

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ МЕТАН-ПРОПАН-ПЕНТАН В МИКРОПОРАХ ПОРОШКА СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ СТЕКЛА

Для трехкомпонентной смеси метана, пропана и пентана в молярных соотношениях, соответственно, 0,50 : 0,35 : 0,15 были проведены исследования рТ-диаграмм в свободном объеме и в пористой среде стеклянных сферических частиц со средним диаметром ~25 мкм. Показано, что для всего температурного диапазона двухфазной области фазовой диаграммы влияние пористой среды сводятся только к незначительному снижению давления. В то же время в однофазной области фазовой диаграммы поведения рТ-диаграмм в свободном объеме и в пористой среде различаются качественно: для смеси в пористой среде наблюдаются более слабая зависимость давления от температуры по сравнению с таковой для свободного объема. Высказана гипотеза, согласно которой влияние пористой среды на свойства смеси обусловлено эффектами мономолекулярного и капиллярного механизмов адсорбции, в результате которых в пористой среде возникает градиент состава вдоль нормали к поверхности поры, а для однофазной области – и градиент плотности.

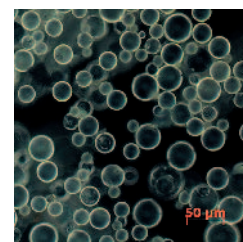
**Ключевые слова:** микропоры, взаимодействие с поверхностью пор, многокомпонентные смеси углеводородов, рТ-диаграмма.

### Введение

Поведение вещества в микро- и наноразмерных пористых средах представляет не только большой практический интерес для решения задачи оптимальной газоотдачи пластов, но и является одной из фундаментальных проблем для современной физики и химии. Известно, что ограниченная геометрия пор может оказывать существенное влияние на термодинамические свойства находящихся в них флюидов. Ограниченный масштаб пор, а также взаимодействия между веществом в порах и поверхнос-

тью субстрата могут уширять фазовые переходы первого рода и смещать фазовые границы на рТ-диаграмме заключенного в порах вещества (Fretwell et al., 1996; Thommes et al., 2002; Evans, 1990).

*Рис. 1. Фотография стеклянных микрочастиц порошка фирмы MNG Strahlanlagen GmbH, применяемого в экспериментах в качестве пористой среды.*



Окончание статьи Р.Х. Закирова «Роль геолого-гидродинамического моделирования...»

точного объема исходной информации и квалифицированных исполнителей, применение моделей позволяет более точно прогнозировать показатели разработки, оптимизировать эксплуатационные затраты и капитальные вложения.

Таким образом, геолого-гидродинамическое моделирование является, в первую очередь, мощным инструментом исследования, позволяющим интегрировать большой объем разнородной информации, получить представление о многогранном сложнейшем процессе разработки нефтяных залежей. Использование моделей при проектировании разработки, при глубоком знании возможностей и недостатков программных средств моделирования, заложенных в них математических моделей, позволяет существенно увеличить знания о строении и процессах выработки запасов и повысить как технологическую, так и экономическую эффективность добычи нефти.

### Литература

Закиров Р.Х. Разработка и внедрение методов воздействия на пласты на основе компьютерного моделирования. *Нефтяное хозяйство*. №11. 2000. 54-55.

Закиров Р.Х. Подходы к совершенствованию проектирования разработки с трудноизвлекаемыми запасами нефти. *Основной ресурс*. №1. 2005. 67-68.

Муслимов Р.Х. Современные методы управления разработкой

нефтяных месторождений с применением заводнения. Казань: Изд-во Каз. ун-та. 2003. 596.

Муслимов Р.Х. Современные методы повышения нефтеизвлечения: проектирование, оптимизация и оценка эффективности. Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ. 2005. 688.

### R.Kh. Zakirov. Role of geological-hydrodynamic modelling at designing of oil field development

Geological-hydrodynamic modeling is an integral part at the analysis and designing of oil field development. Use of modeling and its role are defined by features of geological structure and a condition of operational objects development.

