

УДК 622.276.031:532.5

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

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

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

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

### Экспериментальная установка, методика исследований

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

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

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

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

#### Ключевые слова:

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

#### Keywords:

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

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

С целью изучения механизма процессов сорбции/десорбции и капиллярной конденсации индивидуальных предельных углеводородов и определения их вклада в общее состояние многокомпонентного углеводородного флюида, насыщающего пористую среду, проводились исследования фазового поведения пропана в свободном объеме и пористой среде. Пористая среда моделировалась кварцевым порошком с размером зерен 25–38 мкм (средний размер зерен – 31,5 мкм) и удельной поверхностью 0,104 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

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

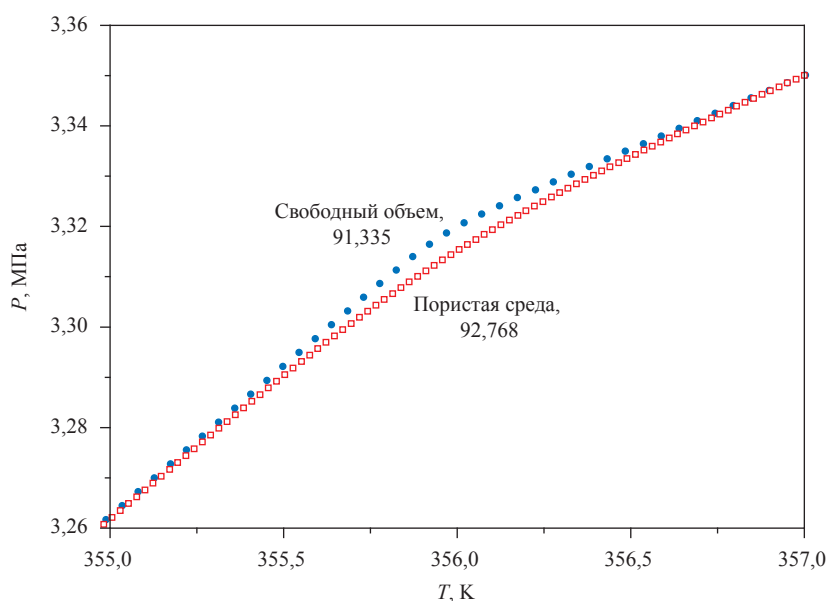
$$P = P_s e^{-\frac{\sigma v_m (k_1 + k_2)}{RT}},$$

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

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

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

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



**Рис. 1. Зависимости давления от температуры в окрестности точки объемного фазового перехода «жидкость – пар пропана» в свободном объеме и пористой среде. Цифрами обозначена плотность пропана на соответствующих изохорах (кг/м<sup>3</sup>)**

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

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

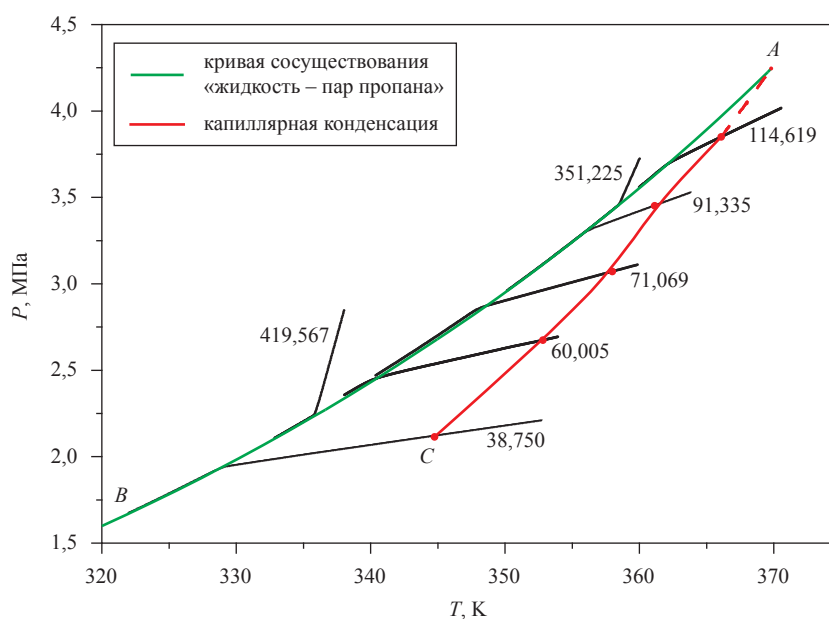


Рис. 2. Кривые сосуществования «жидкость – пар пропана» и начала капиллярной конденсации пропана в кварцевом порошке.

