation

$$a^2 = a_{293}^2 \left(\frac{T_{pc} - T}{T_{pc} - 293,15} \right)^n \tag{2}$$

where a²₂₉₃ is the capillary constant at 293,15 K; T_{pc} is the pseudocritical temperature, the value of which was calculated by the method of Riazi [4]; n is the individual exponent for each fraction.

The maximum magnitude of the root-mean-square error (RMSE) of a² values calculated

by Eq. (2), relative to the experimental ones, was 0,4 %.

Experimental data on surface tension for the investigated fractions were approximated in the form of the equation:

$$\sigma = \sigma_{293} \left(\frac{T_{pc} - T}{T_{pc} - 293,15} \right)^\mu \tag{3}$$

where σ₂₉₃ is the surface tension at 293 K; μ is the exponent individually defined for each fraction of Samotlor oil. For the fractions of Mangyshlak oil a universal indicator μ = 1,19 was determined, at which the maximum deviation of the calculated values from the experimental ones did not exceed 1,26 %.

To calculate σ₂₉₃, a two-parameter correlation was proposed [5]:

$$\sigma_{293} = 16,83(\rho_{277}^{293})^{1,477} M^{0,1547} \tag{4}$$

where ρ_{277}^{293} is the relative density, M is the molecular mass. The RMSE in calculations using formula (4) was 1,65 %.

Table 3 shows the physicochemical properties (refractive index n_D^{293} and boiling point T_b) and the values of constants a_{293}^2 , σ_{293} , T_{pc} , n and μ in equations (2) and (3) for the fractions of Samotlor oil. For these fractions, the values of the specific excess entropy (S_s) and the surface layer energy (U_s) were also calculated:

$$S_s = -\frac{d\sigma}{dT}; \quad (5)$$

$$U_s = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (6)$$

Table 4 shows the smoothed values of a^2 , σ , S_s and U_s .

Analysis of the experimental data on a^2 and σ showed that there were certain two-parameter dependences between the values of a_{293}^2 and σ_{293} of the investigated fractions of Samotlor oil and their different physicochemical characteristics:

$$\sigma_{293} = a \exp(bX_1 + cX_2 + dX_1X_2)X_1^e X_2^f. \quad (7)$$

The coefficients of equation (7) and the RMSEs ($S_{\sigma_{293}}$) for the calculated σ_{293} values vs the experimental ones are given in table 5.

As can be seen from table 5, the smallest RMSEs are given by calculations using the boiling point (T_b) and relative density (ρ_{277}^{293}), as well as the two-parameter dependence are given by calculations using molecular mass (M) and relative density (ρ_{277}^{293}).

Table 3

Physicochemical properties and the constants in equations (2) and (3) for Samotlor oil fractions

Fraction, K	T_b , K	n_D^{293}	ρ_{273}^{293} , kg/m ³	M	$a_{293}^2 \cdot 10^6$, m ²	$\sigma_{293} \cdot 10^3$, N/m	T_{pc} , K	n	μ
393...403	298,15	1,4125	745,5	108,8	6,262	22,92	579,1	0,9279	1,229
403...413	408,15	1,4295	764,8	112,6	6,314	23,68	596,2	0,9344	1,235
423...433	428,15	1,4370	780,4	131,4	6,388	24,44	623,0	0,8973	1,197
433...443	438,15	1,4385	782,1	136,5	6,414	24,59	631,3	0,9222	1,222
443...453	448,15	1,4435	791,0	138,1	6,499	25,20	639,8	0,9131	1,213
453...463	458,15	1,4450	793,7	141,6	6,530	25,41	646,7	0,9232	1,233
463...473	468,15	1,4540	811,2	151,9	6,766	26,90	663,5	0,9408	1,240
473...483	478,15	1,4525	809,0	148,8	6,740	26,73	663,6	0,9297	1,229
493...503	498,15	1,4635	828,1	172,0	7,070	23,70	693,2	0,9285	1,228
513...523	518,15	1,4675	834,9	190,6	7,207	29,49	713,7	0,9513	1,251
523...533	528,15	1,4700	838,2	196,0	7,231	29,91	721,7	0,9406	1,241
533...543	538,15	1,4725	842,3	201,0	7,374	30,44	729,7	0,9564	1,256

Table 4

Smoothed values of the capillary constant, surface tension, specific excess entropy and surface layer energy for Samotlor oil fractions

T , K	$a^2 \cdot 10^3$, m ²	$\sigma \cdot 10^3$, N/m	$S_s \cdot 10^3$, N/(m·K)	$U_s \cdot 10^3$, N/m	T , K	$a^2 \cdot 10^3$, m ²	$\sigma \cdot 10^3$, N/m	$S_s \cdot 10^3$, N/(m·K)	$U_s \cdot 10^3$, N/m
Fraction, K: 293...303									
233,15	7,481	23,96	0,1029	52,97	373,15	4,623	15,31	0,09139	49,41
253,15	7,079	26,92	0,1015	52,63	393,15	4,205	13,50	0,08927	48,60
273,15	6,675	24,90	0,1001	52,24	413,15	3,784	11,74	0,08697	47,67
293,15	6,269	22,92	0,09854	51,81	433,15	3,359	10,02	0,08445	46,60
313,15	5,861	20,96	0,09692	51,31	453,15	2,920	8,362	0,03164	45,35
333,15	5,451	19,04	0,09519	50,75	473,15	2,495	6,760	0,07846	43,86
353,15	5,038	17,15	0,09336	50,12	–	–	–	–	–
Fraction, K: 403...413									
233,15	7,475	29,59	0,1006	53,07	373,15	4,741	16,21	0,08979	49,72
253,15	7,089	27,59	0,09935	52,74	393,15	4,343	14,43	0,08783	48,96
273,15	6,702	25,62	0,09796	52,33	413,15	3,942	12,70	0,08571	48,11
293,15	6,314	23,67	0,09650	51,95	433,15	3,538	11,01	0,08341	47,14

T, K	$a^2 \cdot 10^3, m^2$	$\sigma \cdot 10^3, N/m$	$S_s \cdot 10^3, N/(m \cdot K)$	$U_s \cdot 10^3, N/m$	T, K	$a^2 \cdot 10^3, m^2$	$\sigma \cdot 10^3, N/m$	$S_s \cdot 10^3, N/(m \cdot K)$	$U_s \cdot 10^3, N/m$
313,15	5,923	21,76	0,09496	51,50	453,15	3,130	9,368	0,08088	46,02
333,15	5,531	19,87	0,09334	50,57	473,15	2,719	7,778	0,07807	44,71
353,15	5,137	18,03	0,09162	50,38	–	–	–	–	–
Fraction, K: 423...433									
233,15	7,421	29,85	0,09168	51,23	373,15	4,978	17,52	0,08398	48,86
253,15	7,079	28,03	0,0974	51,00	393,15	4,619	15,86	0,08261	48,34
273,15	6,734	26,22	0,08975	50,74	413,15	4,257	14,22	0,08114	47,74
293,15	6,388	24,44	0,08871	50,44	433,15	3,891	12,61	0,07955	47,07
313,15	6,039	22,67	0,08762	50,11	453,15	3,521	11,04	0,07782	46,30
333,15	5,688	20,93	0,08643	49,74	473,15	3,147	9,503	0,07592	45,42
353,15	5,335	19,21	0,08527	49,33	–	–	–	–	–
Fraction, K: 433...443									
233,15	7,456	30,02	0,09216	51,51	373,15	5,000	17,68	0,08370	48,91
253,15	7,110	28,19	0,09111	51,25	393,15	4,462	16,02	0,08222	48,34
273,15	6,763	26,38	0,09001	50,97	413,15	4,281	14,39	0,08063	47,70
293,15	6,414	24,59	0,08887	50,64	433,15	3,918	12,79	0,07893	46,98
313,15	6,063	22,32	0,08768	50,23	453,15	3,551	11,23	0,07708	46,17
333,15	5,711	21,08	0,08642	49,87	473,15	3,182	9,716	0,07507	45,23
353,15	5,356	19,37	0,08510	49,42	–	–	–	–	–
Fraction, K: 443...453									
233,15	7,513	30,58	0,09122	51,85	373,15	5,114	18,33	0,08338	49,44
253,15	7,180	28,76	0,09024	51,61	393,15	4,762	16,67	0,08201	48,92
273,15	6,840	26,97	0,08923	51,34	413,15	4,408	15,05	0,08054	48,33
293,15	6,498	25,20	0,08817	51,04	433,15	4,052	13,45	0,07897	47,66
313,15	6,155	23,44	0,08706	50,71	453,15	3,692	11,89	0,07728	46,91
333,15	5,810	21,71	0,08590	50,33	473,15	3,329	10,36	0,07544	46,06
353,15	5,463	20,01	0,08467	49,91	–	–	–	–	–
Fraction, K: 453...463									
233,15	7,547	30,77	0,09100	51,99	373,15	5,153	18,56	0,08299	49,53
253,15	7,209	23,96	0,09000	51,75	393,15	4,804	16,72	0,08160	49,00
273,15	6,870	27,17	0,08896	51,47	413,15	4,453	15,30	0,08012	48,40
293,15	6,530	25,40	0,08788	51,17	433,15	4,100	13,71	0,07854	47,73
313,15	6,188	23,66	0,08674	50,82	453,15	3,744	12,16	0,07683	46,98
333,15	5,845	21,93	0,08656	50,44	473,15	3,385	10,64	0,07499	46,12
353,15	5,500	20,23	0,08431	50,01	–	–	–	–	–
Fraction, K: 463...473									
243,15	7,622	31,48	0,09291	54,07	373,15	5,381	19,89	0,08499	51,61
253,15	7,280	29,63	0,09182	53,79	393,15	5,031	18,20	0,08355	51,05
273,15	7,109	28,71	0,09126	53,64	413,15	4,680	16,55	0,08202	50,43
293,15	6,765	26,90	0,09012	53,32	433,15	4,328	14,72	0,08039	49,75
313,15	6,421	25,11	0,08892	52,96	453,15	3,973	13,33	0,07865	48,98
333,15	6,076	23,34	0,08767	52,55	473,15	3,617	11,78	0,07678	48,11
353,15	5,729	21,60	0,08637	52,10	–	–	–	–	–
Fraction, K: 473...483									
253,15	7,410	30,29	0,09030	53,15	373,15	5,383	19,85	0,08345	50,99
273,15	7,076	28,50	0,08927	52,89	393,15	5,040	18,20	0,08211	50,45
293,15	6,740	26,72	0,08821	52,58	413,15	4,695	16,57	0,08069	49,90
313,15	6,403	24,97	0,08710	52,25	433,15	4,348	14,97	0,07917	49,26
333,15	6,064	23,24	0,08594	51,87	453,15	3,999	13,40	0,07756	48,55
353,15	5,724	21,53	0,08473	51,46	473,15	3,648	11,87	0,07582	47,74
Fraction, K: 493...503									
253,15	7,723	32,25	0,09005	55,05	373,15	5,746	21,81	0,08373	53,06
273,15	7,397	30,46	0,08910	54,80	393,15	5,412	20,15	0,08251	52,59
293,15	7,069	28,69	0,08811	54,52	413,15	5,076	18,51	0,08122	52,07
313,15	6,740	26,94	0,08708	54,21	433,15	4,739	16,90	0,07985	51,49
333,15	6,410	25,21	0,08601	53,87	453,15	4,399	15,32	0,07841	50,85

T, K	$a^2 \cdot 10^3, m^2$	$\sigma \cdot 10^3, N/m$	$S_s \cdot 10^3, N/(m \cdot K)$	$U_s \cdot 10^3, N/m$	T, K	$a^2 \cdot 10^3, m^2$	$\sigma \cdot 10^3, N/m$	$S_s \cdot 10^3, N/(m \cdot K)$	$U_s \cdot 10^3, N/m$
353,15	6,079	23,50	0,08490	53,48	473,15	4,058	13,76	0,07686	50,14
Fraction, K: 513...523									
263,15	7,695	32,14	0,08928	55,64	373,15	5,896	22,64	0,08321	53,70
273,15	7,532	31,25	0,08878	55,50	393,15	5,566	20,99	0,08196	53,21
293,15	7,207	29,49	0,08775	55,2	413,15	5,235	19,36	0,08064	52,68
313,15	6,880	27,74	0,08668	54,89	433,15	4,903	17,77	0,07926	52,10
333,15	6,553	26,02	0,08557	54,53	453,15	4,570	16,19	0,07780	51,45
353,15	6,225	24,32	0,08442	54,13	473,15	4,236	14,65	0,07625	50,74
Fraction, K: 523...533									
273,15	7,600	31,65	0,08754	55,56	393,15	5,670	21,51	0,08122	53,44
293,15	7,281	29,91	0,08658	55,29	413,15	5,345	19,89	0,08000	52,95
313,15	6,960	28,18	0,08559	54,99	433,15	5,018	18,31	0,07872	52,41
333,15	6,639	26,48	0,08456	54,66	453,15	4,691	16,74	0,07737	51,81
353,15	6,317	24,80	0,08350	54,29	473,15	4,361	15,21	0,07594	51,15
373,15	5,994	23,14	0,08238	53,88	–	–	–	–	–
Fraction, K: 533...543									
273,15	7,696	32,20	0,08862	56,40	393,15	5,749	21,93	0,08195	54,17
293,15	7,374	30,43	0,08760	56,12	413,15	5,422	20,32	0,08067	53,65
313,15	7,050	28,69	0,08656	55,80	433,15	5,094	18,72	0,07933	53,09
333,15	6,726	26,97	0,08547	55,45	453,15	4,765	17,15	0,07793	52,46
353,15	6,401	25,27	0,08434	55,06	473,15	4,435	15,60	0,07644	51,77
373,15	6,076	23,60	0,08317	54,64	–	–	–	–	–

Table 5

Coefficients of equation (7) for calculating σ_{293} and the correspondent root-mean-square deviations from the experimental results

X_1	X_2	a	b	c	d	e	f	$S_{\sigma_{293}}, \%$
T_b	ρ_{277}^{293}	56,8524	-0,849052	-0,0691389	0,0008953	24,1719	-11,5563	0,22
M	ρ_{277}^{293}	11,6194	-1,44777	-0,120163	0,0014774	37,5973	-5,70514	0,13
T_b	n_D^{293}	265,939	-0,261762	-252,404	0,226661	-7,68965	411,307	0,77
M	n_D^{293}	312,311	-1,29402	-308,185	0,898216	1,9525	403,038	0,87

Earlier [1] a formula was obtained that describes the dimensionless dependence of σ on temperature:

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\sigma_{0,6}} = 2,672[\exp(-1,025\tau) - 0,371\tau], \quad (8)$$

where $\sigma_{0,6}$ is surface tension at a reduced temperature $\tau = T/T_{pc} = 0,6$. The RMSE in calculations using this formula was 1,65 %. This formula is correct from the point of view of the theory of thermodynamic similarity, and can be recommended for a wide variety of fractions; however, it is necessary to clarify the method for calculating $\sigma_{0,6}$.

The proposed methods for calculating the surface tension based on the experimental data obtained in this article describe the surface tension in the investigated temperature range for fractions of two oil fields with a sufficient degree of accuracy. However, additional research is needed to determine a universal method for calculating the surface tension of all petroleum products.

References

1. NEMZER, B.V. *Surface tension of paraffinic hydrocarbons and petroleum products* [Поверхностное натяжение парафиновых углеводородов и нефтепродуктов]. Candidate thesis (engineering). Grozny, 1985.
2. GRIGORYEV, B.A., B.V. NEMZER, G.D. TATEVOSOV. Experimental study of the surface tension of n-pentane, n-hexane and n-heptane [Экспериментальное исследование поверхностного натяжения n-пентана, n-гексана и n-гептана]. *Izvestiya Vyschikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 1985, no. 8, pp. 53–58, ISSN 0445-0108. (Russ.).
3. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of hydrocarbons among petroleum, gas condensates, natural and associated gases* [Термофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов]: in 2 vls. Moscow: Moscow Power Engineering Institute, 2019. (Russ.).
4. RIAZI, M.R., T.E. DAUBERT. Characterization parameters for petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1987, vol. 26, no. 4, pp. 755–759, ISSN 0888-5885.
5. GRIGORYEV, B.A. (Ed.), G.F. BOGATOV, A.A. GERASIMOV. *Thermophysical properties of oil, oil products, gas condensates and their fractions* [Термофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций]. Moscow: National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, 1999. (Russ.).

Экспериментальные исследования поверхностного натяжения нефтепродуктов в широком диапазоне температур

Б.В. Немзер^{1*}, В.А. Малофеев², Б.А. Григорьев³

¹ Иллинойский университет в Урбана-Шампейн, США, IL 61820, Иллинойс, Шампейн, Ист Грегори драйв, д. 52

² Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова, Российская Федерация, 364024, г. Грозный, проспект Исаева, д. 100

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, зд. 15, стр. 1

* E-mail: bnemzer@futurechemicals.com

Тезисы. В статье представлены результаты экспериментальных исследований поверхностного натяжения (σ) фракций мангышлакской (нефтяное месторождение Узень) и самотлорской нефти, проводившихся в лаборатории теплофизики Грозненского нефтяного института. Измерения выполнены дифференциальным методом капиллярного поднятия с использованием пяти откалиброванных стеклянных капиллярных трубок разного диаметра (разброс внутренних диаметров не превышал 0,04%-ного отклонения от средней величины). Температура измерительной ячейки выставлялась с точностью $\pm 0,02$ К и измерялась эталонным платиновым термометром сопротивления ПТС-10. Визуальное наблюдение уровня мениска в капиллярных трубках осуществлялось при помощи катетометра КМ-6. Погрешность измерений капиллярной константы в выбранном диапазоне температур не превышала 0,5 %. Суммарная погрешность индивидуального измерения σ составила 0,5...0,8 % и 1,0...1,2 % в диапазонах температур 233...423 К и 423...573 К соответственно.

В статье приводятся экспериментальные значения капиллярной константы и поверхностного натяжения для исследованных фракций мангышлакской и самотлорской нефтей, а также усредненные значения этих величин. Полученные данные позволили вывести приближенную зависимость поверхностного натяжения исследованных нефтепродуктов от их физико-химических характеристик. Для фракций самотлорской нефти также рассчитаны значения удельной избыточной энтропии и энергии поверхностного слоя.

Генерализованная зависимость получена с использованием аппарата теории соответственных состояний, что позволило с высокой точностью рассчитать поверхностное натяжение для фракций мангышлакской нефти в выбранных диапазонах температур. Применительно к мангышлакской нефти показана также возможность использовать для расчета σ уравнение ван дер Ваальса с постоянным показателем степени.

Ключевые слова: нефтепродукты, капиллярная постоянная, поверхностное натяжение, псевдокритическая температура, поверхностная энергия.

УДК 536.4+53.023+53.092+53.096+665.7

Расчет вязкости жидких нефтепродуктов

Б.А. Григорьев¹, Д.В. Болдырев^{2*}

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

² ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Российская Федерация, 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1

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

Ключевые слова: нефтепродукты, вязкость, прогнозирование вязкости, расчет вязкости, принцип соответственных состояний.

Тезисы. На основе принципа соответственных состояний разработана методика расчета вязкости жидких нефтепродуктов, существенно различающихся физико-химическими свойствами и групповым углеводородным составом. Предложены новые подходы к расчету приведенных температуры, давления и вязкости. В качестве исходных данных использована информация о молярной массе, среднеобъемной температуре кипения и относительной плотности нефтепродукта при 20 °С. Тестирование новой методики в интервале температур 0,4...0,7 °С при давлениях до 10 МПа показало, что отклонение прогнозируемых значений вязкости от экспериментальных данных сопоставимо с погрешностью эксперимента.

Научно обоснованное проектирование процессов нефтепереработки и нефтехимии невозможно без достоверной информации о теплофизических свойствах нефтяного сырья. Среди этих свойств значительное место занимает вязкость. В настоящее время существуют два основных способа ее определения: экспериментальный и расчетный (прогнозный). Комплексный теплофизический эксперимент, отличающийся сложностью, трудоемкостью и высокой стоимостью, использовать в качестве основного источника информации о вязкости затруднительно, особенно в условиях постоянного расширения номенклатуры промышленно важных веществ. Широкое использование расчетных методик сдерживается их недостаточной надежностью и универсальностью. Это делает актуальным как разработку новых методов прогнозирования вязкости, так и совершенствование существующих.

Теоретически обоснованные методики определения вязкости обычно строятся на основе уравнений Андраде, Антуана или Эйринга [1], коэффициенты которых связываются с физическими свойствами (такими как энергия активации Аррениуса или энергия Гиббса). Это делает сами уравнения непригодными для практического использования. Модели, основанные на теории свободного объема [2, 3], теории трения [4–6] и теории расширенного флюида [7–9], не могут считаться надежными. Методы структурного моделирования [10, 11] могут использоваться только в ограниченном диапазоне параметров состояния.

Эмпирические прогнозные методики обычно основаны на данных, полученных для индивидуальных жидкостей, которые в дальнейшем обобщаются с использованием информации о физико-химических свойствах и молекулярной структуре вещества [12–15]. Их использование для доминирующих в технологических процессах тяжелых нефтепродуктов нецелесообразно. Специализированные методики, ориентированные на низкокипящие продукты конкретного углеводородного состава [16–20], имеют ограниченное применение. Большинство методов прогнозирования протестированы в узкой области параметров состояния, где вязкость изменяется незначительно [21–24], что не позволяет считать их универсальными.

Методики, полученные с использованием теории соответственных состояний, различаются по форме заложенных в них уравнений и по способу определения приведенных параметров [25–30]. При правильном выборе формы обобщенных зависимостей и учете фракционного состава нефтепродуктов они являются достаточно достоверными. Именно на этой основе построена методика расчета вязкости.

Информационная база исследований

При разработке метода расчетного определения вязкости использованы данные о физико-химических свойствах и вязкости продуктов переработки нефти различных месторождений [31–32] и нормальных алканов C_8 – C_{20} [33], близких по свойствам к товарным нефтепродуктам. Погрешность данных о вязкости в интервале температур 20...300 °С при давлениях до 10 МПа составляет 2 %, что дает основание считать их достоверными. Образцы существенно различаются своими свойствами и фракционным составом, а их вязкость исследована в достаточно широком диапазоне температур и давлений. Поэтому полученные при их исследовании результаты могут обоснованно использоваться для формирования выводов общего характера.

Для нефтепродуктов по формулам Риози и Дауберга [34] найдены псевдокритические параметры $T_{n_{кр}}$ и $P_{n_{кр}}$ и по формуле Ли и Кеслера [1] рассчитаны значения фактора ацентричности Питцера (ω). Для нормальных алканов использованы значения физико-химических свойств¹, критических параметров и фактора ацентричности [1].

Использование принципа соответственных состояний для определения вязкости

Для получения обобщенной зависимости вязкости от параметров состояния в качестве опорной кривой использована псевдокритическая изобара. Это уменьшает эффект давления, так как данные для всех продуктов берутся в соответственном состоянии.

Теоретически обоснованное масштабирование температуры и давления с помощью значений $T_{n_{кр}}$ и $P_{n_{кр}}$, а вязкости – с помощью комплекса Камерлинг – Оннеса (ξ) [35] приводит к сильному расслоению изобар в зависимости от углеводородного состава нефтепродуктов (рис. 1, см. а), поэтому от него решено отказаться. Масштабирование температуры и давления выполнено с помощью характеристических параметров $T_x = \alpha T_{n_{кр}}$ и $P_x = \alpha P_{n_{кр}}$.

Для масштабирования вязкости использован комплекс

$$\xi_x = M^{\beta_1} T_x^{\beta_2} P_x^{\beta_3}, \quad (1)$$

где M , г/моль; T_x , К; P_x , МПа. Параметры $\beta_1 \dots \beta_3$ (табл. 1) подбирались так, чтобы обеспечить максимально близкое расположение изобар вязкости в новых приведенных координатах. На графике (см. рис. 1б) видно, что данные для всех образцов удовлетворительно ложатся на обобщенную кривую.

На величину α влияют физико-химические свойства и углеводородный состав (т. е. молекулярная структура) нефтепродуктов. В качестве параметра, учитывающего влияние физико-химических свойств, выбран ω . В качестве параметра, учитывающего влияние углеводородного состава нефтепродукта, использован дополнительный критерий, который не основан на подобии критической точки. Определен комплекс

$$z = \frac{M(\rho_4^{20})^{3,030197}}{T_{кип}^{2,876271}} 10^6, \quad (2)$$

где M , г/моль; ρ_4^{20} , г/см³; $T_{кип}$ – среднеобъемная температура кипения, К. Для нормальных алканов от C_8 до C_{20} , заведомо являющихся термодинамически подобными, он принимает близкие значения и практически не зависит от фактора ацентричности.

На графиках зависимости $\alpha(\omega)$ и $z(\omega)$ (рис. 2) видно характерное расслоение рядов данных в зависимости от углеводородного состава образцов на серии, порядок которых соответствует последовательности «парафиновые – нафтенновые – ароматические продукты».

Для определения коэффициента α использована двухфакторная модель:

$$\alpha = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 k_{ij} \omega^i z^j. \quad (3)$$

Значения коэффициентов k_{ij} уравнения (3) приведены в табл. 2.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1)

Образцы	β_1	β_2	β_3
$M \leq 300$	0,400950	–0,660873	0,309659
$M > 300$	1,905957	–2,073869	1,944807
Алканы	1,067680	–2,035598	0,229507

¹ См.: ГОСТ Р 8.980-2019. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные справочные данные. Критические температуры и критические давления термонеустойчивых веществ: утв. и введен в действие приказом Росстандарта от 07.11.2019 № 1094-ст. – М.: Стандартинформ, 2019.

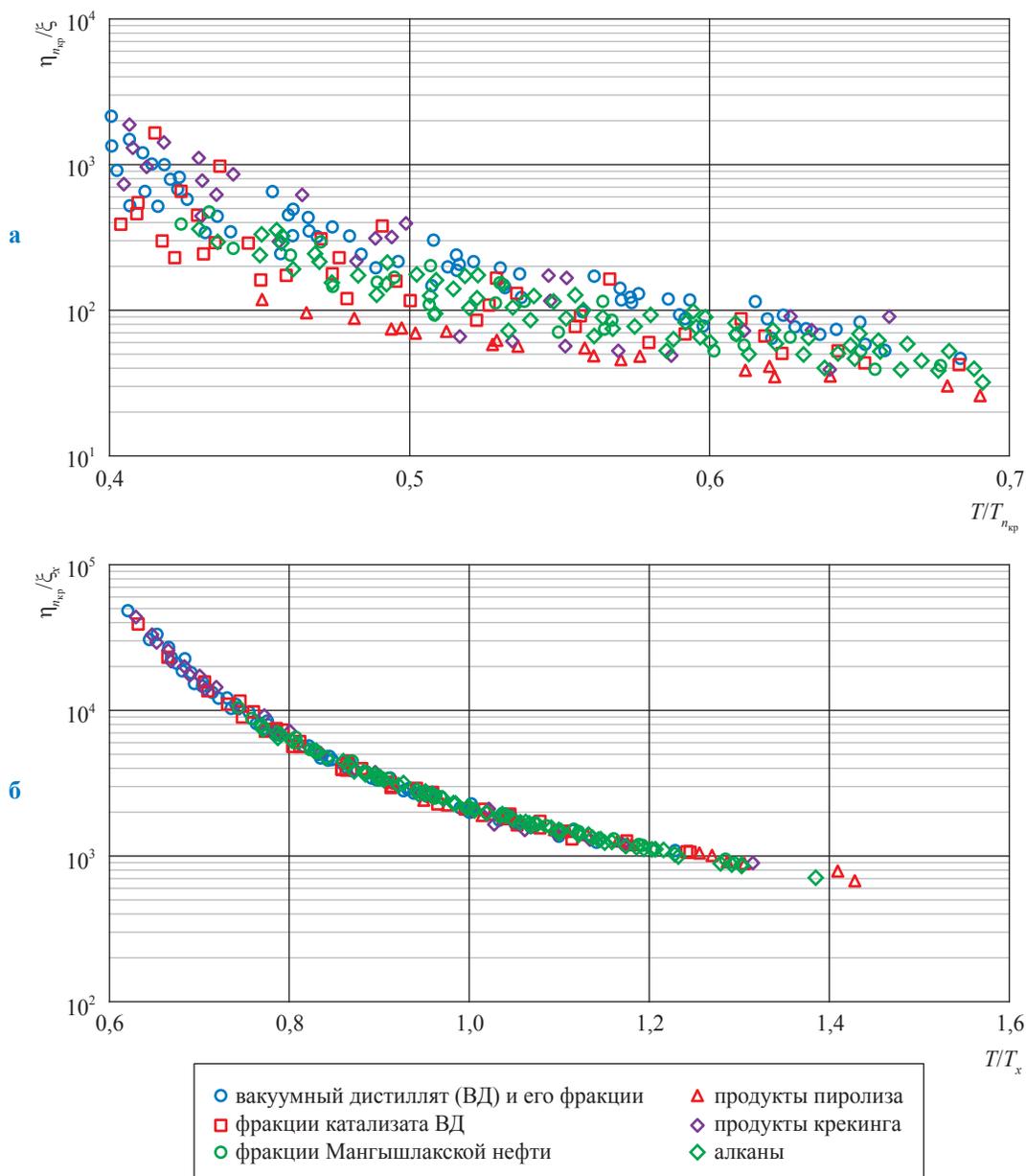


Рис. 1. Графики зависимости приведенной вязкости от приведенной температуры: а – в старых координатах; б – в новых координатах

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (3)

Образцы	$j = 0$	$j = 1$	$j = 2$	
$M \leq 300$	$i = 0$	1,167104	-0,989785	0,306144
	$i = 1$	-4,044794	5,632838	-1,666129
	$i = 2$	3,940032	-5,173091	1,541688
$M > 300$	$i = 0$	0,975877	-1,341059	0,583364
	$i = 1$	-2,462637	4,896674	-1,788164
	$i = 2$	4,826006	-6,515397	2,065262
Алканы	$i = 0$	1,188376	-2,324798	1,106995
	$i = 1$	-0,231891	1,311087	-0,841637
	$i = 2$	1,537973	-2,617985	1,091088

Методика расчетного определения вязкости

Оценка вязкости проводится в два этапа: на первом шаге определяется ее значение на псевдокритической изобаре при требуемой температуре T ; на втором шаге путем коррекции этого значения находится вязкость при требуемых параметрах состояния P и T .

Для определения вязкости при псевдокритическом давлении используется уравнение, в котором комплекс Камерлинг – Оннеса заменен масштабирующим комплексом $\xi_{ох}$:

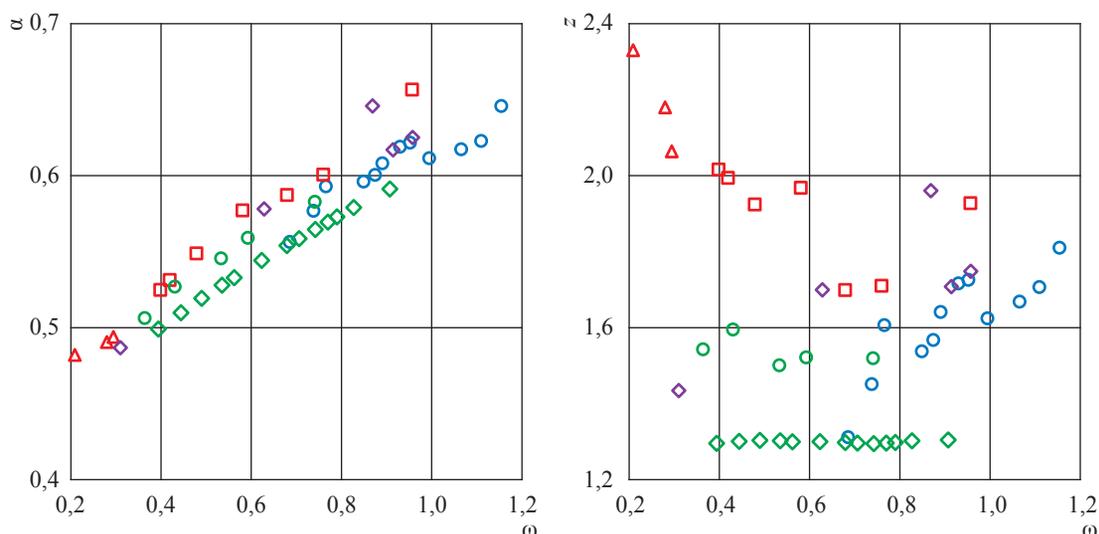


Рис. 2. Графики зависимости параметров уравнения (3) от фактора ацентричности. См. экспликацию к рис. 1

Таблица 3

Коэффициенты уравнений (4) и (5)

Образцы	C_1	C_2	C_3	C_4	γ_1	γ_2
$M \leq 300$	0,229555	6,835204	117,92512	3,036156	-3,070929	-1,124249
$M > 300$	0,001825	8,647442	113,88414	3,305734	-2,980340	-1,021184
Алканы	10,943608	49,404917	160,28746	31,648732	-2,806547	-1,533765

$$\eta(P_{n_{кр}}; T) = \xi_x \left[C_1 \exp\left(C_2 \frac{\alpha T_{n_{кр}}}{T}\right) + C_3 \exp\left(C_4 \frac{\alpha T_{n_{кр}}}{T}\right) \right], \quad (4)$$

где $\eta(P_{n_{кр}}; T)$, мкПа·с [32]. Значения коэффициентов $C_1 \dots C_4$ уравнения (4) приведены в табл. 3.

При давлениях до 10 МПа вязкость образцов изменяется на 15...25 %, причем при повышении температуры влияние давления меняется незначительно. Поэтому для определения вязкости при требуемом давлении предлагается упрощенное уравнение

$$\ln \frac{\eta(P; T)}{\eta(P_{n_{кр}}; T)} = \exp(\gamma_1 + \gamma_2 \omega) \left(\frac{P}{P_{n_{кр}}} - 1 \right), \quad (5)$$

где $\eta(P; T)$, мкПа·с. Значения коэффициентов γ_1, γ_2 уравнения (5) приведены в табл. 3.

Оценка точности прогнозирования вязкости

Методика расчетного определения вязкости протестирована в диапазоне температур $(0,4 \dots 0,7)T_{n_{кр}}$ при давлениях до 10 МПа, что вполне соответствует требованиям практики. Для оценки ее качества использованы

интегральные показатели: средняя по абсолютному значению погрешность, линейная вероятная погрешность, систематическая погрешность.

Для образцов с $M \leq 300$ методика обеспечивает среднюю погрешность расчета 3,26 %, вероятную – 1,71 %, систематическую – 0,14 %. Погрешность более 10 % наблюдается в 1,81 % случаев. Для образцов с $M > 300$ использование методики обеспечивает среднюю погрешность расчета 3,00 %, вероятную – 2,34 %, систематическую – 0,10 %. Погрешность более 10 % наблюдается в 3,01 % случаев. С наибольшей погрешностью определяется вязкость продуктов глубокой переработки нефти с повышенным содержанием ароматических углеводородов, а также вязкость более тяжелых продуктов с широкими интервалами выкипания, причиной чего следует считать неточность определения среднеобъемной температуры кипения.

Специально для предельных углеводородов, учитывая их особую важность для нефтехимической промышленности, определены коэффициенты уравнений (1), (3), (4) и (5) и проведено тестирование методики в диапазоне температур $(0,4 \dots 0,7)T_{кр}$ при давлениях

до 10 МПа. Средняя погрешность расчета вязкости составила 1,44 %, вероятная – 1,07 %, систематическая – 0,05 %. Максимальная погрешность расчета в среднем не превышала 3,62 %.

Разработанная на основе принципа соответственных состояний методика прогнозирования вязкости жидких нефтепродуктов по результатам физико-химического анализа, использующая новые принципы масштабирования температуры, давления и вязкости, может

быть рекомендована для температурного интервала $(0,4 \dots 0,7)T_{n,пр}$ при давлениях до 10 МПа. Об этом говорят результаты контрольных расчетов вязкости нормальных алканов и нефтепродуктов, для которых характерно разнообразие физико-химических свойств и группового углеводородного состава. Можно сделать вывод, что методика является достаточно надежной и универсальной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00438.

Список литературы

1. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: справ. пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.: ил.
2. Burgess W.A. Viscosity models based on the free volume and frictional theories for systems at pressures to 276 MPa and temperatures to 533 K / W.A. Burgess, D. Tapriyal, I.K. Gamwo et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Т. 51(51). – С. 16721–16733.
3. Porte J.J., de la. A liquid phase viscosity-temperature model for long-chain n-alkanes up to $C_{64}H_{130}$ based on the Free Volume Theory / J.J. de la Porte, C.A. Kossack // *Fuel*. – 2014. – Т. 136. – С. 156–164.
4. Quiñones-Cisneros S.E. Friction theory prediction of crude oil viscosity at reservoir conditions based on dead oil properties / S.E. Quiñones-Cisneros, C.K. Zéberg-Mikkelsen, E.H. Stenby // *Fluid Phase Equilibria*. – 2003. – Т. 212(1-2). – С. 233–243.
5. Schmidt K.A.G. Density and viscosity behavior of a North sea crude oil, natural gas liquid, and their mixtures / K.A.G. Schmidt, S.E. Quiñones-Cisneros, B. Kvamme // *Energy & Fuels*. – 2005. – Т. 19(4). – С. 1303–1313.
6. Queimada A.J. Viscosity and liquid density of asymmetric n-alkane mixtures: measurement and modeling / A.J. Queimada, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, E.H. Stenby // *International Journal of Thermophysics*. – 2005. – Т. 26(1). – С. 47–61.
7. Ramos-Pallares F. Prediction of viscosity for characterized oils and their fractions using the expanded fluid model / F. Ramos-Pallares, S.D. Taylor, M.A. Satyro, et al. // *Energy & Fuels*. – 2016. – Т. 30(9). – С. 7134–7157.
8. Yarranton H.W. Expanded fluid-based viscosity correlation for hydrocarbons / H.W. Yarranton, M.A. Satyro // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – Т. 48(7). – С. 3640–3648.
9. Ma M. Modeling the density, solubility and viscosity of bitumen/solvent systems using PC-SAFT / M. Ma, S. Chen, J. Abedi // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2016. – Т. 139. – С. 1–12.
10. Mohammadi A. Structural modeling of petroleum fractions based on mixture viscosity and Watson K factor / A. Mohammadi, M. Omidkhan, R. Karimzadeh, A. Haghtalab // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2012. – Т. 30(2). – С. 465–73.
11. Malta J.Á.M.S.C. Measurements and modelling of the viscosity of six synthetic crude oil mixtures / J.Á.M.S.C. Malta, C. Calabrese, T.-B. Nguyen et al. // *Fluid Phase Equilibria*. – 2020. – Т. 505. – Doi:10.1016/j.fluid.2019.112343.
12. Riazi M. Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems / M. Riazi, G. Al-Otaibi // *Fuel*. – 2001. – Т. 80(1). – С. 27–32.
13. Miadonye A. Modeling the viscosity versus temperature and pressure of light hydrocarbon solvents / A. Miadonye, L. d'Orsay // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2006. – Т. 15(6). – С. 640–645.
14. Mehrotra A.K. A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures / A.K. Mehrotra, W.D. Monnery, W.Y. Svrcek // *Fluid Phase Equilibria*. – 1996. – Т. 117. – С. 344–355.
15. Orbey H. The prediction of the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures as a function of temperature and pressure / H. Orbey, S. Sandler // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1993. – Т. 71(3). – С. 437–446.
16. Alqahtani N.B. New correlations for prediction of saturated and undersaturated oil viscosity of Arabian oil fields / N.B. Alqahtani, A.A. Al-Quraishi, W. Al-Baadani // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2017. – Т. 8(1). – С. 205–215.

17. Miadonye A. Modeling The Viscosity-temperature relationship of Nigerian Niger-delta crude petroleum / A. Miadonye, V.R. Puttagunta // *Petroleum Science and Technology*. – 1998. – Т. 16(5-6). – С. 627–638.
18. Al-Maamari R.S. New correlating parameter for the viscosity of heavy crude oils / R.S. Al-Maamari, O. Houache, S.A. Abdul-Wahab // *Energy & Fuels*. – 2006. – Т. 20(6). – С. 2586–2592.
19. Özdoğan S. Correlations towards prediction of petroleum fraction viscosities: an empirical approach / S. Özdoğan, H.G. Yücel // *Fuel*. – 2001. – Т. 80. – С. 447–449.
20. Bahadori A. Prediction of heavy-oil viscosities with a simple correlation approach / A. Bahadori, M. Mahmoudi, A. Nouri // *Oil and Gas Facilities*. – 2014. – Т. 4(01). – С. 66–72.
21. Taghizadeh M. Improved correlations for prediction of viscosity of Iranian crude oils / M. Taghizadeh, M. Eftekhari // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – Т. 22(3). – С. 346–354.
22. Elsharkawy A.M. New compositional models for calculating the viscosity of crude oils / A.M. Elsharkawy, S.A. Hassan, Y.S.K. Hashim et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Т. 42(17). – С. 4132–4142.
23. Werner A. A new viscosity model for petroleum fluids with high asphaltenes content / A. Werner, J. de Hemptinne, F. Behar et al. // *Fluid Phase Equilibria*. – 1998. – Т. 147(1-2). – С. 319–341.
24. Guo X.-Q. Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids / X.-Q. Guo, C.-Y. Sun, S.-X. Rong et al. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2001. – Т. 30(1). – С. 15–27.
25. Moharam H. Prediction of viscosity of heavy petroleum fractions and crude oils using a corresponding states method / H. Moharam, M. Fahim // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1995. – Т. 34(11). – С. 4140–4144.
26. Guo X.-Q. Viscosity model based on equations of state for hydrocarbon liquids and gases / X.-Q. Guo, L.-S. Wang, S.-X. Rong et al. // *Fluid Phase Equilibria*. – 1997. – Т. 139(1-2). – С. 405–421.
27. Bonyadi M. A new viscosity model based on Soave – Redlich – Kwong equation of state / M. Bonyadi, M. Rostami // *Fluid Phase Equilibria*. – 2017. – Т. 451. – С. 40–47.
28. Baltatu M. Prediction of the liquid viscosity for petroleum fractions / M. Baltatu // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1982. – Т. 21(1). – С. 192–195.
29. Baltatu M.E. Viscosity of defined and undefined hydrocarbon liquids calculated using an extended corresponding-states model / M.E. Baltatu, R.A. Chong, M.L. Huber // *International Journal of Thermophysics*. – 1996. – Т. 17(1). – С. 213–221.
30. Baltatu M.E. Transport properties of petroleum fractions / M.E. Baltatu, R.A. Chong, M.L. Huber et al. // *International Journal of Thermophysics*. – 1999. – Т. 20(1). – С. 85–95.
31. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов; под ред. Б.А. Григорьева. – М.: Изд-во МЭИ, 1999. – 373 с.: ил.
32. Болдырев Д.В. Экспериментальное исследование и разработка методов расчета вязкости продуктов вторичной переработки Западно-Сибирской нефти: дис. ... канд. техн. наук / Д.В. Болдырев. – М., 1995. – 207 с.
33. Керамиди А.С. Экспериментальное исследование коэффициента динамической вязкости жидких парафиновых углеводородов и нефтепродуктов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.С. Керамиди. – Одесса, 1972. – 33 с.
34. Riazi M. Simplify property predictions / M. Riazi, T. Daubert // *Hydrocarbon Processing*. – 1980. – Т. 59. – С. 115–116.
35. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 160 с.

Calculating viscosity of liquid oil products

B.A. Grigoryev¹, D.V. Boldyrev^{2*}

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

² North-Caucasus Federal University, Bld. 1, Pushkina street, Stavropol, 355017, Russian Federation

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

Abstract. On the backgrounds of the corresponding states principle, authors worked out a procedure for calculating viscosity of liquid oil products with considerably differing physicochemical properties and group hydrocarbon compositions. They suggest a new approach to computing the reduced temperature, pressure and viscosity values. In the capacity of initial data the molar mass, the volumetric average boiling point and the relative density of an oil product at the 20 °C temperature were taken. Testing of this procedure against the temperature range of 0,4...0,7 °C and pressures up to 10 MPa showed that deviation of the predicted viscosity values from the measured ones complies with the experimental uncertainty.

Keywords: oil products, viscosity, prediction, calculation, principle of corresponding states.