**Keywords:** geological-hydrodynamic model, adaptation of models, designing of development.

### Рустам Харисович Закиров

К. ф.-м. н., ген. дир. научно-исследовательского центра геологии и технологии нефти и газа (НИЦ «Геотехнефтегаз»). Научные интересы: геологическое и гидродинамическое моделирование, проектирование разработки нефтяных месторождений.



420045, Россия, г. Казань, ул. Н. Ершова, 29. Тел./факс: (843) 295-39-31/273-03-64.

В этой работе мы представляем результаты исследования рТ-диаграмм смеси углеводородов метана, пропана и пентана, помещенной в микропористую среду сферических частиц стекла. Измерения проводились в широком диапазоне температур в изохорных условиях. Полученные результаты анализировались и сравнивались с результатами исследований рТ-диаграмм для тройной смеси того же состава и той же плотности в свободном объеме экспериментальной ячейки, что дает возможность сравнить термодинамические свойства тройной смеси в свободном объеме и в ограниченной геометрии микропор.

### 1. Эксперимент

Экспериментальная ячейка объемом 3.17(1) см<sup>3</sup> была заполнена порошком производства фирмы MNG Strahlanlagen GmbH, состоящим из стеклянных сфер средним диаметром около 25 мкм (Рис. 1) при распределении диаметра частиц от ~10 мкм до ~50 мкм. Объем свободного порового пространства в экспериментальной ячейке был определен равным 1.18(1) см<sup>3</sup>, таким образом, пористость среды составила ~0.374. Для исследования рТ-диаграмм тройной смеси в свободном объеме применялась та же самая пробирка объемом 3.17(1) см<sup>3</sup>, освобожденная от пористой среды. В обоих случаях применялся метод заполнения экспериментальной ячейки компонентами углеводородной смеси, описанный в работе (Мутина и др., 2007), т.е. пробирка заполнялась последовательно в порядке увеличения характерного давления насыщенных паров (пентан → пропан → метан) в мольном соотношении 0.15 : 0.35 : 0.50, соответственно. Тройные смеси с указанным молярным соотношением между компонентами приготавливались таким образом, чтобы их плотности в свободном объеме и в пористой среде были одинаковы. Контроль весов флюидов, последовательно заполняющих экспериментальную ячейку, осуществлялся взвешиванием экспериментальной ячейки во время процедуры заполнения компонентами углеводородной смеси. Вес каждого компонента, заполнившего экспериментальную ячейку, отклонялся от расчетного значения на величину не более 1%, при этом точность определения веса экспериментальной ячейки на лабораторных весах составляла ±0.1 мг. В результате, как для свободного объема, так и для пористой среды, были последовательно приготовлены и исследованы два ряда образцов со следующими значениями плотностей: 0.150 ± 0.002, 0.256 ± 0.003 и 0.350 ± 0.004 г/см<sup>3</sup>.

Температура экспериментальной ячейки стабилизировалась с точностью не хуже, чем ±0.5 К. Точность измерения давления была определена на уровне 0.5% во всем диапазоне измерений. Измерения давления проводились с помощью дифференциального датчика оригинальной конструкции, отличающегося малой величиной внутреннего свободного объема (~1 мм<sup>3</sup>).

### 2. Результаты и их обсуждение

Критические параметры исследуемой тройной смеси определялись по методу, предложенному P.L. Chueh и J.M. Prausnitz (Chueh et al., 1967). В результате, были получены следующие значения: T<sub>c</sub> = 347.2 К и p<sub>c</sub> = 102.5 атм., которые оказались в хорошем согласии с диаграммой зависимости критического давления и критической температуры от состава смеси «метан-пропан-пентан», постро-

енной в (Уэйлес, 1989) на основании данных из (Sage et al., 1939). При этом значение критической плотности, рассчитанное указанным методом, оказалось равным ρ<sub>c</sub> = 0.261 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, нами исследовались тройные смеси, у которых однофазное состояние для смеси с плотностью ρ = 0.350 г/см<sup>3</sup> (ρ > ρ<sub>c</sub>) представляет собой жидкость, для смеси с ρ = 0.150 г/см<sup>3</sup> (ρ < ρ<sub>c</sub>) – газ, а смесь с ρ = 0.256 г/см<sup>3</sup> имеет плотность, близкую к критической.