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

### Исследование процесса капиллярного испарения жидкого пропана в водонасыщенной пористой среде

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

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

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

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

Из классических представлений гидростатики и теории капиллярности следуют два утверждения:

1) в соответствии с законом Паскаля, если давление в некоторой точке изменится на величину  $\Delta P_0$ , то на такую же величину изменится давление в любой точке жидкости. Любое изменение давления в жидкости приводит к перемещению последней до полного выравнивания давления;

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

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

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

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

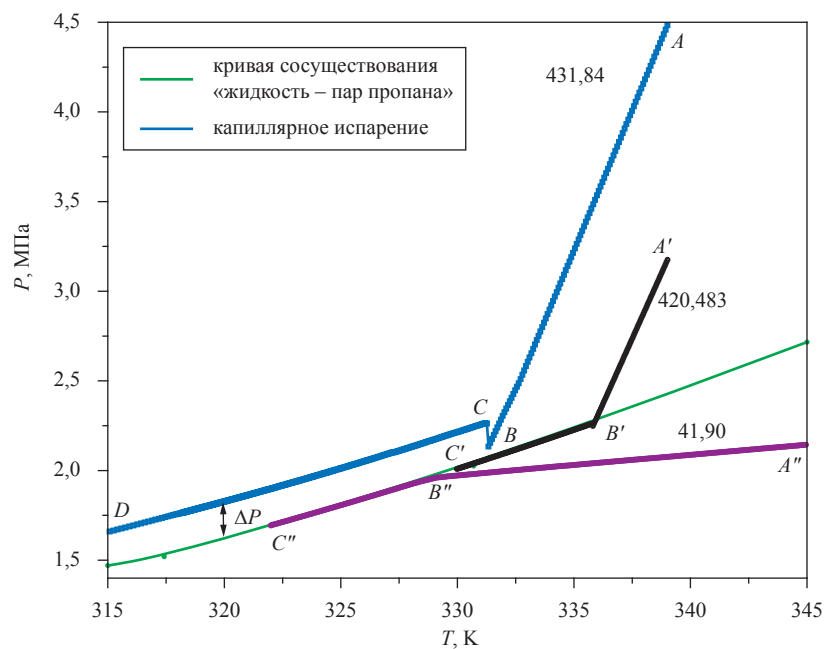
В общем случае в пористой среде искажающее влияние на кривизну водной поверхности оказывают два фактора [4]:

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

#### **Гидратообразование при небольшой (докритической) плотности пропана**

На рис. 4 показаны характерные кривые изменения давления в процессе изохорного разложения стабильного гидрата пропана (исходная плотность меньше критической плотности пропана –  $\rho_c = 221,56$  кг/м<sup>3</sup> [2]). Результаты получены при термическом способе исследования.