References

1. REID, R.C, J.M. PRAUSNITZ, Th.K. SHERWOOD. *The properties of gases and liquids* [Svoystva gazov i zhidkostey]. Translated from Engl. Leningrad, USSR: Khimiya, 1982. (Russ.).
2. BURGESS, W.A., D. TAPRIYAL, I.K. GAMWO, et al. Viscosity models based on the free volume and frictional theories for systems at pressures to 276 MPa and temperatures to 533 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51(51), pp. 16721–16733, ISSN 0888-5885.
3. PORTE, J.J., de la, C.A. KOSSACK. A liquid phase viscosity-temperature model for long-chain n-alkanes up to C₆₄H₁₃₀ based on the Free Volume Theory. *Fuel*, 2014, vol. 136, pp. 156–164, ISSN 0016-2361.
4. QUIÑONES-CISNEROS, S.E., C.K. ZÉBERG-MIKKELSEN, E.H. STENBY. Friction theory prediction of crude oil viscosity at reservoir conditions based on dead oil properties. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, vol. 212, no. 1–2, pp. 233–243, ISSN 0378-3812.
5. SCHMIDT, K.A.G., S.E. QUIÑONES-CISNEROS, B. KVAMME. Density and viscosity behavior of a North sea crude oil, natural gas liquid, and their mixtures. *Energy & Fuels*, 2005, vol. 19, no. 4, pp. 1303–1313, ISSN 0887-0624.
6. QUEIMADA, A.J., I.M. MARRUCHO, J.A.P. COUTINHO, et al. Viscosity and liquid density of asymmetric n-alkane mixtures: measurement and modeling. *International Journal of Thermophysics*, 2005, vol. 26, no. 1, pp. 47–61, ISSN 0195-928X.
7. RAMOS-PALLARES, F., S.D. TAYLOR, M.A. SATYRO, et al. Prediction of viscosity for characterized oils and their fractions using the expanded fluid model. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, no. 9, pp. 7134–7157, ISSN 0887-0624.
8. YARRANTON, H.W., M.A. SATYRO. Expanded fluid-based viscosity correlation for hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, no. 7, pp. 3640–3648, ISSN 0888-5885.
9. MA, M., S. CHEN, J. ABEDI. Modeling the density, solubility and viscosity of bitumen/solvent systems using PC-SAFT. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, vol. 139, pp. 1–12, ISSN 0920-4105.
10. MOHAMMADI, A., M. OMIDKHAH, R. KARIMZADEH, et al. Structural modeling of petroleum fractions based on mixture viscosity and Watson K factor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, vol. 30, no. 2, pp. 465–73, ISSN 0256-1115.
11. MALTA, J.Á.M.S.C., C. CALABRESE, T.-B. NGUYEN, et al. Measurements and modelling of the viscosity of six synthetic crude oil mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, vol. 505, ISSN 0378-3812. DOI:10.1016/j.fluid.2019.112343.
12. RIAZI, M., G. AL-OTAIBI. Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems. *Fuel*, 2001, vol. 80(1), pp. 27–32, ISSN 0016-2361.
13. MIADONYE, A., L. d'ORSAY. Modeling the viscosity versus temperature and pressure of light hydrocarbon solvents. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2006, vol. 15, no. 6, pp. 640–645, ISSN 1059-9495.
14. MEHROTRA, A.K., W.D. MONNERY, W.Y. SVRCEK. A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, vol. 117, pp. 344–355, ISSN 0378-3812.
15. ORBEY, H., S. SANDLER. The prediction of the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures as a function of temperature and pressure. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1993, vol. 71, no. 3, pp. 437–446, ISSN 0008-4034.
16. ALQAHTANI, N.B., A.A. AL-QURAISHI, W. AL-BAADANI. New correlations for prediction of saturated and undersaturated oil viscosity of Arabian oil fields. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 205–215, ISSN 2190-0558.

17. MIADONYE, A., V.R. PUTTAGUNTA. Modeling The Viscosity-temperature relationship of Nigerian Niger-delta crude petroleum. *Petroleum Science and Technology*, 1998, vol. 16, no. 5–6, pp. 627–638, ISSN 1091-6466.
18. AL-MAAMARI, R.S., O. HOUACHE, S.A. abdul-wahab. New correlating parameter for the viscosity of heavy crude oils. *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20, no. 6, pp. 2586–2592, ISSN 0887-0624.
19. ÖZDOĞAN, S., H.G. YÜCEL. Correlations towards prediction of petroleum fraction viscosities: an empirical approach. *Fuel*, 2001, vol. 80, pp. 447–449, ISSN 0016-2361.
20. BAHADORI, A., M. MAHMOUDI, A. NOURI. Prediction of heavy-oil viscosities with a simple correlation approach. *Oil and Gas Facilities*, 2014, vol. 4, no. 1, pp. 66–72, ISSN 2224-4514.
21. TAGHIZADEH, M., M. EFTEKHARI. Improved correlations for prediction of viscosity of Iranian crude oils. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol. 22, no. 3, pp. 346–354, ISSN 1004-9541.
22. ELSHARKAWY, A.M., S.A. HASSAN, Y.S.K. HASHIM, et al. New compositional models for calculating the viscosity of crude oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, no. 17, pp. 4132–4142, ISSN 0888-5885.
23. WERNER, A., J. de HEMPTINNE, F. BEHAR, et al. A new viscosity model for petroleum fluids with high asphaltenes content. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, vol. 147, no. 1–2, pp. 319–341, ISSN 0378-3812.
24. GUO, X.-Q., C.-Y. SUN, S.-X. RONG, et al. Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2001, vol. 30, no. 1, pp. 15–27, ISSN 0920-4105.
25. MOHARAM, H., M. FAHIM. Prediction of viscosity of heavy petroleum fractions and crude oils using a corresponding states method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, vol. 34, no. 11, pp. 4140–4144, ISSN 0888-5885.
26. GUO, X.-Q., L.-S. WANG, S.-X. RONG, et al. Viscosity model based on equations of state for hydrocarbon liquids and gases. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, vol. 139, no. 1–2, pp. 405–421, ISSN 0378-3812.
27. BONYADI, M., M. ROSTAMI. A new viscosity model based on Soave–Redlich–Kwong equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, vol. 451, pp. 40–47, ISSN 0378-3812.
28. BALTATU, M. Prediction of the liquid viscosity for petroleum fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1982, vol. 21, no. 1, pp. 192–195, ISSN 0196-4305.
29. BALTATU, M.E., R.A. CHONG, M.L. HUBER. Viscosity of defined and undefined hydrocarbon liquids calculated using an extended corresponding-states model. *International Journal of Thermophysics*, 1996, vol. 17, no. 1, pp. 213–221, ISSN 0195-928X.
30. BALTATU, M.E., R.A. CHONG, M.L. HUBER, et al. Transport properties of petroleum fractions. *International Journal of Thermophysics*, 1999, vol. 20, no. 1, pp. 85–95, ISSN 0195-928X.
31. GRIGORYEV, B.A. (ed.), G.F. BOGATOV, A.A. GERASIMOV. *Thermophysical properties of oil, oil products, gas condensates and their fractions* [Термofizicheskiye svoystva nefi, nefteproduktov, gazovykh kondensatov i ikh fraktsiy]. Moscow: MPEI, 1999. (Russ.).
32. BOLDYREV, D.V. *Experimental study and elaboration of methods for computing viscosity of products derived from secondary reforming of Western-Siberian oil* [Eksperimentalnoye issledovaniye i razrabotka metodov rascheta vyazkosti produktov vtorichnoy pererabotki Zapadno-Sibirskoy nefi]. Candidate's thesis (engineering). Grozny Oil Institute named after M.D. Millionshchikov. Moscow, 1995. (Russ.).
33. KERAMIDI, A.S. *Experimental study of dynamic viscosity factor for liquid paraffinic hydrocarbons and oil products* [Eksperimentalnoye issledovaniye koeffitsiyenta dinamicheskoy vyazkosti zhidkikh parafinovykh uglevodorodov i nefteproduktov]. Synopsis of candidate's thesis (engineering). Odessa Technological Institute of Refrigerating Industry. Odessa, USSR, 1972. (Russ.).
34. RIAZI, M., T. DAUBERT. Simplify property predictions. *Hydrocarbon Processing*, 1980, vol. 59, pp. 115–116, ISSN 0018-8190.
35. FILIPPOV, L.P. *Methods for calculating and predicting properties of substances* [Metody rascheta i prognozirovaniya svoystv veshchestv]. Moscow: Lomonosov Moscow state University, 1988. (Russ.).

УДК 665.6:536

Плотность и упругость паров грозненского и новоуренгойского газовых конденсатов в жидкой фазе и на линии начала кипения

Н.А. Овчинников^{1*}, Е.Б. Григорьев²

¹ ФГБОУ ВО «КГТА им. В.А. Дегтярева», Российская Федерация, 601910, Владимирская обл., г. Ковров, ул. Маяковского, д. 19

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

* E-mail: anikov@yandex.ru

Ключевые слова: газовый конденсат, плотность, упругость паров, псевдокритическая температура.

Тезисы. В статье приводятся результаты экспериментального исследования плотности и упругости паров двух образцов газовых конденсатов на линии начала кипения и в жидкой фазе в интервале температур от 361 до 525 К и давлениях до 87 бар. Экспериментальные данные обобщены на основе принципа соответственных состояний с применением характеристического параметра, учитывающего индивидуально-групповые особенности вещества.

Среднеквадратическая ошибка расчета плотности на линии начала кипения на основе полученных зависимостей составляет $\pm 0,73$ %, а упругости паров – $\pm 11,3$ %. Полученные зависимости справедливы в интервале приведенных температур $\tau = 0,68 \dots 0,99$.

Знание теплофизических свойств газовых конденсатов в широкой области параметров состояния имеет большое значение для обеспечения необходимых технологических режимов их добычи, транспорта и переработки. Исследованию теплофизических свойств газовых конденсатов посвящено множество работ отечественных и зарубежных исследователей, среди которых к числу наиболее фундаментальных по степени охвата экспериментальных данных и глубине теоретических обобщений в настоящее время следует отнести монографии под общей редакцией Б.А. Григорьева [1, 2]. Тем не менее следует признать, что работы в данном направлении продолжаются, и важным ресурсом для дальнейшего развития теоретических методов являются экспериментальные данные о теплофизических свойствах газовых конденсатов в широкой области параметров состояния. В настоящей работе приведены ранее неопубликованные данные о плотности и упругости паров двух образцов газовых конденсатов на линии кипения и в жидкой фазе при повышенных давлениях, а также результаты некоторых обобщений, полученные на их основе.

Экспериментальная техника и материалы

Для исследования были взяты и новоуренгойский газы конденсаты. По стандартным методикам определены основные физико-химические свойства, такие как относительная плотность ρ_4^{20} , показатель преломления n_D^{20} , молекулярная масса M и среднееобъемная температура кипения T_b (табл. 1).

Измерение плотности газовых конденсатов выполнено в жидкой фазе в интервале температур от 293 до 523 К и при давлениях до 87 бар на экспериментальной PVT-установке, реализующей метод пьезометра постоянного объема [3, 4].

Таблица 1

Физико-химические свойства газовых конденсатов

Наименование	ρ_4^{20}	n_D^{20}	M	T_b , К
Грозненский газовый конденсат (ГГК)	0,6980	1,393	98,9	353,25
Новоуренгойский газовый конденсат (НУГК)	0,7322	1,408	102	373,95

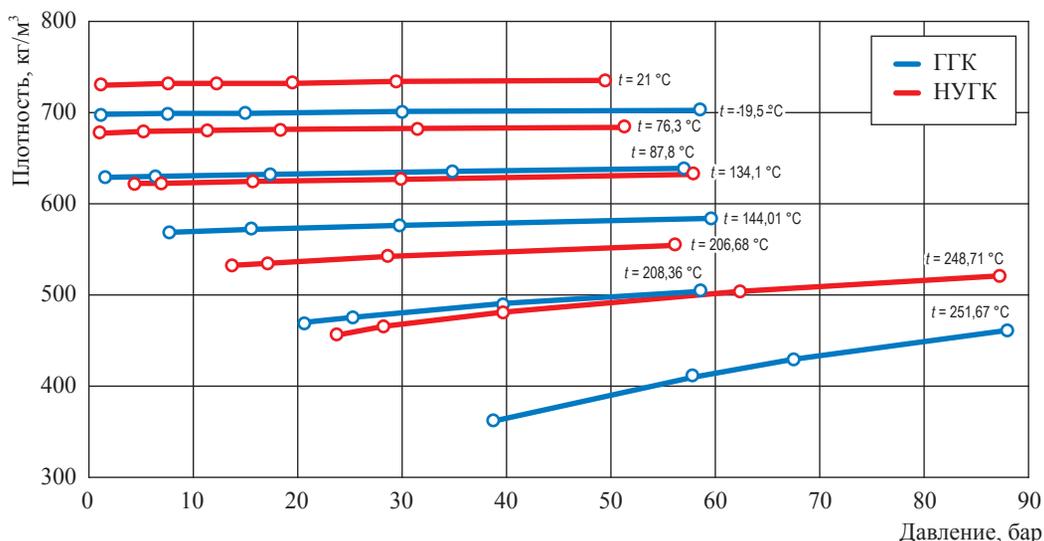


Рис. 1. Экспериментальные изотермы плотности газовых конденсатов в жидкой фазе при повышенных давлениях

Экспериментальные изотермы плотности представлены на рис. 1. Средняя квадратическая погрешность определения плотности составляет $\pm 0,04\%$, возрастая до $\pm 0,06\%$ вблизи линии начала кипения.

Экспериментальные данные о плотности и упругости паров на линии начала кипения определялись с помощью крупномасштабных графиков в точках излома экспериментальных изотерм.

На рис. 2 представлены данные о плотности (ρ_s) и упругости (P_s) паров газовых конденсатов на линии начала кипения в зависимости от температуры.

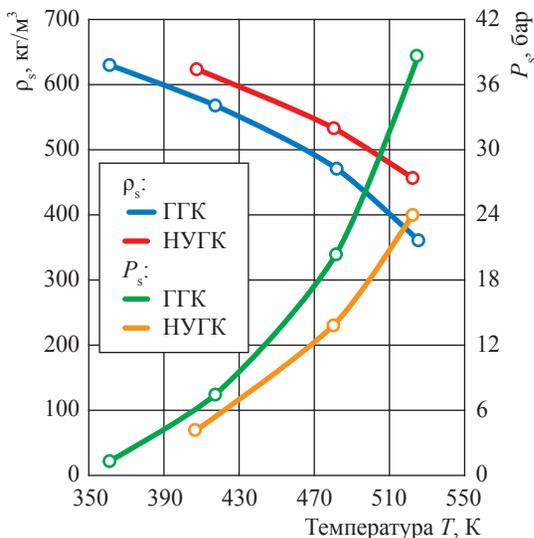


Рис. 2. Экспериментальные значения плотности и упругости паров газовых конденсатов на линии начала кипения

Результаты и обобщения

На основе полученного массива данных была выполнена проверка методики расчета плотности нефтепродуктов, которая основана на использовании изотермического уравнения состояния Тейта применительно к определению плотности газовых конденсатов в жидкой фазе при повышенных давлениях, а также плотности и упругости паров на линии начала кипения [3]. Приводимые [3] значения среднеквадратической ошибки расчета, актуальные для соответствующих интервалов приведенной температуры, представлены в табл. 2.

Как показывают результаты анализа, в интервале значений приведенной температуры до $\tau = 0,85$ погрешности расчета свойств газовых конденсатов [3] в целом соответствуют значениям, приведенным в табл. 2. Однако при значениях приведенной температуры от $\tau = 0,85$ и выше погрешности расчета плотности и упругости паров на линии начала кипения начинают существенно возрастать. Ошибки расчета плотности и упругости паров исследованных газовых конденсатов на основе формул методики [3] при значениях приведенной температуры $\tau > 0,85$ приведены в табл. 3.

Температурные функции коэффициентов уравнения Тейта [3] имеют ограниченные возможности относительно их экстраполяции за пределы рабочей области, оговоренные методикой, и перестают работать при $\tau > 0,9$.

Таким образом, актуальной задачей на будущее представляется оценка границ применения уравнения Тейта для расчета плотности

Таблица 2

Среднеквадратические ошибки расчета согласно [3]

Параметр	Среднеквадратическая ошибка расчета, %	τ
Плотность на линии начала кипения	$\pm 0,45$	0,65...0,9
Упругость паров на линии начала кипения	$\pm 8,3$	0,65...0,9
Плотность в жидкой фазе при повышенных давлениях	$\pm 0,5$	0,3...0,85

Таблица 3

Расчетные ошибки при значениях приведенной температуры $\tau > 0,85$

Свойство	ГКК		НУГК	
	τ	Ошибка расчета, %	τ	Ошибка расчета, %
Плотность на линии начала кипения	0,910	+0,587	0,862	+0,858
Упругость паров на линии начала кипения		+11,9		+27,8
Плотность на линии начала кипения	0,993	+7,4	0,938	+0,865
Упругость паров на линии начала кипения		+6,85		+23,1

в жидкой фазе при повышенных давлениях в области приведенных температур $\tau > 0,9$ и разработка соответствующих температурных функций коэффициентов уравнения Тейта, применимых для данной области. Очевидно, что в данной области в качестве опорных значений для расчета плотности при повышенных давлениях по уравнению Тейта используются значения ρ_s и P_s при соответствующей температуре.

В настоящей работе предпринята попытка на основе полученных экспериментальных данных разработать зависимости, позволяющие с более высокой точностью, чем на основе ранее названной методики [3], определить плотность и упругость паров газовых конденсатов на линии начала кипения в широкой области приведенных температур, включая околоскритическую область. Основным ограничением в решении данной задачи стало практическое отсутствие экспериментальных данных о плотности и упругости паров газовых конденсатов при $\tau > 0,9$.

Поэтому к обобщению привлечены данные о плотности и упругости паров узкой фракции каталитического крекинга (КК), выкипающей в интервале температур 110...140 °С (110...140 К) [3] и уренгойского газового конденсата (УГК)¹.

Экспериментальные данные обобщены на основе принципа соответственных состояний с допущением в отношении многокомпонентных углеводородных смесей неопределенного состава, к которым относятся газовые конденсаты, гипотезы о так называемой одножидкостной модели. При этом в качестве параметра приведения температуры принимались псевдокритические температуры T_c , К, рассчитанные по формуле Риизи [5]:

$$T_c = 9,5233 \exp(-9,314 \cdot 10^{-4} T_b - 0,54444 \rho_{15}^{15} + 6,4791 \cdot 10^{-4} T_b \rho_{15}^{15}) T_b^{0,81067} (\rho_{15}^{15})^{0,53691}, \quad (1)$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность, г/см³.

Для пересчета относительной плотности ρ_4^{20} в относительную плотность ρ_{15}^{15} использована формула

$$\rho_{15}^{15} = 0,0112 + 0,99167 \rho_4^{20}. \quad (2)$$

Для обобщения данных о плотности и упругости паров на линии кипения в качестве параметра приведения были использованы значения плотности $\rho_{s_{\tau=0,9}}$ и упругости паров $P_{s_{\tau=0,9}}$

¹ ГСССД 289-2013. Теплофизические свойства газового конденсата Уренгойского месторождения на линии начала кипения (линии насыщения) и в жидкой фазе в диапазоне температур 250...600 К при давлении до 60 МПа / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Е.Б. Григорьев. – М.: Стандартинформ, 2013. – 36 с.

при значении приведенной температуры $\tau = 0,9$, которые определялись на основе зависимостей плотности и упругости паров на линии кипения от приведенной температуры $\tau = T/T_c$. Значения соответствующих параметров приведения $\rho_{s_{\tau=0,9}}$ и $P_{s_{\tau=0,9}}$ выделены непосредственно из экспериментальных данных.

Зависимость приведенной плотности $\rho_s^* = \frac{\rho_s}{\rho_{s_{\tau=0,9}}}$ от приведенной температуры τ представлена на рис. 3. Зависимость аппроксимирована уравнением вида

$$\rho_s^* = -2,405\tau^2 + 2,303\tau + 0,864. \quad (3)$$

Зависимость приведенной упругости паров $P_s^* = \frac{P_s}{P_{s_{\tau=0,9}}}$ от приведенной температуры τ представлена на рис. 4 и аппроксимирована уравнением вида

$$P_s^* = 14,83\tau^2 - 18,89\tau + 6,044. \quad (4)$$

Для обобщения значений параметров приведения $\rho_{s_{\tau=0,9}}$ и $P_{s_{\tau=0,9}}$ использован характеристический параметр C [3], опосредованно учитывающий индивидуально-групповые особенности углеводородного состава вещества

$$C = \frac{\rho_{293}^{нп}}{\rho_{293}^{pen}} - \frac{\tau_b^{нп}}{\tau_b^{pen}}, \quad (5)$$

где $\rho_{293}^{нп}$ – плотность нефтепродукта при $T = 293$ К; ρ_{293}^{pen} – плотность *n*-пентана

при $T = 293$ К; $\tau_b^{нп} = \frac{T_b}{T_c}$ – приведенная нормальная температура кипения нефтепродукта.

Зависимости параметров приведения $\rho_{s_{\tau=0,9}}$ и $P_{s_{\tau=0,9}}$ от характеристического параметра C для четырех продуктов, участвовавших в обобщении, представлены на рис. 5 и аппроксимированы уравнениями (6) и (7):

$$\rho_{s_{\tau=0,9}} = -2097C^2 + 1047C + 392,6; \quad (6)$$

$$P_{s_{\tau=0,9}} = -350,8C^2 + 71,16C + 15,35. \quad (7)$$

В статье приведены результаты экспериментального исследования плотности в жидкой фазе при повышенных давлениях двух образцов газовых конденсатов в интервале температур от 361 до 525 К и при давлениях до 87 бар. Из имеющихся опытных данных выделены значения плотности и упругости паров газовых конденсатов на линии начала кипения (НК).

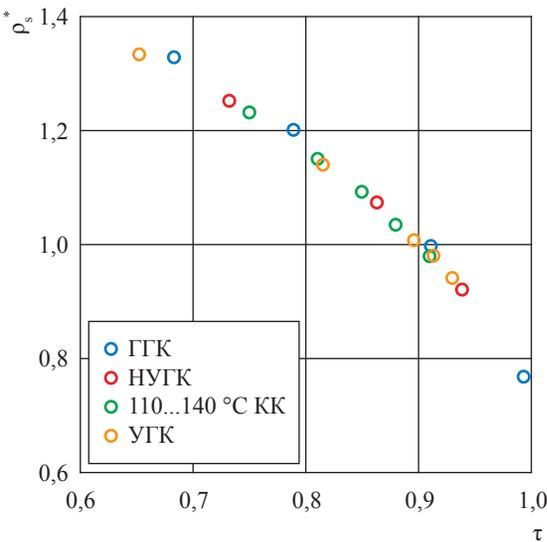


Рис. 3. Зависимость приведенной плотности $\rho_s^* = \rho_s / \rho_{s_{\tau=0,9}}$ от приведенной температуры τ

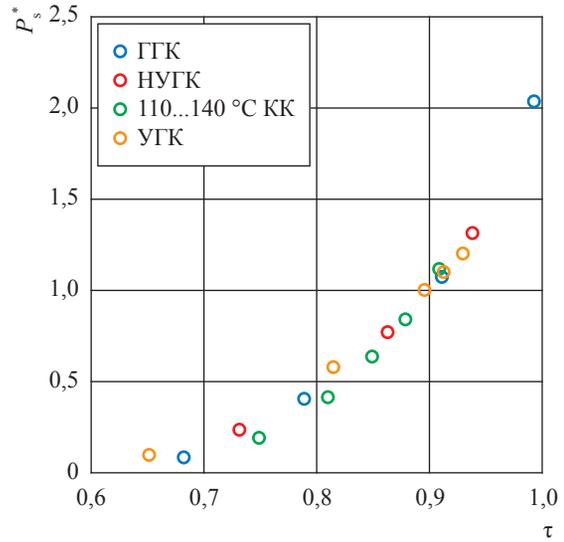


Рис. 4. Зависимость приведенной упругости паров $P_s^* = P_s / P_{s_{\tau=0,9}}$ от приведенной температуры τ

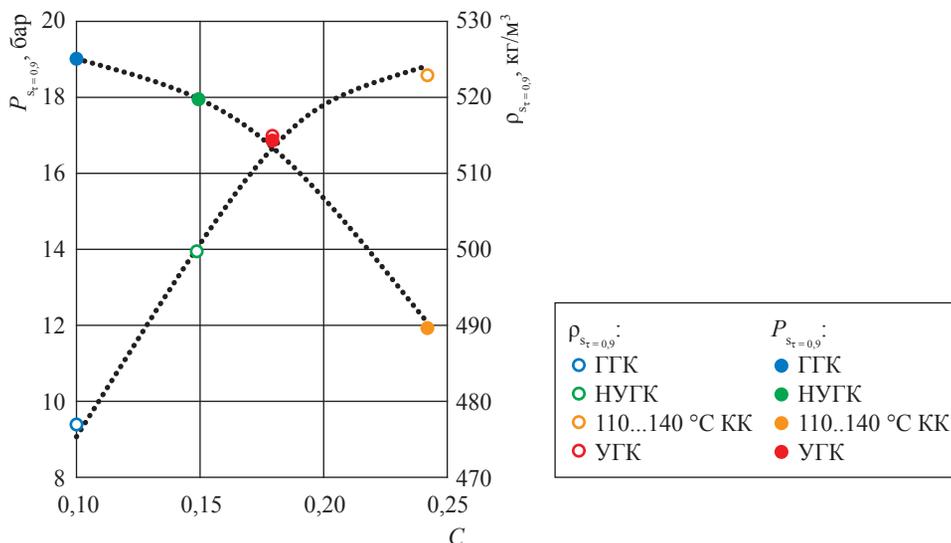


Рис. 5. Зависимость параметров приведения $\rho_{s_{\tau=0,9}}$ и $P_{s_{\tau=0,9}}$ от характеристического параметра C

Экспериментальные данные были обобщены на основе принципа соответственных состояний. Среднеквадратическая ошибка расчета плотности на линии НК на основе полученных зависимостей составляет $\pm 0,73\%$, а упругости паров – $\pm 11,3\%$. Полученные зависимости справедливы в интервале приведенных температур $\tau = 0,68 \dots 0,99$.

На основе полученных зависимостей рассчитаны значения плотности и упругости паров на линии кипения фракции НК...180 °С Троицко-Анастасьевской нефти, не участвовавшей в обобщении. Ошибка расчета плотности при $\tau = 0,95$ составила $+0,62\%$, а упругости паров – $+9,24\%$.

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; под общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 344 с.
2. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов: в 2 т. Т. 1 / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров; под общ. ред. Б.А. Григорьева. – М.: Издательский дом МЭИ, 2019. – 735 с.
3. Овчинников Н.А. Плотность нефтяных фракций и нефтепродуктов, полученных физическими и каталитическими процессами переработки нефти: дисс. ... канд. техн. наук / Н.А. Овчинников. – М., 1993. – 169 с.
4. Шевченко Н.В. Экспериментальное исследование плотности нефтей и прямогонных нефтяных фракций до давлений 60 МПа: дисс. ... канд. техн. наук / Н.В. Шевченко. – Грозный, 1978. – 204 с.
5. Riazi M.-R. Characterization and properties of petroleum fractions / M.-R. Riazi. – 1st ed. p. cm. – Philadelphia, 2005. – 407 с. – (ASTM manual series: MNL50).

Density and elasticity of vapors saturated by Groznyy and Novyy Urengoy gas condensates being in liquid phase or at initial boiling line

N.A. Ovchinnikov^{1*}, Ye.B. Grigoryev²

¹ The Kovrov State Technological Academy named after V.A. Degtyarev, Bld. 19, Mayakovskogo street, Kovrov, Vladimir region, 601910, Russian Federation

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

* E-mail: anikov@yandex.ru

Abstract. The article presents the experimental data on density and elasticity of vapors for two samples of gas condensates at the initial boiling line (IBL) and in liquid phase against the temperature range of 361...525 K and pressures up to 87 bars. Authors generalized the data according to a corresponding states principle using a characteristic parameter leaning upon the individual-group specifics of a substance.

According to the derived dependencies, a mean root square error (MRSE) of density calculation at the IBL is $\pm 0,73\%$, and a MRSE of vapor elasticity is $\pm 11,3\%$. The represented dependencies are valid in the 0,68...0,99 interval of the reduced temperature.

Keywords: gas condensate, density, saturation pressure, pseudocritical temperature.

References

1. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, G.A. LANCHAKOV. *Thermophysical properties and phase equilibria of gas condensates and their fractions* [Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций]. Moscow: MPEI, 2007. (Russ.).
2. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of oil hydrocarbons, gas condensates, natural and associated gases* [Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующего газов]: in 2 vols. Moscow: MPEI, 2019, vol. 1. (Russ.).
3. OVCHINNIKOV, N.A. *Density of oil fractions and oil products derived in course of physical and catalytic processes of oil refining* [Плотность нефтяных фракций и нефтепродуктов, полученных физическими и каталитическими процессами переработки нефти]. Candidate's thesis (engineering). Moscow Power Engineering Institute. Moscow, 1993. (Russ.).
4. SHEVCHENKO, N.V. *Experimental study of density for oils and virgin oil fractions up to pressures of 60 MPa* [Экспериментальное исследование плотности нефтей и прямигоных нефтяных фракций до давлений 60 МПа]. Candidate's thesis (engineering). Groznyy Oil Institute named after M.D. Millionshchikov. Groznyy, 1978. (Russ.).
5. RIAZI, M.-R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. 1st ed. Philadelphia, 2005. ASTM manual series: MNL50.

UDC 543.272.75:544.344.015.4

Phase transitions and the phase diagrams. A case of benzene

Beycan Ibrahimoglu^{1*}, B.A. Grigoryev², Berk Gökbel³, Beycan Ibrahimoglu jun.³

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

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

³ Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi, Gazi Üniversitesi Yerleşkesi Gölbaşı Kampüsü Teknoplaza Binası C Blok Zemin Kat No:27 Gölbaşı Ankara, Turkey

* E-mail: beycanibrahimoglu@yahoo.com

Keywords:

benzene,
metastable state,
critical pressure
point,
melting
equilibrium curves
of substances,
plazma.

Abstract. In this study, the metastable state of benzene at high pressure and temperature was examined and a critical pressure point was determined on the melting equilibrium curve. In addition, with the application of the thermodynamic geometry system and the evaluation of the axiomatic method, the melting equilibrium curves of many organic and inorganic substances ending with a critical point has been shown. Location of plasma in single component system p - T phase diagram determined and modeled considering benzene atom.

Determination of the true critical pressure and density in p - t phase diagram

Based on the general laws of thermodynamics, certain physic laws were established using geometrical methods, different than the ordinary analytical methods. Therefore, it is very important from a thermodynamic point of view to use the axiomatics for constructing a mathematical theory. When applying geometrical thermodynamics to some parameters, axiomatic principles are accepted (axioms) and the rest are logically deduced. Axiomatic approach enables expressing geometric expressions that are not possible to prove.

Kelvin applied graphical method to p - T , $V = \text{const}$ and V - T , $p = \text{const}$ diagrams of the gas phase of substances, and the absolute temperature of substances in the solid phase was determined as $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$ °C with great accuracy (fig. 1). Even today, despite the technological developments, Kelvin's $V = 0$, $t = -273,15$ °C has not yet been reached experimentally. According to observations provided, in the gas and liquid phases the hydrogen behaves completely different [1–3].

Kelvin's method has started from the following postulates that are later accepted as the postulates of the ideal gas law:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \text{const.} \quad (1)$$

There is a unique temperature where $V = 0$ for all substances at all pressures.

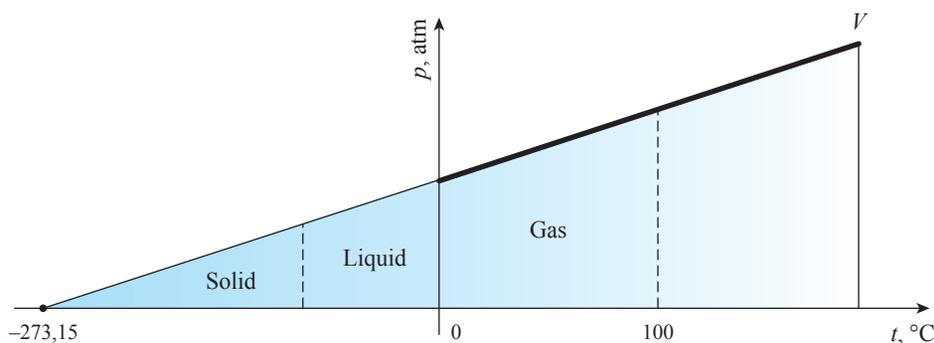


Fig. 1. Determination of absolute temperature in p - T , $V = \text{const}$ diagram

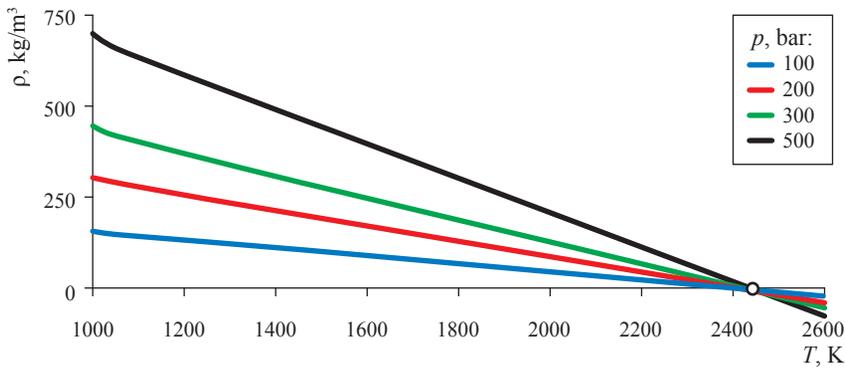


Fig. 2. Determination of ionization temperature in the ρ - T , $p = \text{const}$ diagram

Same method is used to determine the temperature of ionization and decomposition of the substance, using the ρ - p , $T = \text{const}$ dependence on the gas phase of the substance, and the graph obtained is given in fig. 2 [4–10].

Studies revealed that the ρ - p , $T = \text{const}$ dependence shows the ionization point in monatomic gases and the decomposition temperature in polyatomic gases.

There exists a pressure where density of the fluid is zero for all temperatures. True critical pressure (p_{cr}) and critical density (ρ_{cr}) values for benzonitrile and some other hydrocarbons are presented in table 2.

Application of geometric method to liquid phase of substances

Density and viscosity tests of benzonitrile, medium-, meta- and para-toluidine at high pressures and temperatures were carried out [11–15]. When the graphical method was applied to p - ρ , $T = \text{const}$ diagram, it was observed that at high pressure the isotherms merge into a point for liquid phase of hydrocarbons. For example, the geometric method was applied to the experimental results of benzonitrile ($C_6H_5(CN)$) provided in Table 1, and the presence of a point where isotherms intersect [9, 16] on the melting equilibrium curve at high pressure values was determined as shown in fig. 3. This point is considered as the real critical pressure:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \text{const.} \tag{2}$$

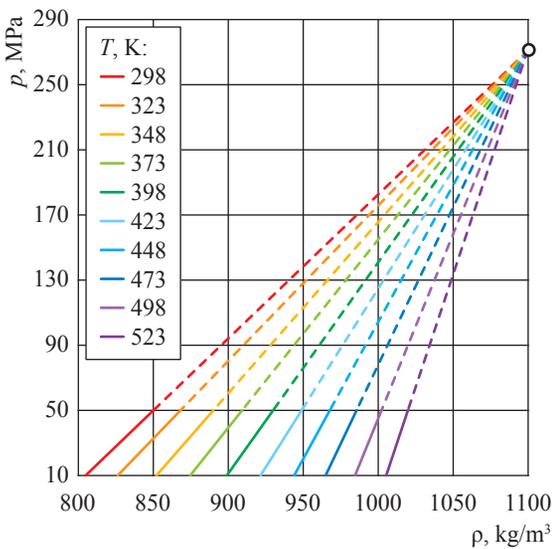


Fig. 3. Point at p - ρ , $T = \text{const}$ dependency, where the isotherms of benzonitrile intersect on the p axis ($p = 270 \text{ MPa}$, $\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$)

Table 1

Experimental density (ρ) data for benzonitrile at high pressures and temperatures, kg/m^3

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

Table 2
Solid-liquid critical pressure value of some hydrocarbons

Matter	Chemical formula	p_{cr} , MPa	ρ_{cr} , kg/m ²
n-Decane	C ₁₀ H ₁₂	130	839
n-Nonan	C ₉ H ₂₀	150	826
n-Xylene	C ₈ H ₁₀	200	990
o-Xylene	C ₈ H ₁₀	205	1000
o-Toluidine	C ₇ H ₉ N	150	1400
m-Toluidine	C ₇ H ₉ N	140	1450
p-Toluidine	C ₇ H ₉ N	200	1100
Benzonitrile	C ₇ H ₅ N	185	1350
Benzene	C ₆ H ₆	210	1200

Liquid phase of the substance

The phase diagram of the pure substance provided in fig. 4 is visually plotted on the p - T -phase diagram based on pressure and temperature dependent experimental results. In the phase diagram, all three phases and the triple point where these phases are in equilibrium are present. In addition, a point on a liquid-gas equilibrium curve, commonly known as a critical point, is also available on the phase diagram.

In the conventional p - T -phase diagram being used today, there are only three phases and the boundary curves separating these phases from each other, the triple point where the three phases coexist at one point and the critical parameters where the liquid gas equilibrium curve ends (T_{cr} , p_{cr} , ρ_{cr}). Examining the diagram in fig. 5 which determines the pressure and temperature dependent boundary range of the liquid phase, it seems that p_{cr} and ρ_{cr}

in the classical phase diagram do not characterize the real critical pressure and density values.

Based on the high pressure and temperature experiments of the benzene metastable state, authors observed that there is a critical point on the melting equilibrium curve [17–19]. The existence of a critical point at high pressures on the liquid-solid equilibrium curve based on the laws of geometric thermodynamics will be discussed. For this purpose, it is important to examine the state of the boundary range of the liquid phase depending on temperature and pressure. In the diagram (see fig. 5), the temperature-dependent boundary interval of the liquid phase exists between the triple point T_{TP} and the critical point T_{cr} . With the same approach, when the pressure range of the liquid phase is examined in the diagram, it is obvious that the triple point and critical point, p_{TP} and p_{cr} , do not determine the range limit of the liquid phase. Because the p_1 point in the diagram is the liquid phase below the critical pressure p_{cr} , p_2 and p_3 points are in the liquid phase above the p_{cr} . In this case, the presence of liquid phase above and below the p_{cr} point indicates that the p_{cr} point at fig. 5 does not characterize the critical pressure. This is the case also for the critical density ρ_{cr} .

Benzene critical point found on melting equilibrium curve using experimental method

For determining the critical point, the metastable state of benzene at high pressure and temperature was investigated in experiments. Analysis of the benzene meta-stable state is an important problem of the modern science. Benzene is a prototype

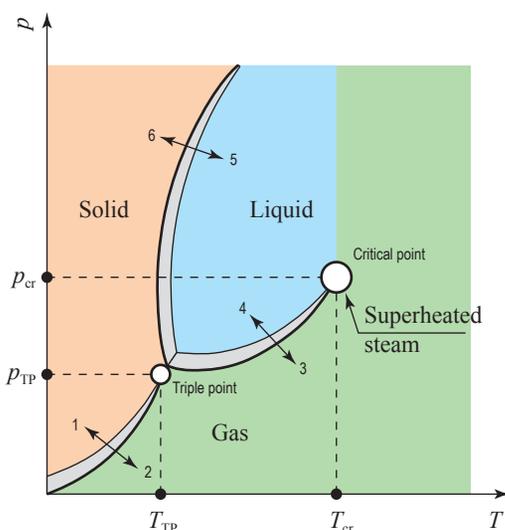


Fig. 4. Critical parameters shown on p - T -phase diagram

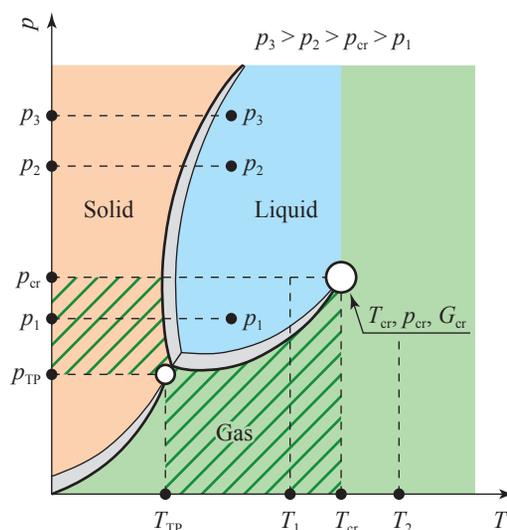


Fig. 5. p - T -phase diagram determining the boundary range of the liquid phase

aromatic hydrocarbon and is an object of numerous experimental and theoretical studies [20–27]. In literature, benzene pre-crystallization meta-stable state at normal pressures was mainly studied with the thermal pre-treatment of liquid benzene; this pre-treatment influenced the degree of overcooling ΔT^- relative to melting temperature T_L [28, 29]. At the same time, there are practically no studies of pressure effect on the liquid benzene pre-crystallization meta-stable state. The ice was broken by M. Azreg-Aïnou, et al. [25], who described the technique of a similar research with the help of obtained data of volume and enthalpy changes at phase transformations under permanent external pressure and the benzene isobar in the T - V coordinates [30, 31]. It was diagrammed with phase transformation taken into account. In the course of research, a necessity of studying a number of parameters of benzene meta-stable state under different pressures emerged.

By the way, a large number of metastable phases have been studied mostly on the evaporation equilibrium curves [24, 31–34].

Experiment setup and technique. With the help of the experimental facility provided [5, 9, 16], authors measured and controlled the following parameters of the benzene meta-stable state: pressure p , container temperature, freezing temperature T_b (i.e. crystallization temperature), temperature T_c in the low point of the meta-stable state, overcooling $\Delta T^- = T_b - T_c$ relative to freezing temperature, pressure difference Δp at the initial stage of explosive crystallization, incubation period t_1 of liquid benzene stay in the meta-stable (overcooled) state; t_2 – the time of an abrupt

transition from the meta-stable state to the crystalline one; t_3 – the time of isothermal freezing, the total time t_2 of solidification ($t_2 = t_1 + t_2 + t_3$).

Experimental results. Two schematic thermograms of benzene cooling (fig. 6) with (I) and without (II) a meta-stable area of benzene of volume 10 cm^3 at $0,1 \text{ atm}$ were analysed.

The first thermogram characterizes an overcooling-free equilibrium crystallization ($\Delta T^- \approx 0$). Such thermograms are fixed after a small pre-heating of liquid benzene and its cooling [29]. On the way $a' \rightarrow b$ a liquid phase cools down, and on the way $b \rightarrow e'$ the isothermal crystallization takes place at $278,5 \text{ K}$, this temperature coincides with benzene melting temperature T_L [35]. On the way $e' \rightarrow f$ solid benzene cools down. Point b on the thermogram is conventionally called one of the boundaries of the meta-stable state at the minimum overcooling $\Delta T^- = 0$. In benzene cooling from higher temperature (with an overheating of about $\Delta T^+ > 5 \text{ K}$ relative to T_L), i.e. from point $a > a'$ on thermogram II, another shape of the T - t curve is observed. Temperature approaches to the area of overcooled state along the way $b \rightarrow e$. Assume that point c is the lower boundary of meta-stable state of liquid benzene and it corresponds to some temperature $T_c = 258,5 \text{ K}$ (i.e. to overcooling $\Delta T^- = 20 \text{ K}$). Time $t_1 \approx 160 \text{ s}$ is an incubation period of the liquid phase stay in the meta-stable state. In a time t_1 on the boundary of metastability, temperature starts rising quickly from point c to point d for a time $t_2 \approx 6 \text{ s}$. As this takes place, the rate of adiabatic process on the segment cd is $\sim 4 \text{ K/s}$. Keeping in mind that the

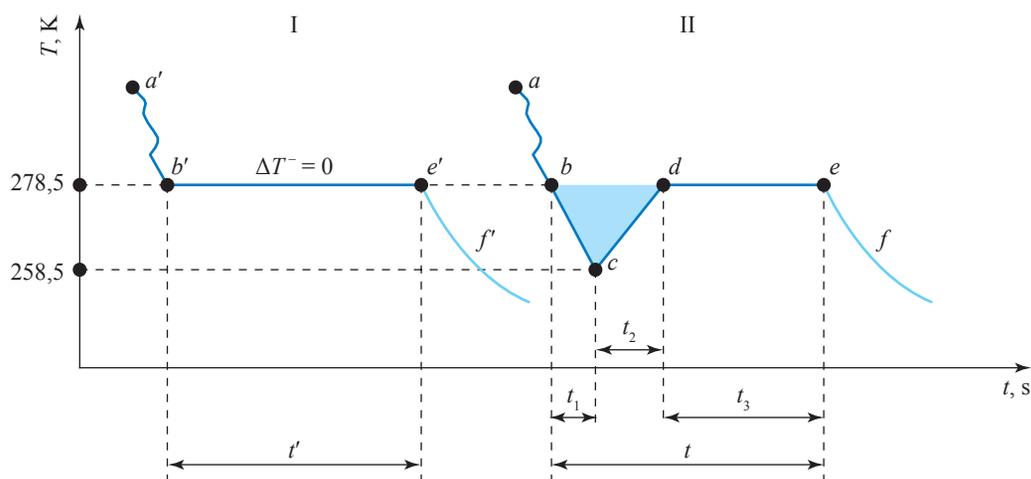


Fig. 6. Schematic thermograms in the T - t coordinates recorded at $p = 1 \text{ atm}$: they characterise (I) the absence of a meta-stable state and equilibrium crystallization and (II) the availability of a meta-stable state and non-equilibrium-explosive crystallization

system cooling rate is $\sim 0,14 \text{ K/s} \ll 4 \text{ K/s}$, heat losses into the environment can be neglected and the equation of heat balance can be written as $Q_1 \approx Q_2$, i.e. $m_x \Delta H_{LS} \approx c_p m \Delta T^-$, where m_x is the mass of a solidified part of the sample after the termination of meta-stable state, $m = 8,8 \text{ g}$ is the mass of the whole sample of benzene, $c_p = 1759 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ is specific heat capacity, $\Delta H_{LS} = 128 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ is enthalpy of benzene melting [9]. From this formula one can calculate an initial fraction of volume (or mass) of the solidified benzene after it has fallen in the meta-

stable state: $\alpha = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p \Delta T^-}{\Delta H_{LS}} = 0,27$. That is

$m_x \approx 2,4 \text{ g}$. Then, on thermogram II the remaining part of benzene $\beta = 1 - \alpha = 0,73$ freezes in a time $t_2 = 260 \text{ s}$ (or $6,4 \text{ g}$) at temperature $278,5 \text{ K}$. Thus, the total time t_2 of the whole process of solidification was $\sim 426 \text{ s}$. The relative concentration η of all crystal-like clusters in a meta-stable liquid phase was calculated from the formula $\eta = \tau_1/\tau$ [30], in practice this concentration was in the range of $0,37 \pm 1$ at all pressures.