Графики рТ-диаграмм тройной смеси углеводородов в свободном объеме экспериментальной ячейки и в микропористой среде сферических частиц стекла представлены на рис.2.

Для описания рТ-поведения смеси углеводородов оказалось пригодным относительно простое уравнение Пенга-Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}, \tag{1}$$

где параметры а и b являются функциями критической температуры и критического давления компонентов смеси, а параметр α – функцией ацентрических коэффициентов компонентов смеси и приведенной температуры:

$$b = \sum_{j=1..3} z_j \cdot b_j = \Omega_b R \sum_{j=1..3} z_j \frac{T_{c,j}}{P_{c,j}}$$

$$\alpha a = \sum_{i=1..3} \sum_{j=1..3} z_i z_j (1 - k_{i,j}) \sqrt{(\alpha a)_i (\alpha a)_j}$$

$$a_j = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,j}^2}{P_{c,j}} \cdot \sqrt{\alpha_j} = 1 + \left(1 - \sqrt{T/T_{c,j}}\right) \times$$

$$\times (0.48508 + 1.55171\omega_j - 0.15613\omega_j^2), \tag{2}$$

где z<sub>j</sub> – мольная доля j-ого компонента смеси, k<sub>i,j</sub> – параметры бинарного взаимодействия, взятые из работы (Уэйлес, 1989), Ω<sub>a</sub> = 0.45724, Ω<sub>b</sub> = 0.07780 и ω<sub>j</sub> – ацентрический коэффициент j-ого компонента.

Как следует из данных, представленных на Рис. 2, в двухфазной области тройная смесь углеводородов в микропористой среде в области двухфазного состояния характеризуется, по сравнению со свободным объемом, несколько сниженными (примерно на 3%) значениями давления. В однофазной же области появляются качественные расхождения, выраженные, прежде всего, в уменьшении наклона графика давления в микропористой среде по сравнению с графиком давления тройной смеси в свободном объеме. Причем, по мере увеличения плотности смеси углеводородов, расхождения в поведении рТ-диаграмм в однофазной области становятся более заметными.

Отмеченные особенности рТ-диаграмм исследуемой тройной смеси в микропористой среде связаны, по нашему мнению, прежде всего с адсорбцией углеводородов на поверхности сферических частиц стекла. Адсорбция, как наиболее вероятный механизм изменения фазовых границ в пористой среде, рассматривалась, в частности, в работах (Fretwell et al., 1996; Thommes et al., 2002). В нашем случае, для смеси углеводородов, в этом механизме, очевидно, могут проявляться дополнительные особенности, связанные с селективной адсорбцией. Так, естественно

предположить, что в первую очередь адсорбируется компонент смеси с наибольшим молекулярным весом, т.е. пентан. Выполненные нами расчеты с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона действительно предсказывают уменьшение наклона рТ-диаграмм в однофазной области фазовой диаграммы при уменьшении содержания пентана в исследуемой тройной смеси. Однако, для полного количественного согласия расчетов с экспериментальными данными оказалось необходимым в пористой среде исключать из процесса формирования давления в системе такое количество пентана, которое многократно превышает расчетное значение, необходимое для заполнения монослоя в режиме мономолекулярной адсорбции.

В работах (Архипов и др., 2007; Пименов и др., 2003) исследовалась адсорбция пентана и гексана при контакте их насыщенных паров с веществом насыпных микропористых сред и с нанопористым стеклом "Vycor". Оценки количества адсорбированного вещества также как и в нашем случае привели к значениям, многократно превышающим количество вещества, адсорбированного в мономолекулярном слое. На основании экспериментальных данных, полученных методом ЯМР  $^1\text{H}$ , авторы этих работ сделали заключение о преимущественно капиллярном характере адсорбции в исследуемых пористых средах, при котором адсорбируемое вещество располагается с состоянием конденсированной жидкости в узких щелях между стеклянными сферическими частицами и в нанопорах стекла "Vycor".