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

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

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

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

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

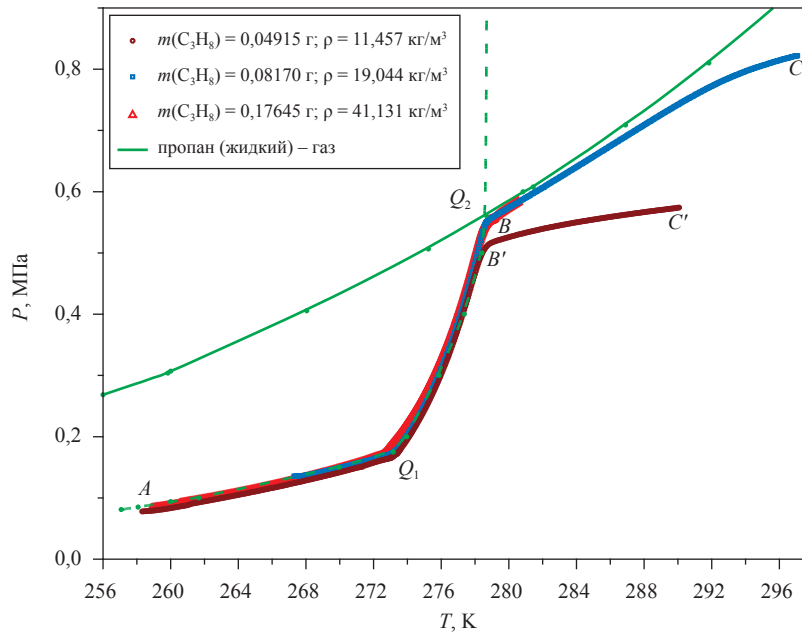


Рис. 4. Изменение давления в процессе изохорного разложения стабильного гидрата пропана.  $Q_1$ ,  $Q_2$  – нижняя и верхняя квадрупольные точки

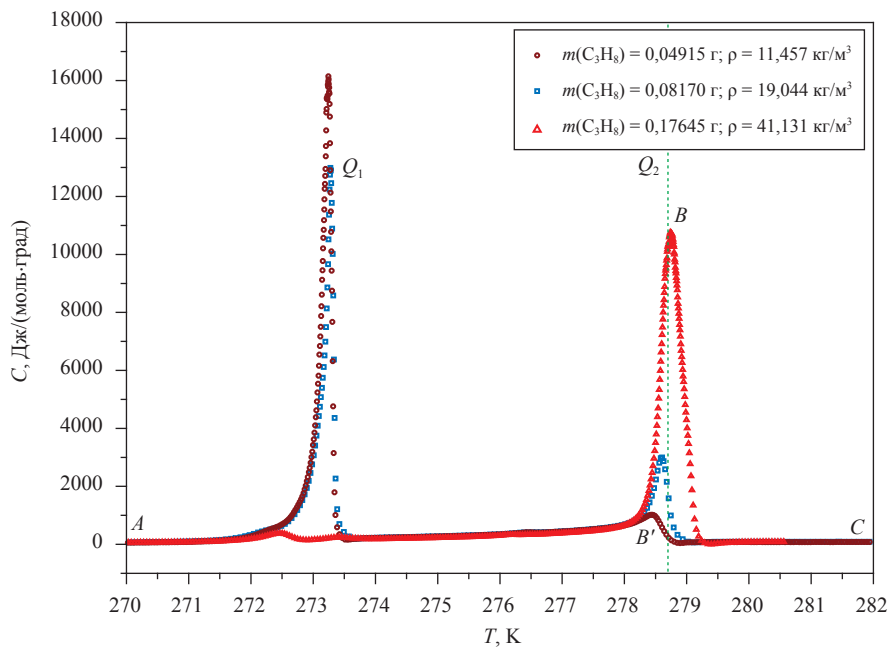


Рис. 5. Изменение теплоемкости в процессе изохорного разложения стабильного гидрата пропана

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

Процесс разложения перегретого гидрата рассмотрим на примере изохоры  $24,231 \text{ кг/м}^3$  (на рис. 6 и 7 кривая окрашена в красный цвет).

