

## ГЛАВА

# 1

## СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

### 1.1. СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ ГОРЮЧИХ ГА- ЗОВ

#### 1.1.1. ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ И ИХ РАЗНОВИДНОСТИ

Природный газ — это самая благородная форма ископаемого топлива. Что же представляет из себя природный газ — этот могущественный невидимка XX—XXI, а возможно, и XXII века.

Как известно, в земных условиях вещества встречаются в четырех состояниях: газы, жидкости, твердые тела, плазма.

Газ полностью переходит в состояние плазмы, если он нагрет свыше десятков тысяч градусов или еще больше. При такой температуре электроны отрываются от атомов. Получается газ, состоящий из заряженных частиц — электронов и ионов. Вещество в плазменном состоянии обладает особыми свойствами: проводит электрический ток, подчиняется действию магнитных полей, отражает, подобно зеркалу, радиоволны и так далее. При распаде плазмы, при ее охлаждении до нескольких тысяч градусов, электроны возвращаются на свои места не сразу, а вначале попадают на более высокие энергетические уровни, сильно удаленные от атомного ядра. Затем, перемещаясь с уровня на уровень и отдавая лишнюю энергию в виде света, электроны постепенно спускаются на свои обычные орбиты. Когда электроны находятся на высоких энергетических уровнях, они входят в состав атома и одновременно окружены плазмой, не успевшей распасться, и взаимодействуют с нею. В результате вещество переходит в новое удивительное состояние, по плотности газообразное, а по свойствам — металлическое. У металлов, как известно,

электроны внешних оболочек свободно переходят от атома к атому. При этом в химическом составе газа может совсем не быть металла, но вещество ведет себя как металл. Некоторые исследователи считают его пятым состоянием вещества. Некоторые предполагают, что этим объясняются летающие тарелки — долгоживущие облака металлизированного газа.

Горючие газы разделяются на две группы: газы, встречающиеся в природе, и газы, полученные искусственным путем.

Газы, встречающиеся в природе, можно разделить на следующие категории:

природный газ, который добывается из естественных его скоплений, из газовых и газоконденсатных месторождений. Проф. И.Н. Стрижов [1] природными газами считает газы различного химического состава и разного генезиса, заключенные или циркулирующие в породах земной коры и выделяющиеся из естественных выходов, скважин, шахт, вулканов и т. п.;

нефтяной (попутный) газ, который встречается в свободном состоянии в виде скопления над нефтяной залежью ("газовая шапка") или в растворенном виде в нефти, добывается вместе с нефтью и выделяется при ее разгазировании. Угледородные газы, залегающие в пластах, не содержащих нефть, называют природными (свободными), а месторождения — чисто газовыми; угледородные газы, растворенные в нефти и выделяющиеся из нее в процессе добычи, называются нефтяными, или попутными;

растворенный газ в пластовых водах в недрах земной коры, в промышленных масштабах в настоящее время практически, кроме Японии и Китая, не добывается, но обсуждается проблема его добычи из водяных пластов, имеющих высокое давление, а также из обводненных газовых залежей после их основного периода разработки, путем совместной добычи газа и воды. Растворенный газ может использоваться для создания малой газовой энергетики для сельского хозяйства и небольших поселков, когда она предпочтительнее строительства местных отводов от газопроводов. В этом случае растворенный газ может быть конкурентоспособен с традиционным природным газом. Предполагается, что в дальнейшем экономически целесообразным будет комплексное использование как газа, растворенного в воде, так и ценных, как правило, бальнеологических компонентов, содержащихся в пластовых водах;

гидраты, которые представляют собой физико-химические соединения, состоящие из углеводородов и воды, и образуют-

ся в условиях избытка влаги при высоком давлении и пониженной температуре. Гидраты могут находиться и в недрах земной коры в виде гидратных или газогидратных залежей. При этом основная трудность разработки гидратных залежей природного газа состоит в необходимости перевода гидратов в газообразное состояние, что требует больших энергетических затрат. Имеются различные предложения добычи газа из гидратов, в том числе и из придонного слоя морей и океанов. Примером газогидратного месторождения является Мессояхское месторождение под г. Норильском.