В первом приближении представляется возможным аналогичное представление (о капиллярном механизме адсорбции) распространить и на исследуемую нами тройную смесь углеводородов «метан-пропан-пентан». Во всяком случае, для смеси с плотностью  $\rho < \rho_c$  такой подход не приводит ни к каким противоречиям. Действительно, для образцов с  $\rho < \rho_c$  однофазная область соответствует состоянию газа, молекулы которого имеют возможность формировать области конденсированной "жидкости" в соответствующих областях пористого пространства по механизму сначала мономолекулярной, а затем, капиллярной сорбции. В данном случае слово "жидкость" взято в кавычки в связи с тем, что ее свойства из-за нахождения в ограниченном пространстве пористой среды могут отличаться от свойств обычной жидкости. Более того, легко допустить, что из-за селективности взаимодействия поверхности поры к компонентам углеводородной смеси составы газа и адсорбированной "жидкости" не будут одинаковы: в микропорах между стеклянными частицами будет располагаться преимущественно конденсат пентана с растворенным в нем некоторым количеством пропана и метана. Детальное рассмотрение фазового равновесия и термодинамических свойств флюидов в микроскопических порах содержится, в частности, в работе (Evans, 1990).

Однофазное состояние тройной смеси при значениях плотности  $\rho > \rho_c$  представляет собой жидкость, т.е. жидкостью заполнено все поровое пространство. В этой связи все вышеприведенные рассуждения представляются неприменимыми, так как при полном заполнении пористого пространства жидкостью все эффекты, связанные с адсорбцией, должны быть скомпенсированы. Тем не менее, эффект влияния пористой среды, как видно из эксперимента, для образца с  $\rho = 0.350 \text{ г/см}^3$  проявляется даже в боль-

шей степени, чем при плотностях с  $\rho < \rho_c$ .

В поисках правдоподобной гипотезы, способной объяснить наблюдаемый феномен, на наш взгляд, следует обратить внимание на следующее. Прежде всего, необходимо учесть то обстоятельство, что состояние углеводородной смеси с  $\rho > \rho_c$  в интересующей нас однофазной области жидкостью в обычном понимании этого слова не является. Во всяком случае, от обычной жидкости это состояние существенно отличается по характеристике сжимаемости. Второе положение, по сути, вытекает из предыдущего и заключается в допущении гипотетической возможности перераспределения молекул смеси по пористому пространству так, чтобы образовались области повышенной и, соответственно, пониженной значениями плотностей. Не останавливаясь на деталях механизма, приводящего к такому перераспределению молекул смеси в пористой среде, очевидно, что поведение рТ-диаграммы будет определяться в этом случае, прежде всего, состоянием смеси в областях с пониженными по сравнению со средним значениями плотности. А системы с меньшей плотностью, как легко видеть из представленных на рисунке данных, характеризуются меньшей температурной зависимостью давления.

Таким образом, как и для систем с  $\rho < \rho_c$ , мы вынуждены полагать, что для смесей с  $\rho > \rho_c$  также существует некий механизм, приводящий к перераспределению молекул смеси вдоль нормали к поверхности поры как по плотности, так и, возможно, по составу. Единственным таким механизмом, на наш взгляд, является механизм адсорбции. Особенность ситуации состоит только в том, что этот механизм мы применяем к углеводородной смеси с  $\rho > \rho_c$ , однофазное состояние которой классифицируется как жидкость. Возможность такого подхода обеспечивается тем, что состояние смеси с  $\rho = 0.350 \text{ г/см}^3$  в отличие от обычной жидкости характеризуется высокой степенью сжимаемости. Именно по этой причине справедливо полагать, что в пористой среде за счет разных потенциалов взаимодействия поверхности поры с компонентами смеси (пентан адсорбируется на поверхности стекла лучше, чем пропан и метан) вдоль нормали к поверхности поры возникает не только градиент состава смеси, но и градиент плотности. Таким образом, в центральной части поры следует ожидать наличия жидкости с меньшей плотностью, чем заданная средняя.