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

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

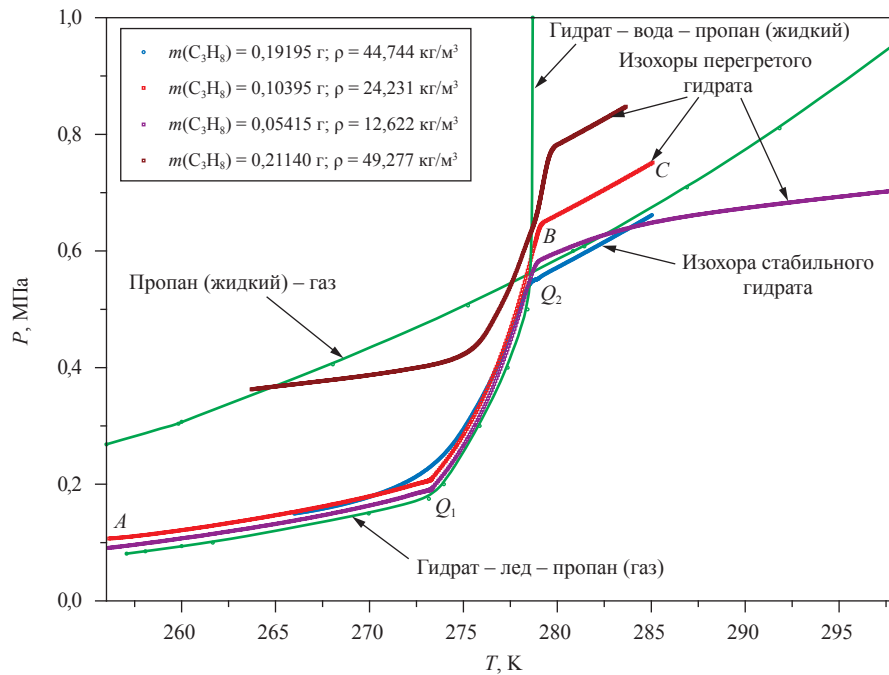


Рис. 6. Изменение давления в процессе изохорного разложения стабильного и перегретого гидратов пропана

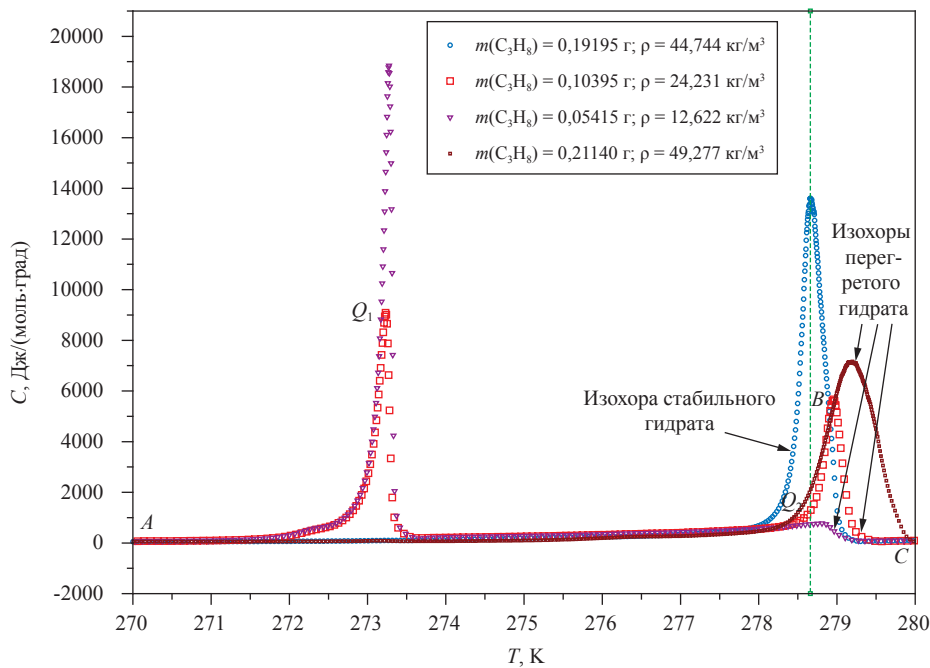


Рис. 7. Изменение теплоемкости в процессе изохорного разложения стабильного и перегретого гидратов пропана

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

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

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

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

где  $\xi = \sigma_{sl}T_m / \rho_s q_m$ ;  $T_m$  и  $T_m'$  – температура плавления при отсутствии и наличии кривизны;  $\sigma_{sl}$  – поверхностное натяжение на границе «твердое тело – вода»;  $\rho_s$  – плотность твердой фазы;  $q_m$  – теплота плавления.