The thermograms like thermogram II were also obtained at other static pressures p up to 2300 atm (fig. 7). In table 3 the average values of singular points at 24 different pressures were provided. In this table there are also temperatures T_b , T_c , T_d , T_e corresponding to points b , c , d , e on the thermograms, pressures p_c and p_d in points c

and d , pressure differences Δp at a temperature transition from point c up to point d and time intervals t_1 , t_2 , t_3 , t_4 .

From this table, it is evident that as pressure increases the temperature of freezing T_b (or α_{\min}) increases and, as the natural result, the other parameters (ΔT^- , Δp and time intervals t_1 , t_2 , t_3 , t) decrease.

To illustrate these changes, in fig. 8 separate thermograms are shown at pressures $p = 1; 500; 1000; 1500$ and 2200 atm . On the corresponding points of freezing one can write the equations of dependences $T_b = f(p)$; $T_c = f(p)$; $\Delta T^- = f(p)$; $\Delta p = f(p)$; $t_1 = f(p)$; $t_2 = f(p)$:

$$T_b = A_1 + B_1 p + C_1 p^2, \tag{3}$$

where $A_1 = 278,5 \text{ K}$, $B_1 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ K}\cdot\text{atm}^{-1}$, $C_1 = 1,235 \cdot 10^{-5} \text{ K}\cdot\text{atm}^{-2}$;

$$T_c = A_2 + B_2 p + C_2 p^2, \tag{4}$$

where $A_2 = 258,5 \text{ K}$, $B_2 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ K}\cdot\text{atm}^{-1}$, $C_2 = 4,296 \cdot 10^{-6} \text{ K}\cdot\text{atm}^{-2}$;

$$\Delta T^- = T_b(p) - T_c(p); \tag{5}$$

$$\Delta p = A_3 - B_3 p + C_3 p^2, \tag{6}$$

where $A_3 = 32 \text{ atm}$, $B_3 = 3,2 \cdot 10^{-2}$, $C_3 = 7,794 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$;

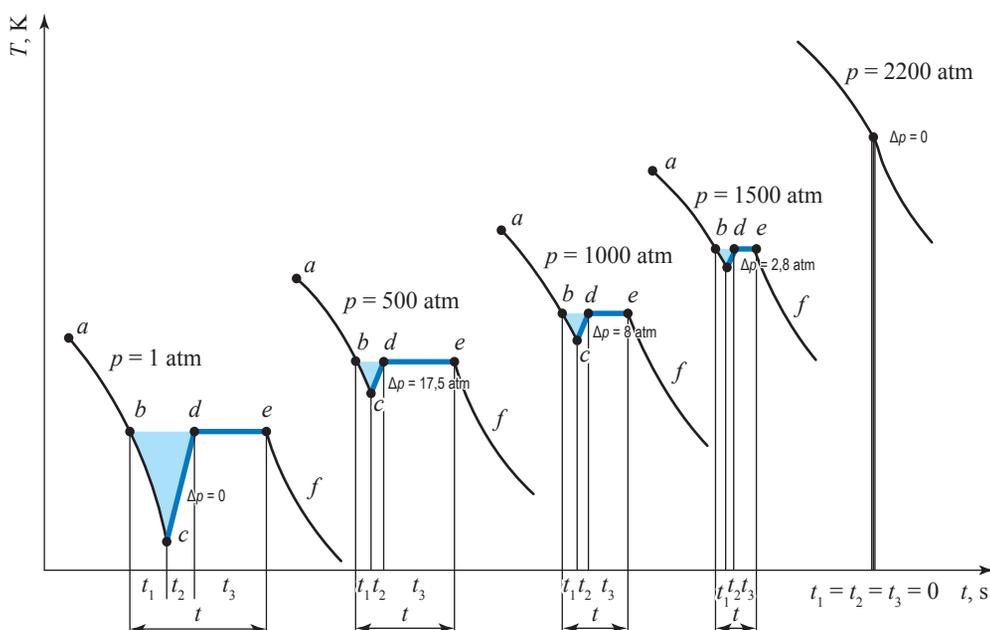


Fig. 7. Schematic thermograms recorded at pressures $p_0 = 1; 500; 1000; 1500$ and 2200 atm : freezings ΔT^- and pressure differences Δ are shown on the boundaries of the meta-stable state

Table 3

Parameters of the meta-stable state of benzene and its freezing on the thermograms

p , atm	T_b , K	T_c , K	ΔT^- , K	$T_d = T_c$, K	p_{cr} , atm	p_{di} , atm	Δp , atm	t_1 , s	t_2 , s	t_3 , s	t , s
0,1	278,5	258,5	20,0	278,5	–	–	–	160	~6,0	260	426
100	279,0	267,0	13,0	279,0	100	68	32,0	131	~3,0	210	343
200	280,0	270,0	10,0	280,0	200	173	27,0	112	~2,5	180	294
300	282,8	274,6	8,2	282,8	300	277	23,0	97	~2,0	155	254
400	284,8	277,8	7,0	284,8	400	380	20,0	85	~2,0	135	222
500	286,7	280,7	6,0	286,7	500	482,5	17,5	72	~2,0	115	189
600	289,5	284,5	5,0	289,5	600	585	15,0	61	~1,5	97	159
700	291,2	287,2	4,0	291,2	700	687	13,0	53	~1,5	85	139
800	294,8	291,2	3,6	294,8	800	788,5	11,5	44	~1,5	70	115
900	297,0	293,8	3,3	297,0	900	890,5	9,5	37	~1,5	60	98
1000	299,5	296,6	2,9	299,5	1000	992	8,0	31	~1,0	50	82
1100	302,5	300,1	2,4	302,5	1100	1093,3	6,7	25	~1,0	40	66
1200	305,3	303,3	2,0	305,3	1200	1194,5	5,5	22	~1,0	35	58
1300	308,0	306,2	1,8	308,0	1300	1295,8	4,2	18	~1,0	30	49
1400	312,2	310,7	1,5	312,2	1400	1396,4	3,6	16	~1,0	25	42
1500	315,5	314,3	1,1	315,5	1500	1497,2	2,8	12	~1,0	19	32
1600	320,1	319,2	0,9	320,1	1600	1598,1	1,9	8	~1,0	14	23
1700	324,0	323,3	0,7	324,0	1700	1698,8	1,2	6	~0,5	10	16
1800	328,0	327,5	0,5	328,0	1800	1799,4	0,6	4	~0,5	6	10
1900	333,5	333,2	0,3	333,5	1900	1899,8	0,2	2	0,5	4	6
2000	340,5	340,4	0,1	340,5	2000	1999,9	0,1	1	~0,5	2	3
2100	347,0	347,0	0	347,0	2100	2100	0	0,5	0	1	1
2200	356,0	356,0	0	356,0	2200	2200	0	0	0	0	0
2300	368,0	368,0	0	368,0	2300	2300	0	0	0	0	0

$$t_1 = A_4 - B_4 p + C_4 p^2, \tag{7}$$

where $A_4 = 160$ s, $B_4 = 0,179$ s·atm⁻¹, $C_4 = 4,980 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹·atm⁻²;

$$t_2 = A_5 - B_5 p + C_5 p^2, \tag{8}$$

where $A_5 = 426$ s, $B_5 = 0,480$ s·atm⁻¹, $C_5 = 1,342 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹·atm⁻².

Relying on these data one can conclude that curves $T_b = f(p)$ and $T_c = f(p)$ cross at a point P (see fig. 8) at which the meta-stable state parameters ΔT^- , t_1 and t_2 become equal to zero.

Using the information provided in table 3 and fig. 7 it was possible to construct a graph similar to fig. 9 in order to determine a limiting value for a pressure beyond which there is no any coexistence of solid and liquid states. The value of this pressure is denoted as critical pressure of the liquid [16, 21–24]. This pressure determines the pressure-dependent boundary range of the liquid phase.

Based on the test results the critical pressure $p_{cr} = 2200$ atm and the corresponding temperature $T_{cr} = 356$ K for benzene (see fig. 9).

The results of the graphical method applied to some substances and the experimental results obtained from the metastable state of benzene revealed the presence of p_{cr} on the equilibrium curve and the presence of plasma in the p – T phase diagram (fig. 10).

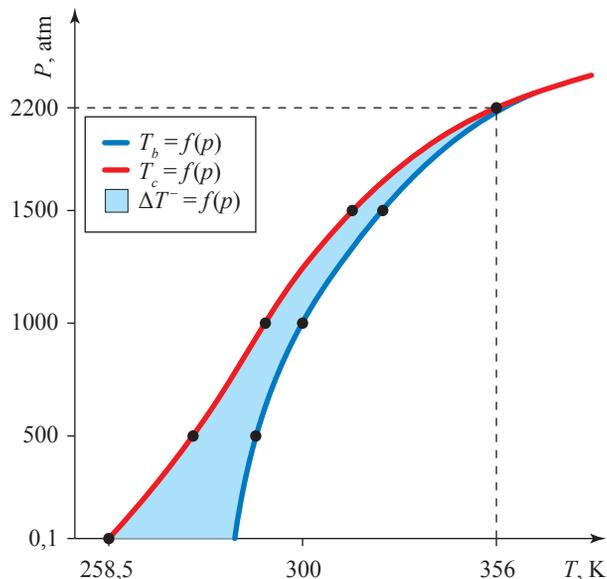


Fig. 8. Types of curves

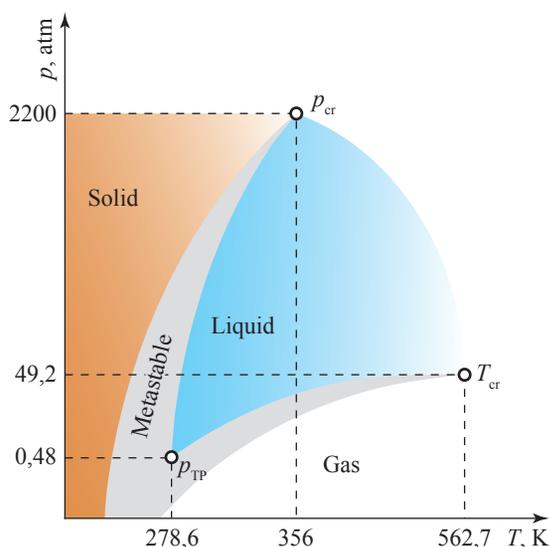


Fig. 9. Phase diagram for benzene: for liquid phase $p_{cr} = 2200$ atm, $T_{cr} = 356$ K

In fig. 10, besides the melting, condensation, sublimation equilibrium curves, the ionization equilibrium curve between the two critical points T_{cr} and p_{cr} completes the phase diagram. Gibbs' phase rule determines the phase equilibrium conditions in a system. Gibbs' rule also indicates that there cannot be more than three phases at equilibrium states in a homogeneous system. Although the benzene phase diagram indicates that four phases (solid, liquid, gas and plasma) coexist, only three phases will always be in equilibrium.

Definition of single component systems with plasma included in phase diagram:

- in single component systems the degrees of freedom is only zero;
- the number of phases that can be in equilibrium varies from one to four.

Location of plasma in the phase diagram.

Experimental results and graphs of metastable state of liquid benzene at high pressure and temperature were applied to benzene thermodynamic parameters, and the existence of a p_{cr} point on the melting equilibrium curve have been provided. The T_{cr} point on the evaporation curve and the p_{cr} points on the melting equilibrium curve determined the location of the plasma in the p - T phase diagram.

In addition, the position of the plasma in the phase diagram formed the ionization equilibrium curve between two critical points T_{cr} and p_{cr} . In this case, the phase diagram consists of melting, evaporation, sublimation and ionization equilibrium curves. Studies on determining the

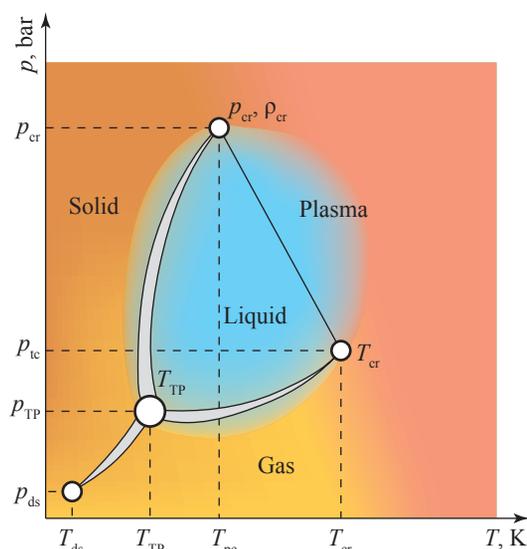


Fig. 10. p - T -diagram showing the plasma phase

location of plasma in the phase diagram have been carried out for many years [36, 37] and research is still ongoing.

Atomic model

A model is a representation of a system in the real world. Models help us to understand systems and their properties. Atom is the smallest unit of any element maintaining its chemical and physical properties. Different models of the atom have been developed by famous physicists. The concept of another atomic model presented is an attempt to clarify some aspects of the structure of the atom due recent observations and scientific achievements.

Physical and chemical properties of atom.

Each chemical element corresponds to a set of certain atoms. Physical properties are those that can be observed without changing the identity of the substance. General properties of a substance such as color, density, state of aggregation, melting points, boiling points, p_{cr} , ρ_{cr} , T_{cr} and hardness, etc., are examples of physical properties.

In order to simplify the complexity of the conventional phase diagram, due to atoms inheritance of physicochemical properties of a matter, atomic model is accepted as a model for phase diagram of pure substance. A pressure and temperature-dependent phase diagram of a single component substance has been drawn, provided in fig. 11.

Phase diagram of benzene and benzonitrile.

Atoms carry the chemical and physical properties of the material, allowing all parameters to take part

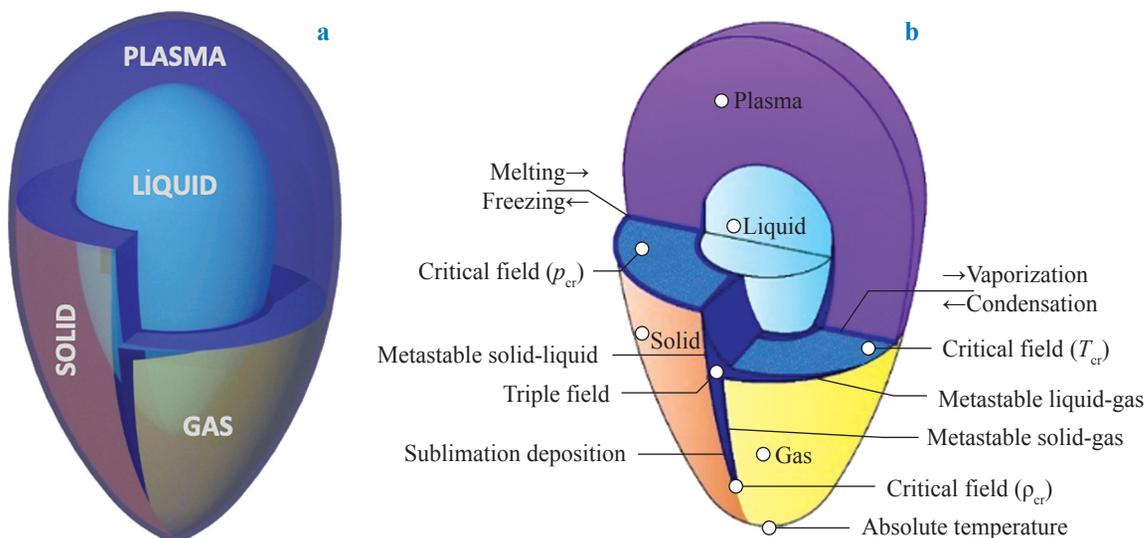


Fig. 11. Thermodynamic surface of matter drawn based on the atomic model

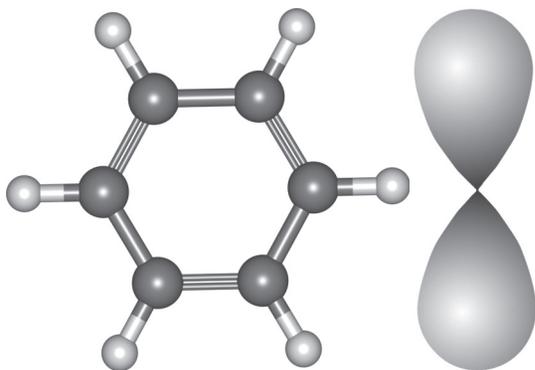


Fig. 12. Benzene atom

in the phase diagram of that material. This property of the atom has led to the drawing of the phase diagram of the results we obtained in experimental and graphic studies of benzene.

In order to make the phase diagram of benzene, the atom of benzene (fig. 12) was proposed as a model and a phase diagram was made in the light of the results obtained by graphical and experimental methods.

The phase diagram for benzene and benzonitrile provided in fig. 13 containing all four phases (solid, liquid, gas and plasma), but yet there still exist only three phases at equilibrium conditions (T_{TP} , p_{cr} , T_{cr}) where the degree of freedom of the system is equal to zero. The thermodynamic symmetry conditions are provided in table 4.

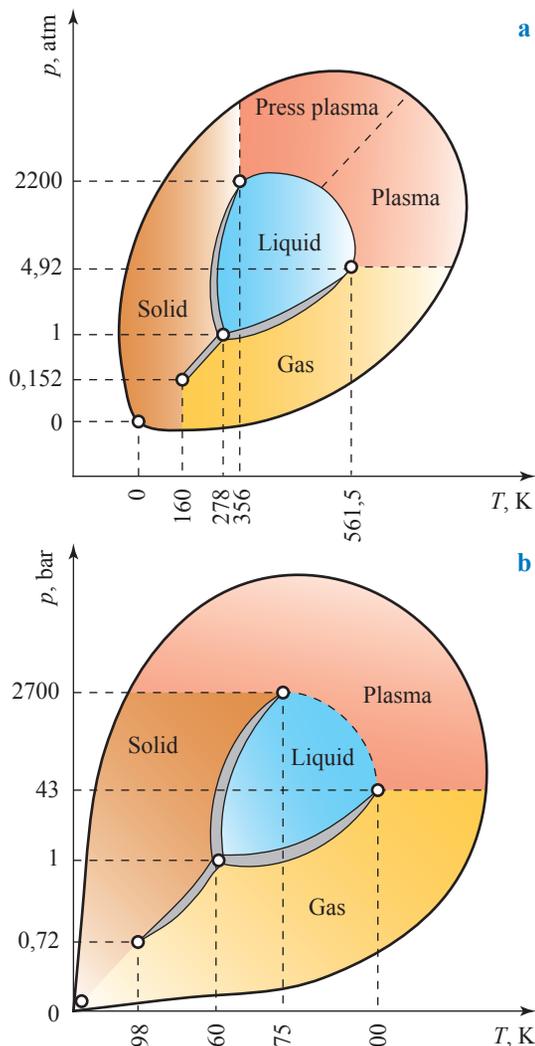


Fig. 13. Pressure and temperature p - T phase diagram of benzene (a) and benzonitrile (b)

Table 4

Thermodynamic symmetry state of benzene and benzonitrile in p - T -diagram

Substance	Liquid–Solid–Gas (T_{TP})	Liquid–Plasma–Gas (T_{cr})	Solid–Plasma–Liquid (p_{cr})
Benzene	$p = 1 \text{ atm}; T = 278,5 \text{ K}$	$p = 49,2 \text{ atm}; T = 561,5 \text{ K}$	$p = 2200 \text{ atm}; T = 347 \text{ K}$
Benzonitrile	$p = 1 \text{ bar}; T = 260 \text{ K}$	$p = 43 \text{ bar}; T = 700 \text{ K}$	$p = 2700 \text{ bar}; T = 375 \text{ K}$

Via applying graphs to thermodynamic parameters, it is possible to determine the equilibrium curves and critical points of all phases and improve the details of the p - T phase diagram. Critical pressure and critical density on the equilibrium curve are determined by applying $(1/V-T)p = \text{const}$ diagram to the liquid phase of the substances. In addition, the investigation of the metastable state of benzene at high pressures revealed the critical pressure on the melting equilibrium curve by experiments.

The path followed and basic inferences regarding the determination of plasmas location on the phase diagram are given below.

1. The end point of the melting curve determines the limit range of the liquid phase depending on pressure and temperature.

2. The end point of the melting curve has determined the location of the true critical pressure p_{cr} .

3. Combining the two critical points (p_{cr} , T_{cr}) with each other created a new ionization equilibrium curve.

4. The new phase diagram reveals that the degrees of freedom are zero and cannot be changed. (The number of phases that can be in equilibrium is between one and four.)

5. In addition, although there are four phases in the phase diagram, only three phases are in equilibrium.

6. The phase diagram p - T is drawn by applying the experimental pressure temperature data of benzene and benzonitrile to the atomic model.

References

- IBRAHIMOĞLU, B., T.N. VEZIROĞLU, A. HUSEYNOV. Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by grapho-analytic method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, vol. 30, pp. 515–519, ISSN 0360-3199.
- IBRAHIMOĞLU, B., N. VEZIROĞLU, A. HÜSEYNOV, et al. Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by grapho-analytic method. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 2004, pp. 225–232.
- IBRAHIMOĞLU, B., Ç.K. DINDAR, H. EROL, et al. Determination of $1/V-T$ (p , constant) diagrams of hydrogen gases by grapho-analytical methods. *Journal of Thermal Engineering* [online], 2017, vol. 3, no. 1, pp. 1071–1077, ISSN 2148-7847.
- IBRAHIMOĞLU, B., G. TEKELI, Z. YILMAZOĞLU, et al. Investigation of hydrogen gas with graphical method. In: *Proc. of 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2019)*, 20–23 June, Edirne.
- FARZALIEV, B.I., A.M. RAGIMOV, A.T. HAJIYEV. 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.).
- FARZALIEV, B.I., N.F. ALIEV. Determination of melting line for gases by graphical analytic method [Opredeleniye linii plavlebiya gazov grafoanaliticheskim metodom]. In: *Proc. of a scientific conference in Tzerbaijan Technical University*, 1992, Az TU, Baku, p. 21. (Russ.).
- IBRAHIMOĞLU, B. Grafoanalytical of critical pressure in gas. Finding with the method. *Turkish Journal of Science and Technology*, 1994, vol. 17, p. 2, ISSN 1308-9080.
- IBRAHIMOĞLU, B.I., O.E. ATAER. Determination of a node on the melting curve. In: *11th National Congress of Business Science and Technology (ULIBTK-97)*, Edirne, p. 33.
- IBRAHIMOĞLU, B., B. IBRAHIMOĞLU jun. determination of liquid phase range of matters by graphic-analytical method. *SSRG International Journal of Thermal Engineering* [online], 2018, vol. 4, no. 2, ISSN 2395-0250.

10. IBRAHIMOGLU, B., G. TEKELI. Application of graphic and graphic-analytic geometry systems on the liquid and gas phases of matter. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2019, no. 1 (38): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 163–171. ISSN 2306-9849.
11. GUSEUNOV, S.O., B.I. FARZALIEV, Y.M. NAZIYEV. The density and dynamic viscosity of benzonitrile at high pressures and temperatures [Plotnost i dinamicheskaya vyazkost benzonitrila pri vysokikh davleniyakh i temperaturakh]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 1978, no. 12, p. 48, ISSN 0445-0108. (Russ.).
12. GUSEUNOV, S.O., B.I. FARZALIEV, Y.M. NAZIYEV. Investigation of dynamic viscosity of O-methylanil at high pressure and temperature [Issledovaniye dinamicheskoy vyazkosti O-metilnilina pri vysokikh davlenii i temperature]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 1979, no. 7, p. 52, ISSN 0445-0108. (Russ.).
13. GUSEINOV, S.O., B.I. FARZALIEV. Investigation of the density and dynamic viscosity of a P-toluidine under high pressures and temperatures [Issledovaniye plotnosti i dinamicheskoy vyazkosti P-toluidina pri vysokikh davleniyakh i temperaturakh]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Neft i Gaz*, 1981, no. 6, p. 65–68, ISSN 0445-0108. (Russ.).
14. NAZIYEV, Y.M., S.O. GUSEYNOV, B.I. FARZALIEV. Untersuchungen zur Dichte und dynamischen viskosität dev o-m und p-toluidine bei hohen Drücken und verschiedenen temperaturen. *Chemische technik*, 1983, vol. 35, p. 40–42, ISSN 0045-6519. (Germ.).
15. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. *Thermophysical properties of oil hydrocarbons, gas condensates, natural and associated gases* [Teplofizicheskiye svoystva uglevodorodov nefii, gazovykh kondensatov, prirodnoho i soputstvuyushchikh gazov]. Moscow: MphEI, 2019, vol. 1. (Russ.).
16. AZREG-AÏNOU, M., B. IBRAHIMOGLU. High-pressure eects on the benzene pre-crystallizationmetastable states. *Eur. Phys. J.E.*, 2019, vol. 42, ISSN 1292-8941.
17. ALEXANDROV, V.D., B. IBRAGIMOGLU, A.E. POKINTELITSA. Pressure falling effects accompanying phase transformations of benzene under the accession of comprehensive compression. *Сучасні будівельні матеріали*, 2015, no. 1 (111), ISSN 1814-3296. (Ukr.).
18. IBRAHIMOGLU, B., C. KANBESH, I.M. AHMEDOV. Phase transformations of benzene in terms of low temperatures and high pressures [Fazovyye prevrashcheniya benzola v usloviyakh nizkikh temperatur i vysokikh davleniy]. *Kimya Problemleri*, 2015, no. 4, pp. 367–371, ISSN 2221-8688. (Russ.).
19. FARZALIEV, B.I., N.F. ALIYEV. On benzene phase transitions at high pressures [O benzolnykh fazovykh perekhodakh pri vysokikh davleniyakh]. In: *Thermodynamic and transport properties of substances* [Termodinamicheskiye i perenosnyye svoystva veshchestv]: collected book. Baku: Azerbaijan Polytechnic Institute named after Ch. Ildrym, 1989, pp. 61–65. (Russ.).
20. KNUNYANTS, I.L. *Encyclopaedic dictionary in chemistry* [Khimicheskii entsiklopedicheskiy slovar]. Moscow: Bolshaya Sovetskaya Entsiklopediya, 1983, p. 792. (Russ.).
21. GLASSTONE, S. *Theoretical chemistry*. New York: Boston College, 1948.
22. Benzen [Benzin]. In: *Encyclopaedic dictionary of Brockhaus and Ephron* [Entsiklopedicheskiy slovar Brokgauza i Efrona]. 86 vols. St. Petersburg, 1890–1907.
23. CIABINI, L., F.A. GORELLI, M. SANTORO, et al. High-pressure and high-temperature equation of state and phase diagram of solid benzene. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, no. 094108-1, ISSN 2469-9950.
24. DEBCNEDETLI, P.G. *Metastable liquids: concepts and principles*. Princeton: Princeton University Press, 1996.
25. AZREG-AÏNOU, M., A. HÜSEYNOV, B. IBRAHIMOĞLU. Phase equilibrium and metastability of liquid benzene at high pressures. *J. of Chemical Physics*, 2006, vol. 124, no. 20, p. 204505, ISSN 0021-9606.
26. KALDIS, E. (ed.). *Crystal growth of electronic materials*. Amsterdam: North-Holland, 1985.
27. VINET, B., L. MAGNUSSON, H. FREDRIKSSON et al. Correlations between surface and interface energies with respect to crystal nucleation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, vol. 255, no. 2, p. 363–374, ISSN 0021-9797.
28. ALEXANDROV, V.D. Kinetics of nucleation and mass crystallization of an overcooled liquid and amorphous media [Kinetika zarozhdeniya i massovoy kristallizatsii pereokhlazhdennoi zhidkosti i amorfnykh sred]. Donetsk: Donbas, 2011. (Russ.)

29. ALEXANDROV, V.D., V.A. POSTNIKOV. Investigation of overcoolings in benzene crystallization [Issledovaniye pereokhlazhdeniy pri kristallizatsii benzola]. *Український хімічний журнал*, 2004, vol. 70, no. 9-10. p. 104–109, ISSN 0041-6045. (Russ.).
30. BRIDGMAN, P.W. *Collected experimental papers*. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press, 1964.
31. SKRIPOV, V.P. The concept of metastability and phase transitions. *Thermo-physical properties of matter*, 2002, no. 10.
32. BAIDAKOV, V.G., S.P. PROTSENKO. Singular point of a system of Lennard – Jones particles at negative pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 95, no. 015701, ISSN 1079-7114.
33. SKRIPOV V.P., M.Z. FAIZULLIN. *Phase transitions crystal–liquid–vapor* [Fazovye perekhody kristall–zhidkost–par i termodinamicheskoe podobie]. Moscow: Phizmatlit, 2003, 160 p. (Russ.)
34. PROZENKO, S.P., V.G. BAYDAKOV, A.O. TIPEEV. Melting line, spinodal and end point of the melting line in a system with modified Lennard–Jones potential [Liniya plavleniya, spinodal i konechnaya tochka linii plavleniya v sisteme s modifizirovannym Lennard–Dzhonsonovskym potencialom]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2013, vol. 20, no. 1, p. 95–106, ISSN 0869-8635. (Russ.).
35. NORMAN, G.E., A.N. STAROSTIN. Failure of classical description of nondegenerated dense plazma [Nesostoyatel'nost klassicheskogo opisaniya nevyrazhdennoy plotnoy plazmy]. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 1968, vol. 6, no. 3, pp. 410–415. ISSN 0040-3644. (Russ.).
36. NORMAN, G.E., A.N. STAROSTIN. Thermodynamics of highly imperfect plasma [Termodinamika silno neidealnoy plazmy]. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 1970, vol. 8, no. 2, pp. 381–408.
37. BRAZHKN, V.V., A.G. LYAPIN. Universal viscosity growth in metallic melts at megabar pressures: the vitreous state of the Earth's inner core. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 2000, vol. 170, no. 5, pp. 535–551. ISSN 0042-1294.

Фазовые переходы и фазовые диаграммы на примере бензола

Б. Ибрагимоглы [Б.И. Фарзалиев]^{1*}, Б.А. Григорьев², Б. Гёкбел³, Б. Ибрагимоглы мл.³

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

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

³ Энергетический центр «Анатолийские плазменные технологии» (Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi), Турция, Анкара, Университет Газы, Yerleşkesi Gölbaşı Kampüsü Teknoplaza Binası C Blok Zemin Kat No:27 Gölbaşı

* E-mail: beycanibrahimoglu@yahoo.com

Тезисы. Исследовано метастабильное состояние бензола в условиях высоких температур и давлений, на равновесной кривой плавления определена точка критического давления. Дополнительно с применением средств геометрической термодинамики и аксиоматики для многих органических и неорганических веществ показаны равновесные кривые плавления, оканчивающиеся критической точкой. Для однокомпонентной системы определено положение плазмы на фазовой диаграмме в координатах давления и температуры, соответствующая модель показана на примере атома бензола.

Ключевые слова: бензол, метастабильное состояние, критическое давление, равновесные кривые плавления веществ, плазма.

Список литературы

1. Ibrahimoglu B. Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by grapho-analytic method / B. Ibrahimoglu, T.N. Veziroglu, A. Huseynov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – Т. 30. – С. 515–519.
2. Ibrahimoglu B. Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by grapho-analytic method / B. Ibrahimoglu, N. Veziroglu, A. Hüseyinov, et al. // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. – 2004. – С. 225–232.

3. Ibrahimoglu B. Determination of $1/V-T$ (p , constant) diagrams of hydrogen gases by graph-analytical methods / B. Ibrahimoglu, Ç.K. Dindar, H. Erol, et al. // *Journal of Thermal Engineering*. – 2017. – Т. 3. – № 1. – С. 1071–1077.
4. Ibrahimoglu B. Investigation of hydrogen gas with graphical method / B. Ibrahimoglu, G. Tekeli, Z. Yilmazoglu, et al. // *Proc. of 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2019)*, 20–23 June, Edirne.
5. Фарзалиев Б.И. Графическое определение параметров тройной точки фазового равновесия / Б.И. Фарзалиев, А.М. Рагимов, А.Т. Гаджиев // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. – 1985. – № 12. – С. 57–59.
6. Фарзалиев, Б.И. Определение линии плавления газов графоаналитическим методом / Б.И. Фарзалиев, Н.Ф. Алиев // *Материалы научной конференции АзТУ, Баку*. – 1992. – с. 21.
7. Ibrahimoglu B. Grafoanalytical of critical pressure in gas. Finding with the method / B. Ibrahimoglu // *Turkish Journal of Science and Technology*. – 1994. – Т. 17. – С. 2.
8. Ibrahimoglu B.I. Determination of a node on the melting curve / B.I. Ibrahimoglu, O.E. Ataer // *11th National Congress of Business Science and Technology (ULIBTK-97)*, Edirne. – С. 33.
9. Ibrahimoglu B. determination of liquid phase range of matters by graphic-analytical method / B. Ibrahimoglu, B. Ibrahimoglu jun. // *SSRG International Journal of Thermal Engineering*. – 2018. – Т. 4. – № 2.
10. Ibrahimoglu, B. [Фарзалиев]. Application of graphic and graphic-analytic geometry systems on the liquid and gas phases of matter = Применение графических и графоаналитических геометрических систем для изучения жидкого и газообразного фазовых состояний вещества / Beysan Ibrahimoglu, Gözde Tekeli // *Вести газовой науки: науч.-технический сб.* – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – № 1 (38): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 163–171.
11. Гусейнов С.О. Плотность и динамическая вязкость бензонитрила при высоких давлениях и температурах / С.О. Гусейнов, Б.И. Фарзалиев, Ю.М. Назиев // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. – 1978. – № 12. – С. 48.
12. Гусейнов С.О. Исследование динамической вязкости О-метиланилина при высоких давлениях и температуре / С.О. Гусейнов, Б.И. Фарзалиев, Ю.М. Назиев // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. – 1979. – № 7. – С. 52.
13. Гусейнов С.О. Исследование плотности и динамической вязкости Р-толоудина при высоких давлениях и температурах / С.О. Гусейнов, Б.И. Фарзалиев // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. – 1981. – № 6. – С. 65–68.
14. Naziyev Y.M. Untersuchungen zur Dichte und dynamischen viskositat dev o-m und p-toluidine bei hohen Drücken und verschiedenen temperaturen / Y.M. Naziyev, S.O. Guseynov, B.I. Farzahev // *Chemische technik*. – 1983. – Т. 35. – С. 40–42.
15. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. – М.: МЭИ, 2019. – Т. 1.
16. Azreg-Ainou M. High-pressure eects on the benzene pre-crystallization metastable states / M. Azreg-Ainou, B. Ibrahimoglu // *Eur. Phys. J.E.* – 2019. – Т. 42.
17. Alexandrov V.D. Pressure falling effects accompanying phase transformations of benzene under the accession of comprehensive compression / V.D. Alexandrov, B. Ibragimoglu, A.E. Pokintelitsa // *Сучасні будівельні матеріали*. – 2015. – № 1 (111).
18. Ибрагимоглы Б. Фазовые превращения бензола в условиях низких температур и высоких давлений / Б. Ибрагимоглы, Ч. Канбеш, И.М. Ахмедов // *Kımya Problemleri*. – 2015. – № 4. – С. 367–371.
19. Фарзалиев Б.И. О бензольных фазовых переходах при высоких давлениях / Б.И. Фарзалиев, Н.Ф. Алиев // *Термодинамические и переносные свойства веществ: сб.* – Баку: Азерб. политехн. ин-т им. Ч. Ильдрьма, 1989. – С. 61–65.
20. Кнунянц И.Л. Химический энциклопедический словарь / И.Л. Кнунянц. – М.: Большая советская энциклопедия, 1983. – С. 792.
21. Glasstone S. *Theoretical chemistry* / S. Glasstone. – New York: Boston College, 1948.
22. Бензол // *Энциклопедический словарь Брокгауза и Эфрона: в 86 т.* – СПб., 1890–1907.
23. Ciabini L. High-pressure and high-temperature equation of state and phase diagram of solid benzene / L. Ciabini, F.A. Gorelli, M. Santoro, et al. // *Phys. Rev. B*. – 2005. – Т. 72. – № 094108-1.
24. Debenedetli P.G. *Metastable liquids: concepts and principles* / P.G. Debenedetli. – Princeton: Princeton University Press, 1996.
25. Azreg-Ainou M. Phase equilibrium and metastability of liquid benzene at high pressures / M. Azreg-Ainou, A. Hüseyinov, B. Ibrahimoglu // *J. of Chemical Physics*. – 2006. – Т. 124. – № 20. – С. 204505.
26. *Crystal growth of electronic materials* / E. Kaldis (ed.). – Amsterdam: North-Holland, 1985.
27. Vinet B. Correlations between surface and interface energies with respect to crystal nucleation / B. Vinet, L. Magnusson, H. Fredriksson, et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Т. 255. – № 2. – С. 363–374.
28. Александров В.Д. Кинетика зарождения и массовой кристаллизации переохлажденной жидкости и аморфных сред = Kinetics of nucleation and mass crystallization of an overcooled liquid and amorphous media / В.Д. Александров. – Донецк: Donbas, 2011.

29. Александров В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации бензола / В.Д. Александров, В.А. Постников // Український хімічний журнал. – 2004. – Т. 70. – № 9-10. – С. 104–109.
30. Bridgman P.W. Collected experimental papers / P.W. Bridgman. – Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press, 1964.
31. Skripov V.P. The concept of metastability and phase transitions / V.P. Skripov // Thermo-physical properties of matter. – 2002. – № 10.
32. Baidakov V.G. Singular point of a system of Lennard – Jones particles at negative pressures / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko // Phys. Rev. Lett. – 2005. – Т. 95. – № 015701.
33. Скрипов В.П. Фазовые переходы кристалл – жидкость – пар / В.П. Скрипов, М.З. Файзуллин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.
34. Проzenко С.П. Линия плавления, спинополь и конечная точка линии плавления в системе с модифицированным леннард-джонсоновским потенциалом / С.П. Проzenко, В.Г. Байдаков, А.О. Типеев // Теплофизика и аэродинамика. – 2013. – Т. 20. – № 1. – С. 95–106.
35. Норман Г.Э. Неустойчивость классического описания невыраженной плотной плазмы / Г.Э. Норман, А.Н. Старостин // Теплофизика высоких температур. – 1968. – Т. 6. – № 3. – С. 410–415.
36. Норман Г.Э. Термодинамика сильно неидеальной плазмы / Г.Э. Норман, А.Н. Старостин // Теплофизика высоких температур. – 1970. – Т. 8. – № 2. – С. 381–408.
37. Brazhkin V.V. Universal viscosity growth in metallic melts at megabar pressures: the vitreous state of the Earth's inner core / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – № 5. – С. 535–551.

УДК 678.71

Галоолефины – релевантная альтернатива хладагентам на основе предельных углеводородов

О.Б. Цветков^{1*}, Ю.А. Лаптев¹, В.В. Митропов¹

¹ Университет ИТМО, Российская Федерация, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр-т, д. 49, лит. А

* E-mail: tsvetkov@itmo.ru

Тезисы. В статье рассматриваются пришедшие в индустрию холода в 1928 г. синтетические рабочие вещества – фторхлорбромпроизводные предельных углеводородов, отличавшиеся от своих предшественников высокой химической стабильностью, безвредностью, отсутствием запаха. Сигналы о неблагополучии, связанном с применением этих веществ, прозвучали в 1970-х гг. и были обусловлены подозрением о разрушительном воздействии хлора и брома, присутствующих в этих хладагентах, на озоновый слой Земли. В ноябре 2018 г. под эгидой Организации Объединенных Наций прошла международная конференция, посвященная проблеме полного отказа мировой индустрии от гидрофторуглеродов в соответствии с решениями Парижского саммита 2015 г. и реализацией Кигалийской поправки 2016 г. к Монреальскому протоколу 1987 г. На саммитах в 2020 и 2021 гг. энергоэффективность систем техники низких температур была провозглашена как приоритетный критерий выбора рабочих веществ. В качестве альтернатив гидрофторуглеродам рекомендованы природные хладагенты (воздух, углекислый газ, аммиак, предельные углеводороды) и новый вид хладагентов – гидрохлорфторолефины.

Ключевые слова:

углеводороды, галоолефины, хладагенты.

В 1836 г. был выдан патент на первую в мире парокомпрессионную холодильную машину на метиловом эфире. В 1928 г. на смену применявшимся эфирам, аммиаку, окиси углерода, диоксиду серы и углеводородам пришли синтетические рабочие вещества – фторхлорбромпроизводные предельных углеводородов, отличавшиеся от своих предшественников химической стабильностью, отсутствием запаха, пожаровзрывобезопасностью, нетоксичностью, совместимостью с маслами и материалами, используемыми в индустрии холода [1]. В конце 1980-х гг. производилось более 1300 тыс. т подобных рабочих веществ, востребованных практически всеми отраслями мировой индустрии [2–4].

Сигналы о неблагополучии, связанном с применением этих веществ, прозвучали в 1970-х гг. в связи с подозрением на возможное воздействие хлорбромпроизводных предельных углеводородов на озоновый слой Земли, появлением соответствующих протоколов Организации Объединенных наций (ООН) и запретов [4–7]. С 1990-х гг. галогенопроизводные предельных углеводородов отнесены к парниковым газам, способствующим развитию глобального потепления, стимулирующим катастрофические последствия для нашей планеты к концу XXI столетия [5]. В соответствии с решениями Климатического саммита в Париже (2015 г.) и требованиями Кигалийской поправки к Монреальскому протоколу ООН (2016 г.) предполагается прекращение производства галогенопроизводных предельных углеводородов [6]. К 2031 г. прекратится производство гидрофторуглеродов (ГФУ), перечисленных в табл. 1.

В Европейском союзе в 2016 г. объем производства ГФУ не превышал 93 % от уровня 2015 г. В 2021–2023 гг. производство ГФУ не должно превышать 45 %, а в 2030 г. – 21 % от уровня 2015 г. Соответственно средневзвешенный потенциал глобального потепления (ПГП¹, *англ.* GWP) к 2030 г. для стран Евросоюза планируется снизить с 2300 в 2015 г. до 483 в 2030 г.

¹ Коэффициент, определяющий степень воздействия различных парниковых газов на глобальное потепление. Эффект от выброса оценивается за определенный промежуток времени. В качестве эталонного газа взят диоксид углерода, чей ПГП = 1.

Таблица 1

Озонабезопасные галогенопроизводные предельных углеводородов

Промышленное название хладагента	Формула	ППП
R23	CHF_3	12000
R32	CH_2F_2	550
R125	$\text{CHF}_2\text{-CF}_3$	3400
R143a	$\text{CH}_3\text{-CF}_3$	4300
R161	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$	12
R218	C_3F_8	8600
R134a	$\text{CH}_2\text{F-CF}_3$	1300
R152a	$\text{CH}_3\text{-CHF}_2$	120
R134	$\text{CHF}_2\text{-CHF}_2$	1200
R227ea	$\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$	3500
R236fa	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	9400
R143	$\text{CH}_2\text{F-CHF}_2$	300
R245fa	$\text{CHF}_2\text{-CHF-CHF}_2$	950

В 2031 г. объем производства ГФУ не превысит 15 % от уровня 2015 г., и применение этих хладагентов будет продолжаться в виде зеотропных и азеотропных смесей с хладагентами, не способствующими глобальному потеплению.

В ноябре 2018 г. прошла международная конференция, посвященная проблемам поэтапного отказа от ГФУ и провозгласившая энергоэффективность систем техники низких температур важнейшим критерием выбора хладагента.

Важнейшими приоритетами были признаны:

- реализация Киотского протокола 2016 г.;
- повсеместная замена ГФУ на рабочие вещества с более низким ППП;
- повышение энергоэффективности низкотемпературных установок, имея в виду, что косвенные выбросы парниковых газов в настоящее время составляют 2,61 Гт в CO_2 -эквиваленте, или 63 % от общего объема углеродного следа выбросов индустрии холода.

В качестве альтернатив ГФУ рассматриваются природные хладагенты (воздух, углекислый газ, аммиак, предельные углеводороды) и новые рабочие вещества – гидрохлорфторолефины (ГХФО) [8, 9].

Только до 2018 г. произведено более 800000 коммерческих установок на углеводороде со средней заправкой до 150 г хладагента. Создаются образцы оборудования с заправкой до 1,0...2,5 кг и даже до 25 кг в системах, где нет большого количества людей. Диоксид углерода можно использовать без ограничений,

помня, однако, что использование углеводорода требует наличия детекторов утечек и вентиляции. Соответственно, растут инвестиции до 25 %.

Углекислый газ используют в низкотемпературных применениях. Стали предпочтительными системы централизованного холодоснабжения. Например, заправка ГФУ до 3000 кг в гипермаркете опасна риском эмиссий хладагента. Утечки порядка 10...15 % ГФУ существуют всегда, поэтому ГФУ заменяют аммиаком, CO_2 , пропаном (R290) и пропиленом (R1270).

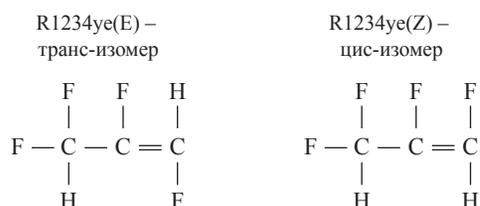
Применение CO_2 как природного хладагента в супермаркетах минимизирует использование традиционных хладоносителей, снижает потребление энергии насосами, улучшает теплообмен, заметно повышает КПД холодильной установки. Положительными моментами являются теплофизические свойства рабочих веществ. У диоксида углерода, например, низкая вязкость, высокая теплоемкость жидкой фазы, высокая плотность пара. Интерес к использованию CO_2 растет в транскритических циклах, особенно для стран с жарким климатом. Общее число транскритических систем на CO_2 только в 2018 г. составило 14000 в Европе, 340 в США, 210 в Канаде. В Германии, к примеру, транскритические системы холодоснабжения на CO_2 используют в 50 % новых и переоснащенных супермаркетов. По оценкам Американского совета по энергоэффективной экономике, 23 страны, занимающие первые позиции в этом списке, расходуют 75 % всей потребляемой в мире энергии.