Итак, с точки зрения приведенных выше рассуждений можно констатировать, что температурная область так называемого однофазного состояния смеси для случая свободного объема не является по сути таковой для смеси в пористой среде. Так, для систем с малой плотностью ( $\rho < \rho_c$ ) однофазное состояние представляется газом, находящимся в равновесии с конденсатом, заполняющим узкие места пористого пространства. Если же попытаться охарактеризовать однофазное состояние смеси для систем с высокой ( $\rho > \rho_c$ ) плотностью, то в соответствии с вышеизложенным грубо оно представляется как суперпозиция двух состояний – с повышенным по сравнению со средним и с пониженным значениями плотности. Другими словами, если помнить о том, что однофазное состояние углеводородной смеси при  $\rho > \rho_c$  только условно называется жидкостью, то вышеуказанные состояния с пониженной и повышенной плотностями в пористой сре-

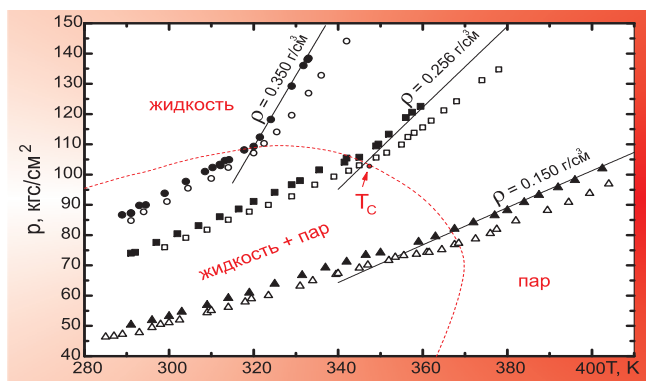


Рис. 2. Экспериментальные  $pT$ -диаграммы смеси углеводородов в свободном объеме и в пористой среде сферических частиц стекла диаметром  $\sim 25$  мкм, полученные для разных значений плотности (указано на рис.). Закрытыми символами показаны экспериментальные  $pT$ -диаграммы, полученные для тройной смеси в свободном объеме; открытыми – в микропористой среде. Кружки, квадраты, треугольники соответствуют данным для смесей плотностью  $0.350 \text{ г/см}^3$ ,  $0.256 \text{ г/см}^3$  и  $0.150 \text{ г/см}^3$ . Пунктирной красной линией схематично представлены фазовые границы для исследуемой тройной смеси. Сплошные линии – результат описания  $pT$ -поведения тройных смесей с плотностями  $0.150 \text{ г/см}^3$ ,  $0.256 \text{ г/см}^3$  и  $0.350 \text{ г/см}^3$  в однофазной области при помощи уравнения Пенга-Робинсона (1).

де можно классифицировать как состояния “более газ, чем жидкость” и “более жидкость, чем газ”, соответственно.

### Заключение

Исследования  $pT$ -диаграмм трехкомпонентной смеси метана, пропана и пентана в молярных соотношениях  $0.15 : 0.35 : 0.50$  и плотностями  $\sim 0.150 \text{ г/см}^3$ ,  $\sim 0.256 \text{ г/см}^3$  и  $\sim 0.350 \text{ г/см}^3$  обнаружили расхождение в  $pT$ -поведении в микропористой среде стеклянных сферических частиц средним диаметром 25 мкм и в свободном объеме. Было обнаружено заметное уменьшение наклона графика  $p = p(T)$  в однофазной области фазовой диаграммы, что свидетельствует об уменьшении давления в тройной смеси, помещенной в микропористую среду по сравнению с  $pT$ -свойствами в свободном объеме. Отклонения от обычного  $pT$ -поведения тройной смеси в свободном объеме при  $p < p_c$  были связаны с капиллярной адсорбцией в микропорах. Для систем с  $p > p_c$  высказано предположение о наличии градиента состава смеси вдоль нормали к поверхности поры, который, предположительно, является результатом селективного взаимодействия молекул смеси с поверхностью пористого пространства.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 07-03-01004А.