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

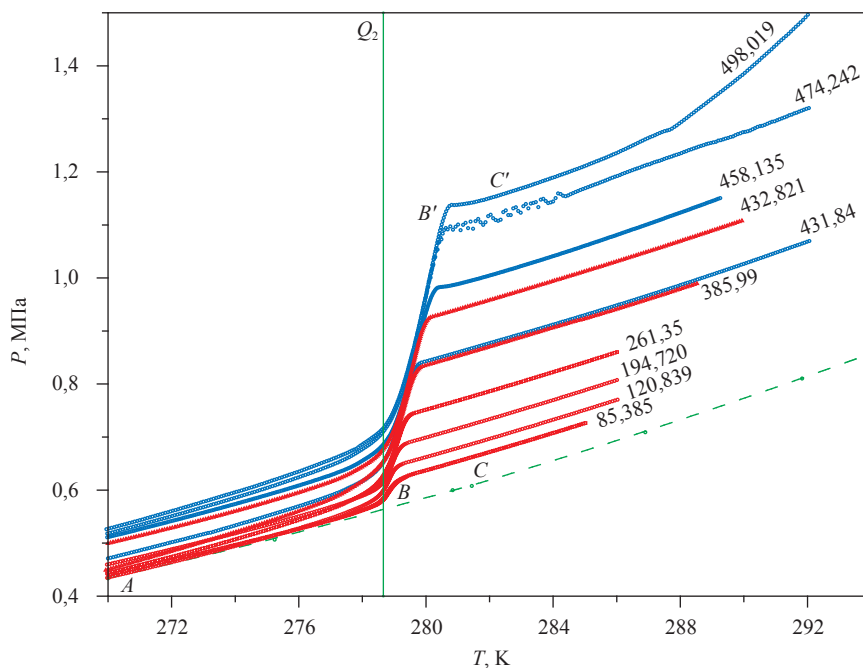
шающей верхнюю квадрупольную точку, кривая разложения стабильного гидрата пропана практически вертикальна [6].

### Гидратообразование при повышенной (сверхкритической) плотности пропана

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

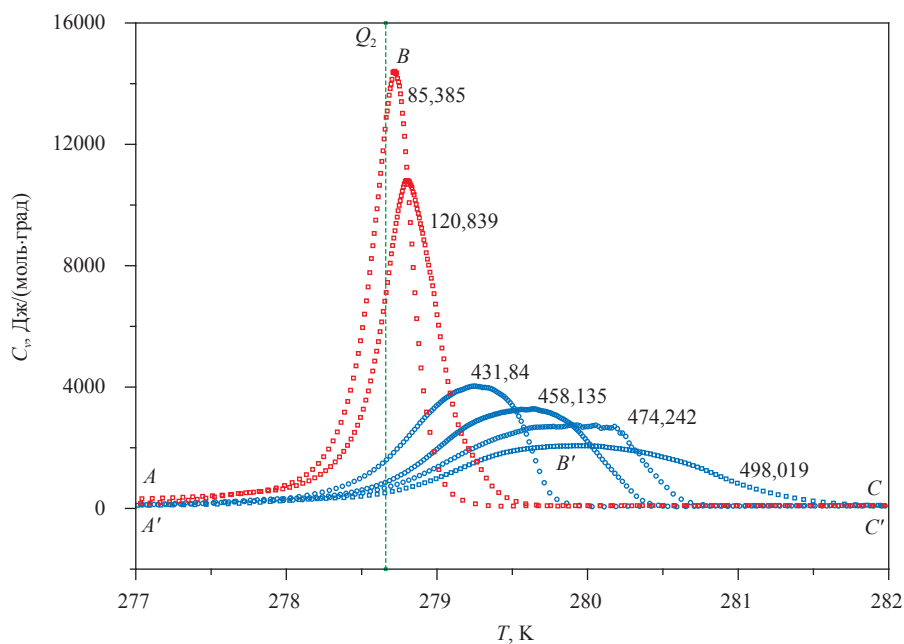
Синие изохоры рис. 8 соответствуют последовательной закачке пропана (плотность каждой последующей изохоры больше плотности предыдущей), красные изохоры – последовательному отбору пропана (динамический способ исследования).