В процессе перехода мировой экономики на энергоэффективные рабочие вещества наибольший акцент делается на новые синтетические хладагенты с предельно низким ПГП – гидрохлорфторолефины [10–14].

Молекулярная структура ГХФО отличается от структуры ГФУ за счет двойной связи углерод–углерод. Это делает ГХФО химически менее стабильными в атмосфере по сравнению с ГФУ, так как их молекулы имеют короткую жизнь в атмосфере и исключительно низкий ПГП – как правило, ниже 10, что на порядок ниже ПГП гидрофторуглеродов [10, 11].

Атмосферная жизнь гидрохлорфторолефина R1233zd(E) составляет 20 дней. Наличие в молекуле R1233zd(E) атомов хлора, а также низкий потенциал разрушения озонового слоя Земли (0,00034 единиц Добсона) не препятствуют его применению, как и других ГХФО, в технике низких температур и в качестве рабочего вещества согласно Монреальскому протоколу ООН (1987 г.) [5].

В структуре галоолефинов существует стереоизомерия. Популярный в настоящее время пропен R1234уе (CHF₂=CHF) имеет два стереоизомера:



Среди ГХФО известны бутены, метены, пентены, гексены. Особенности их обозначений приведены в табл. 2.

Олефины, содержащие атомы хлора, пожаробезопасны. Безхлорные олефины – пожароопасны. Согласно ИСО 817-2014², олефины R1234уf, R1234ze(E) классифицированы как A2L, т.е. слабогорючие. Скорость распространения пламени при их воспламенении не превышает 10 см/с. Пожароопасный класс (A3) присвоен галоолефинам R1252 и R1261.

Непросто обстоят дела с токсичностью галоолефинов. Особенно опасно присутствие в молекуле высокотоксичной группы =CF₂. Такую группу содержат молекулы пропенов R1234zc, R1234уc, R1243уc, R1243zc.

Таблица 2

Система обозначений ГХФО

– C	x
– F	y
– H	z
=CCl ₂	a
=CClF	b
=CF ₂	c
=CHCl	d
=CHF	e
=CH ₂	f

Таблица 3

Коммерциализированные ГХФО

R1234уf	A2L	ГФО (HFO)
R1234ze(E)	A2L	ГФО (HFO)
R1233zd(E)	A1	ГХФО (HCFO)
R1224уd(Z)	A1	ГХФО (HCFO)
R1252	A3	ГФО (HFO)
R1261	A3	ГФО (HFO)
R1225	B3	ГФО (HFO)
R1130(E) (этен)	A1	ГХО (HCO)
R1130(Z) (этен)	A1	ГХО (HCO)

Коммерциализированные образцы ГХФО приведены в табл. 3 с указанием класса пожаровзрывоопасности и влияния на здоровье согласно принятым в международных стандартах обозначениям.

До 2031 г., скорее всего и далее, мировая экономика будет осваивать смеси ГФУ и ГХФО [14]. Появились смеси R32 (CH₂F₂), диоксида углерода (R744), R125(C₂HF₅), R134a(C₂H₂F₄) с R1234уf или R1234ze(E).

Среди известных можно назвать азеотроп R513A (R134a + R1234уf), зеотроп R455A (R1234уf + R32 + R744), азеотроп R515B (R1234ze + R227ea), зеотроп R452B (R32 + R1234уf + R125), а также композиции R1234zf с R1234ze(E), R1270 + R744, R744 + R1234ze, R32 + R1123, R134a + R1243zf, R32 + R1234уf, R290 + R1234уf + R600a.

Впереди рациональный переход низко-температурной энергетики на альтернативные, не влияющие на глобальное потепление рабочие вещества, связанный с редукицией применения галогенопроизводных предельных углеводородов. На пороге исполненная надежд эпоха, требующая практического и ментального восприятия наступающих в мире энергетики новаций.

² ГОСТ ИСО 817-2014. Хладагенты. Система обозначений.

Список литературы

1. Coulomb D. World tendencies and priorities in development of low-temperature engineering / D. Coulomb // Вестник Международной академии холода. – 2012. – № 4. – С. 3–7.
2. 26th Informatory Note on Refrigeration Technologies, IIR, January 2015
3. COP 22: The role of refrigeration in the combat against climate change // International Journal of Refrigeration. – 2017. – Т. 74. – С. 1–10.
4. The Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. – Nairobi, Kenya. – www.un-documents.net/mpsdol.html
5. United Nations Environment Program (UNEP), 1997 Montreal Protocol on Substances that Deplete the ozone Layer, Final Act, United Nations, New York.
6. International milestone agreement on the phase-down of HFC production and consumption in Kigali // International Journal of Refrigeration. – 2017. – Т. 73. – С. V–VI.
7. Kauffeld M. Availability of low GWP alternatives to HFCs feasibility of a large phase-out of HFCs by 2020: EIA report / M. Kauffeld. – Environmental Investigation Agency, 2012.
8. Ma Y. Review of transcritical carbon dioxide heat pump and refrigeration cycle / Y. Ma, Z. Liu, H.A. Tian // Energy. – 2013. – Т. 55. – С. 156–172.
9. Person A. Refrigeration with ammonia / A. Person // International Journal of Refrigeration. – 2008. – Т. 31. – С. 545–551.
10. Climate Change 2007. The Physical Scientific Basis. Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. – Cambridge: Cambridge University Press, 2007. – С. 997–1008.
11. Ергин Д. Новая карта мира / Д. Ергин. – М.: Альпина PRO, 2021. – 370 с.
12. Brown J.S. HFOs-new, low global warming potentials refrigerants / J.S. Brown // ASHRAE-Journal. – 2009. – Т. 51. – № 8. – С. 22–29.
13. Nair V. HFO refrigerants: A review of present status and future prospects // International Journal of Refrigeration. – 2021. – Т. 1212. – С. 156–170.
14. Mateu-Royo C. Comparative analysis of HFO-1234ze(E) and R515B as low GWP alternatives to HFC-134a in moderately high temperature heat pumps / C. Mateu-Royo, A. Mota Babiloni // International Journal of Refrigeration. – 2021. – Т. 124. – С. 130–137.

Haloolephins as a relevant alternative for cooling agents assisted by saturated hydrocarbons

O.B. Tsvetkov^{1*}, Yu.A. Laptev¹, V.V. Mitropov¹

¹ ITMO University, Bld. 49A, Kronverkskiy proyezd, St. Petersburg, 197101, Russian Federation

* E-mail: tsvetkov@itmo.ru

Abstract. This paper examines the fluorine-chlorine-bromine-derivatives of the saturated hydrocarbons. These synthetic working fluids revealed itself in the cooling industry in 1928, and in contrast to own predecessors they were chemically stable, harmless and scent-free. In 1970s, fluorine and chlorine composing the named agents were suspected to be harmful for the Earth's ozone layer. In November 2018, the UN held a conference dedicated to total rejection of the hydrofluorocarbons (HFCs) according to the decisions of the Paris summit and the Kigali amendment (2016) to the Montreal protocol of 1987. The summits of 2020 and 2021 declared that the power efficiency of the cryogenic engineering was a primary criterion for choosing freezing medium. Like alternative for HFCs application the natural cooling agents (namely: air, CO₂, ammonia, saturated hydrocarbons) and the hydrochlorofluoroolefins (a new type of cooling agents) are recommended.

Keywords: hydrocarbons, haloolephin, cooling agent.

References

1. COULOMB, D. World tendencies and priorities in development of low-temperature engineering. *Vestnik Mezhdunarodnoy Akademii Kholoda*, 2012, no. 4, pp. 3–7, ISSN 1606-4313.
2. 26th Informatory Note on Refrigeration Technologies, IIR, January 2015.
3. COP 22: The role of refrigeration in the combat against climate change. *International Journal of Refrigeration*, 2017, vol. 74, pp. 1–10, ISSN 0140-7007.
4. *The Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer* [online]. Nairobi, Kenya. Available from: www.un-documents.net/mpsdol.html
5. *United Nations Environment Program (UNEP), Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer, Final Act*. NY: United Nations, 1997.

6. International milestone agreement on the phase-down of HFC production and consumption in Kigali. *International Journal of Refrigeration*, 2017, vol. 73, pp. V–VI, ISSN 0140-7007.
7. KAUFFELD, M. *Availability of low GWP alternatives to HFCs feasibility of a large phase-out of HFCs by 2020*: EIA report. Environmental Investigation Agency, 2012.
8. MA, Y., Z. LIU, H.A. TIAN. Review of transcritical carbon dioxide heat pump and refrigeration cycle. *Energy*, 2013, vol. 55, pp. 156–172, ISSN 0360-5442.
9. PERSON, A. Refrigeration with ammonia. *International Journal of Refrigeration*, 2008, vol. 31, pp. 545–551, ISSN 0140-7007.
10. *Climate change 2007. The physical scientific basis. Working group I contribution to the 4th Assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007, pp. 997–1008.
11. ERGIN, D. *New chart of the world* [Novaya karta mira]. Moscow: Alpina PRO, 2021. (Russ.).
12. BROWN, J.S. HFOs-new, low global warming potentials refrigerants. *ASHRAE-Journal*, 2009, vol. 51, no. 8, pp. 22–29. ISSN 0001-2491.
13. NAIR, V. HFO refrigerants: A review of present status and future prospects. *International Journal of Refrigeration*, 2021, vol. 1212, pp. 156–170, ISSN 0140-7007.
14. MATEU-ROYO, C., A. MOTA BABILONI. Comparative analysis of HFO-1234ze(E) and R515B as low GWP alternatives to HFC-134a in moderately high temperature heat pumps. *International Journal of Refrigeration*, 2021, vol. 124, pp. 130–137, ISSN 0140-7007.

УДК 622.24.06

Управление технологическими свойствами поликатионных буровых растворов

А.М. Гайдаров^{1*}, Г.В. Конесев²

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

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, Российская Федерация, 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

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

Ключевые слова: буровые растворы, катионный реагент, коагуляция, показатель фильтрации, стабилизация.

Тезисы. Основными компонентами для управления технологическими свойствами и показателями поликатионного бурового раствора являются катионный полимер или сополимер.

При достаточной концентрации катионного полимера в составе раствора обеспечиваются превосходное ингибирование глинистых пород, улучшение состояния ствола скважины и сохранение устойчивости стенок скважины в течение длительного времени, снижение и стабильность показателей фильтрации и коллоидной фракции и т.д.

Опыт применения поликатионных буровых растворов на Астраханском газоконденсатном месторождении и месторождениях РУП «ПО «Белоруснефть» при бурении интервалов активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород показал, что концентрация катионного полимера 1,0...1,7 % (на сухое вещество) является критической, ниже которой может наступить «коллапс» бурового раствора в виде неуправляемого загущения. При критической концентрации катионного реагента содержание свободного полимера в поликатионном растворе минимальное или практически отсутствует. Оптимальная концентрация катионного полимера находится в диапазоне более 2,0 % и зависит от решаемых задач.

Следовательно, при бурении интервалов активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород концентрация катионного полимера для регулирования показателя коллоидной фракции и технологических свойств поликатионного раствора существенно возрастает, что необходимо учитывать в промысловых условиях. Стратегия экономии катионного реагента в подобных случаях может привести к снижению концентрации свободного катионного полимера в составе раствора, что чревато обогащением глинистой фазой со всеми вытекающими последствиями.

В настоящее время для строительства скважин на Астраханском газоконденсатном месторождении (ГКМ) применяются поликатионные буровые растворы [1–3]. Основными компонентами для управления технологическими свойствами и показателями поликатионного бурового раствора являются: катионный полимер (КП) или сополимер (соответственно «Силфок-2540» или «Силфок-2540С»), неионные или ионные крахмал, биополимер, водорастворимые эфиры целлюлозы (оксиэтилцеллюлоза, полианионная целлюлоза – ПАЦ, карбоксиметилцеллюлоза).

Многолетний опыт применения высокомолекулярных соединений – крахмала, водорастворимых эфиров целлюлозы, акрилатов и т.д. – предусматривает контроль их содержания по технологическим свойствам и показателям раствора, что является достаточно информативным и практичным при строительстве нефтяных и газовых скважин.

Как и следовало ожидать, аналитический способ определения концентрации катионного реагента в составе раствора для принятия решения исходя из его содержания не нашел применения в буровой практике при строительстве скважин на Астраханском ГКМ. Это в большей степени представляет теоретический интерес.

Благодаря своей многофункциональности катионный реагент выполняет ряд важнейших функций, от его концентрации зависят технологические свойства и показатели поликатионного бурового раствора.

При достаточной концентрации катионного реагента в составе раствора обеспечиваются:

- превосходное ингибирование глинистых пород;

- улучшение состояния ствола скважины и сохранение устойчивости стенок скважины в течение длительного времени;

- снижение и стабильность показателя фильтрации;

- снижение и стабильность показателя коллоидной фракции;

- управление технологическими свойствами и показателями раствора;

- повышение устойчивости бурового раствора к различного рода агрессиям (глинистой, цементной, солевой и полисолевой, температурной, углекислотной, сероводородной и др.);

- псевдопластический характер течения и улучшение выноса шлама на поверхность;

- возможность создания управляемых высоковязких растворов для бурения интервалов глинистых пород с большими диаметрами долот;

- снижение загрязнения коллекторов продуктивного горизонта;

- исключительная седиментационная устойчивость, возможность хранения и повторного использования, высокая устойчивость в широком диапазоне pH и т.д.

Очевидно, что для выполнения каждой конкретной задачи имеется свой оптимальный диапазон концентраций катионного реагента. В зависимости от решаемых задач в каждом конкретном случае используется состав с определенным диапазоном концентрации катионного реагента.

Так, для придания антибактерицидных свойств достаточно иметь в составе раствора 0,1...0,3 % катионного реагента в переводе на сухое (активное) вещество, тогда как для

стабилизации неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород необходимо концентрацию увеличить до 3...4 % и более, причем чем выше концентрация, тем выше устойчивость ствола скважины.

Стратегия снижения концентрации катионного реагента, особенно при бурении интервалов глинистых пород, может привести к осложнениям, прежде всего связанным с устойчивостью ствола скважины, управлением технологических показателей и свойств поликатионного раствора.

Вообще, модификации поликатионных буровых растворов (или модификации «Катбурр») могут быть получены только при условии достижения эффекта стабилизации катионными полимерами. Стабилизация достигается при концентрации катионного реагента, превышающей порог коагуляции или флокуляции (рис. 1).

Уровень стабилизации катионными реагентами косвенно можно оценить по величине показателя фильтрации. Для глинистых поликатионных буровых растворов начало зоны стабилизации соответствует значению показателя фильтрации 14...15 см³ за 30 мин, причем чем меньше показатель фильтрации, тем выше уровень стабилизации. Начало зоны стабилизации глинистого раствора определяется пороговой концентрацией катионного реагента и составляет $\geq 1,0$ % в переводе на сухое (активное) вещество. Пороговая концентрация катионного реагента зависит также от молекулярной массы полимера.

Для катионных реагентов «Силфок-2540С» и «Силфок-2540» (аналог ВПК-402)

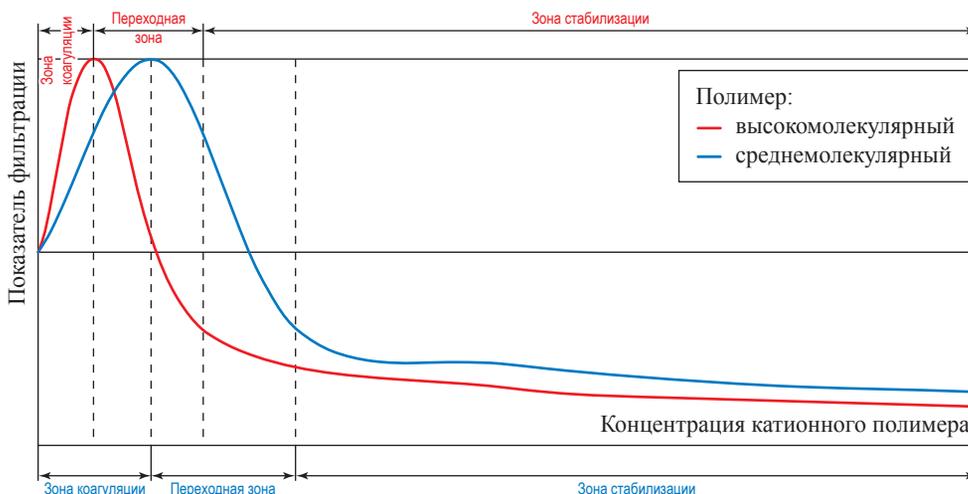


Рис. 1. Стабилизация буровых растворов катионными полимерами

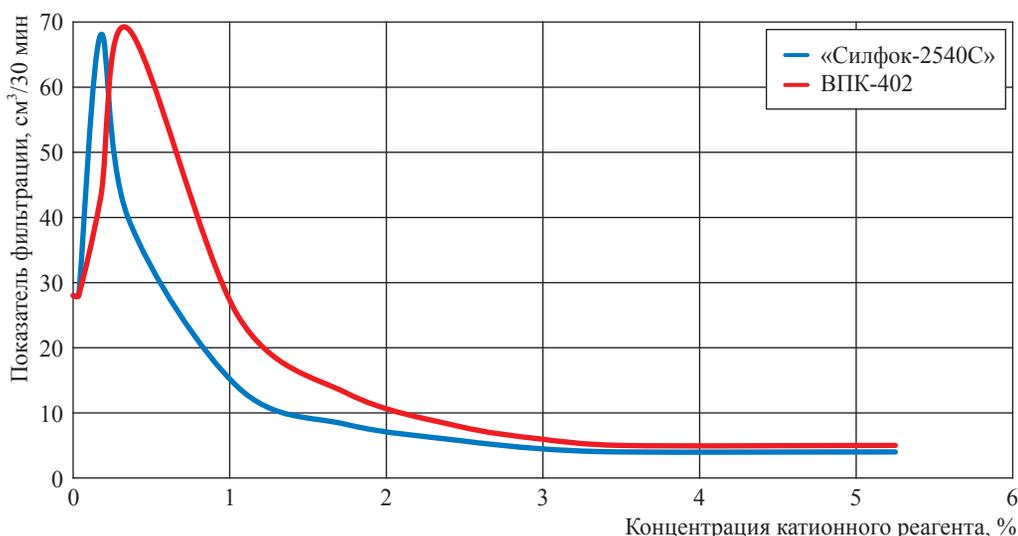


Рис. 2. Стабилизация буровых растворов катионными реагентами «Силфок-2540С» и ВПК-402

концентрация для достижения уровня стабилизации составляет соответственно $\approx 1,0$ % и $\approx 1,5$ %, при этих значениях показатель фильтрации поликатионного раствора снижается до $14 \dots 15$ см³ (рис. 2). Дальнейшее снижение показателя фильтрации за счет увеличения концентрации катионных реагентов «Силфок-2540С» и «Силфок-2540» происходит значительно медленнее, снижение показателя фильтрации практически прекращается при концентрациях выше 2,0 %.

Для среднемолекулярного «Силфок-2540С» диапазон концентраций, при которых наступает устойчивая стабилизация показателя фильтрации, составляет 2,0...3,5 % (или 6...10 % на товарный продукт). Уменьшение концентрации катионного реагента ниже 6 % при проходке интервалов активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород нецелесообразно, тогда как увеличение концентрации «Силфок-2540С» более 10 % повышает устойчивость глинисто-аргиллитовых пород, причем чем выше концентрация катионного реагента, тем выше эффект стабилизации стенок ствола скважины.

Опыт применения поликатионных буровых растворов на Астраханском ГКМ и месторождениях РУП «ПО «Белоруснефть» при бурении интервалов активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород убедительно показал, что концентрация катионного реагента «Силфок-2540С» 1,0...1,7 % (или 3,5...5,0 % на товарный продукт) является критической, ниже которой может наступит «коллапс» бурового раствора в виде неуправляемого

загущения. При критической концентрации катионного реагента содержание свободного полимера в поликатионном растворе минимальное или практически отсутствует. Оптимальная концентрация катионного реагента «Силфок-2540С» находится в диапазоне более 2,0 % и зависит от решаемых задач.

Как и следовало ожидать, все вышеперечисленные технологические свойства и показатели поликатионного раствора зависят от концентрации катионного реагента. Так, с увеличением концентрации катионного полимера (КП) происходит усиление ингибирующих, крепящих и инкапсулирующих свойств, повышается устойчивость к различного рода агрессиям, значительно упрощается управление показателями и т.д.

С увеличением катионного реагента в растворе снижается содержание коллоидной фракции, и при концентрациях более 1 % показатель коллоидной фракции уменьшается незначительно и темп его снижения существенно замедляется. Стабилизация показателя коллоидной фракции обусловлена избытком свободного КП. Для 5%-ной глинистой суспензии концентрация КП, при которой достигается стабилизация показателя коллоидной фракции и показателя фильтрации, составляет более 1 % (рис. 3).

Очевидно, что с увеличением содержания глинистой фазы в растворе соответственно вырастет концентрация КП для регулирования показателя коллоидной фракции. Следовательно, при бурении интервалов активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород концентрация катионного

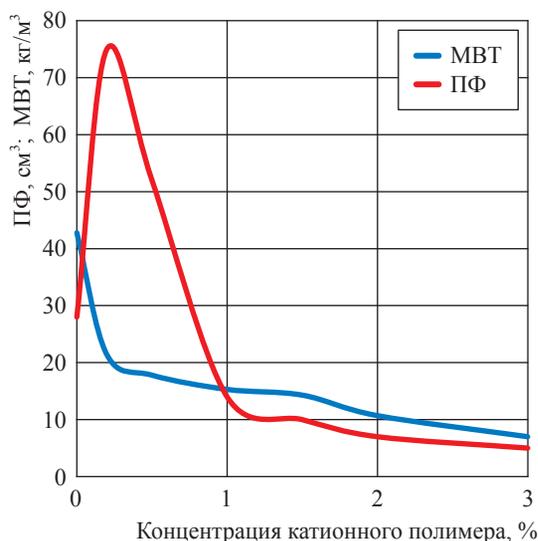


Рис. 3. Зависимость показателя коллоидной фракции и показателя фильтрации раствора от концентрации катионного полимера: МВТ – катионообменная емкость или концентрация коллоидной фазы (распущенных частиц) в буровом растворе; ПФ – показатель фильтрации

реагента для регулирования показателя коллоидной фракции и технологических свойств поликатионного раствора существенно возрастает, что необходимо учитывать в промышленных условиях. Поддержание концентрации свободного катионного реагента в растворе при бурении глинистых пород – непростая задача. Стратегия экономии катионного реагента в подобных случаях может привести к снижению концентрации свободного КП в составе раствора и его недостатку для свежеспоренных глинистых поверхностей, что чревато обогащением глинистой фазой со всеми вытекающими последствиями.

На рис. 4, 5 приведены образцы неустойчивых глинисто-алевритовых известковистых доломитов пермтриасовых отложений (см. рис. 4) и искусственных образцов-таблеток из монтмориллонитового глинопошка болгарского производства (см. рис. 5), выдержанных в водной среде с различной концентрацией свободного КП. С увеличением концентрации КП устойчивость всех образцов повышается (см. рис. 4, 5). Наиболее прочные образцы сохраняются при максимальной концентрации катионного реагента в сочетании с катионами калия.

Бинарные смеси не имеют превосходства над одинарными смесями солей (см. рис. 4).

Тест по определению устойчивости образцов позволяет оценить крепящие, инкапсулирующие и ингибирующие свойства поликатионного раствора: чем целостнее и прочнее образец, тем меньше впитывает он воду, и, следовательно, тем выше крепящие, инкапсулирующие и ингибирующие свойства раствора. Поэтому выбор концентрации КП, прежде всего, зависит от конкретной решаемой задачи. Надо исходить из реалий: чем больше глинистого шлама, тем больше активной поверхности для адсорбции и закрепления КП. Катионный полимер адсорбируется на активной поверхности в связке с анионными полимерами – биополимером, полианионной целлюлозой (ПАЦ), и в меньшей степени с неионным крахмалом. Глинистый шлам вместе с закрепленными полимерами удаляется из раствора, и создается дефицит катионного и анионных полимеров, что сказывается на реологических показателях, вязкость и структура раствора снижаются.

Однако снижение реологических показателей раствора происходит до тех пор, пока концентрация катионного реагента в растворе находится в избытке и его хватает на все новые активные поверхности глинистого шлама. Если концентрация катионного реагента уменьшается и его недостаточно, то происходит противоположный эффект – глинистый шлам гидратирует, набухает и диспергирует, что приводит к росту реологических показателей, коллоидной фракции, показателя фильтрации и ухудшению технологических свойств раствора.

Для бурения интервалов неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород с содержанием активных набухающих и диспергирующих глинистых минералов предпочтительнее применение бурового раствора с низким значением показателя фильтрации. Низкие значения показателя фильтрации достигаются за счет избытка катионного реагента. Необходимым условием для безаварийного бурения в интервалах активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород является обязательное содержание избытка катионного реагента в составе поликатионного бурового раствора.

При достаточной концентрации катионного реагента «Силфок-2540С» применение крахмала, неионных и ионных эфиров целлюлозы обеспечивает снижение показателя фильтрации до минимальных значений. В процессе углубления показатель фильтрации плавно снижается до 2,0...0,5 см³ за 30 мин.

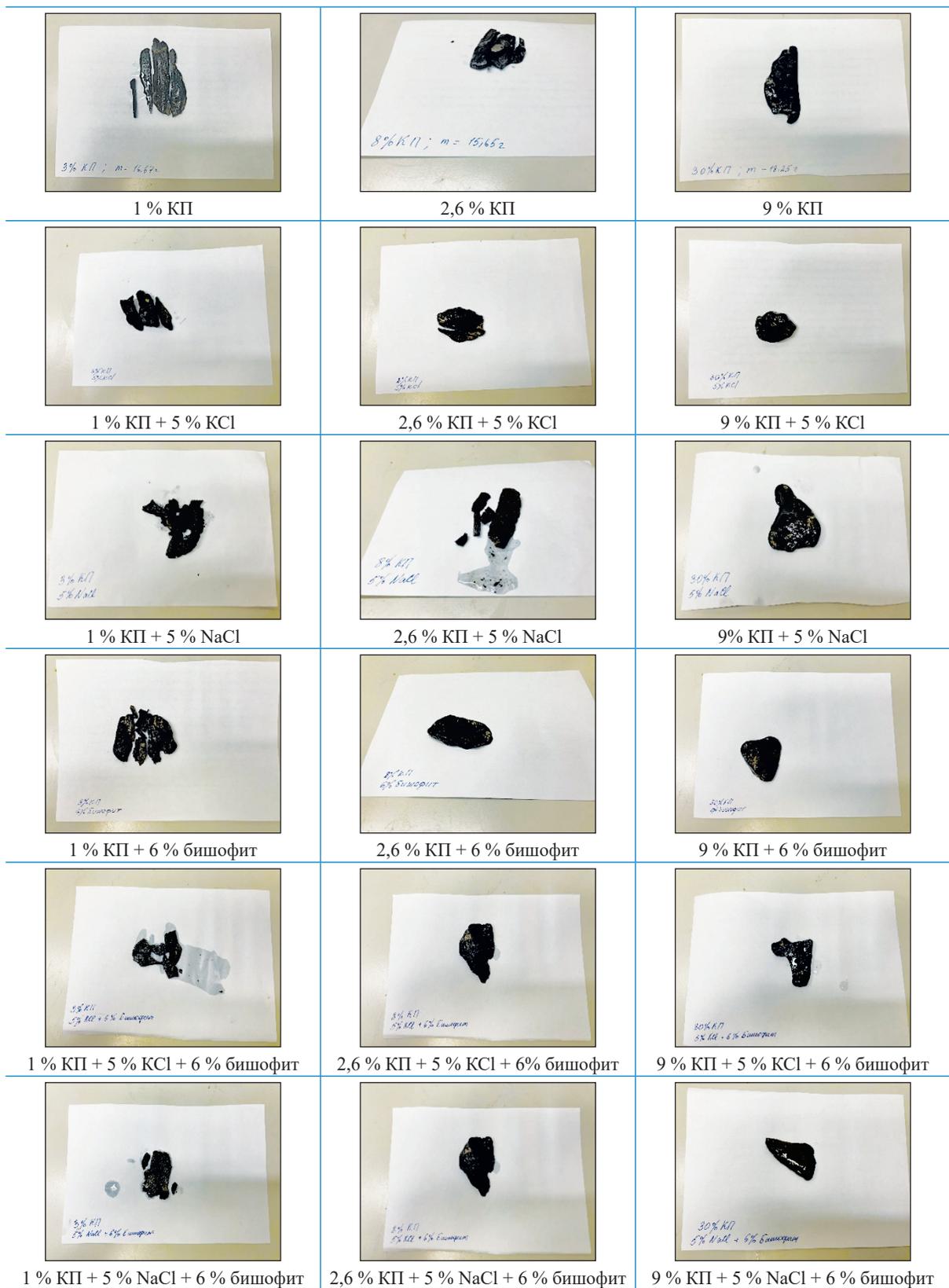


Рис. 4. Устойчивость ненабухающих образцов пермотриасовых отложений, выдержанных в водной среде КП

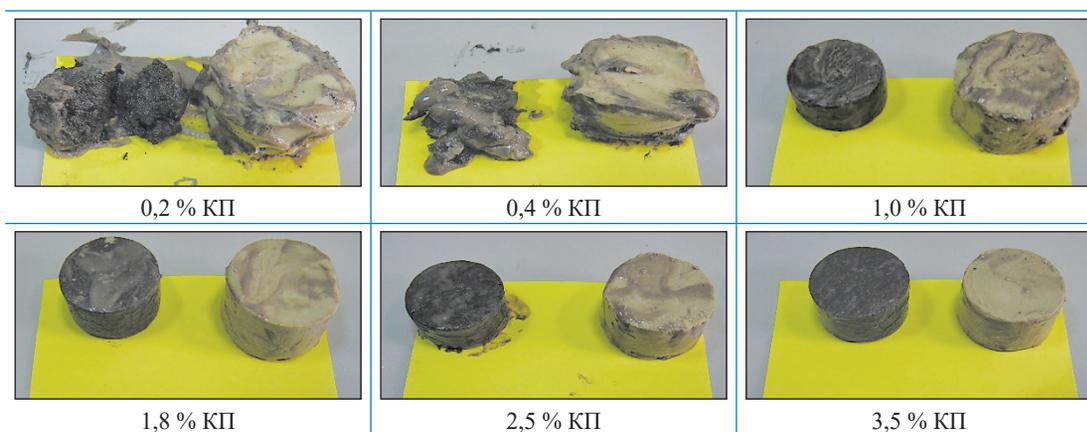


Рис. 5. Устойчивость набухающих образцов-таблеток, выдержанных в водной среде КП

Обычно при достаточной концентрации катионного реагента и температуре раствора 50...60 °С ПФ стабилизируется и после практически не повышается. Совершенно иначе ведет себя поликатионный раствор при недостаточной концентрации катионного реагента «Силфок-2540С»: увеличение содержания крахмала, неионных и анионных эфиров целлюлозы не обеспечивает снижения показателя фильтрации до 2,0...0,5 см³ за 30 мин. После обработки неионными и анионными полимерами через один-два цикла циркуляции показатель фильтрации повышается и держится в диапазоне 4...6 см³ за 30 мин и более. После повышения концентрации катионного реагента «Силфок-2540С» до оптимальных значений показатель фильтрации восстанавливается и плавно снижается до 2,0...0,5 см³ за 30 мин.

Попытки минимизировать концентрацию катионного реагента в растворе по экономическим соображениям могут привести к осложнениям и инцидентам. Поэтому целесообразнее в промысловых условиях Астраханского ГКМ контроль избытка свободного КП осуществлять «сверху-вниз», учитывая первостепенность решаемых задач и их последствий. Нормировать концентрацию КП в растворе возможно после анализа и сравнения успешных и неуспешных результатов бурения.

При бурении в интервалах активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород увеличение концентрации катионного реагента ограничено пропускной способностью очистных устройств (панелей сеток вибросит), ростом гидравлических сопротивлений и эквивалентной циркуляционной плотности раствора, которые могут быть причиной поглощения бурового раствора. Если эти ограничения

не препятствуют увеличению концентрации катионного реагента, то при бурении интервалов активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород целесообразнее использовать высоковязкие поликатионные буровые растворы с высокой концентрацией катионного реагента [3]. Следовательно, при проходке интервалов активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород необходимо ориентироваться на верхнюю границу в диапазоне концентраций, а при бурении менее проблемных интервалов – на нижнюю границу.

На примере бурения скважин на Астраханском ГКМ и Некрасовском месторождении РУП «ПО «Белоруснефть» рассмотрим, к чему может привести стратегия экономии «Силфок-2540С» в составе поликатионного раствора.

Скважина № 533 Астраханского ГКМ. Бурение под кондуктор осуществлялось на поликатионном буровом растворе. Концентрация КП поддерживалась ниже 3...4 %, что привело к залипанию сеток, росту коллоидной фракции и реологических показателей. Выносимый шлам отличался мягкостью, высокой влажностью, легкой разрушаемостью на мелкие куски и липкостью, что свидетельствовало о недостатке катионного реагента. Углубление производилось при постоянном разбавлении рабочего раствора для снижения реологических показателей. Из-за выноса шламовых пробок в желобную систему и залипания сеток глинистым шламом механическая скорость была ограниченной. По достижении глубины 350 м наработка раствора составила более 200 м³. Для сравнения: бурение под кондуктор на всех предыдущих скважинах с применением поликатионного раствора с нормальной концентрацией катионного реагента происходило

с нулевой наработкой. По всем параметрам применяемый поликатионный буровой раствор походил на обычный полимерглинистый.

При бурении под 1-ю промежуточную колонну рабочий раствор перевели на поликатионный путем увеличения концентрации катионного реагента «Силфок-2540С» до 10...12 % на товарный продукт.

Скважина № 544 Астраханского ГКМ. Бурение под эксплуатационную колонну осуществлялось на поликатионном буровом растворе согласно проекту. Концентрация катионного реагента «Силфок-2540С» существенно упала из-за разбавления утяжеленного раствора плотностью 2,00 г/см³ до плотности 1,68 г/см³ водными растворами полимеров. При этом обработка «Силфок-2540С» не производилась, что привело к снижению его концентрации.

При бурении цементного стакана раствор коагулировал, сгустки раствора осаждались в рабочих емкостях в виде вязких образований. Статическое напряжение сдвига раствора за 1 и 10 мин имело приемлемые значения 50/85 дПа. Из-за коагуляции в процессе циркуляции плотность раствора начала падать за счет потерь на выбросах утяжелителя бариита и нейтрализатора сероводорода ЖС-7.

Для предотвращения коагуляции рабочий раствор обрабатывали катионным реагентом «Силфок-2540С», после чего раствор полностью восстановился, т.е. удаления утяжелителя через сетки ситов и оседания вязких пачек в рабочих емкостях не наблюдалось.

Скважина № 42 «Некрасовская». Бурение под 1-ю техническую колонну в интервале 296...2790 м осуществлялось на поликатионном буровом растворе плотностью 1,16 г/см³ и сопровождалось осложнениями в виде сужений и осыпаний глинистых пород. При забое 2720 м провели геофизическое исследование скважины (ГИС), которое выявило значительное кавернообразование, и было принято решение о зарезке второго ствола с установкой цементного моста.

Зарезку и бурение второго ствола производили в интервале 1434...2790 м на поликатионном буровом растворе плотностью 1,30 г/см³. Анализ бурения соседней скважины № 38 «Некрасовская» показал, что в надсолевом интервале осыпание стенок удалось ликвидировать после утяжеления раствора до плотности 1,30 г/см³.

Бурение второго ствола осуществлялось в сопровождении службы по наклонно-направленному бурению РУП «ПО «Белоруснефть» в режиме слайда. В процессе бурения второго ствола механическая скорость упала до 5,9 м/с, тогда как при бурении первого ствола механическая скорость составляла 19,4 м/с. Причиной снижения механической скорости при бурении второго ствола являлось бурение в режиме слайда.

При бурении второго ствола концентрация «Силфок-2540С» в растворе поддерживалась до 3...4 % по экономическим соображениям, в то время как при программном значении должна составлять 9,7 %. Снижение концентрации «Силфок-2540С» в рабочем растворе привело к залипанию глинистого шлама к сеткам вибросит и потере бурового раствора. Показатель фильтрации раствора вырос с 1,1...1,4 до 3,5...4,5 см³, реологические показатели приобрели ярко выраженную нарастающую тиксотропию, что свидетельствовало о переходе гибких водородных связей между молекулами воды в жесткие, более прочные связи.

Для снижения показателя фильтрации количество крахмала и ПАЦ значительно увеличили, в рабочий раствор вводили заготовки с концентрацией крахмала до 6...7 % и ПАЦ до 0,5 %, однако стабильного снижения показателя фильтрации не было достигнуто. На недостаток КП в растворе указывала и тенденция роста коллоидной фракции от 0,7 до 1,4, 2,4 и 2,7 %.

Внешне раствор приобрел пухлый и завоздушный вид и жесткую структуру. Раствор потерял блеск. Все это указывало на недостаток концентрации катионного реагента «Силфок-2540С» в составе раствора.

Недостаток концентрации «Силфок-2540С», а также низкая подача насосов (43...45 л/с против 50...55 л/с при бурении первого ствола) повлияли на сальникообразование, что было отмечено при подъеме инструмента (плотные сальники между лопастями долота).

После согласования с представителями РУП «ПО «Белоруснефть» концентрацию «Силфок-2540С» в рабочем растворе увеличили до 5,5...6,0 %, что предотвратило залипание глинистого шлама к сеткам вибросит и снизило сальникообразование между лопастями

долота, визуально раствор приобрел блестящий вид, в рабочей емкости уменьшилась шапка из пены, технологические свойства и показатели раствора восстановились полностью до исходных.

Несмотря на длительный контакт поликатионного раствора с глинистыми породами, в открытом стволе отмечена хорошая устойчивость стенок скважины. После достижения глубины 2790 м успешно произвели ГИС без дополнительных шаблонирования. После шаблонирования спустили обсадную колонну и зацементировали.

На основании накопленного опыта при строительстве скважин Астраханского ГКМ разработан алгоритм управления технологическими свойствами и показателями поликатионного раствора по поведению выносимого шлама на ситах (рис. 6).

Если выносится большое количество шлама из пластичных глинистых пород

(что свидетельствует о потере устойчивости стенок скважин) в виде крупных и легко разрушающихся, мягких, увлажненных и липких кусков, необходимо усилить ингибирующие, инкапсулирующие и крепящие свойства раствора и добиться увеличения прочности кусков и уменьшения их липкости. Это достигается за счет увеличения катионного реагента, низкомолекулярных электролитов, биополимера и крахмала.

Если выносится большое количество хрупко разламывающегося и нелипкого шлама, необходимо повысить плотность и структурно-реологические показатели раствора, создать структурный режим течения в кольцевом пространстве, увеличить содержание кольматантов и т.д. Для повышения плотности раствора использовать мел, дополнительно усиливающий штукатурный эффект стенок скважин. Для управления структурно-реологическими и фильтрационными показателями

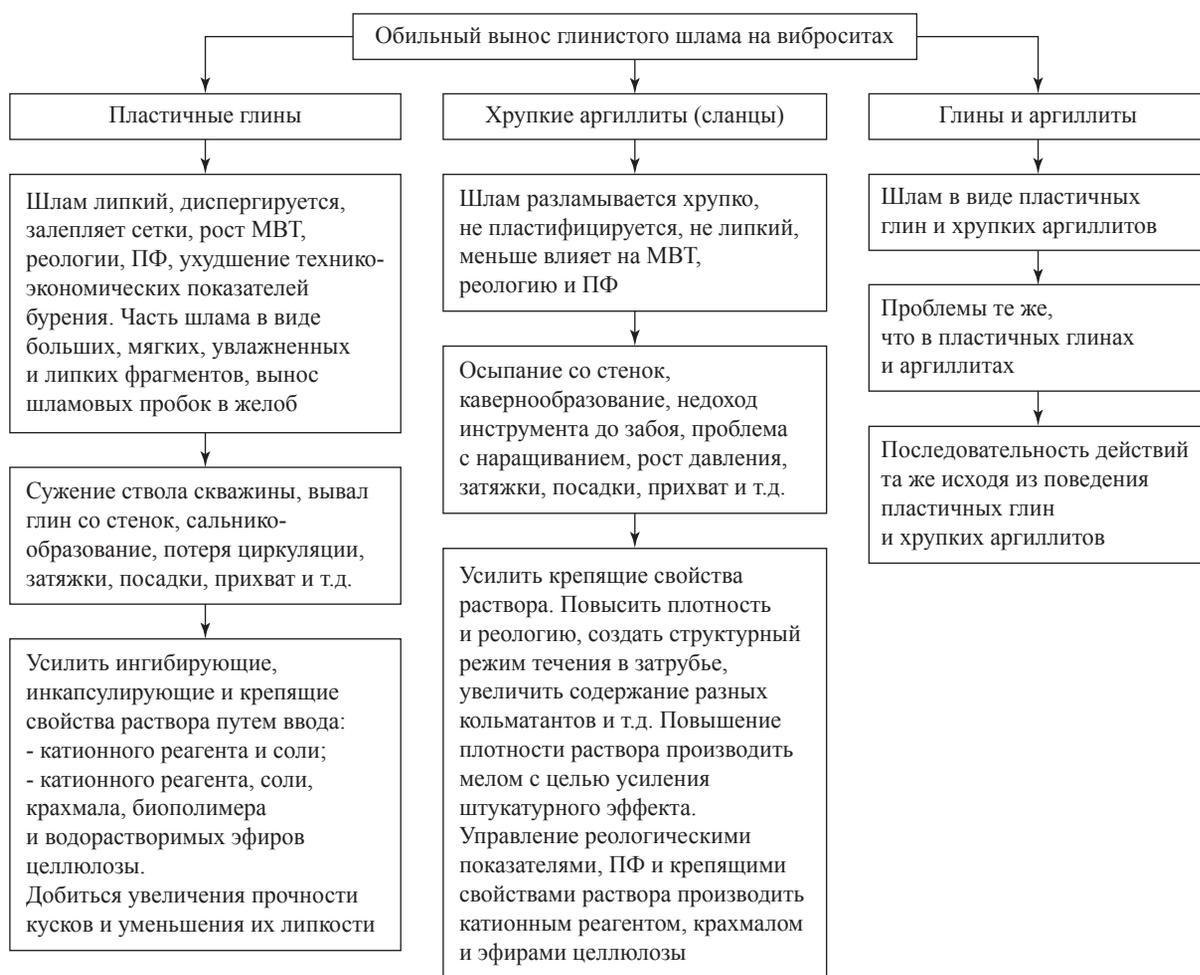


Рис. 6. Алгоритм управления свойствами поликатионного раствора при бурении глинисто-аргиллитовых пород на основе анализа шлама на виброситах

использовать биополимер, крахмал и водорастворимые эфиры целлюлозы.

Если выносимый шлам интенсивно диспергируется, приводя к обогащению глинистой фазой, росту коллоидной фракции, структурно-реологических и фильтрационных показателей, следует увеличить содержание катионного реагента и поддерживать концентрацию низкомолекулярных электролитов, т.е. усилить ингибирующие и инкапсулирующие свойства раствора катионным реагентом до изменения размера и свойств выносимого шлама (см. рис. 6).

Оптимальными составами для стабилизации неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород являются буровые растворы с высокой концентрацией карбонатных кольматантов типа мела, создающих эффект штукатурки. Такими свойствами обладают буровые растворы, включающие разнотипные твердые и жидкие кольматанты гидрофильной и гидрофобной природы.

Количество гидрофобных кольматантов в каждом конкретном случае подбирают на основании практических результатов. Эффективность стабилизации глинисто-аргиллитовых пород значительно возрастает при структурном режиме течения раствора в кольцевом пространстве, а также при минимальных скачках давления на стенки скважины.

Таким образом, катионный реагент в составе поликатионного раствора многофункционален и отвечает за выполнение таких важнейших функций, как стабилизация активных глин и неустойчивых глинисто-аргиллитовых пород, ингибирующие, крепящие и инкапсулирующие свойства раствора по отношению к шламу и к стенкам ствола, устойчивость к температурной и другим агрессиям и т.д. Поддержание требуемой концентрации катионного реагента

в растворе осуществляется по изменению технологических свойств и показателей раствора.

С учетом вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Контроль содержания катионного реагента целесообразнее осуществлять по технологическим свойствам и показателям раствора.

2. Для сохранения устойчивости пластичных глин и глинисто-аргиллитовых пород необходимо повысить концентрацию катионного реагента до максимальной.

3. Увеличение концентрации катионного реагента ограничено пропускной способностью очистных устройств (панелей сеток вибросит), ростом гидравлических сопротивлений и эквивалентной циркуляционной плотности раствора.

4. В зависимости от горно-геологических условий бурения выбирается конкретный диапазон концентраций катионного реагента.