### Литература

Fretwell H.M., Duffy J.A., Clarke A.P., Alam M.A. & Evans R. J. *Phys.: Condens. Matter.* 8, 9613. 1996.  
 Thommes M., Kuhn R., Fritsch M. *App. Surf. Sci.* 196, 239. 2002.  
 Evans R. J. *Phys.: Condens. Matter.* 2, 8989. 1990.  
 Мутина А.Р., Скирда В.Д. *Структ. и Динамика Мол. Систем.* Вып.2. 2007. 45.  
 Chueh P.L. & Prausnitz J.M. *AIChE J.* 13, 1099. 1967.  
 Уэйлес С.М. Фазовые равновесия в химической технологии. Москва, Из-во «МИР». 1989.  
 Sage В.Н., Lacey W.N. *Volumetric and Phase Behavior of Hydrocarbons.* Stanford University Press. 1939.  
 Архипов Р.В., Пименов Г.Г. *Структ. и Динамика Мол. Систем.* Вып.1. 2007. 368.  
 Пименов Г.Г., Кортунов П.В., Дворяшкин М.Н. *Структ. и Динамика Мол. Систем.* Вып.Х. 2003. 88.

A.V. Savinkov, V.D. Skirda, A.A. Ivanov, R.V. Arkhipov, A.R. Mutina, S.S. Safonov. **Thermodynamic behaviour of the methane-propane-pentane mixtures in the porous media of glass spheres.**

The  $pT$ -behavior of the methane-propane-pentane mixtures with molar ratio of the ingredients as  $0.50 : 0.35 : 0.15$  was studied in the porous media of glass spheres (average diameter about 25 mm) and in a bulk. It was shown that only slight pressure decreasing of the mixture occurs at whole two-phase (gas + liquid) temperature range. However qualitative difference of the  $pT$ -diagrams measured for the mixtures in a bulk and in the porous media was found in one-phase region. Temperature dependence of pressure in the porous media was observed weaker than in a bulk. We assumed that the porous media influence is caused by single-layer and capillary adsorption mechanisms giving rise to the chemical content gradient in the porous media along a pore surface normal.

**Keywords:** micropore, interaction with pore surface, compound mixture of hydrocarbon,  $pT$ -behavior.

Андрей Владимирович Савинков  
PhD, ассистент

Анатолий Александрович Иванов  
Инженер

Руслан Викторович Архипов  
Научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Владимир Дмитриевич Скирда  
Д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой

Казанский государственный университет, кафедра физики молекулярных систем. 420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская, 18. Тел.: (843) 231-51-89.

Альбина Ришатовна Мутина

К.ф.-м.н. Сотрудник Московского научно-исследовательского центра компании «Шлюмберже».

Сергей Сергеевич Сафонов

Старший научный сотрудник Московского научно-исследовательского центра технологической компании «Шлюмберже»

101000, Россия, г. Москва, пер. Огородная слобода, 5а. Тел.: (495) 935-82-00.

Казань: «Изд-во ПЛУТОН». 2004. 78 с.

### Математическое моделирование имплозионного воздействия на пласт

Ю.А. Волков, В.М. Конюхов,  
А.В. Костерин, А.Н. Чекалин



На основе математического моделирования изучаются взаимосвязанные гидродинамические процессы в скважине, имплозионной камере и пласте при имплозионном воздействии на призабойную зону. Представлены результаты вычислительных экспериментов, раскрывающие возможности созданного программного обеспечения при изучении гидродинамики потоков и оценке таких характеристик имплозионного воздействия как амплитуда и частота, объем жидкости, поступающей из скважины в пласт и из пласта в скважину, длина образующихся трещин и т. д.

ISBN 5-902089-11-5