В табл. 1.1, 1.2, 1.3. приведены составы природных газов некоторых чисто газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений.

Горючие газы, производимые человеком, в зависимости от способа их производства и состава разделяются на следующие категории:

сжиженный природный газ получают путем сжижения природного (СПГ) или нефтяного газа (СНГ). Для сжижения метана необходима температура минус 161,3 °С при атмосферном давлении. В последнее время СПГ находит все большее применение при морском транспорте природного газа с помощью метановозов. К 1994 г. объем перевозок СПГ

ТАБЛИЦА 1.1  
Состав природных газов чисто газовых месторождений

Месторождение	Объемная доля компонента в газе, %								Относительная плотность по воздуху
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>12+в</sub>	N <sub>2</sub> + R**	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	
Северо-Ставропольское	98,90	0,29	0,16	0,050	—	0,40	0,20	—	0,56
Березовское	95,10	1,10	0,30	0,070	0,03	3,00	0,40	—	0,58
Медвежье*	98,78	0,10	0,02	0,00	—	1,00	0,10	—	0,56
Заполярье*	98,60	0,07	0,02	0,01	0,01	1,11	0,18	—	0,56
Уренгойское*	97,84	0,10	0,03	0,02	0,01	1,70	0,30	—	0,56
Шатлыкское	95,58	1,99	0,35	0,100	0,05	0,78	1,15	—	0,58

\*Сеноманская залежь.  
\*\*R — инертные газы (гелий, аргон, криптон, ксенон).

ТАБЛИЦА 1.2

## Состав природных газов, добываемых из газоконденсатных месторождений

Месторождение	Объемная доля компонента в газе, %								Относительная плотность по воздуху
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12+В</sub>	N <sub>2</sub> +R*	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	
Шебелинское	92,0	4,00	1,1	0,52	0,26	2,00	0,12	—	0,606
Вуктыльское	74,80	8,70	3,9	1,80	6,40	4,30	0,10	—	0,882
Оренбургское	84,0	5,0	1,6	0,70	1,80	3,5–4,9	0,5–1,7	1,3–5,0	0,680–0,70
Уренгойское:	88,28	5,29	2,42	1,00	2,52	0,48	0,01	—	0,707
БУ-8	82,27	6,56	3,24	1,49	5,62	0,32	0,50	—	0,813
БУ-14									
Надымское	75,11	8,62	3,90	1,44	10,20	0,38	0,35	—	0,876
Юбилейное	79,47	9,06	4,43	1,64	4,38	0,48	0,54	—	0,794
Заполярье, БТ-5	79,41	6,12	4,16	2,39	7,33	0,42	0,17	—	0,880
Варьеганское	70,35	6,48	7,33	2,88	10,04	2,71	0,21	—	0,907
Астраханское	58,86	1,88	0,60	0,23	0,12	0,81	11,00	26,5	0,855

\*R – инертные газы.

ТАБЛИЦА 1.3

## Состав нефтяных газов

Месторождение	Объемная доля компонента в газе, %								Относительная плотность по воздуху
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12+В</sub>	N <sub>2</sub> +R*	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	
Бавлинское	35,0	20,7	19,9	9,8	5,8	8,4	0,4	—	1,181
Мухановское	30,1	20,2	23,6	10,6	4,8	6,8	1,5	2,4	1,186
Ишимбайское	42,4	12,0	20,5	7,2	3,1	11,0	1,0	2,8	1,046
Ромашкинское	38,8	19,1	17,8	8,0	6,8	8,0	1,5	—	1,125
Самотлорское, Б-8	53,4	7,2	15,1	8,3	6,3	9,6	0,1	—	1,010
Узеньское	50,2	20,2	16,8	7,7	3,0	2,3	—	—	1,010
Жетыбайское	63,9	16,2	8,1	5,1	5,1	1,2	0,4	—	0,827

\*R – инертные газы.