Список литературы

1. Гайдаров А.М. Опыт применения модификаций «Катбурр» на Астраханском ГКМ / А.М. Гайдаров, А.А. Хуббатов, М.М-Р. Гайдаров // Инженер-нефтяник. – 2018. – № 2. – С. 15–21.
2. Гайдаров М.М-Р. Поликатионные буровые растворы «Катбурр» и перспективы их использования / М.М-Р. Гайдаров, А.А. Хуббатов, А.М. Гайдаров и др. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2019. – № 7. – С. 19–25.
3. Гайдаров А.М. О выборе реологических показателей бурового раствора / А.М. Гайдаров, А.А. Хуббатов, Д.В. Изюмченко и др. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2021. – № 4. – С. 19–24.

Control of process properties for polycationic drilling muds

A.M. Gaydarov^{1*}, G.V. Konesev²

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

² Ufa State Petroleum Technological University, Bld. 1, Kosmonavtov street, Ufa, Bashkortostan, 450064, Russian Federation

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

Abstract. A polymer and copolymer are the major components used to control the technological properties and characteristics of a polycationic drilling mud. The sufficient concentration of a cationic polymer in a mud provides perfect inhibiting of the clay rocks, improvement of well shaft state, continuous preservation of the shaft walls stability, decrease and stability of filtration and colloidal fraction factors, etc.

Application of the polycationic drilling muds at Astrakhan gas-condensate field and at the fields of the Belorusneft State Production Association during drilling of the active clayey and running argillic intervals showed that 1,0...1,7 % concentration of a cationic polymer (per a dry substance) is critical, and below this value the drilling mud may collapse in a form of thickening. When concentration of a cationic agent is critical, content of a free polymer in the drilling mud is minimal or it is absent there. Optimal concentration of a cationic polymer is more then 2% and depends on the tasks being fulfilled.

Hence, to control a factor of colloidal fraction and the process properties of the polycationic mud during drilling the active clayey intervals and running argillic rocks, the necessary concentration of a cationic polymer considerably increases. It must be taken into consideration for field conditions. Economy of a cationic agent can decrease concentration of a free cationic polymer in the mud, and this factor will cause enrichment with clayey phase, with all that it entails.

Keywords: drilling muds, cationic reagent, coagulation, filtration factor, stabilization.

References

1. GAYDAROV, A.M., A.A. KHUBBATOV, M.M-R. GAYDAROV. Practice of “Katburr” modifications application at Astrakhan gas-condensate field [Opyt primeneniya modifikatsiy “Katburr” na Astrakhanskom GKM]. *Inzhener-nefyanik*, 2018, no. 2, pp. 15–21, ISSN 2072-7232. (Russ.).
2. GAYDAROV, M.M-R., A.A. KHUBBATOV, A.M. GAYDAROV, et al. Polycationic Katburr muds and outlooks for their application [Polikationnyye burovyye rastvory “Katburr” i perspektivy ikh ispolzovaniya]. *Stroitelstvo Neftyanykh i Gazovykh Skvazhin na Sushe i na More*, 2019, no. 7, pp. 19–25. ISSN 0130-3872. (Russ.).
3. GAYDAROV, A.M., A.A. KHUBBATOV, D.V. IZYUMCHENKO, et al. On selecting rheological indicators of drilling mud [O vybore reologicheskikh pokazateley burovogo rastvora]. *Stroitelstvo Neftyanykh i Gazovykh Skvazhin na Sushe i na More*, 2021, no. 4, pp. 19–24. ISSN 0130-3872. (Russ.).

UDC 622.244

Experimental study of external filter cake formation in sandstones

A. Badalyan^{1*}, T. Carageorgos¹, A. Zeinijahromi¹, P. Bedrikovetsky¹

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

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

Keywords: sandstone, drilling mud, three-point pressure method, external filter cake, formation damage, filtration coefficient, formation damage coefficient.

Abstract. Formation of an external filter cake during well drilling and injection of sea water or re-injection of produced water in subsurface formations for oil recovery is accompanied by capture of suspended fine particles by the porous media. This results in formation damage, which is described by an increase in the well impedance index. A novel experimental methodology utilising pressure measurement in 3 points along the core length has been applied to study external cake formation during drilling mud injection. The slopes of impedance curves corresponding to the half- and the overall core determines the extent of the core damage due to deep bed filtration and external filter cake formation. Combination of the values of these slopes into a transcendental equation and analytically determining its solution allowed simultaneous calculation of the filtration and the formation damage coefficients. External filter cake permeabilities were calculated for these cores.

Well injectivity impairment due to retention of micro-sized solid particles presented in drilling mud by porous medium of formation can be characterised by three stages: deep bed filtration (DBF), external filter cake formation (EFCF) and its stabilisation [1]. Due to injected particle size distribution and pore size distribution of a porous medium, surface chemistry of the injected particle and that of a porous medium and ionic strength of an injected fluid these stages can rarely be observed as distinct processes, more often they overlap at various stages.

Estimation of formation damage due to particle retention is an important factor in long-term prediction of oil wells performance. Formation damage in water injection wells due to particle retention in rocks is characterised by well injectivity decline [2–4]. The extent of well impairment may be described by dimensionless well injectivity decline index

$$\alpha = \frac{II_i}{II_0} = \frac{Q_i \Delta P_0}{Q_0 \Delta P_i}, \quad (1)$$

where II_0 and II_i , ΔP_0 and ΔP_i , Q_0 and Q_i are initial and current injectivity indices, $\text{m}^2/(\text{Pa}\cdot\text{s})$, differential pressures, Pa, and fluid volumetric flowrates, m^3/s , respectively [5, 6]; or by the dimensionless well impedance index

$$J = \frac{k_0}{k_i} = \frac{Q_0 \mu_0 L}{A \Delta P_0} \frac{A \Delta P_i}{Q_i \mu_i L} = \frac{Q_0 \Delta P_i}{Q_i \Delta P_0} = \frac{II_0}{II_i} = \frac{1}{\alpha}, \quad (2)$$

where A is the cross-sectional area of the core, m^2 ; k_0 and k_i are the undamaged and current (damaged) core permeabilities during fluid injection, mD; L is the core length, m; μ_0 and μ_i are the initial and the current dynamic viscosities of the injecting fluid, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ [7].

Linear growth of the dimensionless well impedance index has been reported in literature [2, 7, 8]. Field and laboratory studies with suspensions injected into a formation or a rock core clearly show that this time-dependent rise of impedance index consists of two linear parts: initial less inclined straight line and a steeper second one. The former characterises DBF while the latter characterise an EFCF [7]. Slopes of these two straight lines called impedance filtration growth coefficients are proportional to the rate of DBF and EFCF.

The initial straight line corresponds to deep bed filtration with its slope being a function of rock porosity (ϕ), particle concentration in injected suspension (c_m),

L , as well as filtration (λ) and formation damage (β) coefficients. The first three parameters of this relationship are usually known, whereas λ and β are determined either from field injecting or from experimental coreflood data.

A newly developed methodology for estimation of rock permeability damage using three-point pressure measurement [9, 10] instead of time-consuming and expensive concentration measurements allows accurate estimation of formation damage due to deep bed filtration. According to this methodology, application of a 'three-point pressure' measurement allows simultaneous calculation of λ and β .

In this paper, a study of external filter cake formation during injection of drilling mud with different concentrations into two sandstone cores characterised by different initial permeabilities is presented.

Materials

Sandstone cores and their preparation. Lengths of two cylindrical sandstone cores, C_1 and C_2 , are equal to 5,21 and 5,47 cm, respectively, and their diameters are 3,92 and 3,79 cm. These cores were initially dried in the atmospheric oven at 60 °C for 24 hours, then placed in a desiccator and exposed to residual vacuum of 1,5 Pa for 24 hours. Saturation with 0,4M KCl solution in vacuum resulted in imbibition porosities of 15,5 and 19,2 %, respectively.

Drilling fluid. Drilling fluid, KCl-polymer based mud, is used in the present study. Electrolytic conductivity of this drilling fluid is equal to 45,3 mS/cm. Electrolytic conductivity of the prepared diluted drilling mud suspensions was matched with the above value by addition of KCl. Particle concentration in original drilling mud was 10217 ppm. To study external filter cake formation, three diluted samples of the drilling fluid were used: 113; 60,1 and 8,23 ppm.

Experimental section

Experimental apparatus. Schematics of an experimental apparatus for real-time permeability measurements and all principal components of this setup is shown in fig. 1.

Experimental procedure. The following experimental procedure was carried out on each sandstone sample:

1) forward injection of 0,4M KCl solution to determine undamaged forward core permeability,

reverse injection of the same solution to determine undamaged reverse core permeability;

2) forward injection of drilling mud with high particle concentration, measure core permeability;

3) removal of a core from the coreholder, removal of an external filter cake in ultrasound bath, filtering of the obtained suspension through 0,45 μm nylon filter, drying of a filter paper with filtered solid particles at 60 °C, measuring of filtered solid particles mass;

4) reverse and forward injections with 0,4M KCl solution to determine reverse and forward core permeabilities, respectively;

5) repeat of steps 2–4.

Particle concentration measurements.

Along with particle concentration measurements, a portable particle counter is used to measure their size distribution in the 0,641-to-10,584 μm particle size range with 16 equally spaced size intervals. For each particle size interval, the total number of particles is multiplied by the volume of one particle, and the sum of the respective volumes of particles is converted to particle concentration expressed in parts-per-million.

Results

External filter cake. Stabilisation of core permeabilities at $k_{C_1} = 5,602$ mD and $k_{C_2} = 72,597$ mD was achieved after injection of approximately 74 and 86 pore volumes (PVI), respectively, of 0,4M KCl solution. These values were adopted as undamaged core permeabilities. Then, mud with suspended particle concentration of 113 ppm was pumped through the core plug. Similar measurements were repeated after external filter cake removal and injection of drilling mud with lower suspended particle concentrations.

As follows from fig. 2, the inlet surfaces of cores are free (at least visually) from the external filter cake after applying ultrasound treatment.

The obtained suspension after external filter cake is filtered through a 0,45 μm nylon filter. The mass $m_{f,c}^w$ of the wet filter with the filtered solids (cake) is measured, and the filtered solids together with the filter are dried in the atmospheric oven at 60 °C for 48 hours to remove moisture. The dry mass of the filtered solids (m_c^d) is determined as the difference between mass of the dry filter with the dry filtered solids ($m_{c,f}^d$) and that of the dry filter (m_f^d): $m_f^d + m_c^d = m_{c,f}^d$. The mass of moisture in the wet cake ($m_{m,c}^w$) is determined as follows: $m_{m,c}^w = m_{f,c}^w - m_{c,f}^d - m_f^w$, where m_f^w is the

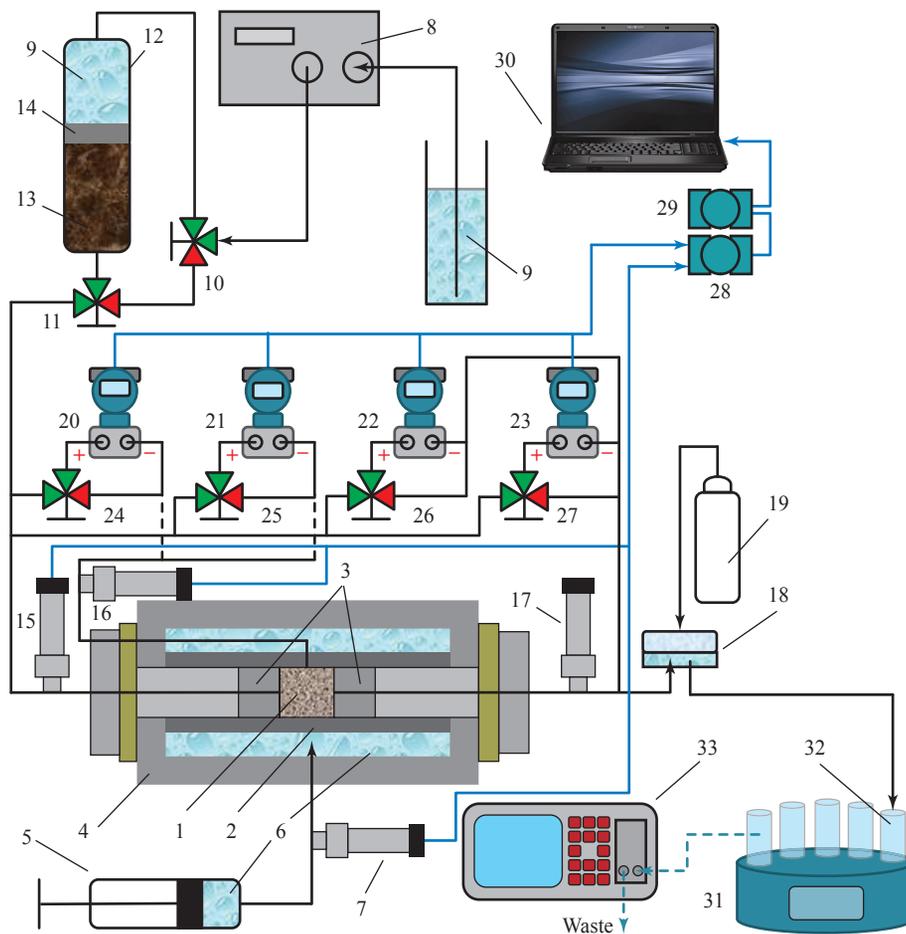


Fig. 1. Schematics of the experimental setup:

- 1 – core; 2 – elastic viton sleeve; 3 – flow distributors; 4 – high-pressure coreholder;
 5 – overburden pressure generator; 6 – distilled water; 7, 15–17 – pressure transmitters;
 8 – HPLC (high-performance liquid chromatography) pump; 9 – 0,4M KCl;
 10, 11 – 3-way valves; 12 – separating vessel; 13 – drilling fluid; 14 – teflon piston;
 18 – back-pressure regulator; 19 – compressed air cylinder; 20–23 – differential pressure transmitters;
 24–27 – 3-way valves; 28 – data acquisition module; 29 – signal converter;
 30 – personal computer; 31 – sampler carousel; 32 – tubes with effluents;
 33 – particle counter/sizer

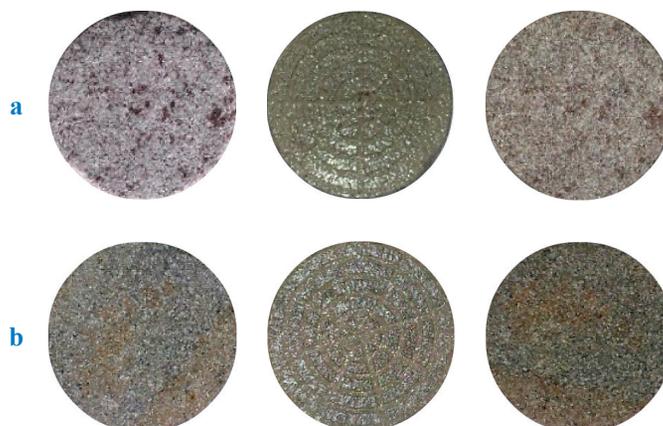


Fig. 2. C_1 (a) and C_2 (b) cores before (left) and after (middle) external filter cake formation, and after external filter cake removal by ultrasound (right)

mass of moisture in the wet filter. The difference between masses of the wet and dry filter determines m_f^w . The volume of the filtered solids (the cake) is calculated and converted to the volume of a dry cake (V_c). Volume fraction of solids in a cake (f_{vc})

is determined as follows: $f_{vc} = \frac{V_c}{V_c + V_w}$, where V_w

is the volume of moisture in a wet cake. External

cake porosity is determined as $\varphi_c = 1 - f_{vc}$.

DBF and EFCF. Two differential pressures across the half-core (ΔP_{ω}), and the overall core (ΔP_{over}) were measured in real time, and respective impedances were calculated as functions of PVI:

$$J_{\omega} = \frac{\Delta P_{\omega,i}}{\Delta P_{\omega,0}} = f(\text{PVI}) \text{ and } J_{over} = \frac{\Delta P_{over,i}}{\Delta P_{over,0}} = f(\text{PVI})$$

with the calculated results for J -values presented in fig. 3. Experimental core permeability data for various stages of experiments are presented in table 1.

Linear trends of graphs (see fig. 3) can be described by the following expressions [9, 11]:

$$m_{\omega} = \beta c_m \varphi (1 - e^{-\lambda \omega L}), \tag{3}$$

$$m_{over} = \beta c_m \varphi (1 - e^{-\lambda \omega L}), \tag{4}$$

where m_{ω} is dimensionless slope of impedance straight lines for the ω^{th} part of the core for

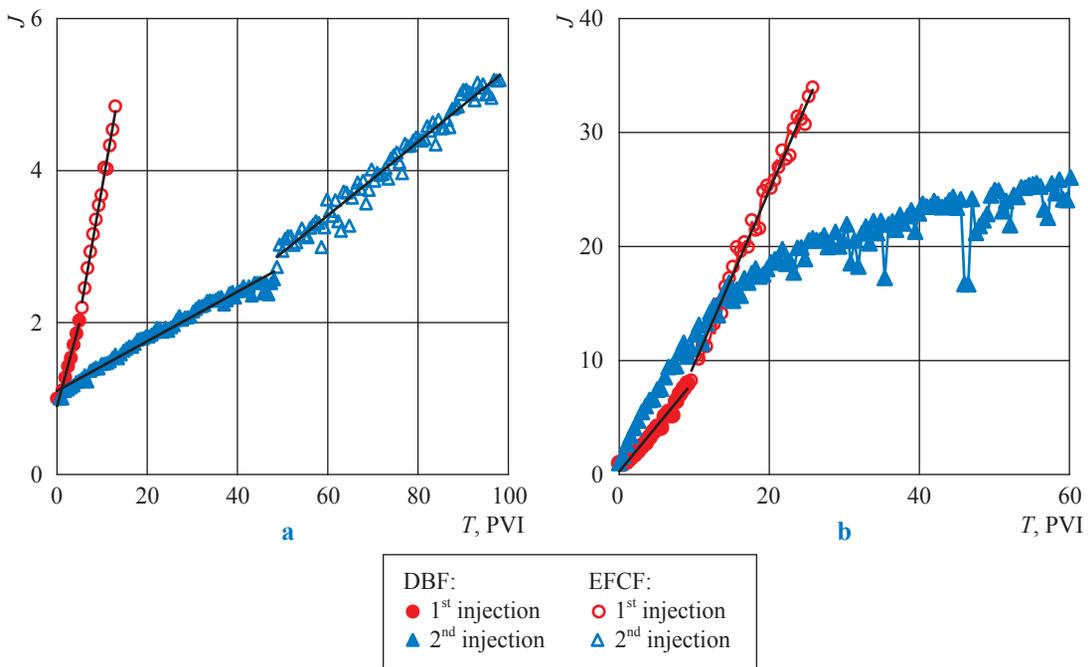


Fig. 3. Impedance of overall core as a function of dimensionless time for two coreflows for C_1 (a) and C_2 (b) cores

Table 1

Experimental permeability data: FF – forward flush; RF – reverse flush

Type of test	Experimental conditions	Permeability, mD	
		C_1	C_2
Non-damaged	FF, 0.4 M KCl solution	5,602	72,597
	RF, 0.4 M KCl solution	5,974	66,141
1 st mud injection	FF, mud suspension, 113 ppm	1,332	2,326
After 1 st mud injection	Ultrasound bath, then RF with 0,4M KCl solution	5,289	48,493
	FF, 0,4M KCl solution	5,581	36,807
2 nd mud injection	FF, mud injection 8,23 ppm (C_1), 60,1 ppm (C_2)	0,657	1,829
After 2 nd mud injection	Ultrasound bath, then RF with 0,4M KCl solution	4,727	7,503*
	FF, 0,4M KCl solution	4,023	3,611*

* Ultrasonic bath was not used.

Table 2

Calculated results for external filter cake deposition experiments

Parameter	Particle concentration in drilling fluid, ppm			
	113	8,23	113	60,1
	C_1 core		C_2 core	
Transition time (T_w), PVI (see formula (10) below)	5,42	48,1	9,37	60,17
λ , m^{-1}	98,119	10,025	112	9,537
b	$1,262 \cdot 10^4$	$6,281 \cdot 10^4$	$4,781 \cdot 10^4$	$1,575 \cdot 10^5$
Fraction of initial porosity (a) (see formula (10) below)	$3,131 \cdot 10^{-3}$	$2,068 \cdot 10^{-4}$	$6,489 \cdot 10^{-3}$	$1,886 \cdot 10^{-3}$
Depth of particle invasion into the respective core plug (l_{inv}), mm (see below)	0,16	0,01	0,36	0,10
m_ω	0,2054	0,0190	0,7967	0,3330
m_{over}	0,2197	0,0326	0,8356	0,5965
Slope of impedance straight line corresponded to external cake development (m_c) (see formula (11) below)	0,3394	0,0484	1,5229	No external filter cake
φ_c	0,83	0,79	0,88	
Initial permeability of external cake k_c , mD (see formula (11) below)	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$8,62 \cdot 10^{-3}$	

deep bed filtration; m_{over} is dimensionless slope of impedance straight lines for the overall core corresponding to deep bed filtration. It was assumed that coefficients β and λ are constant in formulas (3) and (4). Assuming that coefficient β is unknown, we eliminate this coefficient by dividing equation (3) by equation (4):

$$\frac{m_\omega}{m_{over}} = \frac{1 - e^{-\lambda\omega L}}{1 - e^{-\lambda L}} \quad (5)$$

After introduction of an intermediate new unknown parameter

$$x = e^{-\lambda L}, \quad (6)$$

equation (5) can be transformed into the following transcendental equation [10]:

$$x^\omega = \left(1 - \frac{m_\omega}{m_{over}}\right) + \frac{m_\omega}{m_{over}} x \quad (7)$$

Equation (7) can be solved respect to x using graphical or iteration methods. Finally, the filtration coefficient λ is calculated using equation (6), and the formation damage coefficient β is calculated using either of two equations (3) or (4). The calculated λ - and β -values are presented in table 2.

Discussion

Mean pore throat sizes for the two studied core plugs were evaluated according to the following formula [12]:

$$r_p = \sqrt[5]{\frac{k_0}{\varphi}}, \quad (8)$$

where r_p – mean pore throat radius of sandstone core plug, μm ; k_0 , m^2 (see formula (1)). According to this equation, the following pore-throat sizes for cores C_1 and C_2 were calculated: $r_p^{C_1} = 0,94 \mu m$ and $r_p^{C_2} = 3,05 \mu m$. Weighted mean mud particle radius is determined simultaneously with particle concentration measurements by particle counter/sizer, and resulted in $r_s = 0,59 \mu m$.

The so-called «jamming ratio factor» (later in the text referred to as «jamming ratio») is calculated according to the following formula:

$$j = \frac{r_s}{r_p} \quad (9)$$

Two studied sandstone cores were characterised by the following values of jamming ratios: $j_{C_1} = 0,62$ and $j_{C_2} = 0,19$. According to «1/3–1/7» rule [13], particles

in systems with $j < \left(\frac{1}{7} = 0,14\right)$ will pass through

a porous medium without being captured and, therefore, not cause formation damage; those

in systems with $\left(\frac{1}{7} = 0,14\right) < j < \left(\frac{1}{3} = 0,33\right)$

will be captured/deposited in a porous medium and form an internal filter cake during deep bed filtration; and particles in systems with

$j > \left(\frac{1}{3} = 0,33\right)$ can bridge at pore throats and

form an external filter cake.

According to «1/7–1/3»-rule, there is a low probability of mud particles with $r_s = 0,59 \mu\text{m}$ ($j_{C_1} = 0,62 > 0,33$) to be deposited inside C_1 -core: these particles will favourably start formation of the external filter cake after a relatively short period of deep bed filtration (5,42 PVI according to fig. 3a) caused by particles smaller than $0,31 \mu\text{m}$ ($j_{C_1} < 0,33$) due to distribution of mud particles over sizes.

In the case of C_2 -core, mud particles with $r_s = 0,59 \mu\text{m}$ ($0,14 < j_{C_1} = 19 < 0,33$) will be captured by pore throats inside the core causing deep bed filtration with the formation of an internal filter cake which is characterised by longer duration (about 9,37 PVI according to fig. 3b) and greater formation damage with the final impedance $J = 8,00$. For comparison, impedance caused by a short duration for deep bed filtration for C_1 -core is 2,03.

$$T_{\text{tr}} = \frac{a}{\lambda c_m L} \quad (10)$$

determines the duration of deep bed filtration [9], where fraction a is filled by the deposited particles during deep bed filtration, after which deep bed filtration stops and starts external filter cake formation. Using experimental values for T_{tr} and results from table 2, values of a for the two core plugs are calculated and presented in table 2. The obtained a -values are converted to the l_{inv} -values. As was predicted, lower l_{inv} -values for C_1 -core indicate that only very short initial part of the core plug was affected by particle deposition during deep bed filtration. The deepest particle invasion into the core plug during deep bed filtration was observed for C_2 -core having the largest pore-throats.

According to fig. 3, two sandstone samples show similar behaviour during the 1st mud injection: both cores showed two distinct processes, namely: deep bed filtration (trendlines with lower slopes, see solid symbols) and external filter cake formation (trendlines with higher slopes, see open symbols).

C_2 -core shows different performance during the 2nd mud particle injection (see fig. 3b, blue solid triangles). As follows from table 1, permeability for C_2 -core has not fully recovered after the 1st external filter cake deposition and its removal by ultrasound: 72,597 mD compared to 36,807 mD corresponding to almost 50 % of core permeability recovery. This means, that

mud particles have penetrated deeper into the core and caused irreversible formation damage: l_{inv} is 0,36 mm for C_2 -core compared to 0,16 mm for C_1 -core (see table 2). These mud particles have not been removed by ultrasound treatment of the inlet face of the C_2 -core. During the 2nd injection of the diluted drilling fluid into a partially damaged C_2 -core, deep bed filtration continued resulting in even greater formation damage with core permeability dropped down to 1,829 mD. According to S. Pang and M.M. Sharma [5], the shape of impedance-vs-PVI curve obtained in the discussed tests (see blue solid triangles in fig. 3b) characterises deep bed filtration with «pore filling as a dominant mechanism of particle capture» by a porous medium without external filter cake formation [5].

C_1 -core has been almost completely regenerated after the 1st external filter cake removal by ultrasound: initial permeability of 5,602 mD compared to 5,581 mD after treatment with ultrasound (almost 99,6%-permeability recovery). The second injection into C_1 -core was carried out with mud suspension with much lower particle concentration than during the 1st injection. This resulted in longer duration of deep bed filtration (about 48,1 PVI according to fig. 3a) due to much less mud particles presented at pore throats, resulting in smaller particles (due to particle distribution over sizes) penetrating into the core. Consecutive external filter cake formation also took much longer (about 98,1 PVI according to fig. 3a) than during the 1st suspension injection. Application of ultrasound to the external filter cake formed during the 2nd suspension injection resulted in almost 72%-recovery of core permeability. Unsuccessful recovery of permeability by an ultrasound for C_2 -core is a strong indication of deep bed filtration as a cause for permeability damage during two diluted drilling fluid injections.

According to Darcy's law inside the external cake, permeability of this cake is determined according to the following formula [9] (see table 2):

$$k_c = \frac{k_0 c_m \phi}{m_c (1 - \phi_c)} \quad (11)$$

The proposed methodology can successfully be applied to study deep bed filtration and external filter cake formation during drilling fluid invasion into formation, produced water reinjection, and injection of poor quality water [14, 15].

The following conclusions are derived as the result of the present study:

1) formation of an external filter cake is characterised by a greater slope of impedance-*vs*-PVI lines compared to those for deep bed filtration;

2) injection of drilling fluid with high suspended particles concentrations results in a shorter transition time and formation of an external filter cake, which can be removed by ultrasound with restoring initial core permeability for cases corresponding to high values of jamming ratios;

3) decrease of suspended particles concentrations in injecting drilling fluid at the fixed jamming ratio results in higher values of transition time, lower filtration coefficient and greater formation damage due to deep bed filtration;

4) an external filter cake is not formed for low suspended particles concentrations in injecting drilling fluid and low values of jamming ratio;

5) reduction of jamming ratio while keeping high suspended particles concentration in drilling fluid results in almost double transition time, higher filtration coefficient, deeper particle invasion into the core, and greater formation damage;

6) reduction of jamming ratio results in irreversible formation damage.

Authors thank Australian Renewable Energy Agency (ARENA) for financial support; Department for Manufacturing, Innovation, Trade, Resources and Energy (DMITRE), Plan for Accelerating Exploration (PACE) scheme and South Australian Centre for Geothermal Energy Research (SACGER) for providing research support.

References

1. KALANTARIASL, A., et al. Produced water re-injection and disposal in low permeable reservoirs. *Journal of Energy Resources Technology*, 2019, vol. 141, no. 072905/1–13, ISSN 0195-0738.
2. SHARMA, M., et al. Injectivity decline in water injection wells: an offshore Gulf of Mexico case study. *SPE Production & Facilities*, 2000, vol. 15, pp. 6–13, ISSN 1064-668X.
3. WENBERG, K.E., M.M. SHARMA. Determination of filtration coefficient and the transition time for water injection wells. In: *Proceedings of the European Formation Damage Conference*, 1997, pp. 353–364, SPE paper 38181.
4. OCHI, J.L., J.F. VERNOUX. Permeability decline in sandstone reservoirs by fluid injection. Hydrodynamic and chemical effects. *Journal of Hydrology*, 1998, vol. 28, pp. 237–248, ISSN 0022-1694.
5. PANG, S., M.M. SHARMA. A model for predicting injectivity decline in water-injection wells. *SPE Formation Evaluation*, 1997, vol. 12, no. 3, pp. 194–201, paper SPE 28489-PA, ISSN 0885-923X.
6. PANG, S., M.M. SHARMA. Supplement to SPE-28489, A model for predicting injectivity decline in water injection wells. *SPE Formation Evaluation*, 1997, vol. 12, pp. 1–2, ISSN 0885-923X.
7. BEDRIKOVETSKY, P., et al. Well-history-based prediction of injectivity decline during seawater flooding. In: *SPE European Formation Damage Conference*, 2005, 25–27 May, The Netherlands.
8. MOGHADASI, J., et al. Theoretical and experimental study of particle movement and deposition in porous media during water injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, vol. 43, pp. 163–181, ISSN 0920-4105.
9. BEDRIKOVETSKY, P.G., et al. Characterisation of deep bed filtration system from laboratory pressure drop measurements. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2001, vol. 64, pp. 167–177, ISSN 0920-4105.
10. BEDRIKOVETSKY, P.G., et al. Formation damage evaluation from non-linear skin growth during coreflooding. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 2011, April, pp. 193–203, ISSN 1094-6470.
11. BEDRIKOVETSKY, P.G., et al. Damage characterisation of deep bed filtration from pressure measurements. In: *SPE Production and Facilities*, 2003, May, pp. 119–128, ISSN 1064-668X.
12. AL-SARIHI, A., et al. Admissible parameters for two-phase corefood and Welge–JBN method. *Transport in Porous Media*, 2020, vol. 131, pp. 831–871, ISSN 0169-3913.

13. ABRAMS, A. Mud design to minimize rock impairment due to particle invasion. *Journal of Petroleum Technology*, 1977, May, pp. 586–592, ISSN 0022-3522.
14. TIAB, D., E.C. DONALDSON. *Petrophysics, theory and practice of measuring reservoir and fluid transport properties*. Burlington, USA: Gulf Professional Publishing, 2004.
15. BEDRIKOVETSKY, P.G., et al. Produced water re-injection with sea water treated by sulphate reduction plant: Injectivity decline, analytical model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2009, 68: 19–28, ISSN 0920-4105.

Экспериментальное исследование образования внешней фильтрационной корки в песчаниках

А.Г. Бадалян^{1*}, Т. Карагеоргос¹, А. Зейнижахромии¹, П.Г. Бедриковецкий¹

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

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

Тезисы. Образование внешней фильтрационной корки в песчанике в процессе бурения и закачки морской или добытой воды в пласты для повышения нефтеотдачи сопровождается улавливанием мелкодисперсных частиц пористой средой пласта. Это приводит к повреждению пласта, описываемому ростом коэффициента сопротивления скважины. Новая экспериментальная методология, позволяющая измерение давления в трех точках по длине керна, была применена для изучения образования внешней фильтрационной корки в песчанике при закачке буровой жидкости. Наклоны линий коэффициента сопротивления входной половины керна и всего керна определяют степень повреждения кернов из-за внутренней фильтрации и из-за образования внешней фильтрационной корки. Подстановка значений наклонов этих линий сопротивления в трансцендентное уравнение и его аналитическое решение позволили одновременно рассчитать коэффициенты фильтрации и повреждения пласта. Были рассчитаны проницаемости внешних фильтрационных корок.

Ключевые слова: песчаник, буровой раствор, трехточечный метод измерения давления, внешняя фильтрационная корка, внутренняя фильтрация, повреждение пласта, коэффициент фильтрации, коэффициент повреждения пласта.

УДК 631.344.8:622.997

Технико-экономическое обоснование использования геотермальных ресурсов для отопления тепличных комплексов

М.Ш. Минцаев^{1*}, Т.В. Якубов¹, М.А. Барзаева¹

¹ ФГБОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова», 364051, Чеченская Республика, г. Грозный, пр-т Х.А. Исаева, д. 100

* E-mail: ranas@rambler.ru

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, геотермальные ресурсы, геотермальное отопление, отопление теплиц, технико-экономическое обоснование.

Тезисы. В статье обосновывается эффективность применения геотермальной энергии для отопления теплиц по сравнению с генерацией тепла сжиганием газового топлива, являющимся наиболее распространенным энергоресурсом, используемым в тепличных хозяйствах.

Проведены расчеты для двух вариантов отопления тепличного комплекса размером в 5 га, которые подтверждают экономическую эффективность геотермального теплоснабжения. Для выбора наиболее эффективного варианта использованы показатели сравнительной экономической эффективности с использованием методики приведенных затрат.

Выполненные расчеты показали, что значительные капитальные вложения для строительства геотермальной станции по сравнению с капитальными затратами на строительство котельной компенсируются отсутствием ежегодных затрат на газовое топливо, ремонт и эксплуатацию.

В заключение отмечается, что наиболее привлекательным и экономически целесообразным является отопление тепличных комплексов в комбинированном варианте за счет геотермального источника и природного газа.

Важным условием эффективного функционирования тепличного комплекса в зимнее время года и получения хорошего урожая, даже в условиях идеальной герметизации, является создание оптимального климата. В настоящее время имеется большое количество способов обогрева тепличных комплексов, к которым можно отнести водяное, воздушное, комбинированное водо- и газозвдушенное отопления, тепловые насосы, геотермальные ресурсы и др.

Следует отметить, что в последнее время активно развиваются энергоэффективные технологии отопления теплиц [1–4] с использованием тепловых насосов, теплоуходящих дымовых газов различных производств, газовых поршневых двигателей внутреннего сгорания для комбинированной выработки электрической и тепловой энергии. Так, М.Л. Шит с соавторами [4] рассматривают систему энергоснабжения, использующую тепловой насос «воздух-вода» и природный газ в качестве топлива для привода компрессора и др. Однако практически все отмеченные способы имеют как преимущества, так и существенные ограничения, недостатки, в основном связанные с низкой экологичностью, территориальной привязкой к производственным объектам. Наиболее энергоэффективные и экологичные способы отопления с использованием тепловых насосов также имеют ограничения по промышленному использованию и привлекательны для небольших тепличных комплексов преимущественно для домашнего использования.

С учетом того, что цены на газ в Российской Федерации по сравнению с тарифами во многих странах относительно низкие, в том числе и для коммерческого сектора, наиболее распространенным способом создания оптимального климата в теплице служит классическая водяная отопительная система, состоящая из газовой котельной, трубопроводного, насосного, теплообменного и других видов вспомогательного оборудования.

Однако за последние 5...10 лет благодаря государственной поддержке с введением ряда регуляторных мер¹ и реализации отдельных проектов [5, 6] в России наблюдается интерес со стороны бизнес-сообщества и частного сектора к возобновляемым источникам энергии, в том числе и геотермальным ресурсам. При этом следует отметить, что наблюдаемый интерес к возобновляемым ресурсам выражен не только необходимостью повышения экологичности, но и экономической привлекательностью [7, 8].

В настоящей статье приводятся расчеты, подтверждающие экономическую эффективность использования геотермальных ресурсов для обогрева тепличных хозяйств по сравнению с классическими схемами отопления на основе природного газа.

Обоснование и расчет эффективности

Геотермальный способ обогрева теплиц основан на использовании возобновляемой энергии. Глубинное тепло Земли в сочетании с современными научно-техническими решениями является практически неисчерпаемым, экологичным и экономически привлекательным ресурсом.

Теплогенерация, в частности для отопления тепличных комплексов, – это наиболее экономически привлекательная сфера применения геотермальных ресурсов по сравнению с электрогенерацией, бальнеологией и другими прикладными направлениями с использованием глубинного тепла Земли с точки зрения как быстрого возврата инвестиций, так и снижения рисков финансовых вложений.

При этом геотермальная система отопления также характеризуется рядом других достоинств, а именно:

- долговечностью – средний срок службы такой системы составляет более 30 лет;
- экологичностью – отсутствие вредных выбросов в окружающее пространство во время работы;

- независимостью от тарифов на газ в отличие от газовых котельных;
- пожаробезопасностью – при ее работе не используются легковоспламеняющиеся вещества.

Для сравнительного анализа и расчета экономической эффективности рассмотрены два варианта отопления тепличного комплекса размером в 5 га: использование газовой котельной и геотермальной станции. Ряд эксплуатационных экономических показателей принят с учетом практического опыта эксплуатации в 2016–2019 гг. пилотной опытно-промышленной геотермальной станции с циркуляционной схемой отбора (ГСЦС) глубинного тепла Земли на Ханкальском месторождении Чеченской Республики мощностью 8,7 МВт и отапливающего за счет тепловой энергии станции экспериментального тепличного комплекса (рис. 1) [9]. При этом следует отметить, что с учетом климатических условий Чеченской Республики ханкальская геотермальная станция способна отапливать тепличный комплекс размером до 5 га. На рис. 2 видно, что геотермальная станция характеризуется достаточной компактностью, а схема подвода тепла не отличается от схемы классической



Рис. 1. Опытно-промышленная геотермальная станция на Ханкальском месторождении Чеченской Республики (а) и экспериментальный тепличный комплекс 0,5 га, отапливаемый геотермальной станцией (б)

¹ См.: Постановление Правительства РФ от 23.01.2015 № 47 «О внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации по вопросам стимулирования использования возобновляемых источников энергии на розничных рынках электрической энергии».

См. также: Распоряжение Правительства РФ от 28.07.2015 № 1472 «О внесении изменений в распоряжение Правительства РФ от 08.01.2009 № 1-р».

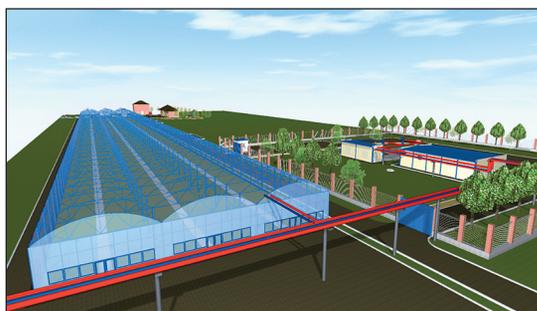


Рис. 2. Фрагмент 3D-модели геотермальной станции и отапливаемого тепличного комплекса

отопительной системы, соединяющей тепличные комплексы с котельными установками.

При необходимости сравнения нескольких вариантов инвестиционных решений, как правило, используется метод приведенных затрат. При этом приведенные затраты включают текущие и капитальные вложения, требуемые для внедрения проекта [10].

Таким образом, для выбора наиболее эффективного варианта из нескольких будем использовать показатели сравнительной экономической эффективности, которые определяются по формуле приведенных затрат:

$$C + E_n \cdot K \rightarrow \min, \quad (1)$$

где C – себестоимость годового выпуска продукции, руб.; E_n – нормативный коэффициент экономической эффективности (принимается 0,1 [11]); K – капитальные затраты на мероприятие, руб.

Таблица 1

Показатели затрат на отопление теплиц с помощью геотермальной энергии

№ п/п	Показатель	Значение, тыс. руб.
1	Вспомогательные материалы	150,00
2	Электрическая энергия	3570,00
3	Обработка трубопроводной системы	75,00
4	Основная и дополнительная заработная плата производственного персонала	900,00
5	Отчисления на социальные нужды	270,00
6	Расходы на текущий и капитальный ремонт оборудования	350,00
7	Прочие расходы	250,00
	Итого	5565,00

При выборе коэффициента экономической эффективности учитывались следующие факторы:

- современная экономическая ситуация;
- характер инвестиций;
- отраслевая специфика проекта (сочетание альтернативной энергетики и сельского хозяйства, для которых коэффициент сравнительной экономической эффективности традиционно имеет самые низкие значения).

Наиболее эффективный вариант из нескольких возможных выбирается по минимуму приведенных затрат, при этом варианты должны быть сопоставимы по всем параметрам и во всех вариантах должен быть один и тот же объем производства продукции.

В себестоимости годового выпуска продукции для варианта отопления с газовой котельной необходимо учесть затраты на топливо для отопления теплиц ($Z_{гр}$), а также расходы на обслуживание и эксплуатацию котельной ($Z_{обс.кот}$), которые принимаются равными 2 % от общих капитальных вложений.

Согласно опубликованным данным [12] и представленному коммерческому предложению затраты при строительстве газовой котельной мощностью 8 МВт для отопления тепличного комплекса до 5 га, включая пусконаладочные работы и коммуникации для подвода тепла к тепличному комплексу, составят 40200 тыс. руб. Соответственно, расходы на обслуживание и эксплуатацию котельной мощностью до 8 МВт составят:

$$40200 \cdot 0,02 = 804 \text{ тыс. руб./год.}$$

При втором варианте эти затраты будут отсутствовать, так как в этом случае будет использоваться собственная геотермальная энергия. Однако для второго варианта следует учесть затраты на обслуживание и эксплуатацию геотермальной станции ($Z_{обс.ге}$), которые составляют 5635 тыс. руб./год (табл. 1). Соответственно, исходная формула для расчета сравнительной экономической эффективности примет следующий вид:

$$Z_{гр} + Z_{обс.кот} + E_n \cdot K_1 \rightarrow \min - \text{для котельной;} \quad (2)$$

$$Z_{обс.ге} + E_n \cdot K_2 \rightarrow \min - \text{для геотермальной станции.} \quad (3)$$

Проведем расчет затрат на газовое топливо для отопления 1 га теплиц. Согласно методике [13] расход тепла на отопление определяется следующей формулой:

$$Q = 1,1L \cdot F \cdot K_{тп.пл} \cdot K_{инф}(t_{вн} - t_{нар}), \text{ ккал/ч}, \quad (4)$$

где L – коэффициент ограждения (принимается равным 1,3 [12]); F – инвентарная площадь, тыс. м²; $K_{тп.пл}$ – коэффициент теплопередачи поверхностей из пленки (принимается равным 5,02 ккал/(м²·ч) [11]); $t_{вн}$ – температура внутри сооружения (принимается равной: для овощных отделений +18 °С, для рассадных отделений +25 °С); $t_{нар}$ – средняя температура наружного воздуха наиболее холодных суток (принимается по СНиП 23-01-99²); $K_{инф}$ – коэффициент инфильтрации (табл. 2).

В нашем случае:

$$Q = 1,1 \cdot 1,3 \cdot 10 \cdot 5,02 \cdot 1,08 \cdot (18 + 3,8) = 1690,12 \text{ тыс. ккал/ч.}$$

При определении мощности котельной для получения значения теплотеперь рассчитывают количество нагревательных приборов в теплице в зависимости от принимаемой системы обогрева и подбирают количество и мощность котлов:

$$Q_{кот} = 1,13 \Sigma Q, \text{ ккал/ч}, \quad (5)$$

где $Q_{кот}$ – расчетная мощность котельной, ккал/ч; 1,13 – коэффициент, учитывающий потери тепла в тепловых сетях и собственные нужды котельной; ΣQ – суммарное количество тепла на отопление всех сооружений и технологические нужды.

$$Q_{кот} = 1,13 \cdot 1690,13 = 1909,83 \text{ тыс. ккал/ч.}$$

Для определения годового расхода топлива используют следующую формулу:

$$G = \frac{\beta Q_{кот} (t_{вн} - t_{ср.н}) m}{(t_{вн} - t_{нар}) Q_n^p}, \text{ м}^3/\text{год}, \quad (6)$$

где β – коэффициент запаса (принимается равным 1,3 согласно актуализированной редакции СНиП 23-05-95³); $t_{ср.н}$ – средняя наружная

Таблица 2

Коэффициент инфильтрации

$t_{вн}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{нар}, \text{ }^\circ\text{C}$				
	0	-10	-20	-30	-40
+18	1,08	1,13	1,18	1,24	1,30
+25	1,11	1,16	1,21	1,27	1,33

температура за отопительный период в градусах (принимается по СНиП 23-01-99); Q_n^p – низшая теплотворная способность топлива, тыс. ккал/м³ (принимается для газа равной 8 согласно ГОСТ 31369-2008⁴); m – продолжительность отопительного периода, тыс. ч (принимается равной 4,32 с учетом количества дней работы станции в году). Для газа:

$$G = \frac{1,3 \cdot 1909,83 \cdot (18 - 0) \cdot 4,32}{(18 + 3,8) \cdot 8} = 1107 \text{ тыс. м}^3.$$

Учитывая тариф на газ, равный 4,66 тыс. руб./1000 м³ (согласно данным ООО «Газпром межрегионгаз Грозный»⁵), получаем затраты на газовое топливо:

$$Z_{гп} = 1107 \cdot 4,66 = 5158,62 \text{ тыс. руб.}$$

Таким образом, для газового отопления теплиц площадью 1 га потребуются 5158,62 тыс. руб. Следовательно, для отопления тепличного комплекса размером в 5 га необходимо:

$$5158,62 \cdot 5 = 25793,10 \text{ тыс. руб.}$$

При использовании геотермальной энергии, учитывая опыт строительства опытно-промышленной геотермальной станции в п. Пригородное Чеченской Республики и фактические затраты, произведенные в ходе реализации проекта, капитальные затраты на строительство ГСЦС составят около 149400 тыс. руб., из которых 124800 тыс. руб. – капитальные затраты на бурение двух скважин глубиной до 1000 м, 24600 тыс. руб. – затраты

² СП 131.13330.2020 «СНиП 23-01-99* Строительная климатология».