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

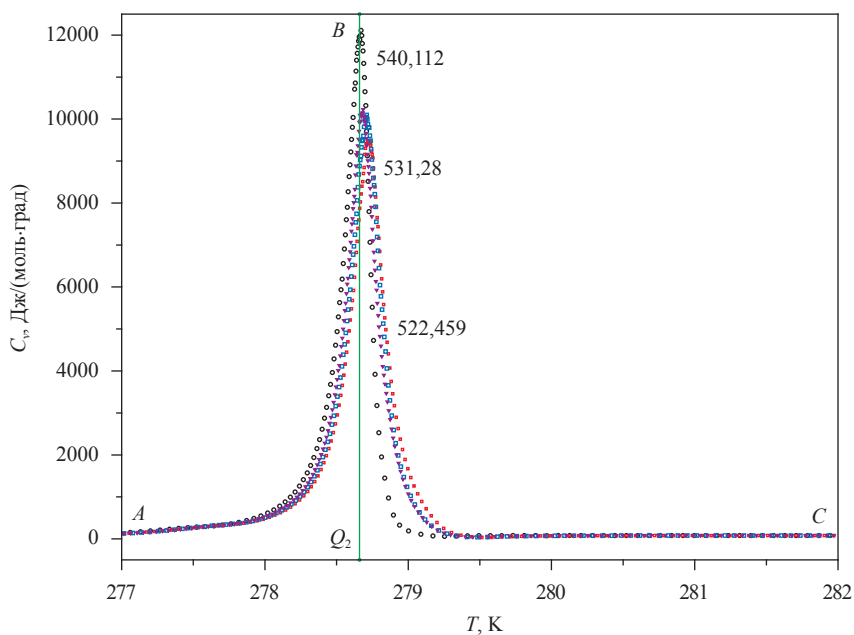


**Рис. 8. Изменение давления в процессе изохорного разложения перегретого гидрата пропана при повышенной плотности. Цифрами обозначена плотность пропана на соответствующих изохорах (кг/м³)**





**а**



**б**

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

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

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

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

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

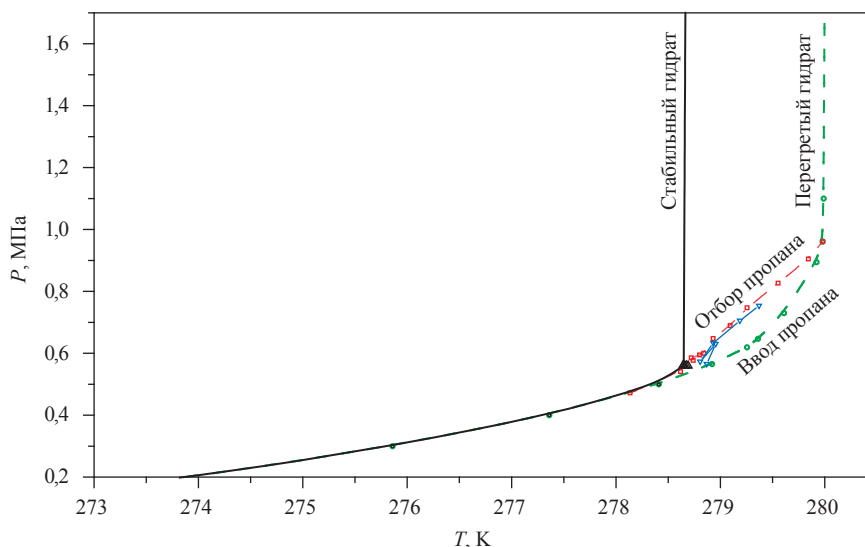


Рис. 10. Фазовые диаграммы стабильного и перегретого гидратов пропана

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

В результате действия капиллярных эффектов происходит смещение пограничной кри-

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

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

### Список литературы

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