между континентами достиг 24 % от общего транспорта природного газа;

твердый природный газ (ТПГ) получают из жидкого метана при дальнейшем понижении температуры до минус 182,5 °С и атмосферном давлении. ТПГ, по мнению авторов, принадлежит большое будущее при его использовании, транспорте и хранении;

широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), которая в основном состоит из пропан-бутановых фракций, находящихся при обычных условиях в переходном состоянии от пара к жидкости, получается при переработке газоконденсатного или нефтяного газа, или нестабильного конденсата и нефти. ШФЛУ является хорошим сырьем для химической промышленности;

биогаз получают из биомассы с помощью бактерий и ферментов. Сырьем для его производства служат морские водоросли, растительные и другие органические отходы;

искусственный газ получают путем газификации твердого топлива (уголь, торф, сланцы и др.) при неполном сгорании, а также переработки жидких топлив (нефти, мазута, конденсата и др.). По теплотворной способности он почти в два раза ниже природного газа и имеет сложный химический состав.

Исторически в Европе и США промышленное использование искусственного газа началось раньше природного газа. Переработка каменного угля позволила решить энергетическую проблему комплексно. Уже в те годы газовая промышленность на основе угля давала два вида топлива: газообразное и твердое. Половина используемого угля выходила в виде кокса, который использовался как в быту, так и в промышленности. Наиболее эффективным для получения искусственного газа оказался процесс Лурги, разработанный в Германии для использования бурового угля. В последующем в промышленности искусственного газа стал применяться процесс риформинга с использованием водяного пара для газификации легкого нефтяного дистиллята, известного под названием нафта. Эти заводы риформинга очень эффективны. В дальнейшем был разработан процесс каталитического обогащения газа путем применения очень активного катализатора, в результате чего получили богатый метаном газ.

В Европе, США, Южной Африке и других регионах продолжают и сейчас еще работать заводы по производству искусственного газа из угля и нефти в небольших объемах по сравнению с природным газом. В б. СССР в 60-х годах полу-

чали искусственный газ из сланцев в Кохтла-Ярве в Эстонии и по газопроводу направляли в Ленинград. В Кохтла-Ярве проводились экспериментальные исследования по получению из сланцев искусственного жидкого топлива, которое оказалось низкого качества и дорогостоящим. Сейчас сланцы используются в качестве топлива для получения электроэнергии. Длительный период времени проводились опытные и экспериментальные работы по подземной газификации углей, которые в основном не нашли промышленного применения из-за трудностей в управлении фронтом горения.

К искусственным газам относятся газы, получаемые в доменных и мартеновских печах, конверторах, коксовых батареях и др. Искусственные газы получают из твердых и жидких топлив в газогенераторах, ретортах, различных печах при высоких температурах, а иногда и повышенных давлениях. В табл. 1.4 дан состав искусственных газов, получаемых при неполном сгорании различных топлив;

синтетический газ (метан и синтин – синтетический бензин) получают из искусственного газа путем его переработки по технологиям, обеспечивающим теплотворную способность, приближающуюся к природному газу.

На смену эре природного газа, возможно, вновь придет эра синтетического метана, а затем и водорода из угля, сланцев и битумов;

**ТАБЛИЦА 1.4**  
**Состав некоторых искусственных газов**

Компоненты и параметры газов	Газы					
	Доменные	Коксовый	Газификация		Бутиминовых топлив	Генераторные
			горючих сланцев	бурых углей под давлением		
CO <sub>2</sub>	1,4	2–3	14,9	2–4	5–9	0,5–1,5
CO	7,9	4–8	16,6	14–22	25–30	32–33
H <sub>2</sub>	53,2	53–60	39,1	54–58	12–15	0,5–0,9
CH <sub>4</sub>	31,2	19–25	22,2	16–20	1,5–3,0	–
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	2,8	1,6–2,3	2,7	0,5–0,7	0,2–0,4	–
N <sub>2</sub>	3,5	7–13	4,3	2–6	46–54	64–66
O <sub>2</sub>	–	0,7–1,2	0,2	0,2–0,3	0,1–0,3	–
Теплота сгорания, МДж/м <sup>3</sup> :						
высшая	20,1	17,6–18,9	18,0	17,0–17,6	6,16–7,0	4,18–4,40
низшая	18,9	15,5–16,9	15,9	15,1–15,9	5,83–6,5	4,15–4,32

водород, который в 80-х годах намечали получать в больших количествах путем электролиза или другим более эффективным путем из воды на атомных электростанциях в период избытка на них электроэнергии, с последующим его хранением и использованием или превращением в синтетический метан или его гомологи. Авторы полагают, что на больших глубинах в фундаменте и мантии Земли могут быть встречены промышленные залежи, состоящие из смеси углеводородов и водорода, а также залежи чистого водорода, добыча которых потребует разработки специальных технологий, в том числе обеспечивающих их взрывобезопасность. На кафедре разработки газовых и газоконденсатных месторождений ГАНГ им И.М. Губкина была доказана возможность хранения водорода в подземных хранилищах (ПХГ).