³ СП 52.13330 «СНиП 23-05-95* Естественное и искусственное освещение».

⁴ ГОСТ 31369-2008 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

⁵ См.: Приказ ООО «Газпром межрегионгаз Грозный» от 09.01.2020 № 4 «О цене на газ для населения ЧР на 2020 год». – https://www.groznyrg.ru/pdf/fiz/2_5380003672807703928_2020.pdf

на строительство и ввод в эксплуатацию теплового пункта мощностью 8,7 МВт.

С учетом полученных данных рассчитаем приведенные затраты для первого и второго вариантов:

$$\begin{aligned} Z_{\text{пр}} + Z_{\text{обс.кот}} + E_{\text{н}} \cdot K_1 &= \\ &= 25793,10 + 804 + 0,1 \cdot 40200 = \\ &= 30617,10 \text{ тыс. руб.}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{обс.гс}} + E_{\text{н}} \cdot K_2 &= \\ &= 5565 + 0,1 \cdot 149400 = 20505 \text{ тыс. руб.} \end{aligned}$$

Исходя из полученных результатов приведенные затраты при отоплении теплиц с помощью геотермальной энергии ниже, чем при применении газового топлива. Ежегодная экономия на примере тепличного комплекса размером в 5 га оценивается примерно в 10112,10 тыс. руб. Следует отметить, что с увеличением площади теплиц экономия будет увеличиваться практически пропорционально.

Представим результаты проведенного расчета в табл. 3. Видно, что относительно высокие капитальные вложения для строительства геотермальной станции, которые в рассмотренном варианте составили 149400 тыс. руб., по сравнению с капитальными затратами на строительство котельной компенсируются отсутствием ежегодных затрат на газовое топливо.

Также следует отметить, что затраты тепличного хозяйства при использовании газового отопления на практике будут еще больше, поскольку они включают и другие расходы, неучтенные при расчете сравнительной экономической эффективности, а именно: на электроэнергию для собственных нужд котельной, на оплату выбросов загрязняющих веществ котельной в атмосферу и др.

Еще одним аргументом в пользу отопления за счет геотермального тепла является то, что срок службы оборудования котельных не превышает 15 лет и по истечении указанного периода требуются повторные капитальные

вложения, в то время как срок службы геотермальных станций может составлять до 30 лет.

Однако, пожалуй, самым весомым аргументом является динамика показателей эффективности использования геотермальной энергии. Так, если в цифрах 2016 г. [8, 10] приведенные затраты по анализируемым способам отопления теплиц отличались на 11 %, то по состоянию на 2020 г. разница составляет уже более 32 % (см. табл. 3). В целом это отражает общий тренд в мировой энергетике, когда сравнительная эффективность использования возобновляемой энергии растет по сравнению с традиционными источниками энергетики.

На рассмотренном выше примере мощность источника отопления до 8 МВт для теплицы размером 5 га закладывается с учетом максимально возможных на юге России отрицательных температур (в разных регионах от -20 до -35 °С). Однако на практике средняя температура зимой в регионах колеблется от $+5$ до -10 °С. Так, в Пятигорске и Майкопе абсолютные минимумы, т.е. самые низкие из наблюдавшихся температур, равны минус 30 °С, а в Краснодаре – минус 33 °С.

Таким образом, большинство из 180 дней отопительного периода котельная или геотермальная станция работают в режиме от 30 до 50 % максимальной мощности. В таком случае вариант геотермальной станции в комплексе с газовой котельной, автоматически включающейся в процесс отопления только в случае необходимости (при наличии пиковых отрицательных температур), позволит эффективно и выгодно отапливать тепличный комплекс площадью в 1,5 раза больше.

Следовательно, геотермальная станция, характеризующаяся низкими эксплуатационными расходами, при наличии резервной котельной может отапливать большую площадь теплиц, и при этом включение котельной, предполагающее высокие эксплуатационные затраты, связанные с расходом газа,

Таблица 3

Сравнительная экономическая эффективность отопления теплиц с помощью природного газа и геотермальной энергии, тыс. руб.

Статья расходов	Газ	Геотермальная энергия
Топливо	25793,10	–
Обслуживание и эксплуатация основных средств	804,00	5565,00
Капитальные вложения	40200,00	149400,00
Приведенные затраты	30617,10	20505,00

происходит в редких случаях при наступлении пиковых морозов.

Показанные расчеты свидетельствуют об экономической целесообразности использования геотермальной энергии для тепличных хозяйств. Результаты исследований подтверждают опережающий рост эффективности использования возобновляемых источников энергии по сравнению с традиционными.

Использование природных источников тепла позволяет получать существенную экономию, а следовательно, снижать себестоимость сельхозпродукции. Высокие

капитальные вложения при строительстве геотермальной станции по сравнению с капитальными затратами на строительство котельной компенсируются отсутствием ежегодных затрат на газовое топливо. Высокие затраты на газовое топливо в расчете на гектар отапливаемой площади повышают экономическую привлекательность с увеличением размеров тепличных комплексов.

При этом строительство на юге России тепличных комплексов на, отапливаемых за счет геотермальных ресурсов в комбинированном варианте с газовой котельной, может повысить в полтора раза технико-экономическую привлекательность инвестиционных проектов.

Список литературы

1. Абдуазиз У.А. Создание энергоэффективной теплицы, отапливаемой тепловым насосом и за счет использования грунтового тепла / У.А. Абдуазиз // Экономика и социум. – 2018. – № 3 (46). – С. 82–85.
2. Юдин А.И. Полезное использование уходящих дымовых газов от стеклоплавильных печей для нужд тепличных комплексов по выращиванию роз / А.И. Юдин, Р.И. Юдин // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: сб. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – С. 2016–2018.
3. Brenn J. Comparison of natural gas driven heat pumps and electrically driven heat pumps with conventional systems for building heating purposes / J. Brenn, P. Soltic, Ch. Bach // Energy and Buildings. – 2010. – Т. 42. – С. 904–908.
4. Шит М.Л. Энергоснабжение промышленной теплицы с использованием теплового насоса с газовым приводом. Ч. 1 / М.Л. Шит, А.М. Иойшер и др. // Проблемы региональной энергетики. – 2013. – № 2 (22). – С. 64–78.
5. Zaurbekov Sh.Sh. The results of the construction project design of a pilot geothermal station with a circulation loop of heat extraction at the Khankala deposit of the Chechen Republic / Sh.Sh. Zaurbekov, M.S. Mintsaeв, A.A. Shaipov et al. // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2015. – Т. 6. – № 3. – С. 1941–1949.
6. Zaurbekov Sh.Sh. Prospects of multilevel use of geothermal resources of the Khankala deposit of the Chechen Republic // Sh.Sh. Zaurbekov, M.Sh. Mintsaeв, A.A. Shaipov et al. // Information. – 2016. – Т. 19. – № 2. – С. 437–443.
7. Фархутдинов А.М. Термальные подземные воды восточно-предкавказского артезианского бассейна: экономические аспекты использования на примере Ханкальского месторождения / А.М. Фархутдинов, И.Ш. Хамитов, С.В. Черкасов и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 1. – С. 50–61.
8. Таймасханов Х.Э. Экономическая целесообразность использования геотермальной энергии для отопления теплиц / Х.Э. Таймасханов, Ш.Ш. Заурбеков, М.Ш. Минцаев и др. // Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты: сб. – Грозный: ГГНТУ, 2017. – С. 167–172.
9. Plyukhin A.V. PCM of experimental-industrial geothermal station with circulating scheme of heat abstraction at Khankala deposit of the Chechen Republic / A.V. Plyukhin, M.Sh. Mintsaeв, M.R. Isayeva et al. // Ecology, Environment and Conservation. – 2015. – Т. 21. – С. 39–42.
10. Демаков И.В. Совершенствование показателя приведенных затрат для экономической оценки инвестиционного проекта / И.В. Демаков, М.В. Новиков, И.А. Павлова // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 472.
11. Агротехника выращивания огурцов в теплице на солнечном обогреве. Сорта огурца для выращивания в теплице. – http://urozhaynagryadka.narod.ru/ogurec_v_teplice.htm
12. Стоимость котельных. – <http://www.itsintez.com/stoimost-kotelnykh>
13. Климов В.В. Расчет системы отопления культивационных сооружений: конспект лекций / В.В. Климов. – <https://greentalk.ru/topic/2564>

Feasibility study of applying geothermal resources for heating greenhouse complexes

M.Sh. Mintsayev^{1*}, T.V. Yakubov¹, M.A. Barzayeva¹

¹ Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov, Bld. 100, Kh.A. Isayev avenue, Groznyy, the Chechen Republic, 364051, Russian Federation

* E-mail: ranas@rambler.ru

Abstract. Authors substantiate efficient application of the geothermal energy for heating of the greenhouses versus heat generation through burning of a gas fuel being now a common resource for greenhouse business. Calculations carried out for two variants of heating schemes for a greenhouse complex of 5 hectares in area validated feasibility of the geothermal heat supply. To select the most efficient variant, the comparative performance indicators and a methodic procedure of reduced expenditures were used.

The named calculations demonstrated that the investments in construction of a geothermal station, which considerably exceeds the ones in construction of a boiler station, would be offset by the absence of annual expenditures for gas fuel, repair and maintaining works.

In fine, authors concluded that the most favorable and feasible variant for a greenhouses was the combined heating from a geothermal and a natural-gas sources.

Keywords: renewable energy sector, geothermal resources, geothermal heating, heating of greenhouses, feasibility study.

References

1. ABDUAZIZ, U.A. Establishment of energy efficient greenhouse heated by thermal pump and for account of use of soil heat [Sozdaniye energoeffektivnoy teplitsy, otaplivayemoy teplovym nasosom i za schet ispolzovaniya gruntovogo tepla]. *Ekonomika i Sotsium* [online], 2018, no. 3(46), pp. 82–85, ISSN 2225-1545. (Russ.).
2. YUDIN, A.I., R.I. YUDIN. Beneficial utilization of exhaust gases released by glass-melting furnaces in favor of greenhouse complexes aimed at cultivation of roses [Poleznoye ispolzovaniye ukhodyashchikh dymovykh gazov ot stekloplavilnykh pechey dlya nuzhd teplichnykh kompleksov po vyrashchivaniyu ros]. In: *International scientific-engineering conference of young scientists from the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*: collected papers. Belgorod: Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 2016, pp. 2016–2018. (Russ.).
3. BRENN, J., P. SOLTIC, Ch. BACH. Comparison of natural gas driven heat pumps and electrically driven heat pumps with conventional systems for building heating purposes. *Energy and Buildings*, 2010, vol. 42, pp. 904–908, ISSN 0378-7788.
4. SHIT, M.L., A.M. IOYSHER, et al. Power supply of an industrial greenhouse using a heat pump with a gas driv [Energosnabzheniye promyshlennoy teplitsy s ispolzovaniyem teplovogo nasosa s gazovym privodom]. Pt. 1. *Problemy Regionalnoy Energetiki*, [online], 2013, no. 2(22), pp. 64–78, ISSN 1857-0070. (Russ.).
5. ZAURBEKOV, Sh.Sh., M.S. MINTSAEV, A.A. SHAIPOV, et al. The results of the construction project design of a pilot geothermal station with a circulation loop of heat extraction at the Khankala deposit of the Chechen Republic. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* [online], 2015, vol. 6, no. 3, pp. 1941–1949, ISSN 0975-8585.
6. ZAURBEKOV, Sh.Sh., M.S. MINTSAEV, A.A. SHAIPOV, et al. Prospects of multilevel use of geothermal resources of the Khankala deposit of the Chechen Republic. *Information*, 2016, vol. 19, no. 2, pp. 437–443, ISSN 1343-4500.
7. FARAKHUTDINOV, A.M., I.Sh. KHAMITOV, S.V. CHERKASOV, et al. Thermal subsoil waters of Eastern-Pre-Caucasus artesian basin: economical aspects of application as exemplified by Khankalskoye field [Termalnyye podzemnyye vody vostochno-predkavkazskogo artezianskogo basseyna: ekonomicheskiye aspekty ispolzovaniya na primere Khankalskogo mestorozhdeniya]. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta. Inzhiniring Georesursov*, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 50–61, ISSN 2500-1019. (Russ.).
8. TAYMASKHANOV, Kh.E., Sh.Sh. ZAURBEKOV, M.Sh. MINTSAYEV, et al. Feasibility of geothermal energy application for heating greenhouses [Ekonomicheskaya tselesoobraznost ispolzovaniya geotermalnoy energii dlya otopeniya teplits]. In: *Fundamental and applied studies: challenges and results* [Fundamentalnyye i prikladnyye issledovaniya: problem i rezultaty]: collected book. Groznyy: Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov, 2017, pp. 167–172. (Russ.).
9. ILYUKHIN, A.V., M.Sh. MINTSAEV, M.R. ISAYEVA, et al. PCM of experimental-industrial geothermal station with circulating scheme of heat abstraction at Khankala deposit of the Chechen Republic. *Ecology, Environment and Conservation*, 2015, vol. 21, pp. 39–42, ISSN 0971-765X.
10. DEMA KOV, I.V., M.V. NOVIKOV, I.A. PAVLOVA. Perfecting indicator of reduced expenditures for economical assessment of an investment project [Sovershenstvovaniye pokazatelya privedennykh zatrat dlya ekonomicheskoy otsenki investitsionnogo proyekta]. *Sovremennyye Problemy Nauki i Obrazovaniya* [online], 2014, no. 6, pp. 472, ISSN 2070-7428. (Russ.).

11. *Agricultural methods of cucumbers growing in a solar-heating greenhouse. Cucumber sorts suitable for greenhouse growing* [Agrotekhnika vyrashchivaniya ogurtsov v teplitse na solnechnom obogreve. Sorta ogurtsa dlya vyrashchivaniya v teplitse] [online]. Available from: http://urozhayna-gryadka.narod.ru/ogurec_v_teplice.htm. (Russ.).
12. *Cost of boiler-stations* [Stoimost kotelnykh] [online]. Available from: <http://www.itsintez.com/stoimost-kotelnykh>. (Russ.).
13. KLIMOV, V.V. *Design of a heating system for growing houses* [Raschet sistemy otopeniya kultivatsionnykh sooruzheniy]: compendium of lectures. Available from: <https://greentalk.ru/topic/2564>. (Russ.).

УДК 622.691.4.052:620.97

Перспектива внедрения фторуглеродов в качестве рабочих тел электрогенерирующих установок в системах утилизации теплоты продуктов сгорания газоперекачивающих агрегатов

А.А. Сухих¹, В.В. Старовойтов^{2*}

¹ ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ», Российская Федерация, 111250, г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Лефортово, ул. Красноказарменная, д. 14, стр. 1

² ООО «Авелар Солар Технолоджи», Российская Федерация, 117342, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 65, к. 1

* E-mail: V.Starovoytov@avelar-solar.com

Ключевые слова: газоперекачивающий агрегат, утилизация, фторуглероды, октафторциклобутан, органический цикл, термодинамическая эффективность.

Тезисы. В статье приводятся результаты расчетно-теоретического анализа термодинамической эффективности применения пожаро- и взрывобезопасных фторуглеродов в системах утилизации теплоты продуктов сгорания газоперекачивающих агрегатов (ГПА).

Предложенная к внедрению на компрессорных станциях ПАО «Газпром» схема утилизации теплоты выхлопных газов позволяет существенно повысить энергетическую эффективность ГПА (на 15 %), увеличить объем вырабатываемой мощности почти на 7 МВт, например, для ГПА 16-Урал. КПД нетто всего комплекса оценивается в 50 %. Применение 3-каскадной схемы с рекуперацией теплоты позволило снизить расчетное значение температуры отходящих газов в дымовую трубу с 500 до 120 °С, тем самым уменьшить тепловое загрязнение окружающей среды.

Предлагаемая установка работает только на одном рабочем веществе, вследствие чего отпадает необходимость строительства дополнительного термомасляного контура. Фторуглеродное рабочее вещество (октафторциклобутан C_4F_8) пожаро- и взрывобезопасно, что чрезвычайно важно для газоперекачивающих станций, отличается нулевой токсичностью и безопасно для человека.

Российская Федерация обладает самой протяженной газотранспортной системой в мире. По состоянию на 31.12.2019 включала в себя 175,2 тыс. км трубопроводов, 254 компрессорные станции (КС) с установленной мощностью газоперекачивающих агрегатов (ГПА) 46,8 тыс. МВт мощности. Из всего объема установленных мощностей КС 85,5 % приходится на ГПА с газотурбинным приводом. Ежегодный объем тепловых выбросов с выхлопными газами (ВГ) газотурбинных установок (ГТУ) только в объеме действующих мощностей ПАО «Газпром» составляет порядка 500 млн ГДж, что с учетом теплотворной способности составляет порядка 13 млрд м³ газа (примерно 2,5 % годовой добычи природного газа ПАО «Газпром»), причем температурный уровень ВГ достаточно высок (400...500 °С).

В настоящее время накоплен достаточно большой мировой опыт использования сбросной теплоты выхлопа ГТУ в утилизационных комплексах с целью получения электрической энергии. Пароводяные энергетические установки в диапазоне установленной мощности до 20 МВт имеют низкие технико-экономические показатели. В качестве альтернативы водяному пару используются низкикипящие рабочие тела (НРТ), например фреоны или углеводороды.

КПД газотурбинного двигателя достигает 35...40 %, это означает, что 60...65 % энергии отводится в окружающую среду (рис. 1). В настоящее время в большинстве случаев большая часть ВГ от газотурбинных ГПА выбрасывается в атмосферу. Внедрение электрогенерирующего модуля (ЭлГМ) для утилизации теплоты ВГ ГПА позволит повысить эффективность использования топливного газа и КПД всего комплекса.

Температура ВГ ГПА существенно зависит от сезонного периода эксплуатации (рис. 2). Соответственно, одним из требований является возможность работы ЭлГМ в широком диапазоне изменения температуры ВГ.

В качестве примера с целью анализа термодинамической эффективности предлагаемого схемного решения выбран приводной газотурбинный агрегат ГПА-16М-01 «Урал». Его основные технические характеристики:

- завод-изготовитель – ОАО «Авиадвигатель» (г. Пермь);
- номинальная мощность на валу – 16,0 МВт;
- температура ВГ – 507 °С;
- расход ВГ – 55 кг/с;
- эффективный КПД – 35 %;
- частота вращения силовой турбины / мультипликатора – 5300 об/мин.

Здесь температура и расходы ГПА приведены для температуры наружного воздуха +15 °С и давления 1013 мбар.

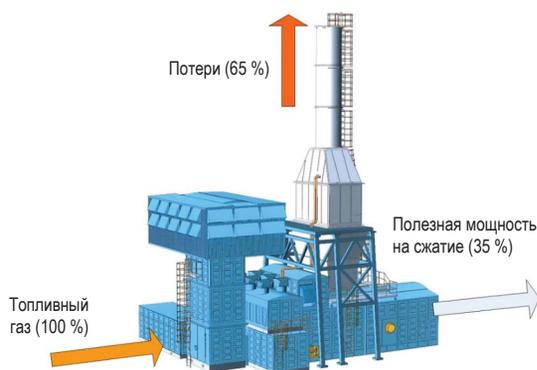


Рис. 1. Схема распределения энергии топливного газа при работе ГПА

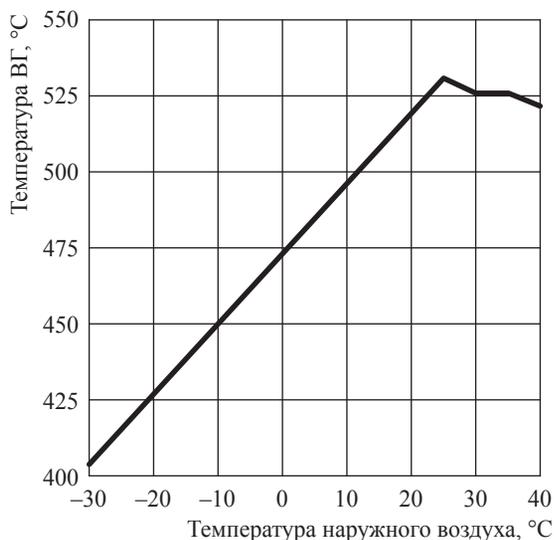


Рис. 2. Зависимость температуры ВГ ГПА-16М-01 от температуры наружного воздуха

Одна из важных характеристик ГПА – зависимость температуры и расхода ВГ от температуры наружного воздуха, которая определяет максимально возможную температуру пара перед фреоновой турбиной в зимнее время. На основе характеристик ГПА-16М-01 «Урал» построены графики зависимости температуры и расхода ВГ от температуры наружного воздуха (рис. 2, 3). По составу оборудования ГПА не отличается от ГТУ: те же компрессор, камера сгорания, турбина. Отличие заключается в том, что ГТУ вырабатывает электроэнергию для выдачи ее в сеть, а ГПА или напрямую работает на нагнетатель, или генерирует электроэнергию, которая потребляется нагнетателем (нагнетатель увеличивает давление природного газа для прокачки его в сетях газоснабжения). Межремонтный ресурс агрегата – 25000 ч, полный – 100000 ч.

Выбор фторуглеродов в качестве рабочего тела ЭлГМ обусловлен возможностью достижения ряда как технологических, так и экологических преимуществ при их использовании в электрогенерирующих установках малой энергетики.

Впервые высокая термодинамическая эффективность применения низкокипящих веществ синтетического происхождения в качестве рабочих тел энергетических установок, а именно фторуглеродов (октафторпропана C_3F_8 , октафторциклобутана $c-C_4F_8$, декафторбутана C_4F_{10}), была показана Д.П. Гохштейном [1]. Однако достоверные данные о теплофизических свойствах фторуглеродов в диапазоне повышенных температур до недавних пор отсутствовали. Открытым оставался и вопрос о пределах их термической стабильности. Основные проблемы по повышению энергетической эффективности при транспортировке газа и пути их решения рассмотрены Б.А. Григорьевым с соавторами [2].

На кафедре теоретических основ теплотехники НИУ «МЭИ» в течение последних 25 лет был поставлен комплекс экспериментальных и расчетно-теоретических работ по данной тематике [2–4]. В рамках инновационного направления по повышению энергоэффективности были разработаны циклы и тепловые схемы с применением указанных веществ вместо воды в качестве рабочего тела турбинного цикла во втором контуре атомной электростанции на быстрых нейтронах с жидким металлическим теплоносителем [5–10, 11]. Проведен

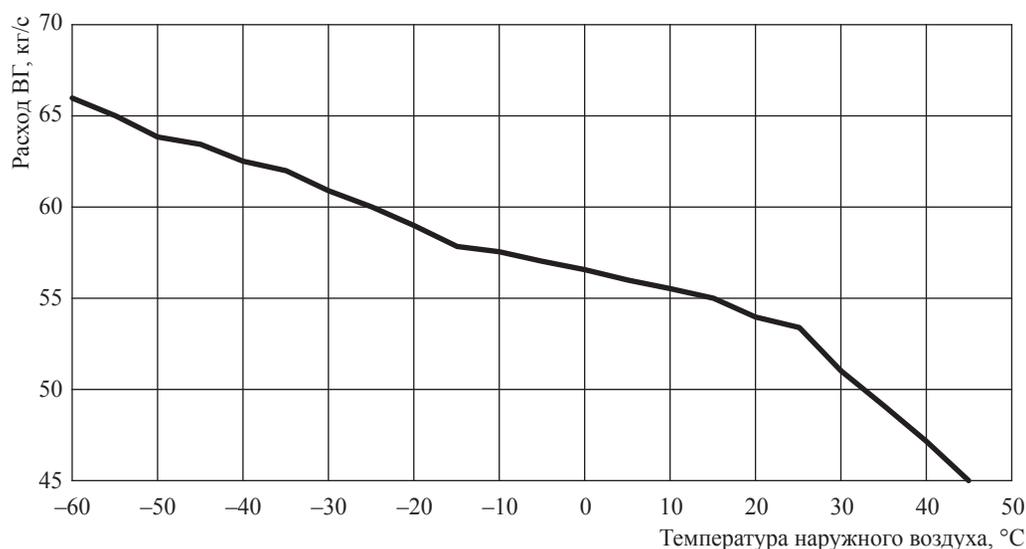


Рис. 3. Зависимость расхода ВГ ГПА-16М-01 от температуры наружного воздуха

анализ термодинамической эффективности схемы замещения пароводяного контура на фторуглеродный в парогазовых установках, и отмечено существенное увеличение внутреннего полезного действия (КПД) бинарного цикла (более 70 %) в схеме с регенеративной ГТУ с утилизацией остаточной теплоты фторуглеродным контуром [6, 7]. Разработаны циклы и тепловые схемы электрогенерирующих установок по утилизации теплоты выхлопных газов ГПА с приводом от ГТУ и горячих генераторных газов [8, 9]. Проанализированы потенциал и перспективы внедрения фторорганических рабочих веществ в энергетические установки [10–13].

В это же время выполнен ряд экспериментальных исследований теплофизических свойств фторорганических рабочих веществ [2, 3, 14–17]. Результаты теплофизических исследований показали, что рабочие вещества фторуглеродного состава, такие как C_3F_8 и C_4F_{10} , имеют термическую стойкость, достаточную для реализации высокотемпературного термодинамического цикла (до 550 °C). Опытные данные о термических свойствах использовались для построения экспериментально-обоснованных уравнений состояния.

Далее показаны перспективы и преимущества внедрения в такие установки рабочих веществ именно фторорганического состава (C_3F_8 , $nc-C_4F_8$, C_4F_{10}), имеющих достаточную термическую стойкость для работы при температуре до 550 °C и высокий уровень пожаро- и взрывобезопасности.

При выборе вещества с целью его использования в качестве рабочего тела энергетических установок необходимо руководствоваться требованиями:

- к безопасности согласно Конституции РФ, Трудовому кодексу РФ и санитарным нормам РФ;
- базам данных о теплофизических свойствах достаточного объема и метрологического уровня, необходимым для расчета циклов и процессов в энергетических установках;
- энергоэффективности;
- свойствам коррозионного взаимодействия с основными конструкционными материалами;
- термостойкости и химической стабильности в температурном диапазоне 300...550 °C¹ [18].

В табл. 1 представлены характерные константы этих рабочих веществ и предполагаемый диапазон их работы.

В табл. 2 представлены характеристики наиболее широко применяемых низкокипящих рабочих веществ в энергетических установках, работающих на базе органического цикла Ренкина (ОЦР) (по международной терминологии – ORC). Большинство производителей ОЦР-установок применяют взрывопожароопасные НРТ, такие как пентан, циклопентан, бутан. Термостабильность всех перечисленных НРТ ограничена 300 °C. Применение

¹ См.: Максимов Б.Н. Промышленные фторорганические продукты: справ. / Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. – 2-е изд. – СПб.: Химия, 1996. – 544 с.

таких рабочих веществ не позволяет напрямую использовать их в энергетическом котле, это приводит к использованию промежуточного термомасляного контура, имеющего более высокую температуру самовоспламенения в пределах 450...500 °С.

Благодаря контакту поверхностей нагрева с источником теплоты без промежуточного контура (термомасляного) обеспечиваются термостойкость фторорганических рабочих веществ, отсутствие взрывоопасности и воспламеняемости. Необходимо отметить важное преимущество фторуглеродов – кривая их конденсации имеет отрицательный наклон. Процесс расширения НРТ всегда протекает в зоне перегретого пара, что предохраняет лопаточный аппарат от эрозии каплями жидкой фазы, столь опасной в турбинах на водяном паре.

Принципиальная схема предлагаемой энергетической установки, использующей

фторорганическое рабочее тело в паротурбинном контуре, представлена на рис. 4. Паротурбинная часть имеет три гидравлических контура, в каждый из которых включены: ступень турбины (Тф₁, Тф₂, Тф₃), находящаяся на одном валу с электрогенератором; рекуперативный теплообменник (РТ₁, РТ₂, РТ₃); соответствующая секция котла-утилизатора (КУ₁, КУ₂, КУ₃), последовательно отдающего теплоту в каждом контуре. Конденсатор и насос – единые для всей схемы.

Конфигурация термодинамического цикла для каждого контура, на основе которого функционирует установка, одинакова и представлена на рис. 5. В каждом следующем контуре снижается только температура острого пара перед турбиной (1), а максимальное (нагнетания) и минимальное (конденсации) давления одинаковы в каждом контуре. Снижается также количество теплоты, передаваемой в РТ.

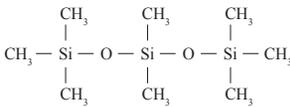
Таблица 1

Характерные константы некоторых фторуглеродов

Вещество	Обозначение	Молярная масса, кг/кмоль	Температура нормального кипения, °С	Максимальная рабочая температура, °С	Критические параметры		
					температура, °С	давление, МПа	плотность, кг/м ³
ц-С ₄ F ₈	RC318	200,03	-5,97	460	115,3	2,780	620
С ₃ F ₈	R218	188,02	-36,65	600	71,9	2,670	628
С ₄ F ₁₀	R31(10)	238,02	-2,00	550	113,2	2,324	600

Таблица 2

Характеристика наиболее широко применяемых НРТ

Название	Пентан	Циклопентан	OMTS*
Химическая формула	С ₅ H ₁₂ CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	С ₅ H ₁₀ 	С ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃ 
Температура кристаллизации, °С	-129,72	-94,4	-82
Температура кипения, °С (при атмосферном давлении)	36,07	49,3	153
Плотность, кг/м ³	630	745	815
Вязкость кинематическая, сСт	0,37	0,4	1
Температура самовоспламенения, °С	285	380	350
Температура вспышки, °С	-49	-37	34,4
Категория пожароопасности по HMIS и по NFPA**	4	3	3
Нижний и верхний пределы содержания горючего в смеси, при котором возможно распространение пламени, % от объема***	1,45...7,5	1,1...8,7	0,9...13,8

* Октаметилтрисилоксан (англ. Octamethyltrisiloxane).

** HMIS – Система идентификации опасных материалов (англ. Hazardous Materials Identification System); NFPA – Национальная ассоциация противопожарной защиты (англ. National Fire Protection Association) (США).

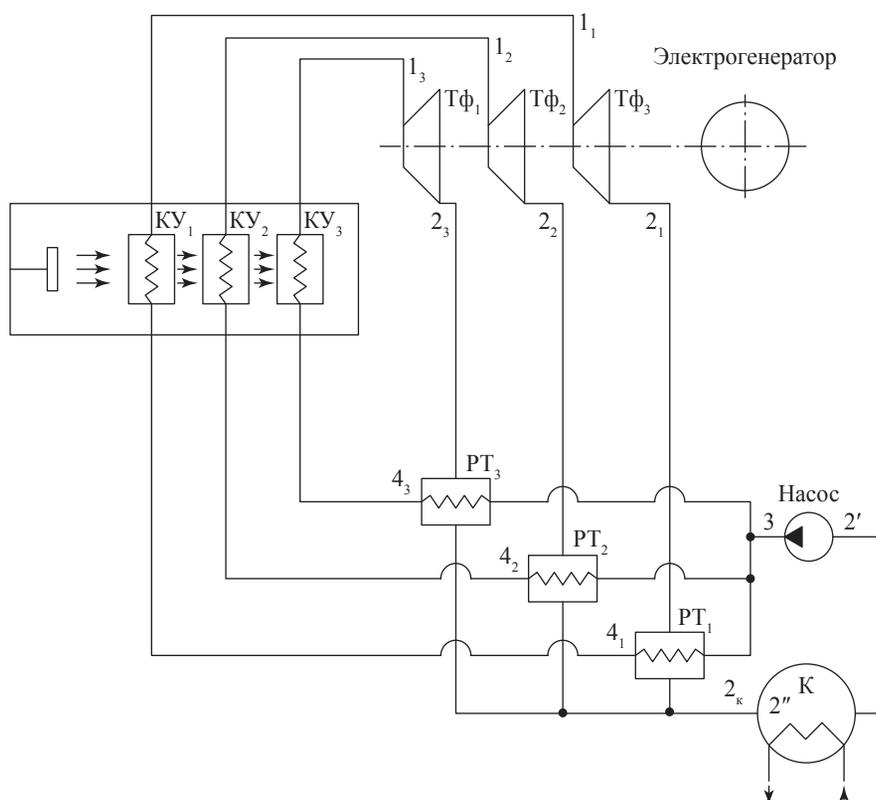


Рис. 4. Принципиальная схема утилизации теплоты дымовых и генераторных газов:

К – конденсатор; 1_i – i -й вход рабочего вещества в турбоустановку;
 2_i – i -й выход из турбоустановки; $2_к$ – выход рабочего вещества в конденсатор;
 3 – выход из насоса; 4_i – i -й выход рабочего вещества из РТ

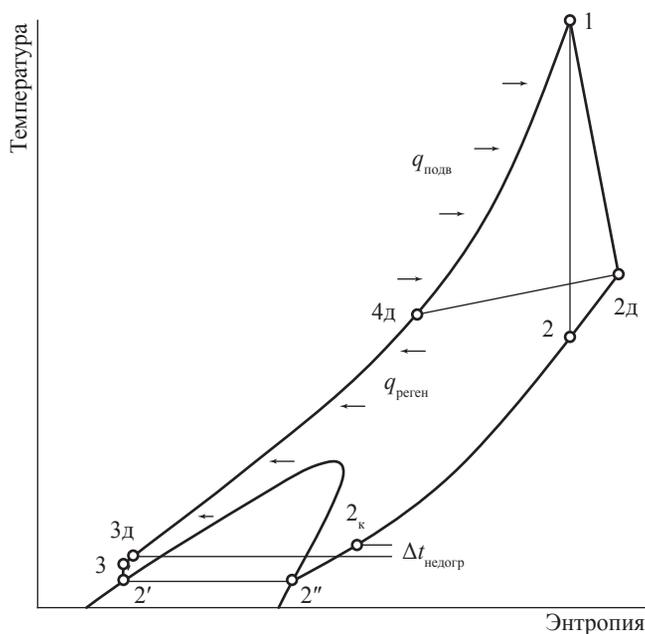


Рис. 5. Конфигурация сверхкритического цикла на фторуглеродном рабочем веществе в схеме утилизации теплоты ВГ

Подводимая в каждой секции котла-утилизатора теплота $q_{\text{подв}}$ (процесс 4д-1) позволяет получить перегретый пар высоких параметров (температурой до 580 °С и давлением до 15 МПа). Фторуглеродный сверхкритический флюид образуется в РТ (процесс 3д-4д) и нагревается далее в секции каждого контура в разделительном теплообменнике реактора (процесс 4д-1), затем газ (перегретый пар) расширяется в турбине, совершая полезную работу (процесс 1-2д), и далее отдает избыток теплоты в РТ $q_{\text{реген}}$ (процесс 2д-3). Затем рабочее вещество цикла охлаждается и конденсируется в конденсаторе (процесс 2_к-2''-2') и закачивается насосом в РТ (процесс 2'-3д) – термодинамический цикл замыкается. Применение трехконтурной схемы обеспечит полную утилизацию теплоты выхлопных газов ГПА-16М-01.

Выбор октафторциклобутана в качестве основного рабочего вещества ЭлГМ

обусловлен и его термодинамическими свойствами, и степенью изученности теплофизических свойств в области работы энергетических установок, а также доступностью на рынке (отечественный производитель – группа компаний «ГалоПолимер»).

Расчет параметров базового цикла. При расчете термодинамических параметров базового цикла тепловой схемы (см. рис. 4) были приняты следующие допущения: гидравлические потери в аппаратах не учитывались; внутренний относительный КПД турбины принят равным 0,88; внутренний относительный КПД насоса – 0,82. Предварительно также исследована зависимость КПД цикла от давления перед турбиной, которая показала, что темп прироста КПД замедляется и при 11 МПа близок к своему максимальному значению. Данное значение давления и было принято в расчетах. Температура конденсации принята 20 °С (так как основные характеристики ВГ ГПА-16М-01 взяты при 15 °С воздуха). Температурный напор на входе в КУ₁ принимается равным 57 °С, следовательно,

температура НРТ на входе в турбину составит 450 °С. Результаты расчета по уравнению состояния [19] приведены в табл. 4–6, где P – давление; t – температура; ρ – плотность; s – энтропия; h – энтальпия в соответствующих точках цикла.

В табл. 4 приняты исходные данные: работа насоса – 8,50 кДж/кг; работа турбины – 90,07 кДж/кг; теплота, подведенная в КУ₁, – 196,14 кДж/кг; КПД цикла – 0,416. Таким образом, в КУ₁ ВГ охлаждаются с 507 до 320 °С (проектируемое значение температурного напора на выходе из 1-й секции примем 29 °С). Октафторциклобутан при этом нагревается с 291 °С (точка 4д) до 450 °С (точка 1). Температурный напор на входе в КУ₂ принимается равным 20 °С, следовательно, температура НРТ на входе в турбину (2-я ступень) составит 300 °С.

В табл. 5 приняты исходные данные: работа насоса – 8,50 кДж/кг; работа турбины – 64,96 кДж/кг; теплота, подведенная в КУ₂, – 171,03 кДж/кг; КПД цикла – 0,330. Таким образом, в КУ₂ ВГ охлаждаются с 320 до 190 °С

Таблица 4

Результаты расчета цикла 1-го контура на C_4F_8

Точка цикла	P , МПа	t , °С	ρ , кг/м ³	s , кДж/(кг·К)	h , кДж/кг
1	11,0	450,0	355,90	2,1639	753,65
2	0,26551	347,25	10,341	2,1639	651,30
2д	0,26551	280,21	18,722	2,1835	663,58
2''	0,26551	20,0	23,927	1,4389	328,00
2'	0,26551	20,0	1518,3	1,0759	221,57
3	11,0	24,40	1562,4	1,0759	228,54
3д	11,0	25,83	1457,9	1,0810	230,07
4д	11,0	291,23	543,39	1,8577	557,51
2к	0,26551	30,0	22,872	1,4662	336,14

Таблица 5

Результаты расчета цикла 2-го контура на C_4F_8

Точка цикла	P , МПа	t , °С	ρ , кг/м ³	s , кДж/(кг·К)	h , кДж/кг
1	11,0	300,0	526,34	1,8768	568,38
2	0,26551	202,03	13,651	1,8768	494,57
2д	0,26551	210,7	13,392	1,8953	503,42
2''	0,26551	20,0	23,927	1,4389	328,00
2'	0,26551	20,0	1518,3	1,0759	221,57
3	11,0	24,40	1562,4	1,0759	228,54
3д	11,0	25,83	1457,9	1,0810	230,07
4д	11,0	166,66	992,62	1,5366	397,35
2к	0,26551	30,0	22,872	1,4662	336,14

Таблица 6

Результаты расчета цикла 3-го контура на C_4F_8

Точка цикла	P , МПа	t , °С	ρ , кг/м ³	s , кДж/(кг·К)	h , кДж/кг
1	11,0	170,0	976,34	1,5465	401,70
2	0,26551	60,53	20,268	1,5465	361,69
2д	0,26551	66,13	19,866	1,5608	366,49
2''	0,26551	20,0	23,927	1,4389	328,00
2'	0,26551	20,0	1518,3	1,0759	221,57
3	11,0	24,40	1562,4	1,0759	228,54
3д	11,0	25,83	1457,9	1,0810	230,07
4д	11,0	53,53	1464,9	1,1781	260,42
2к	0,26551	30,0	22,872	1,4662	336,14

(проектируемое значение температурного напора на выходе из 2-й секции примем 23 °С). Октафторциклобутан при этом нагревается с 167 °С (точка 4д) до 300 °С (точка 1).

В табл. 6 принятые исходные данные: работа насоса – 8,50 кДж/кг; работа турбины – 35,21 кДж/кг; теплота, подведенная в КУ₃, – 141,28 кДж/кг; КПД цикла – 0,189.

Температурный напор на входе в КУ₃ принимается равным 20 °С, следовательно, температура НРТ на входе в турбину (3-я ступень) составит 170 °С. Таким образом, в КУ₃ ВГ охлаждаются с 190 до 120 °С (проектируемое значение температурного напора на выходе из 3-й секции примем 66,5 °С из-за ограничения на понижение температуры ВГ, направляемых в дымовую трубу). Октафторциклобутан при этом нагревается с 53,5 °С (точка 4д) до 170 °С (точка 1).

Следует отметить, что:

- энтальпия в точке 4д вычислялась исходя из теплового баланса рекуператора по формуле

$$h_{4д} - h_{3д} = h_{2д} - h_{2к}; \quad (1)$$

- внутренний КПД цикла рассчитывался по формуле

$$\eta_i = \frac{(h_1 - h_2)\eta_{oi}^T - \frac{h_3 - h_{2'}}{\eta_{oi}^H}}{h_1 - h_{4д}}, \quad (2)$$

где η_{oi}^T – внутренний относительный КПД турбины; η_{oi}^H – внутренний относительный КПД насоса.

Расчет мощности основных аппаратов. Температура входящих в котел-утилизатор ВГ составляет 507 °С. Расчетные температуры потока ВГ после КУ₁ – 320 °С, после КУ₂ – 190 °С,

после КУ₃ – 120 °С. Расход ВГ составляет 55,5 кг/с, оценка средней теплоемкости ВГ по их составу – 1,09 кДж/(кг·К).

Мощность КУ₁, работающей при охлаждении ВГ (на $\Delta t_{секц}^1 = 507 - 320 = 187$ °С), будет равна:

$$\begin{aligned} Q_{ВГ}^1 &= G_{ВГ} C_p \Delta t_{секц}^1 = \\ &= 55,5 \cdot 1,09 \cdot 187 = 11312,6 \text{ кВт}. \end{aligned} \quad (3)$$

Мощность 1-й ступени турбины равна:

$$N^1 = Q_{ВГ}^1 \eta_{oi}^1 = 11312,6 \cdot 0,416 = 4706,0 \text{ кВт}. \quad (4)$$

Расход фреона по 1-му контуру:

$$\begin{aligned} m_{\text{C}_4\text{F}_8}^1 &= \frac{Q_{ВГ}^1}{h_1 - h_{4д}} = \\ &= \frac{11312,6}{753,65 - 557,51} = 57,68 \text{ кг/с}. \end{aligned} \quad (5)$$

Тепловая мощность рекуператора:

$$\begin{aligned} Q_{РТ}^1 &= m_{\text{C}_4\text{F}_8}^1 (h_{2д} - h_{2к}) = \\ &= 57,68 \cdot (663,58 - 336,14) = 18885,5 \text{ кВт}. \end{aligned} \quad (6)$$

По формулам (3)–(6) рассчитаны также мощности аппаратов 2-го и 3-го контуров (табл. 7).

Суммарная тепловая мощность 3-секционного котла-утилизатора составит:

$$\begin{aligned} Q_{ВГ} &= Q_{ВГ}^1 + Q_{ВГ}^2 + Q_{ВГ}^3 = 11312,6 + \\ &+ 7864,35 + 909,56 = 20086,51 \text{ кВт}. \end{aligned} \quad (7)$$

Мощность, затрачиваемая на привод насоса:

$$\begin{aligned} N_{Н}^{\text{элГМ}} &= m_{\text{C}_4\text{F}_8}^1 (h_{3д} - h_{2'}) = \\ &= 133,63 \cdot (230,07 - 221,57) = 1135,85 \text{ кВт}. \end{aligned} \quad (8)$$

Таблица 7

Результаты расчета мощности основных аппаратов ЭлГМ, КПД ЭлГМ и всего комплекса

Показатель	1-й контур	2-й контур	3-й контур	ЭлГМ
Тепловая мощность КУ, кВт	11312,6	7864,35	4234,65	20086,51
Мощность турбин, кВт	4706,0	2595,24	800,35	8101,59
Расход фреона по контуру, кг/с	57,68	45,98	29,97	133,63
Мощность рекуператора, кВт	18885,5	7691,92	909,56	27486,98
Мощность насоса, кВт	–	–	–	1135,85
Тепловая мощность конденсатора, кВт	–	–	–	15309,99
Внутренний КПД	0,416	0,330	0,189	0,347
КПД комплекса (ГТУ + ЭлГМ), брутто				0,502
КПД комплекса (ГТУ + ЭлГМ), нетто				0,499

Суммарная электрическая мощность 3-контурного ЭлГМ с учетом затрат на привод насоса составит:

$$N_{\text{ЭлГМ}} = N^1 + N^2 + N^3 - N_{\text{Н}}^{\text{ЭлГМ}} = 4706,0 + 2595,24 + 800,35 - 1135,85 = 6965,74 \text{ кВт.} \quad (9)$$

Тепловая мощность конденсатора:

$$Q_{\text{К}}^{\text{ЭлГМ}} = m_{\text{С}_4\text{F}_8}^{\text{ЭлГМ}} (h_{2\text{р}} - h_{2'}) = 133,63 \cdot (336,14 - 221,57) = 15309,99 \text{ кВт.} \quad (10)$$

КПД цикла ЭлГМ:

$$\eta_{\text{ЭлГМ}} = \frac{N_{\text{ЭлГМ}}}{Q_{\text{ВГ}}} = \frac{6965,74}{20086,51} = 0,347. \quad (11)$$

Вся тепловая мощность при сгорании топлива в эксплуатационном режиме:

$$BQ_{\text{Н}}^{\text{р}} = \frac{N_{\text{ГТУ}}}{\eta_{\text{дг}}} = \frac{16000}{0,35} = 45714,29 \text{ кВт.} \quad (12)$$

КПД всего энергокомплекса (ГТУ + ЭлГМ):

$$\eta_{\text{ГТУ+ЭлГМ}} = \frac{N_{\text{ЭлГМ}} + N_{\text{ГТУ}}}{BQ_{\text{Н}}^{\text{р}}} = \frac{6965,74 + 16000}{45714,29} = 0,502. \quad (13)$$

Для расчета КПД нетто примем:

- тепловые потери в трубопроводах, $\eta_{\text{ТП}} = 0,97$;
- необратимые потери в генераторе, $\eta_{\text{ЭГ}} = 0,99$;
- необратимые потери в приводах ЭлГМ, $\eta_{\text{ЭП}} = 0,99$.