### 1.1.2. СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Среди природных углеводородов выделяют три основные группы:

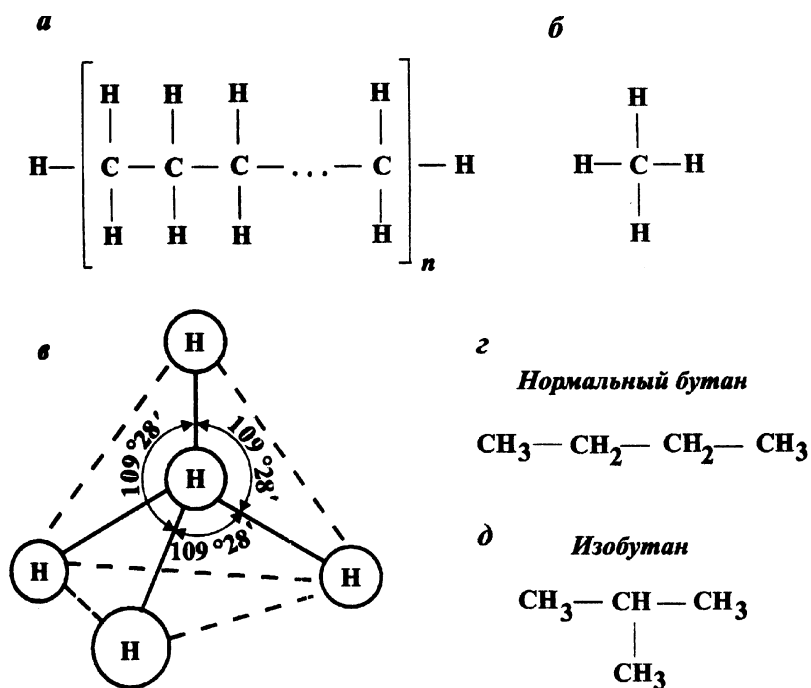
1. Метановые парафиновые углеводороды, или алканы, с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Это предельные полностью насыщенные соединения (рис. 1.1, а).

Природные горючие газы, используемые в промышленности и быту, состоят, как правило, на 90–98 % из метана. Раньше метан называли болотным газом, рудничным газом и т.п., в зависимости от условий его происхождения. Он широко распространен в природе.

Метан является основным элементом газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений. Метан выделяется при извержении вулканов. Из него главным образом состоят атмосферы Сатурна и Юпитера.

Метан – простейший элемент ряда метановых углеводородов. Молекула метана состоит из одного атома углеводорода и четырех атомов водорода –  $CH_4$  (рис. 1.1, б).

В 1874 г. голландский ученый Я. Вант-Гофф разработал структурную объемную формулу метана. Согласно его представлениям, пространственная формула молекулы метана изображается в виде тетраэдра, в центре которого располагается атом углерода. Четыре валентности направлены к четырем углам тетраэдра, где помещается по одному атому водорода. Угол между любой парой связи равен  $109^{\circ}28'$  (рис. 1.1, в).



**Рис. 1.1. Структурные формулы предельных углеводородов:**  
 а — общая формула предельных углеводородов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ; б, в — метан  $\text{CH}_4$ ;  
 г — нормальный бутан  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ; д — изобутан  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$

Среди тяжелых газообразных углеводородов в составе природного газа преобладают этан и пропан, в меньших количествах присутствуют бутан, пентан, гептан и более тяжелые (по числу атомов углерода и водорода) углеводороды. Они образуют с метаном единый гомологический ряд, их называют гомологами метана. Гомологами называют вещества со сходными химическими свойствами, но отличающиеся на одну или несколько групп  $\text{CH}_2$  (метилен).