Тогда КПД нетто всей энергоустановки будет равен:

$$\eta_{\text{ГТУ+ЭлГМ}}^{\text{нетто}} = \frac{N_{\text{ЭлГМ}} \eta_{\text{ТП}} \eta_{\text{ЭГ}} \eta_{\text{ЭП}} + N_{\text{ГТУ}}}{BQ_{\text{Н}}^{\text{р}}} = \frac{6965,74 \cdot 0,97 \cdot 0,99 \cdot 0,99 + 16000}{45714,29} = 0,499. \quad (14)$$

Таким образом, разработка и внедрение энергокомплекса ГТУ+ЭлГМ существенно повысит его энергетическую эффективность на 15 %.

Разработка и внедрение энергокомплекса ГТУ+ЭлГМ существенно повысит энергетическую эффективность ГПА (на 15 %), увеличит объем вырабатываемой мощности почти на 7 МВт 16-мегаваттного ГПА (с учетом затрат на привод питательных насосов). КПД брутто всего комплекса будет равен почти 50 %. Существенно снизится тепловое загрязнение окружающей среды. Расчетное значение температуры отходящих газов в дымовую трубу снизится с 500 до 120 °С.

Фторуглеродное рабочее вещество пожаро- и взрывобезопасно, что чрезвычайно важно для газоперекачивающих станций, отличается нулевой токсичностью и безопасно для человека.

Предлагаемая установка работает только на одном рабочем веществе, следовательно, отпадает необходимость строительства дополнительного термомасляного контура.

Рабочее тело – октафторциклобутан – обладает повышенной плотностью, предварительные расчеты турбин на данном веществе показывают возможность достижения при конструировании их высокой компактности, снижения числа ступеней турбины и диаметра рабочего колеса, высоты лопаток и в целом

массогабаритов фторуглеродной турбины по сравнению с аналогами водопаровых турбин подобной мощности. Поскольку расширение происходит в газовой фазе, отпадают проблемы, связанные с влажностью: пониженный КПД турбин, необходимость сепарации влаги, эрозийный износ и др. Существует возможность применения более дешевых

низколегированных сталей для основных аппаратов установки, что особенно важно при конструировании турбоагрегата, который по сравнению с паровым существенно упрощается.

Для обеспечения большой мощности рекуперативных теплообменников могут быть рекомендованы пластинчатые аппараты.

Список литературы

1. Гохштейн Д.П. Некоторые особенности парогазовых схем с неводянными парами / Д.П. Гохштейн, Г.Ф. Смирнов, В.С. Киров // Теплоэнергетика. – 1966. – № 1. – С. 20–24.
2. Григорьев Б.А. Эффективность использования энергоресурсов при обеспечении транспорта газа / Б.А. Григорьев, В.В. Ремизов, А.Д. Седых и др. – М.: Изд-во МЭИ, 1999. – 148 с.
3. Сухих А.А. Исследование термодинамических свойств и теплотехнических характеристик фторорганических рабочих веществ: автореф. дис. ... д.т.н. / А.А. Сухих. – М., 2012. – 40 с.
4. Кузнецов К.И. Экспериментально-расчетное исследование термодинамических свойств октафторпропана и декафторбутана: дис. ... к.т.н. / А.А. Сухих. – М., 2009. – 116 с.
5. Сухих А.А. Термодинамическая эффективность фторуглеродов как рабочих тел в теплосиловых циклах АЭС / А.А. Сухих, В.А. Милютин, И.С. Антаненкова // Электрические станции. – 2010. – № 10. – С. 2–8.
6. Сухих А.А. Термодинамический анализ схемы замещения пароводяного контура на фторуглеродный в парогазовых установках / А.А. Сухих, К.И. Кузнецов, В.А. Милютин // Вестник МЭИ. – 2011. – № 3. – С. 17–22.
7. Кузнецов К.И. Термодинамический анализ парогазовых энергетических установок, использующих новые рабочие тела в паротурбинном контуре / К.И. Кузнецов, А.А. Сухих, В.С. Охотин // Новое в российской электроэнергетике. – 2014. – № 1. – С. 5–15.
8. Сухих А.А. Анализ эффективности систем утилизации отходящих продуктов сгорания газоперекачивающих агрегатов / А.А. Сухих, В.В. Старовойтов, В.А. Милютин // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2014. – № 3-4. – С. 69–79.
9. Сухих А.А. Анализ термодинамической эффективности теплосиловых установок на фторорганическом рабочем веществе для утилизации генераторных газов / А.А. Сухих, В.В. Старовойтов, В.А. Милютин // Надежность и безопасность энергетики. – 2014. – № 4 (27). – С. 44–49.
10. Моркин М.С. Потенциал фторуглеродных газов как рабочих тел для АЭС / М.С. Моркин, В.В. Лемехов, А.А. Сухих и др. // Надежность и безопасность энергетики. – 2015. – № 4 (31). – С. 46–49.
11. Моркин М.С. Обзор результатов и методов комплексного исследования рабочих веществ фторорганического состава энергетических установок / М.С. Моркин, В.В. Лемехов, Ю.С. Черепнин и др. // Надежность и безопасность энергетики. – 2017. – Т. 10. – № 2. – С. 140–147.
12. Gerasimov R. Analysis of environmental, legislative and technological aspects of the choice of non-aqueous working bodies for power plants / R. Gerasimov, S. Kolotukhin, I. Mazurin et al. // Технологический аудит и резервы производства. – 2017. – Т. 6. – № 1 (38). – С. 66–77.
13. Мазурин И.М. Системный кризис при выборе рабочих тел энергетических установок / И.М. Мазурин, А.Ф. Королев, Р.Л. Герасимов и др. // Пространство и время. – 2013. – Т. 2. – Вып. 1.
14. Гранченко П.П. Экспериментальные измерения плотности октафторциклобутана в области параметров работы теплосиловых установок / П.П. Гранченко, К.И. Кузнецов, А.А. Сухих и др. // Надежность и безопасность энергетики. – 2016. – № 3 (34). – С. 35–38.
15. Кузнецов К.И. Уравнение состояния октафторциклобутана в области сверхкритических параметров и перегретого пара / К.И. Кузнецов, А.А. Сухих, В.Ф. Утенков и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Проблемы энергетики. – 2015. – № 1–2. – С. 50–56.
16. Кузнецов К.И. Экспериментальное исследование РVT-поверхности рабочих тел фторуглеродного состава / К.И. Кузнецов, С.В. Скородумов, А.А. Сухих // Энергосбережение и водоподготовка. – 2009. – № 2. – С. 28–31.

17. Сухих А.А. Экспериментальные исследования плотности декафторбутана в широком диапазоне температур и давлений / А.А. Сухих, К.И. Кузнецов, М.А. Закопырин и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Проблемы энергетики. – 2009. – № 7-8. – С. 27–36.
18. Brown T.E. Chemistry: The central science / T.E. Brown, H.E. LeMay, B.E. Bursten et al. – 11th ed. – Prentice Hall, 2011. – 1232 с.
19. Кузнецов К.И. Уравнение состояния октафторциклобутана в диапазоне параметров работы энергетических установок на базе органического цикла Ренкина / К.И. Кузнецов, А.А. Сухих, П.П. Гранченко и др. // Проблемы региональной энергетики. – 2019. – № 3 (44). – С. 113–123.

Outlooks for adopting fluorocarbons as actuating media of electric generating units within systems for recovery of combustion products of gas compressor plants

A.A. Sukhikh¹, V.V. Starovoytov^{2*}

¹ National Research University “Moscow Power Engineering Institute”,
Bld. 14, block 1, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation

² Avelar Solar Technology LLC, Bld. 65, block 1, Profsoyuznaya street, Moscow, 117342, Russian Federation

* E-mail: V.Starovoytov@avelar-solar.com

Abstract. This article explicates theoretical analysis and calculations related to thermodynamic performance of the fireproof and nonexplosive fluorocarbons application in the systems for recovery of combustion products of the gas-compressor plants (GCP).

A scheme of combustion gases recovery suggested for implementation at the Gazprom’s compressor stations enables considerable improvement of GCP energy efficiency (by 15%), increase of the output energy nearly by 7 MW for GCP 16-Ural, par example. The net performance of the entire complex is estimated as 50%. Application of a 3-cascade scheme with heat recuperation allowed decrease of the designed temperature value for waste gases from 500 down to 120 °C, and thereby decrease of thermal contamination of the environment.

The new unit uses only single actuating medium, thus there is no necessity to build an additional thermo-oil circuit. A fluoroorganic medium (octafluorocyclobutane, C₄F₈) is fireproof and nonexplosive (which is especially important in case of GCPs), has zero toxicity, and is safe for human beings.

Keywords: gas compressor plant, utilization, fluorocarbons, octafluorocyclobutane, organic cycle, thermodynamic performance.

References

1. GOKHSHTEYN, D.P., G.F. SMIRNOV, V.S. KIROV. Few peculiarities of steam-gas schemes with non-aquatic vapors [Nekotoryye osobennosti parogazovykh sistem s nevodyanymi parami]. *Teploenergetika*, 1966, no. 1, pp. 20–24, ISSN 0040-3636. (Russ.).
2. GRIGORYEV, B.A., V.V. REMIZOV, A.D. SEDYKH, et al. *Efficiency of energy resources usage at support of gas transportation* [Effektivnost ispolzovaniya energoresurosov pri obespechenii transporta gaza]. Moscow: MPEI, 1999. (Russ.).
3. SUKHIKH, A.A. *Studying thermodynamic properties and burning characteristics of organofluorine actuating media* [Issledovaniye termodinamicheskikh svoystv i teplotekhnicheskikh ftororganicheskikh rabochikh veshchestv]. Synopsis of dr.’s thesis (engineering). National Research University “Moscow Power Engineering Institute”. Moscow, 2012. (Russ.).
4. KUZNETSOV, K.I. *Experimental and calculated study of thermodynamic properties for octafluoropropane and perfluorobutane* [Eksperimentalno-raschetnoye issledovaniye termodinamicheskikh svoystv oktaftorpropana i dekaftorbutana]. Candidate’s thesis (engineering). National Research University “Moscow Power Engineering Institute”. Moscow, 2009. (Russ.).
5. SUKHIKH, A.A., V.A. MILYUTIN, I.S. ANTANENKOVA. Thermodynamic performance of fluorocarbons as working media within heat-and-power cycles of nuclear power stations [Termodinamicheskaya effektivnost ftoruglerodov kak rabochikh tel v teplosilovykh tsiklakh AES]. *Elektricheskiye Stantsii*, 2010, no. 10, pp. 2–8, ISSN 0201-4564. (Russ.).
6. SUKHIKH, A.A., K.I. KUZNETSOV, V.A. MILYUTIN. Thermodynamic analysis of a scheme for substitution of a water-steam circuit in steam-gas plants with a fluorocarbon one [Termodinamicheskii analiz skhemy zameshcheniya parovodyanogo kontura na ftoruglerodnyy v parogazovykh ustanovkakh]. *Vestnik Moskovskogo Energeticheskogo Instituta*, 2011, no. 3, pp. 17–22, ISSN 1993-6982. (Russ.).

7. KUZNETSOV, K.I., A.A. SUKHIKH, V.S. OKHOTIN. Thermodynamic analysis of steam-gas power plants having new working media in steam-turbine circuit [Termodinamicheskiy analiz parogazovykh energeticheskikh ustanovok, ispolzuyushchikh novyye rabochiye tela v paroturbinnom konture]. *Novoye v Rossiyskoy Energetike* [online], 2014, no. 1, pp. 5–15, ISSN 2312-055X. (Russ.).
8. SUKHIKH, A.A., V.V. STAROVOYTOV, V.A. MILYUTIN. Analyzing efficiency of systems for utilization of combustion products of gas-compressor units [Analiz effektivnosti sistem utilizatsii otkhodyashchikh produktov sgoraniya gazoperekachivayushchikh agregatov]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Problemy Energetiki*, 2014, no. 3–4, pp. 69–79, ISSN 1998-9903. (Russ.).
9. SUKHIKH, A.A., V.V. STAROVOYTOV, V.A. MILYUTIN. Analysis of thermodynamic efficiency for thermal power plants with fluoroorganic working media aimed at recovering generator gases [Analiz termodinamicheskoy effektivnosti teplosilovykh ustanovok na fluororganicheskom rabochem veshchestve dlya utilizatsii generatornykh gazov]. *Nadezhnost i Bezopasnost Energetiki*, 2014, no. 4 (27), pp. 44–49, ISSN 1999-5555. (Russ.).
10. MORKIN, M.S., V.V. LEMEKhOV, A.A. SUKHIKH, et al. Capacity of fluorocarbon gases as working media for nuclear power plants [Potentsial fluoroglerodnykh gazov kak rabochikh tel dlya AES]. *Nadezhnost i Bezopasnost Energetiki*, 2015, no. 4 (31), pp. 46–49, ISSN 1999-5555. (Russ.).
11. MORKIN, M.S., V.V. LEMEKhOV, Yu.S. CHEREPNIN, et al. Review of results and methods of complex studying fluoroorganic actuating media at power units [Obzor rezultatov i metodov kompleksnogo issledovaniya rabochikh veshchestv fluororganicheskogo sostava energeticheskikh ustanovok]. *Nadezhnost i Bezopasnost Energetiki*, 2017, vol. 10, no. 2, pp. 140–147, ISSN 1999-5555. (Russ.).
12. GERASIMOV, R., S. KOLOTUKHIN, I. MAZURIN, et al. Analysis of environmental, legislative and technological aspects of the choice of non-aqueous working bodies for power plants. *Tekhnologicheskii Audit i Rezervy Proizvodstva*, 2017, vol. 6, no. 1(38), pp. 66–77, ISSN 2226-3780.
13. MAZURIN, I.M., A.F. KOROLEV, R.L. GERASIMOV. System crisis at selection of working media for power units [Sistemnyy krizis pri vybore rabochikh tel energeticheskikh ustanovok]. *Prostranstvo i Vremya* [online], 2013, vol. 2, is. 1, ISSN 2227-9490. (Russ.).
14. GRANCHENKO, P.P., K.I. KUZNETSOV, A.A. SUKHIKH, et al. Experimental measurements of octafluorocyclobutane density within the range of operating parameters of thermal power plants [Eksperimentalnyye izmereniya plotnosti oktaftortsiklobutana v oblasti parametrov raboty teplosilovykh ustanovok]. *Nadezhnost i Bezopasnost Energetiki*, 2016, no. 3 (34), pp. 35–38, ISSN 1999-5555. (Russ.).
15. KUZNETSOV, K.I., A.A. SUKHIKH, V.F. UTENKOV, et al. Equations of state for octafluorocyclobutane in the area of supercritical parameters and overheated vapor [Uravneniye sostoyaniya oktaftortsiklobutana v oblasti sverkhkriticheskikh parametrov i peregretoogo para]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Problemy Energetiki*, 2015, is. 1–2, pp. 50–56, ISSN 1998-9903. (Russ.).
16. KUZNETSOV, K.I., S.V. SKORODUMOV, A.A. SUKHIKH. Experimental study of PVT-surface for fluorocarbon working media [Eksperimentalnoye issledovaniye PVT-poverkhnosti rabochikh tel fluoroglerodnogo sostava]. *Energoberezeniye i Vodopodgotovka*, 2009, no. 2, pp. 28–31, ISSN 1992-4658. (Russ.).
17. SUKHIKH, A.A., K.I. KUZNETSOV, M.A. ZAKOPYRIN, et al. Experimental study of perfluorobutane density in wide range of temperatures and pressures [Eksperimentalnyye issledovaniya plotnosti dekaftorbutana v shirokom diapazone temperatur i davleniy]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Problemy Energetiki*, 2009, no. 7–8, pp. 27–36, ISSN 1998-9903. (Russ.).
18. BROWN, T.E., H.E. LEMAY, B.E. BURSTEN, et al. *Chemistry: the central science*. 11th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2011.
19. KUZNETSOV, K.I., A.A. SUKHIKH, P.P. GRANCHENKO, et al. Equation of state of octafluorocyclobutane in the range of operation parameters of power plants operating on the organic Rankine cycle [Uravneniye sostoyaniya oktaftortsiklobutana v diapazone parametrov raboty energeticheskikh ustanovok na baze organicheskogo tsikla Renkina]. *Problemy Regionalnoy Energetiki* [online], 2019, no. 3 (44), pp. 113–123, ISSN 1857-0070. (Russ.).

УДК 543.544+543.42

Способы прогноза компонентно-фракционных составов добываемых газоконденсатных флюидов

А.Г. Касперович^{1*}, Д.Г. Фатеев², Д.А. Рычков², Д.В. Моторин², О.А. Омельченко³,
Д.Е. Украинцева³, Л.М. Цуркова³, Д.А. Бакин³

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

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

³ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 625000, г. Тюмень, ул. Герцена, д. 70

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

Тезисы. При гидродинамическом моделировании фильтрации флюидов в пласте вынужденно используют их сокращенные составы. При этом для моделей промышленной технологии и переработки газа и конденсата требуются детальные составы сырья. Методики сокращения и детализации составов флюидов известны за рубежом под названием *Lumping / Delumping*, в статье приведены их основные положения. Отмечено, что при простоте сокращения состава обратная процедура детализации отличается высокой сложностью. Авторами представлены собственные подходы к решению этой задачи в электронных таблицах, характеризующиеся простотой реализации. Показана возможность адекватного моделирования промышленной подготовки на примерах использования детальных составов добываемых флюидов, восстановленных из гидродинамических моделей ачимовских отложений Уренгойского месторождения.

Ключевые слова: гидродинамическое моделирование, фильтрация флюидов, детальный состав сырья, методики сокращения и детализации составов флюидов, Уренгойское месторождение.

Составы добываемого газоконденсатного флюида (ДГКФ) являются важнейшей информацией как для анализа и прогноза показателей разработки месторождений, так и для решения задач промышленной технологии и последующей переработки и использования газа и конденсата. Современные гидродинамические модели (ГДМ) выполняют расчеты композиционных составов (КС) ДГКФ, но представлены они в укрупненном формате небольшим количеством широких фракций (от 8 до 12) из-за ресурсных ограничений вычислительной техники. КС получают из достаточно подробных компонентно-фракционных составов (КФС) с помощью процедуры, известной под термином *англ. Lumping* (объединять). Она заключается в объединении индивидуальных компонентов и узких фракций в более широкие фракции с расчетом их физико-химических свойств (ФХС). Однако в моделях промышленной подготовки ДГКФ и последующей переработки конденсата газового нестабильного (КГН) требуется использовать КФС (расчеты по КС приводят к большим ошибкам). Для этого необходима обратная процедура восстановления КФС ДГКФ из КС, которая часто обозначается термином *англ. Delumping*.

В зарубежной литературе [1, 2] для разворачивания состава из композиционной ГДМ описано применение специальной надстройки, которая вычисляет в каждой ячейке сетки модели детальные составы фазовых потоков жидкости и газа. Расчет осуществляется по коэффициентам фазового равновесия (КФР), рассчитанным с помощью какого-либо уравнения состояния парожидкостного равновесия, например кубического уравнения состояния Пенга – Робинсона. КФР для компонентов КФС вычисляются по КФР для фракций КС, а доля пара для КФС приравнивается рассчитанной доле пара для КС на основе предположения об идентичности зависимостей и сохранения аппроксимации для обоих форматов составов. Далее выполняется расчет обобщенного КФС продукции скважин, учитывающий приток-отток флюида из ячеек сетки модели.

Реализация этих алгоритмов возможна как параллельно с расчетами в ГДМ, так и пост-процессингом – обработкой выгруженных из ГДМ данных. Первый способ

более сложен для реализации: при закрытом коде гидродинамических симуляторов необходимо использовать скриптовые методы, что увеличивает время работы надстройкой. Второй способ более громоздкий, но более универсальный, поскольку предусматривает возможность выгрузки одного формата данных из различных программных продуктов для ГДМ. Реализация обоих способов является достаточно сложной и требует значительных затрат как для создания надстройки, так и для ее применения.

В зарубежной литературе встречается также описание методического подхода под названием «boz-преобразование» [1], позволяющего трансформировать в КС результаты расчета по модели нелетучей нефти. На основе ряда зависимостей от давления может проводиться преобразование расчетных выходов газа и нефти в КФС на каждом шаге расчета в ГДМ либо, как и в описанном выше подходе, на этапе пост-процессинга. Широкого распространения этот метод не получил прежде всего из-за недостаточной точности прогноза составов ДГКФ.

В качестве альтернативы таких решений предложена [3] оригинальная процедура *Delumping* на основе коэффициентов изменения состава (КИС) – отношений доли компонента (фракции) в текущем составе ДГКФ к ее доле в начальном составе пластового газоконденсатного флюида (ПГКФ). Она базируется на выявленном методом графической визуализации непрерывном подобии (эквидистантном поведении) зависимости изменения содержания компонентов от температуры их кипения в динамике разработки для обоих форматов составов – КФС и КС. На этой основе реализуется интерполяционный процесс восстановления КФС по зависимостям КИС от температуры кипения, вычисленных для фракций КС. Основное преимущество предлагаемого метода по сравнению с вышеупомянутыми заключается в предельной простоте его реализации: расчет может выполняться в среде электронных таблиц без применения сложного дополнительного программного обеспечения.

За прошедший после предыдущей публикации [3] период предлагаемый авторами способ детально проверен на практике по результатам расчетов КС ДГКФ в динамике разработки ачимовских отложений Уренгойского месторождения.

Реализация предлагаемого метода восстановления КФС заключается в следующем. На базе выгруженного из ГДМ массива КС ДГКФ в динамике разработки и принятого для расчетов начального КС ПГКФ рассчитываются значения КИС для каждой фракции по календарным периодам разработки делением доли фракции в обрабатываемом КС ДГКФ на долю этой же фракции в начальном КС ПГКФ. Затем найденные значения КИС логарифмируются, в результате чего получается исходный интерполяционный массив логарифмов значений КИС для фракций КС, связанный с их температурами кипения. По нему рассчитывается массив логарифмов КИС для компонентов КФС ДГКФ методом интерполяции по соответствующим значениям температуры кипения фракций КС и компонентов КФС. Расчет проводится с помощью модифицированного кубического сплайна [4], реализованного в электронных таблицах в виде пользовательских функций встроенного скриптового языка программирования. Далее с помощью потенцирования найденных логарифмов вычисляются значения КИС компонентов КФС в динамике разработки. На завершающем этапе рассчитываются КФС ДГКФ умножением доли компонентов начального КФС ПГКФ (использованного для получения КС ПГКФ) на рассчитанные значения КИС и нормализацией состава к 100 %.

Необходимость процедуры логарифмирования/потенцирования заключается в том, что расчет КИС для компонентов КФС с температурами кипения выше температуры кипения наиболее тяжелого компонента КС вынужденно осуществляется методом экстраполяции. Вследствие этого результирующие значения КИС для наиболее тяжелых компонентов КФС могут попадать в противоречащую физическому смыслу отрицательную область. Экстраполяция логарифмированных значений КИС предотвращает такие ошибки.

На базе полученного в результате описанной процедуры массива КФС ДГКФ в динамике разработки вычисляются среднегодовые составы совокупного добываемого сырья, по которому проводятся расчеты среднегодовых балансов его промысловой подготовки, и среднегодовые КФС КГН товарного. Эти расчеты выполняются по модели газоконденсатного промысла (ГКП) при среднегодовых термобарических параметрах оборудования.

Для тестирования вышеизложенного способа на реальных данных авторами выполнен комплекс расчетов по КС ДГКФ из ГДМ одного из ГКП ачимовских отложений, для которого сформирована и в настоящее время используется ГДМ, наиболее строго воспроизводящая фактические показатели разработки. Полученные КФС ДГКФ и КГН товарного сравнивались с результатами независимого определения этих же данных, выполняемого в процессе ежегодного расчетно-технологического мониторинга (РТМ) ГКП, методология которого также обнародована [3]. Сравнительный анализ этих величин показал удовлетворительное соответствие данных в динамике разработки месторождения.

На этом основании можно заключить, что предлагаемый способ восстановления детального КФС ДГКФ по рассчитанным в ГДМ свернутым КС ДГКФ обеспечивает приемлемые результаты прогноза КФС ДГКФ и удельного выхода и КФС КГН товарного и поэтому может быть рекомендован к практической реализации.

Однако необходимо отметить, что выбранная авторами для тестирования ГДМ очень тщательно настраивалась и адаптировалась по результатам газоконденсатных исследований скважин, РVT-экспериментам и многочисленным лабораторным исследованиям КФС продукции скважин и ФХС входящих в их состав фракций. ГДМ такого качества в настоящее время скорее исключение, чем правило. Поэтому авторами проработаны другие решения по моделированию достоверных КФС ДГКФ при отсутствии композиционной ГДМ или ее недостаточно точной настройке.

Одно из возможных решений базируется на доработке методики прогноза КФС совокупного добываемого сырья ГКП и КФС товарного КГН, применяемой уже около десяти лет. Этот метод подробно изложен [5] и ежегодно используется при анализе сырьевой базы ООО «Газпром переработка» в Западной Сибири. Он также основан на использовании КИС, но получаемых по результатам экспериментальной дифференциальной конденсации (ДК) с определением КФС отбираемого из РVT-бомбы флюида по ступеням снижения давления. Массив экспериментальных КИС строится по динамике приведенного пластового давления (отношения текущего пластового давления к давлению начала конденсации исходного пластового флюида). По результатам

вышеупомянутого РТМ рассчитывается КФС ДГКФ на текущий период разработки, для которого известно усредненное пластовое давление. Далее по нему и значениям КИС, вычисленным интерполяцией их экспериментального массива по текущему пластовому давлению, «восстанавливается» КФС начального ПГКФ (доли компонентов КФС текущего ДГКФ делятся на полученные КИС, и результирующие значения нормализуются на 100 %). После этого проводится обратная процедура расчета КФС ДГКФ на последующий период разработки по восстановленному начальному КФС ПГКФ и значениям КИС, получаемым интерполяцией их экспериментального массива по прогнозной динамике усредненных пластовых давлений.

Данные расчеты проводятся ежегодно и используются для краткосрочных прогнозов КФС ДГКФ и КГН товарного (по моделям ГКП). Детального обобщения и анализа воспроизводимости годовых результатов этой работы ранее не проводилось. В настоящее время в развитие данного способа (назовем его альтернативным) добавлены процедура усреднения с фильтрацией и отбраковкой «восстанавливаемых» ежегодно начальных КФС ПГКФ и использование полученного в результате состава для комплексных расчетов.

Тестирование альтернативного способа прогноза КФС ДГКФ выполнено на основе результатов РТМ упомянутого выше ГКП ачимовских отложений. По полученному усредненному КФС начального ПГКФ выполнены прогнозные расчеты КФС ДГКФ, и далее по модели ГКП рассчитаны удельные выходы и КФС КГН товарного в динамике разработки.

В итоге этой работы установлено, что интерполяция массива КИС от экспериментальной ДК по значениям усредненного пластового давления не вполне корректна и может приводить к существенным отклонениям КФС ДГКФ и КГН от полученных по РТМ. Вероятная причина заключается в неадекватности линейного усреднения пластового давления из-за неоднородности пластовых условий. Оно также не позволяет учесть динамику фазовых переходов ПГКФ в призабойной зоне скважин и частичный вынос оттуда конденсирующейся жидкой фазы. Однако, используя процедуру адаптации путем корректировки усредненных пластовых давлений (приведения их к условному давлению конденсации жидкой фазы

в призабойной зоне), удастся добиться вполне приемлемого схождения результатов расчетов данным способом с результатами РТМ.

Таким образом, данный способ может использоваться для прогноза КФС ДГКФ и КГН товарного при отсутствии ГДМ или ее плохой настройке. Однако для достижения адекватности расчетов потребуются периодическая адаптация модели (коррекция усредненного пластового давления по результатам РТМ) и прогноз этой коррекции на дальнейший период разработки. Кроме того, массив КИС, полученный по экспериментальной (а также и расчетной) ДК, может использоваться лишь в период добычи чисто газовой фазы ПГКФ, при выносе из пласта жидкой фазы применение КИС по ДК некорректно, поскольку такое явление при РВТ-исследованиях отсутствует. Все это несколько снижает надежность альтернативного способа прогноза КФС ДГКФ и свидетельствует о целесообразности его применения лишь при отсутствии ГДМ.

В связи с этим авторами статьи проработан еще один способ прогноза КФС ДГКФ по результатам расчетов, выполненных в композиционной ГДМ, настройка которой оставляет желать лучшего. Он базируется на допущении незначительной зависимости массива КИС, вычисляемого по результатам расчетов в ГДМ, от принятых в ней КФС и КС начального ПГКФ. Основано это на предположении значительно большего влияния на качество ГДМ точности настройки сетки ячеек, проницаемости фаз и других связанных с ними параметров и ограничений режима разработки. Соответственно, если для ГКП сформирована и используется ГДМ, в которой КФС и КС начального ПГКФ смоделированы недостаточно корректно, тем не менее выполняемые по ней расчеты КС ДГКФ можно использовать для получения массива КИС в динамике разработки. Расчет КИС проводится первым вышеизложенным способом по КС ПГКФ и ДГКФ из ГДМ. Однако далее для расчета КФС ДГКФ предлагается использовать более достоверный КФС ПГКФ, полученный по результатам РТМ за прошедший период разработки, вместо менее точного КФС ПГКФ, принятого для настройки ГДМ. С этой целью по найденным значениям КИС и полученным в процессе РТМ КФС ДГКФ проводится процедура «восстановления» КФС начального ПГКФ: доли компонентов КФС ДГКФ текущего периода разработки

делятся на соответствующие значения КИС, и результирующие значения нормализуются на 100 %. После этого «восстановленные» КФС начального ПГКФ усредняются с отбраковкой (как в предыдущем способе с использованием экспериментальной ДК), и результирующий состав начального ПГКФ используется для расчета КФС ДГКФ.

Для тестирования этого способа, назовем его комбинированным, были использованы массивы КИС, полученные первым способом по результатам расчетов КС ДГКФ в ГДМ другого промысла ачимовских отложений Уренгойского месторождения, для которой КФС начального ПГКФ не моделировался, а принят по аналогу – составу из вышеупомянутой наиболее качественно настроенной ГДМ. По этим КИС и результатам многолетних РТМ данного ГКП «восстановлены» и усреднены КФС начального ПГКФ и вычислены КФС ДГКФ, а также удельные выходы и КФС КГН товарного в динамике разработки. Полученные составы и показатели сопоставлялись с результатами независимого определения этих же величин, выполняемого в процессе ежегодного РТМ данного ГКП. Сравнительный анализ выявил достаточно хорошее соответствие полученных испытываемым способом КФС ДГКФ и КГН товарного с результатами РТМ и удельного выхода КГН с результатами хозрасчетных измерений объемов продукции ГКП. Это свидетельствует о возможности практического применения модифицированного способа прогноза КФС ДГКФ, КФС и удельного выхода КГН товарного.

Таким образом, в результате проведенной работы протестированы на реальных примерах и предлагаются для практической реализации три достаточно простых способа прогноза КФС ДГКФ, удельного выхода и КФС КГН товарного в динамике разработки месторождений:

- основной способ восстановления КФС ДГКФ, используемый при наличии адекватно настроенной композиционной ГДМ, базирующийся исключительно на преобразовании выполненных в ней результатов расчетов;
- комбинированный способ прогноза КФС ДГКФ, который может применяться при наличии композиционной ГДМ, но с неадекватно настроенным КФС начального ПГКФ, заключающийся в преобразовании результатов расчетов ГДМ в сочетании с использованием результатов РТМ ГКП;

• альтернативный способ для применения при отсутствии композиционной ГДМ, базирующийся на использовании закономерностей изменения составов флюида в процессе экспериментальной ДК в комплексе с результатами РТМ газоконденсатного промысла.

Как уже неоднократно упоминалось, процедуры тестирования всех изложенных способов включали детальные сопоставления получаемых по ним результатов вычислений с результатами независимых определений тех же показателей в процессе РТМ ГКП и хозрасчетных измерений объемов промысловой продукции. Подробно отобразить в рамках данной

публикации результаты сравнительного анализа этих величин невозможно из-за их чрезмерно большого объема. Для обобщенного представления ниже представлены относительные отклонения, %:

- рассчитанных удельных выходов КГН товарного от фактических результатов хозрасчетных измерений (рис. 1, 2);
- усредненных на период сравнения расчетных КФС КГН товарного от результатов экспериментальных исследований в ООО «ТюменНИИгипрогаз» (рис. 3, 4).

Следует обратить внимание, что на рис. 1 и 3 сравниваются результаты расчетов,

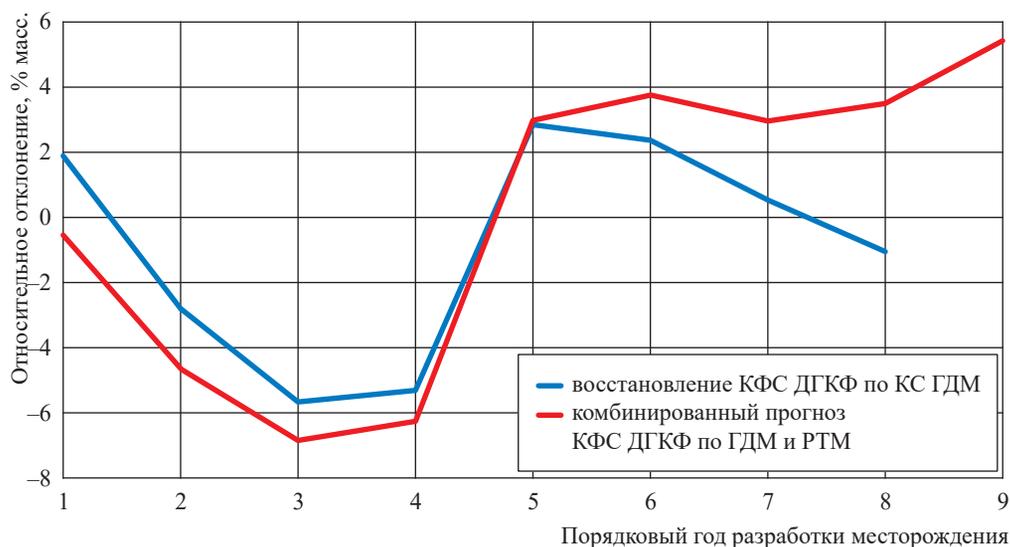


Рис. 1. Отклонения от фактических значений удельных выходов КГН на ГКП, рассчитанных по КС ГКФ, выгруженных из адекватно настроенной ГДМ

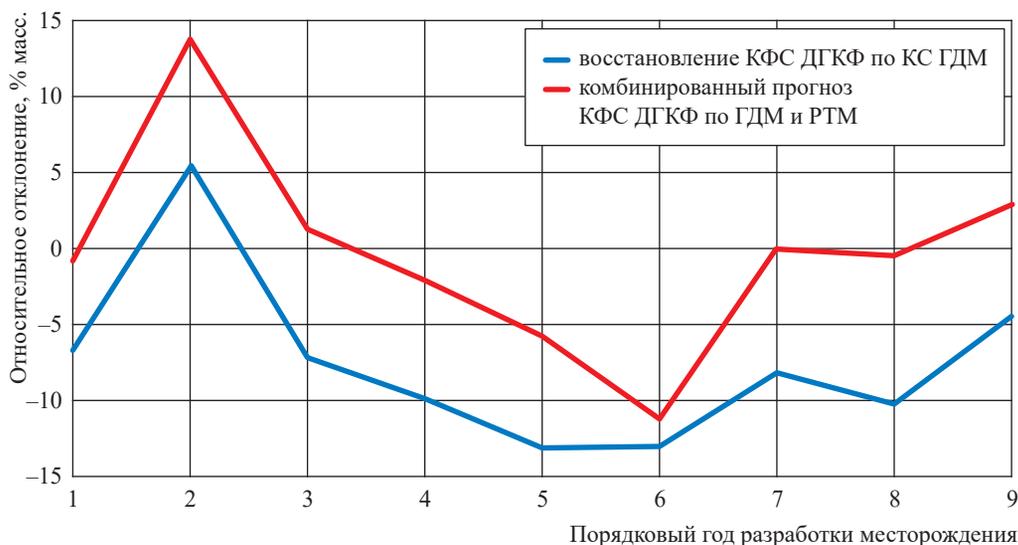


Рис. 2. Отклонения от фактических значений удельных выходов КГН на ГКП, рассчитанных по КС ДГКФ, выгруженных из ГДМ с ненастроенным составом ПГКФ

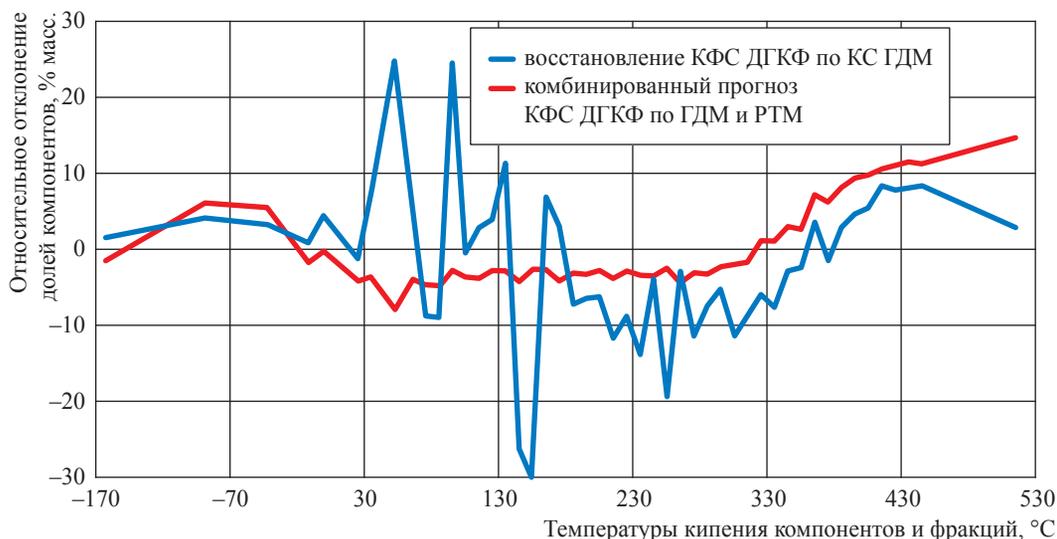


Рис. 3. Средние отклонения от экспериментальных составов КФС КГН, рассчитанных по КС ДГКФ, выгруженных из адекватно настроенной ГДМ

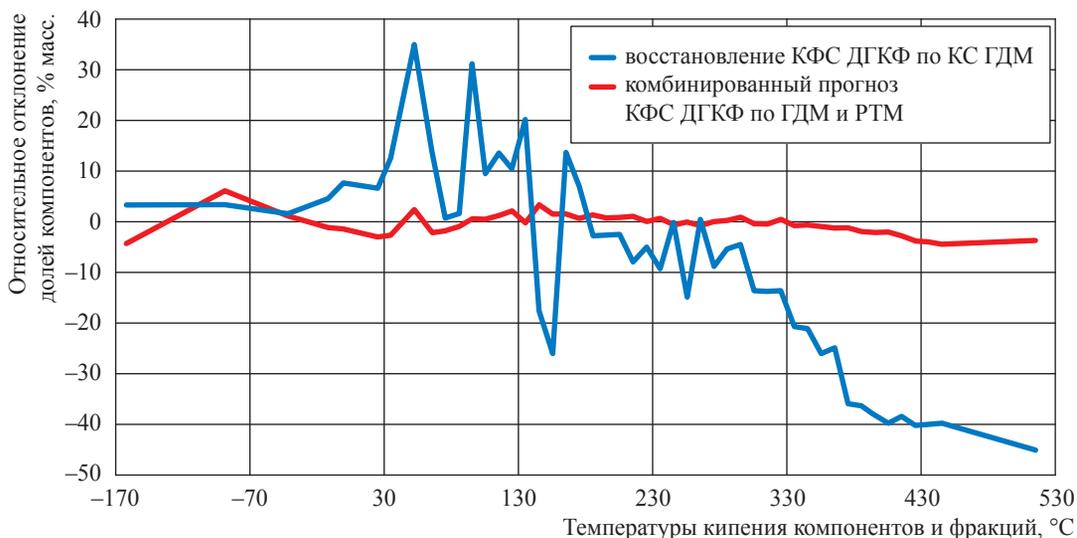


Рис. 4. Средние отклонения от экспериментальных составов КФС КГН, рассчитанных по КС ДГКФ, выгруженных из ГДМ с ненастроенным составом ПГКФ

полученных по КС ДГКФ, выгруженных из адекватно настроенной ГДМ, а на рис. 2 и 4 – из ГДМ с КС ДГКФ, принятым по аналогу КФС и КС начального ПГКФ без проверки их настройки в PVT-модели. При этом на графиках отображены отклонения результатов расчетов, выполненных как основным, так и комбинированным способом.

На основе приведенного сравнительного анализа можно сделать вывод о вполне приемлемой точности прогноза КФС ДГКФ и КГН по выгруженным КС из адекватно настроенной ГДМ (см. рис. 1 и 3, синяя линия) и существенном ее снижении при использовании КС из ГДМ с некорректным составом

начального ПГКФ (на рис. 2 и 4 отклонение синей линии от красной значительно больше, чем на рис. 1 и 3). Однако применение комбинированного способа с использованием результатов РТМ позволяют значительно повысить точность прогнозов (см. рис. 2 и 4, красная линия). В то же время использование комбинированного способа при расчетах по КС ДГКФ из адекватно настроенной модели не повышает точность прогноза баланса промышленной подготовки (удельного выхода КГН товарного), а может даже несколько снизить его (см. рис. 1, красная линия). Однако точность прогноза КФС КГН по комбинированному способу может повыситься даже с использованием КС ДГКФ

из адекватно настроенной ГДМ (см. рис. 2, красная линия). Объяснить этот эффект можно тем, что при настройке ГДМ используются материалы исследований ограниченного количества скважин и флюидов, а РТМ охватывает весь фонд скважин за длительный период промысленной эксплуатации.

Отмеченный факт сближения расчетных КФС КГН товарного с экспериментальными при использовании комбинированного способа свидетельствует о возможности адаптации ГДМ на его основе. Комбинированный способ включает получение усредненного КФС начального ПГКФ, восстановленного по ДГКФ из РТМ и КИС из ГДМ, т.е. согласованного как с параметрами и показателями ГКП, так и с предыдущими расчетами в ГДМ. Его можно преобразовать в формат КС, загрузить в ГДМ и выполнять по ней уточненные расчеты показателей разработки.

В заключение следует отметить, что известные сложности синхронизации моделей разработки месторождений и промышленной подготовки добываемого сырья связаны с различными критериями их настройки и оценки результатов расчетов, при этом комплексный подход к созданию интегрированных цифровых моделей практикуется очень редко. Одна из причин – отсутствие надежных способов «прямой и обратной связи» ГДМ и технологической модели ГКП. Разработанные и представленные выше методические решения позволяют вполне корректно трансформировать результаты расчетов по ГДМ в модель ГКП, а также организовать их обратную связь: использовать полученные в процессе РТМ КФС ДГКФ для более детальной проверки адекватности и более тонкой настройки ГДМ с целью повышения точности расчетов всего комплекса параметров добычи и промышленной подготовки добываемого углеводородного сырья.

Разработан и протестирован на практических примерах оригинальный интерполяционный метод получения детализированных компонентно-фракционных составов добываемого газоконденсатного флюида по рассчитанному в гидродинамической модели его укрупненным композиционным составам (процедура *Delumping*).

Разработанная методика отличается от известных аналогов простотой реализации, соответствующие модели могут быть сформированы в среде электронных таблиц без применения специального программного обеспечения.

Предлагаемый метод обеспечивает корректный расчет материально-компонентных балансов промысловой подготовки и компонентно-фракционных составов нестабильного конденсата для последующего моделирования его переработки при адекватной настройке гидродинамической модели.

Для схождения расчетных показателей промысловой подготовки с фактическими при неудовлетворительной настройке начального состава в гидродинамической модели разработана и протестирована модификация предлагаемой методики с использованием начального состава пластового флюида, полученного по результатам расчетно-технологического мониторинга. Этот принцип может использоваться и для адаптации гидродинамической модели.

Для прогноза составов добываемого сырья и продуктов промышленной подготовки при отсутствии композиционной гидродинамической модели может использоваться доработанная версия созданной ранее и используемой авторами методики на основе закономерностей изменения составов отбираемого флюида в процессе экспериментальной дифференциальной конденсации.

Список литературы

1. Baker J.W. Delumping compositional reservoir simulation results: Theory and applications / J.W. Baker, C. Leibovici // SPE Reservoir Simulation Symposium, Houston, Texas, 1999. – Ст. № SPE 51896.
2. Leibovici C.F. A method for delumping the results of compositional reservoir simulation / C.F. Leibovici, J.W. Barker, D. Wache // Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana. – 1998. – Ст. № SPE-49068-MS.
3. Касперович А.Г. Проблемы и возможности совершенствования исследования и моделирования газоконденсатных флюидов / А.Г. Касперович, Д.Р. Крайн, О.А. Омельченко и др. // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 1 (46): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 149–156.

4. Kruger C.J.C. Constrained cubic spline interpolation for chemical engineering application / C.J.C. Kruger. – 2005. – <https://docplayer.net/20802600-Constrained-cubic-spline-interpolation-for-chemical-engineering-applications.html>
5. Рычков Д.А. Балансовая модель региональной схемы газоконденсатных промыслов с централизованной стабилизацией конденсата: дис. ... канд. тех. наук / Д.А. Рычков. – Тюмень, 2019. – 144 с.

Methods for predicting component-fraction compositions of extracted gas condensate fluids

A.G. Kasperovich¹, D.G. Fateyev², D.A. Rychkov², D.V. Motorin², O.A. Omelchenko³,
D.Ye. Ukraintseva³, L.M. Tsurkova³, D.A. Bakin³

¹ Gazprom Pererabotka LLC, Estate 6, Block 1, Bld. 1, Smolyachkova street, St. Petersburg, 194044, Russian Federation

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

³ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 70, Gertsena street, Tyumen, 625000, Russian Federation

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

Abstract. During the hydrodynamic modelling of fluids filtration in a reservoir, their reduced compositions are forced to be used. At the same time, detailed fluid compositions are required for models of field technology and processing of gas and condensate. Procedures aimed at reducing and detailing fluid compositions are known as lumping and delumping, their main provisions are given in the article. It is noted that with the simplicity of reducing the composition, the reverse procedure of detailing is highly complex. Authors present their own approaches to solving this problem in spreadsheets, characterized by ease of implementation. The possibility of adequate modelling of fluid processing is shown on the examples of using detailed compositions of extracted fluids recovered from hydrodynamic models of the Achimov deposits of the Urengoy field.

Keywords: filtration of fluids, detailed fluid composition, lumping, delumping, Urengoy field.

References

1. BAKER, J.W., C. LEIBOVICI. Delumping compositional reservoir simulation results: Theory and applications. *SPE Reservoir Simulation Symposium, Houston, Texas*, 1999, paper no. SPE 51896.
2. LEIBOVICI, C.F., J.W. BARKER, D. WACHE. A method for delumping the results of compositional reservoir simulation. *Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana*, 1998, paper no. SPE-49068-MS.
3. KASPEROVICH, A.G., D.R. KRAYN, O.A. OMELCHENKO, et al. Challenges and capabilities to perfect studying and modelling of gas-condensate fluids [Problemy i vozmozhnosti sovershenstvovaniya issledovaniya i modelirovaniya gazokondensatnykh flyuidov]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 1(46): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 149–156. ISSN 2306-8949. (Russ.).
4. KRUGER, C.J.C. *Constrained cubic spline interpolation for chemical engineering application* [online]. 2005. Available from: <https://docplayer.net/20802600-Constrained-cubic-spline-interpolation-for-chemical-engineering-applications.html>
5. RYCHKOV, D.A. *Balance regional scheme modeled for gas-condensate fields with centralized stabilization of condensate* [Balansovaya model regionalnoy skhemy gazokondensatnykh promyslov s tsentralizovannoy stabilizatsiyey kondensata]. Candidate thesis (engineering). Tyumen, 2019. (Russ.).

К ЗАЩИТЕ ДИССЕРТАЦИИ

УДК 624.074.433

Колебания тонкостенных неоднородных оболочек в упругой среде с учетом внутреннего рабочего давления

С.И. Вольнец

Тюменский индустриальный университет, Российская Федерация, 625000,
г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38
E-mail: volynec-s@bk.ru

Тезисы. В статье продемонстрирован численный эксперимент по нахождению частот свободных колебаний при различных геометрических и механических характеристиках неоднородного трубопровода, что позволило определить границу применимости теории оболочек и стержневой теории. В качестве расчетной схемы принята неоднородная цилиндрическая двухслойная оболочка конечной длины, состоящая из стальной трубы и защитного железобетонного слоя. В качестве расчетного в эксперименте применено уравнение движения оболочки, исходя из допущений полубезмоментной теории оболочек выведенное в двух формах – в усилиях и в перемещениях.

Ключевые слова: неоднородная оболочка, свободные колебания, магистральный газопровод, исходная поверхность, тонкостенная оболочка.

Для обеспечения надежной эксплуатации газопроводов в северных регионах России зачастую используются неоднородные стальные трубы с внешним покрытием из тяжелого железобетона. Это вызвано необходимостью предотвращения всплывания трубы в обводненных районах в весенний период и ее защиты от биологических факторов, нарушающих гидроизоляционный слой [1].

Существующие методы расчета устойчивости разработаны для стального трубопровода, а спектр частот свободных колебаний определяется на базе стержневой теории¹ [2, 3]. Однако рассматриваемые трубопроводы являются неоднородными, а в целях повышения эффективности их диаметр на практике превышает 1000 мм. Это означает, что расчет устойчивости необходимо вести с позиции тонких оболочек и подтверждает необходимость разработки метода расчета.

В процессе эксплуатации участок трубопровода подвержен влиянию внутреннего рабочего давления (P) и реакции (q_k) упругого отпора грунта, проявляющейся при наличии деформации поперечного контура. Ранее на основании расчетов Виноградова, подтвержденных Баславским [4–7], представлена схема расчета q_k для неоднородной цилиндрической двухслойной оболочки конечной длины L , состоящей из стальной трубы толщиной h_2 и защитного железобетонного слоя толщиной h_1 [4, с. 190, см. формулу (1)]. Получено уравнение движения элемента срединной поверхности в усилиях [4, с. 192, см. формулы (9), (10)]. Там же с использованием полубезмоментной теории оболочек среднего изгиба получено уравнение движения элемента срединной поверхности в перемещениях в лианеаризированном виде, в дальнейшем с учетом деформаций преобразованное в матричную форму [4, с. 192, 193; см. формулы (11)–(19)]. В результате численного эксперимента выявлено влияние на участок газопровода параметров h_1 и h_2 , длины участка L в форме ее отношения к радиусу R

¹ См.: Трубопроводы технологические. Нормы и методы расчета на прочность, вибрацию и сейсмические воздействия: ГОСТ 32388-2013. См. также: Расчет на прочность стальных трубопроводов: СП 33.13330.2012.

Таблица 1

Частота свободных изгибных колебаний двухслойной оболочки, Гц, для разных толщин железобетонного слоя

h_1 , см	$\omega_{1,1}$	$\omega_{2,1}$	$\omega_{3,1}$
0,50	52,067	38,106	69,095
0,60	51,341	37,357	69,235
0,65	51,024	37,092	69,438
0,70	50,730	36,883	69,718
0,72	50,618	36,814	69,849
0,78	50,299	36,648	70,306
0,90	49,723	36,473	71,474
0,96	49,458	36,450	72,170
1,10	48,888	36,529	74,047
1,50	47,506	37,507	80,938
2,00	46,103	39,777	91,651
2,70	44,519	44,131	108,599
5,00	41,019	61,688	166,207

Таблица 2

Частота свободных изгибных колебаний двухслойной оболочки, Гц, для разных толщин стального слоя (т.е. стенки трубы)

h_2 , см	$\omega_{1,1}$	$\omega_{2,1}$	$\omega_{3,1}$
0,5	41,902	39,906	84,523
1,0	45,159	39,330	88,915
1,5	47,237	40,886	96,721
2,0	48,634	43,677	107,355
2,5	49,662	47,382	120,084
3,0	50,467	51,766	134,322
3,5	51,130	56,657	149,657
4,0	51,696	61,934	165,811

поперечного сечения оболочки, а также коэффициента постели K .

С использованием расчетного комплекса Mathcad определен спектр круговых частот $\omega_{m,n}$ свободных изгибных колебаний оболочки при различных волновых числах m и n (табл. 1–4, рис. 1–4).

Анализ результатов, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, показывает, что частоты колебаний $\omega_{2,1}$ и $\omega_{3,1}$ возрастают с увеличением толщины железобетонного слоя. При этом для $\omega_{1,1}$ зависимость обратно пропорциональна. Пересечение кривых для $m = 2$ и $m = 1$ (см. рис. 1) означает, что минимальные частоты реализуются при $m = 2$ вплоть до $h_1 = 2,8$ см; при меньшем значении h_1 характер колебаний в меньшей степени соответствует стержневой теории, а значит, устойчивость трубопровода необходимо рассчитывать согласно теории оболочек.

Таблица 3

Частоты свободных колебаний двухслойной оболочки, Гц, при различных соотношениях L и R

L/R	$\omega_{1,1}$	$\omega_{2,1}$	$\omega_{3,1}$
8	101,634	49,612	92,682
10	65,903	42,598	91,921
12	46,103	39,777	91,651
14	34,027	38,507	91,538

Таблица 4

Частоты свободных колебаний, Гц, при различных значениях K

K , (МПа·м ⁻¹)·10 ⁻¹	$\omega_{1,1}$	$\omega_{2,1}$	$\omega_{3,1}$
0,35	46,103	39,777	91,651
0,70	46,243	40,044	91,782
01,05	46,843	41,179	92,347
1,40	48,424	44,090	93,851
1,75	51,597	49,673	96,946
2,10	56,916	58,475	102,334
2,45	64,730	70,618	110,636
2,80	75,153	85,973	122,281
3,15	88,139	104,347	137,466
3,50	103,570	125,566	156,205
3,85	121,322	149,501	178,399
4,20	141,287	176,059	203,910
4,55	163,380	205,176	232,595
4,90	187,538	236,807	264,330

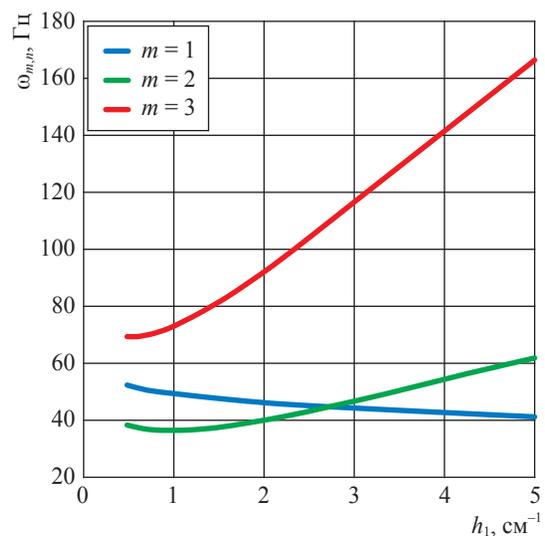


Рис. 1. График зависимости частоты свободных колебаний двухслойной оболочки от толщины ее железобетонного слоя для различных значений m при $P = 1$ МПа, $h_2 = 1,2$ см, $L/R = 12$

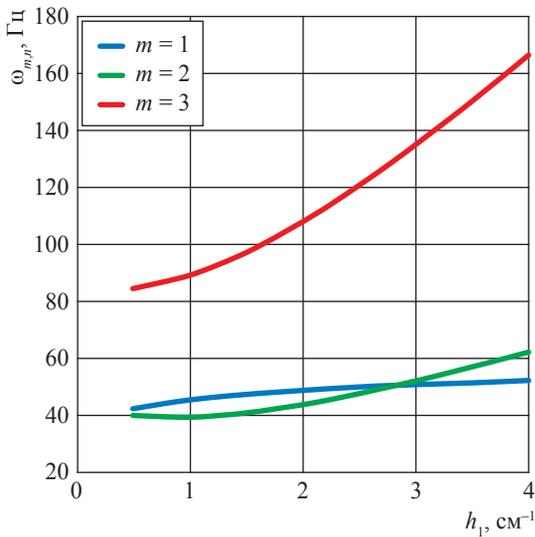


Рис. 2. График зависимости частоты свободных колебаний двухслойной оболочки от толщины ее стального слоя (т.е. стенки трубы) для различных значений m при $P = 1$ МПа, $h_1 = 2$ см, $L/R = 12$

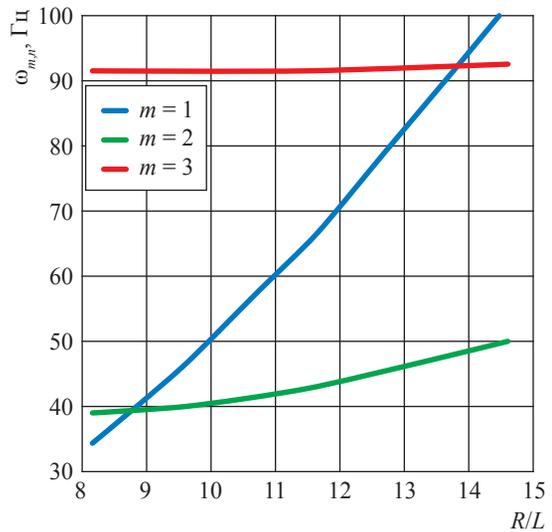


Рис. 3. График зависимости частоты свободных колебаний двухслойной оболочки от соотношения R/L при $P = 1$ МПа, $h_1 = h_2 = 2$ см

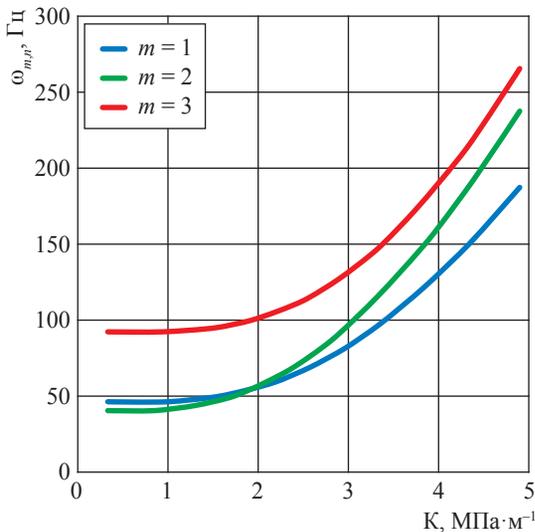


Рис. 4. График зависимости частоты свободных колебаний от коэффициента постели K при $P = 1$ МПа, $h_1 = h_2 = 2$ см, $L/R = 12$

Анализ результатов, приведенных в табл. 2 и на рис. 2, показывает, что частоты колебаний $\omega_{2,1}$ и $\omega_{3,1}$ возрастают в прогрессии с увеличением h_2 . При этом для $\omega_{1,1}$ зависимость аналогичная, но с затухающей прогрессией. Пересечение кривых на рис. 2 означает, что минимальные частоты реализуются при $m = 2$ вплоть до $h_2 = 2,8$ см; при меньших

значениях h_2 характер колебаний в меньшей степени соответствует стержневой теории, а значит, устойчивость трубопровода эффективнее рассчитывать по теории оболочек.

Анализ результатов, приведенных в табл. 3 и на рис. 3, показывает, что частоты колебаний $\omega_{1,1}$ и $\omega_{2,1}$ снижаются в прогрессии с увеличением L , при этом на $\omega_{3,1}$ длина участка почти не оказывает влияния. Пересечение кривых для $m = 1$ и $m = 2$ (см. рис. 3) означает, что минимальные частоты реализуются при $m = 2$ вплоть до $R/L = 8,8$; при $R/L < 8,8$ характер колебаний в меньшей степени соответствует стержневой теории, а значит, устойчивость трубопровода необходимо рассчитывать по теории оболочек.

Анализ результатов, приведенных в табл. 4 и на рис. 4, показывает, что частоты $\omega_{1,1}$, $\omega_{2,1}$ и $\omega_{3,1}$ возрастают в прогрессии с возрастанием упругого отпора грунта. Пересечение кривых для $m = 1$ и $m = 2$ означает, что минимальные частоты реализуются при $m = 2$ до $K = 2$ (МПа·м⁻¹)·10⁻¹; при $K < 2$ (МПа·м⁻¹)·10⁻¹ характер колебаний в меньшей степени соответствует стержневой теории, а значит, устойчивость трубопровода эффективнее рассчитывать согласно теории оболочек.

Анализ численного эксперимента расчета движения элемента срединной поверхности с различными геометрическими и физическими характеристиками указывает на то,

что реакция упругого отпора грунта препятствует перемещению точек поперечного сечения трубопровода в связи с увеличением жесткости. При этом теория тонких оболочек наиболее актуальна в грунтах с меньшим коэффициентом постели, поскольку с увеличением отпора колебания резко возрастают. На рис. 3 видно, что увеличение длины участка приводит к снижению свободных колебаний. Вне зависимости от выбранной переменной во всех результатах существует четкая граница, до которой минимальными являются колебания с частотой $\omega_{2,1}$, а значит, в этом диапазоне для расчета жесткости трубопровода больше подходит теория оболочек. После такого граничного значения обычно минимальными становятся колебания с частотой $\omega_{2,1}$, и тогда газопровод ведет себя как стержень, что подразумевает использование стержневой теории.

Выводы, приведенные выше, позволяют учесть все перечисленные в статье параметры в расчетах реальных объектов и предсказать поведение этих объектов в различных условиях, что поможет снизить риск аварии и повысить эффективность использования трубопроводов в целом за счет снижения рисков возникновения резонансных явлений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2681.2022.4 «Аналитические методы определения динамических характеристик тонкостенных трубопроводов большого диаметра в среде «труба–грунт» при стационарных и нестационарных воздействиях».

Список литературы

1. Гусев А.А. Особенности проектирования магистральных газопроводов на обводненных участках / А.А. Гусев, А.В. Локтев, А.В. Малахов // Труды НГТУ им. П.Е. Алексеева. – 2017. – № 3 (118). – С. 127–134.
2. Аксельрад Э.Л. К теории неоднородных изотропных оболочек / Э.Л. Аксельрад // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Механика и машиностроение. – 1958. – № 6. – С. 56–62.
3. Ильин В.П. К расчету криволинейных биметаллических труб / В.П. Ильин // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1973. – № 5. – С. 152–159.
4. Соколов В.Г. Свободные колебания неоднородных тонких цилиндрических оболочек, заглубленных в грунт / В.Г. Соколов, И.О. Разов, С.И. Волынец // Вести газовой науки: науч.-техн. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2021. – № 1 (46): Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – С. 190–195.
5. Болотин В.В. Колебания и устойчивость упругой цилиндрической оболочки в потоке сжимаемой жидкости / В.В. Болотин // Инженерный сборник. – 1956. – Т. 24. – С. 3–16.
6. Пановко Я.Г. Основы прикладных теорий колебаний / Я.Г. Пановко. – М.: Машиностроение, 1967. – 316 с.
7. Пановко Я.Г. Устойчивость и колебания упругих систем: современные концепции, парадоксы и ошибки / Я.Г. Пановко, И.И. Губанова. – 6-е изд. – М.: КомКнига, 2007. – 352 с.
8. Разов И.О. Исследование свободных колебаний тонкостенных трубопроводов большого диаметра при наземной прокладке // Сб. материалов Международной конференции «Актуальные проблемы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной Сибири». – 2014. – Т. 2. – С. 42–48.

Oscillations of thin-walled heterogeneous shells within elastic medium in regard of operational pressure

S.I. Volynets

Tuymen Industrial University, Bld. 38, Volodarskogo street, Tyumen, 625000, Russian Federation
E-mail: volynec-s@bk.ru

Abstract. This paper demonstrates a numerical experiment seeking for the frequencies of free oscillations of a heterogeneous pipeline when its geometrical and mechanical characteristics vary. This experiment enabled to determine the limits for application of the shell and the rod theories. A heterogeneous cylinder bilayer (steel pipe and reinforced concrete) shell of finite length was considered a calculation model. By reference to hypothesis of the semi-torque-free theory of thin shells, author applied for calculations a previously derived equation of shell motion.

Keywords: heterogeneous shell, free oscillations, trunk gas pipeline, original surface, thin-walled shell.

References

1. GUSEV, A.A., A.V. LOKTEV, A.V. MALAKHOV. The design details of gas main pipelines for the water grounds [Osobennosti proyektirovaniya magistralnykh gazoprovodov na obvodnennykh uchastkakh]. In: *Proc. of Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseyev*, 2017, no. 3 (118), pp. 127–134. (Russ.).
2. AKSELRAD, E.L. On theory of heterogeneous isotropic shells [K teorii neodnorodnykh izotropnykh obolochek]. *Izvestiya AN SSSR. Otdeleniye Tekhnicheskikh Nauk. Mekhanika i Mashinostroyeniye*, 1958, no. 6, pp. 56–62. (Russ.).
3. Ilin, V.P. On calculation of curvilinear bimetallic tubes [K raschetu krivolinyenykh bimetallicheskikh trub]. *Izvestiya AN SSSR. Mekhanika Tverdogo Tela*, 1973, no. 5, pp. 152–159, ISSN 1026-3519. (Russ.).
4. SOKOLOV, V.G., I.O. RAZOV, S.I. VOLYNETS. Free oscillations of heterogeneous thin cylinder ground-embedded shells [Svobodnyye kolebaniya neodnorodnykh tonkikh tsilindricheskikh obolochek, zaglublennykh v grunt]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2021, no. 1(46): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 190–195. ISSN 2306-8949. (Russ.).
5. BOLOTIN, V.V. Oscillations and steadiness of an elastic cylindrical shell within a flow of a compressible fluid [Kolebaniya i ustoychivost uprugoy tsilindricheskoy obolochki v potoke szhimayemoy zhidkosti]. *Inzhenernyy Sbornik*, 1956, vol. 24, pp. 3–16. (Russ.).
6. PANOVKO, Ya.G. *Fundamentals of applied oscillation theories* [Osnovy prikladnykh teoriy kolebaniy]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1967. (Russ.).
7. PANOVKO, Ya.G., I.I. GUBANOVA. *Steadiness and oscillations of elastic systems: modern concepts, paradoxes and mistakes* [Ustoychivost i kolebaniya uprugikh system: sovremennyye kontseptsii, paradoksy i oshibki]. 6th ed. Moscow: KomKniga, 2007. (Russ.).
8. RAZOV, I.O. Studying free oscillations of thin-wall large-diameter above-ground pipelines [Issledovaniye svobodnykh kolebaniy tonkostennykh truboprovodov bolshogo diametra pri nazemnoy prokladke]. In: *Collected papers of the International conference "Topical problems of construction, ecology and power saving in situation of Western Siberia"*, 2014, vol. 2, pp. 42–48. (Russ.).

Сведения об авторах

<i>Абдулагатов Ильмутдин Магомедович</i>	д.т.н., профессор, заведующий лабораторией Института проблем геотермии и возобновляемых источников энергии – филиала Объединенного института высоких температур РАН в г. Махачкале. E-mail: ilmutdina@gmail.com
<i>Абдулагатова Зумруд Заидовна</i>	к.т.н., доцент Дагестанского государственного университета. E-mail: abdulagatova@yandex.ru
<i>Абдуллаев Фируддин Г.</i>	доцент Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности. E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru
<i>Абдурашидова Аида Айдемировна</i>	к.т.н., старший преподаватель Института проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН.
<i>Александров Игорь Станиславович</i>	к.т.н., заведующий кафедрой Калининградского государственного технического университета. E-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru
<i>Аливердиев Абутраб Александрович</i>	д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала объединенного Института высоких температур РАН в г. Махачкале. E-mail: aliverdi@mail.ru
<i>Алиев Расул Магомедович</i>	д.т.н., профессор, главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала объединенного Института высоких температур РАН в г. Махачкале. E-mail: georgomooo@yandex.ru
<i>Амирова Анисе Александровна</i>	старший инженер Института физики им. Х. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН. E-mail: anise65@mail.ru
<i>Анисимов Михаил А.</i>	Физико-технический институт и Департамент химических и биомолекулярных технологий Мэрилендского университета. E-mail: anisimov@umd.edu
<i>Бадалян Александр Гарегинович</i>	PhD, научный сотрудник Университета Аделаиды (Австралия). E-mail: alexander.badalyan@adelaide.edu.au
<i>Бадрызлов Никита Владимирович</i>	младший научный сотрудник Московского центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: N_Badryzlov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Базаев Ахмед Рамазанович</i>	д.т.н., главный научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН в г. Махачкале. E-mail: emilbazaev@gmail.com
<i>Базаев Эмиль Ахмедович</i>	к.т.н., ведущий научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН в г. Махачкале. E-mail: emilbazaev@gmail.com
<i>Бакин Дмитрий Александрович</i>	начальник Лаборатории проектирования разработки перспективных объектов НПТР Отделения разработки и эксплуатации месторождений НПТР (г. Тюмень) Центра разработки и эксплуатации месторождений НПТР ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Bakin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Барзаева Мадина Ахьятовна</i>	заместитель директора по проектной и инновационной работе Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова. E-mail: madinaborz@mail.ru
<i>Бедриковецкий Павел Григорьевич</i>	д.т.н., профессор Университета Аделаиды (Австралия). E-mail: pavel.bedrikovetsky@adelaide.edu.au
<i>Бейбалаев Ветлугин Джабраилович</i>	к.ф.-м.н., доцент Дагестанского государственного университета. E-mail: kaspij_03@mail.ru

<i>Богатырев Александр Федорович</i>	д.т.н., профессор филиала Национального исследовательского университета «МЭИ» в г. Смоленске. E-mail: Tfs209@yandex.ru
<i>Болдырев Дмитрий Владимирович</i>	к.т.н., доцент Северо-Кавказского федерального университета. E-mail: d.bpltd@yandex.ru
<i>Вайниловский Эдуард Константинович</i>	преподаватель Кубанского государственного технологического университета. E-mail: crunge@mail.ru
<i>Волков Дмитрий Павлович</i>	к.т.н., доцент, тьютор Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики. E-mail: dp-lv@yandex.ru
<i>Вольнец Святослав Игоревич</i>	ассистент Тюменского индустриального университета. E-mail: volynec-s@bk.ru
<i>Гайдаров Азамат Миталимович</i>	заместитель начальника лаборатории Центра технологий строительства и ремонта скважин ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: a_gaydarov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Гёкбел Берк</i>	Энергетический центр «Анатолийские плазменные технологии» (Турция)
<i>Герасимов Анатолий Алексеевич</i>	д.т.н., профессор Калининградского государственного технического университета. E-mail: anatoliy.gerasimov@klgtu.ru
<i>Григорьев Борис Афанасьевич</i>	д.т.н., чл.-корр. РАН, начальник отдела ученого совета ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Григорьев Евгений Борисович</i>	д.т.н., заместитель начальника Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Гумеров Фарид Мухамедович</i>	д.т.н., профессор Казанского национального исследовательского технологического университета. E-mail: gum@kstu.ru
<i>Зарипов Зуфар Ибрагимович</i>	д.т.н., доцент Казанского национального исследовательского технологического университета. E-mail: office@kstu.ru
<i>Заричняк Юрий Петрович</i>	д.ф.-м.н., профессор, доцент Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики. E-mail: zarich4@gmail.com
<i>Зейнижахром Аббас</i>	PhD, старший лектор Университета Аделаиды (Австралия). E-mail: abbas.zeinjahromi@adelaide.edu.au
<i>Каллаев Сулейман Нурулисламович</i>	д. ф.-м. н., заместитель директора по научной работе Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН. E-mail: kallaev-s@rambler.ru
<i>Карагеорго Темис</i>	Австралийская кафедра нефти, газа и энергетических ресурсов Университета Аделаиды. E-mail: themis.carageorgos@adelaide.edu.au
<i>Касперович Александр Геннадьевич</i>	ведущий инженер-технолог Инженерно-технического центра ООО «Газпром переработка». E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru
<i>Козлов Александр Дмитриевич</i>	д.т.н., профессор, руководитель ГНМЦ «ССД» ФГБУ «ВНИИМС». E-mail: kozlov@vniims.ru
<i>Колобаев Виктор Александрович</i>	начальник отдела ФГБУ «ВНИИМС». E-mail: kolobaev@vniims.ru

<i>Конесев Геннадий Васильевич</i>	д.т.н., профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета. E-mail: konesev.burenic@mail.ru
<i>Кузнецов Михаил Александрович</i>	д.т.н., доцент, профессор Тамбовского государственного технического университета. E-mail: kuznectam@mail.ru
<i>Кучеренко Мария Александровна</i>	к.т.н., доцент филиала Национального исследовательского университета «МЭИ» в г. Смоленске. E-mail: Tfs209@yandex.ru
<i>Кучеров Владимир Георгиевич</i>	к.т.н., д.ф.-м.н., профессор РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, профессор Королевского технологического университета (Швеция). E-mail: vladimir.kutcherov@energy.kth.se
<i>Лаптев Юрий Александрович</i>	к.т.н., старший научный сотрудник, ведущий инженер Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики. E-mail: laptev_yua@mail.ru
<i>Магомадов Алексей Сайпудинович</i>	д.т.н., профессор кафедры физики Кубанского государственного технологического университета. E-mail: mag_as@bk.ru
<i>Макеенкова Ольга Андреевна</i>	к.т.н., доцент Смоленского государственного университета. E-mail: Tfs209@yandex.ru
<i>Малофеев В.А.</i>	Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова
<i>Минцаев Магомед Шавалович</i>	д.т.н., доцент, ректор Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова. E-mail: e-mail: ranas@rambler.ru
<i>Митропов Владимир Викторович</i>	к.т.н., доцент Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики. E-mail: v_mit@mail.ru
<i>Моторин Дмитрий Викторович</i>	начальник Центра мониторинга и сопровождения эксплуатации месторождений ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Motorin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Недзвецкий Максим Юрьевич</i>	к.э.н., генеральный директор ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: M_Nedzvetskiy@vniigaz.gazprom.ru
<i>Немзер Борис Владиленич</i>	Ph.D., вице-президент по НИОКР – управляющий директор Научно-исследовательского центра VDF FutureCeuticals, Inc., Иллинойский университет в Урбана-Шампейн E-mail: bnemzer@futureceuticals.com
<i>Нестеров Павел Александрович</i>	начальник бюро ПАО «Тамбовский завод «Электроприбор». E-mail: kuznectam@mail.ru
<i>Овчинников Николай Александрович</i>	к.т.н., доцент Ковровской государственной технологической академии им. В.А. Дегтярева. E-mail: anikov@yandex.ru
<i>Омельченко Олег Анатольевич</i>	научный сотрудник Отделения мониторинга и сопровождения эксплуатации месторождений (г. Тюмень) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: O_Omelchenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Османова Баджиханум Камильевна</i>	научный сотрудник Лаборатории теплофизики и возобновляемой энергетики Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН в г. Махачкале. E-mail: badji@mail.ru
<i>Пылев Евгений Анатольевич</i>	к.г.н., начальник Центра геологического сопровождения разработки месторождений Европейской части и Западной Сибири ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: E_Pylev@vniigaz.gazprom.ru

<i>Романов Николай Николаевич</i>	к.т.н., доцент Санкт-Петербургского университета государственной противопожарной службы МЧС России. E-mail: nik57nik@mail.ru
<i>Рыбальченко Вадим Викторович</i>	к.г.-м.н., начальник управления ПАО «Газпром». E-mail: V.Rybalchenko@adm.gazprom.ru
<i>Рыжов Алексей Евгеньевич</i>	д.г.-м.н., заместитель начальника Корпоративного центра исследования пластовых систем (кern и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: A_Ryzhov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Рычков Дмитрий Александрович</i>	начальник лаборатории Центра технико-технологических решений по освоению новых месторождений (г. Тюмень) ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Rychkov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Сенгерс Ян Винсент</i>	Физико-технический институт и Департамент химических и биомолекулярных технологий Мэрилендского университета. E-mail: sengers@umd.edu
<i>Симонова Марина Александровна</i>	к.т.н., доцент Высшей школы техносферной безопасности Инженерно-строительного института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. E-mail: masima62@inbox.ru
<i>Старовойтов Владислав Валентинович</i>	руководитель проекта ООО «Авелар Солар Технолоджи». E-mail: Starovoitov_V_V@mail.ru
<i>Сухих Андрей Анатольевич</i>	д.т.н., доцент, профессор НИУ «МЭИ». E-mail: SukhikhAA@mpei.ru
<i>Украинцева Дарья Евгеньевна</i>	заместитель начальника Лаборатории анализа эксплуатации промышленных объектов Отделения мониторинга и сопровождения эксплуатации месторождений (г. Тюмень) Центра мониторинга и сопровождения эксплуатации месторождений ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Ukrainitseva@vniigaz.gazprom.ru
<i>Фарзалиев Беджан Ибрагим оглы</i>	к.т.н., dr., профессор Университета Анкары (Турция). E-mail: beycanibrahimoglu@yahoo.com
<i>Фарзалиев Беджан Ибрагим оглы мл.</i>	Энергетический центр «Анатолийские плазменные технологии» (Турция). E-mail: info@anadoluplazma.com
<i>Фатеев Дмитрий Георгиевич</i>	заместитель начальника Корпоративного научно-технического центра освоения новых месторождений и участков недр ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: D_Fateev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Хайрутдинов Венер Фаилевич</i>	д.т.н., профессор Казанского национального исследовательского технологического университета. E-mail: office@kstu.ru
<i>Цветков Олег Борисович</i>	д.т.н., профессор, доцент Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики. E-mail: tsvetkov@itmo.ru
<i>Цуркова Людмила Михайловна</i>	старший научный сотрудник Лаборатории анализа эксплуатации промышленных объектов Отделения мониторинга и сопровождения эксплуатации месторождений (г. Тюмень) Центра мониторинга и сопровождения эксплуатации месторождений ООО «Газпром ВНИИГАЗ». E-mail: L_Tsurkova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Шмелев Фрол Михайлович</i>	начальник Интернет-центра Кубанского государственного технологического университета. E-mail: shmelfrol@gmail.com
<i>Якубов Тимур Вахаевич</i>	заведующий кафедрой Грозненского государственного нефтяного технического университета им. академика М.Д. Миллионщикова. E-mail: istimur2007@ya.ru

Information about the authors

<i>Abdulagatov Ilmutdin Magomedovich</i>	doctor of engineering, professor, head of a laboratory at the Institute for Problems of Geothermics and Renewable Energy Research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. E-mail: ilmutdina@gmail.com
<i>Abdulagatova Zumrud Zaidovna</i>	candidate of engineering, assistant professor at Dagestan State University. E-mail: abdulagatova@yandex.ru
<i>Abdullayev Firuddin G.</i>	assistant professor at Azerbaijan State Oil and Industry University. E-mail: firuddin.abdullayev@bk.ru
<i>Abdurashidova Aida Aydemirovna</i>	candidate of engineering, senior lecturer at the Institute for Problems of Geothermics and Renewable Energy Research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences.
<i>Aleksandrov Igor Stanislavovich</i>	candidate of engineering, head of a chair at Kaliningrad State Technical University. E-mail: igor.aleksandrov@klgtu.ru
<i>Aliverdiyev Abutrab Aleksandrovich</i>	doctor of physics and mathematics, chief research associate at the Institute for Problems of Geothermics and Renewable Energy Research – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. E-mail: aliverdi@mail.ru
<i>Aliyev Rasul Magomedovich</i>	doctor of physics and mathematics, head of a chair at the Dagestan State Technical University. E-mail: geopromooo@yandex.ru
<i>Amirova Anise Aleksandrovna</i>	senior engineer at the Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS. E-mail: anise65@mail.ru
<i>Anisimov Mikhail A.</i>	Institute for Physical Science and Technology and Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Maryland. E-mail: anisimov@umd.edu
<i>Badalyan Aleksandr Gareginovich</i>	PhD, research fellow at the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: alexander.badalyan@adelaide.edu.au
<i>Badryzlov Nikita Vladimirovich</i>	junior research associate at the Moscow center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: N_Badryzlov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Bakin Dmitriy Aleksandrovich</i>	head of the Laboratory for designing development of promising objects in Nadym-Pur-Taz Region in the Division for development and operation of fields in Nadym-Pur-Taz Region (Tyumen) of the Center for development and operation of fields in Nadym-Pur-Taz Region at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Bakin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Barzayeva Madina Akhyetovna</i>	deputy director on projects and innovations of the Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov. E-mail: madinaborz@mail.ru
<i>Bazayev Akhmed Ramazanovich</i>	doctor of engineering, chief research associate at the Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS. E-mail: emilbazaev@gmail.com
<i>Bazayev Emil Akhmedovich</i>	candidate of engineering, leading research associate at the Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS. E-mail: emilbazaev@gmail.com
<i>Bedrikovetskiy Pavel Grigoryevich</i>	doctor of engineering, professor at the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: pavel.bedrikovetskiy@adelaide.edu.au

<i>Beybalayev Vetlugin Dzhabrailovich</i>	candidate of physics and mathematics, assistant professor at the Dagestan State University. E-mail: kaspjij_03@mail.ru
<i>Bogatyrev Aleksandr Fedorovich</i>	doctor of engineering, professor at the Smolensk Branch of National Research University "MPEI". E-mail: sfmpeisc@sci.smolensk.ru
<i>Boldyrev Dmitriy Vladimirovich</i>	candidate of engineering, assistant professor at the North-Caucasus Federal University. E-mail: d.bpltd@yandex.ru
<i>Carageorgos Themis</i>	Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia) E-mail: themis.carageorgos@adelaide.edu.au
<i>Fateyev Dmitriy Georgiyevich</i>	deputy head of the Corporate scientific-technical center for development of new fields and subsoil sites at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Fateev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gaydarov Azamat Matalimovich</i>	deputy head of the the Laboratory for development of well construction technologies of the Center for well construction and repair technologies at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Gaydarov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gerasimov Anatoliy Alekseyevich</i>	doctor of engineering, professor of Kaliningrad State Technical University. E-mail: anatoliy.gerasimov@klgtu.ru
<i>Gökbek Berk</i>	Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi
<i>Grigoryev Boris Afanasyevich</i>	doctor of engineering, correspondent member of RAS, head of the Scientific council division at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: B_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Grigoryev Yevgeniy Borisovich</i>	doctor of engineering, deputy head of the Moscow center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ. E-mail: E_Grigoriev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gumerov Farid Mukhamedovich</i>	doctor of engineering, professor at the Kazan National Research Technological University. E-mail: gum@kstu.ru
<i>Ibrahimoglu Beycan</i>	candidate of engineering, dr., professor at Ankara Science University (Turkey). E-mail: beycanibrahimoglu@yahoo.com
<i>Ibrahimoglu Beycan, jun.</i>	employee at the Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi (Turkey). E-mail: info@anadoluplazma.com
<i>Kallayev Suleyman Nurilislamovich</i>	doctor of physics and mathematics, deputy director on science of the Institute of Physics named after H.I. Amirkhanov, DSC RAS. E-mail: kallaev-s@rambler.ru
<i>Kasperovich Aleksandr Gennadyevich</i>	leading process engineer at the Engineering-Technical Center of the Gazprom Pererabotka LLC. E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru
<i>Khayrutdinov Vener Failyevich</i>	doctor of engineering, professor at the Kazan National Research Technological University. E-mail: office@kstu.ru
<i>Kolobayev Viktor Aleksandrovich</i>	head of the department at the All-Russian Scientific Research Institute of Metrological Service. E-mail: kolobaev@vniims.ru
<i>Konesev Gennadiy Vasilyevich</i>	doctor of engineering, professor at the Ufa State Petroleum Technological University. E-mail: konesev.burenie@mail.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. E-mail: kozlov@vniims.ru
<i>Kucherenko Mariya Aleksandrovna</i>	candidate of chemistry, assistant professor at the Smolensk Branch of National Research University "MPEI". E-mail: Tfs209@yandex.ru
<i>Kuchеров Vladimir Georgievich</i>	candidate of engineering, doctor of physics and mathematics, professor of National University of Oil and Gas «Gubkin University», professor of KTH Royal Institute of Technology (Stockholm). E-mail: vladimir.kutcherov@energy.kth.se
<i>Kuznetsov Mikhail Aleksandrovich</i>	doctor of engineering, docent, professor at the Tambov State Technical University. E-mail: kuznectam@mail.ru
<i>Laptev Yuriy Aleksandrovich</i>	candidate of engineering, senior research associate, leading engineer at the ITMO University. E-mail: laptev_yua@mail.ru
<i>Magomadov Aleksyey Saypudinovich</i>	doctor of engineering, professor of the Physics chair at the Kuban State Technological University. E-mail: mag_as@bk.ru
<i>Makeyenkova Olga Andreyevna</i>	candidate of engineering, assistant tutor at the Smolensk Branch of National Research University "MPEI". E-mail: fizmat@smolgu.ru
<i>Malofeev V.A.</i>	Grozny State Oil Technical University
<i>Mintsayev Magomed Shavalovich</i>	doctor of engineering, docent, rector of the Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov. E-mail: e-mail: ranas@rambler.ru
<i>Mitropov Vladimir Viktorovich</i>	candidate of engineering, assistant professor at the ITMO University. E-mail: v_mit@mail.ru
<i>Motorin Dmitriy Viktorovich</i>	head of the Center for monitoring and field operation support at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: D_Motorin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Nedzvetskiy Maksim Yuryevich</i>	candidate of economics, general director of the Gazprom VNIIGAZ LLC, deputy head of a department at the Gazprom PJSC. E-mail: M_Nedzvetskiy@vniigaz.gazprom.ru
<i>Nemzer Boris Vladilenovich</i>	Ph.D. – Vice President of R&D – Managing Director of Research and Analytical Center VDF FutureCeuticals, Inc., University of Illinois at Urbana-Champaign E-mail: bnemzer@futureceuticals.com
<i>Nesterov Pavel Aleksandrovich</i>	head of a bureau at the Tambov plant "Elektropribor" PJSC. E-mail: kuznectam@mail.ru
<i>Omelchenko Oleg Anatolyevich</i>	research associate in the Tyumen division of the Center for monitoring and field operation support at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: OmelchenkoOA@tngg.ru
<i>Osmanova Badzhikhanum Kamilyevna</i>	research associate in the Laboratory for thermal physics and renewable power engineering at the Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Makhachkala subsidiary of the Joint Institute for High Temperatures of RAS. E-mail: badji@mail.ru
<i>Ovchinnikov Nikolay Aleksandrovich</i>	candidate of engineering, assistant professor at the The Kovrov State Technological Academy named after V.A. Degtyarev. E-mail: anikov@yandex.ru
<i>Pylev Yevgeniy Anatolyevich</i>	candidate of geography, head of the Center for geological support of fields development in the European area and Western Siberia at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: E_Pylev@vniigaz.gazprom.ru

<i>Romanov Nikolay Nikolayevich</i>	candidate of engineering, assistant professor at the University of State Fire Service of EMERCOM of Russia. E-mail: nik57nik@mail.ru
<i>Rybalchenko Vadim Viktorovich</i>	candidate of geology and mineralogy, head of an administration body at the Gazprom PJSC. E-mail: V.Rybalchenko@adm.gazprom.ru
<i>Rychkov Dmitriy Aleksandrovich</i>	head of a laboratory in the Siberian scientific-technological center (Tyumen) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: Rychkov@tngg.ru
<i>Ryzhov Aleksy Yevgenyevich</i>	doctor of geology and mineralogy, deputy head of the Moscow center for research of bedded systems (core and fluids) at the Gazprom VNIIGAZ LLC. E-mail: A_Ryzhov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Sengers Jan Vincent</i>	Institute for Physical Science and Technology and Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Maryland. E-mail: sengers@umd.edu
<i>Shmelev Frol Mikhaylovich</i>	head of the Internet center at the Kuban State Technological University. E-mail: shmelfrol@gmail.com
<i>Simonova Marina Aleksandrovna</i>	candidate of engineering, assistant professor at the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. E-mail: masima62@inbox.ru
<i>Starovoytov Vladislav Valentinovich</i>	head of a project at the Avelar Solar Technology LLC. E-mail: Starovoitov_V_V@mail.ru
<i>Sukhikh Andrey Anatolyevich</i>	doctor of engineering, docent, professor at the National Research University "Moscow Power Engineering Institute". E-mail: SukhikhAA@mpei.ru
<i>Tsurkova Lyudmila Mikhaylovna</i>	senior research associate of the Laboratory for analysis of field facilities operation in the Division for monitoring and field operation support (Tyumen) of the Center for monitoring and field operation support at the Gazprom VNIIGZ LLC. E-mail: L_Tsurkova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Tsvetkov Oleg Borisovich</i>	doctor of engineering, professor, assistant professor at the ITMO University. E-mail: tsvetkov@itmo.ru
<i>Ukrainitseva Darya Yevgenyevna</i>	deputy head of the Laboratory for analysis of field facilities operation in the Division for monitoring and field operation support (Tyumen) of the Center for monitoring and field operation support at the Gazprom VNIIGZ LLC. E-mail: D_Ukrainitseva@vniigaz.gazprom.ru
<i>Vaynilovskiy Eduard Konstantionovich</i>	tutor at the Kuban State Technological University. E-mail: crunge@mail.ru
<i>Volkov Dmitriy Pavlovich</i>	candidate of engineering, doctor of physics and mathematics, professor, assistant professor of ITMO University. E-mail: dp-lv@yandex.ru
<i>Volynets Svyatoslav Igorevich</i>	assistant tutor at Tyumen Industrial University. E-mail: Volynec-s@bk.ru
<i>Yakubov Timur Vakhayevich</i>	chairholder at the Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov. E-mail: istimur2007@ya.ru
<i>Zarichnyak Yuriy Petrovich</i>	candidate of engineering, doctor of physics and mathematics, professor, assistant professor of ITMO University. E-mail: zarich4@gmail.com
<i>Zaripov Zufar Ibragimovich</i>	doctor of engineering, associate professor at the Kazan National Research Technological University. E-mail: office@kstu.ru
<i>Zeinijahromi Abbas</i>	PhD, Senior Lecturer at the Australian School of Petroleum and Energy Resources in the University of Adelaide (Australia). E-mail: abbas.zeinijahromi@adelaide.edu.au