Некоторые из тяжелых углеводородов — бутан, пентан и более тяжелые — имеют изомеры. Изомерами называются вещества с одинаковым составом, но различающиеся в химическом строении. Например, существование нормального и изомерного бутана объясняется структурной изомерией углеводородного скелета (рис. 1.1, г, д).

В природных условиях изомеры бутана и пентана ведут себя иначе, чем нормальные формы. Этим различием пользует-

ются, в частности, для определения типа залежей газа и нефти по соотношению  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  к  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  или другим термобарическим показателям углеводородных систем. По мнению авторов, использованию термобарических показателей при разведке газовых и нефтяных месторождений принадлежит большое будущее.

Метан ( $\text{CH}_4$ ), этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) и этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) при нормальных условиях ( $p = 0,1$  МПа и  $T = 273$  К) являются бесцветными газами.

Пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), пропилен ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), изобутан ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ), нормальный бутан ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ), бутилены ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) при атмосферных условиях находятся в парообразном (газообразном) состоянии, при повышенном давлении — в жидком. Они входят в состав жидких (сжиженных) углеводородных газов.

Углеводороды, начиная с изопентана ( $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ) и более тяжелые, входят в состав бензиновой фракции.

Углеводороды, содержащие от пяти до пятнадцати атомов углерода, при атмосферном давлении и нормальной температуре — жидкости (до пентадекана). Свыше пятнадцати атомов углерода — твердые вещества, например, парафин.

Основные физико-химические свойства алканов (предельных углеводородов) приведены в табл. 1.5.

Метан легче воздуха (относительная плотность его по воз-

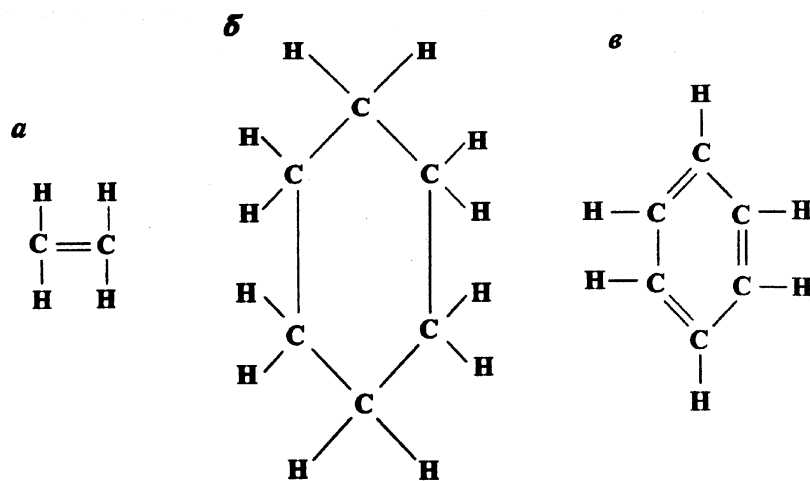


Рис. 1.2. Структурные формулы непредельных и ароматических углеводородов:

*a* — этилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; *б* — циклогексан  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ; *в* — бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$

**Таблица 1.5**  
**Термодинамические свойства углеводородов**

Показатели	Метан	Этан	Пропан	Изобутан	Нормальный бутан	Изопентан	Нормальный пентан	Гексан
Химическая формула	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Молекулярная масса	16,043	30,070	44,097	58,124	58,124	72,151	72,151	86,178
Массовая доля углерода, %	74,87	79,96	81,80	82,66	82,66	83,23	83,23	83,62
Газовая постоянная, Дж/(кг·К)	521	278	189	143	143	115	115	96
Температура плавления при 0,1013 МПа, °С	-182,5	—	-187,5	-145,0	-135,0	-160,6	-129,7	-95,5
Температура кипения при 0,1013 МПа, °С	-161,3	-183,27 -88,6	-42,2	-10,1	-0,5	+28,0	+36,2	+69,0
Критические параметры:								
температура, К	190,7	306,2	369,8	407,2	425,2	461,0	470,4	508,0
абсолютное давление, МПа	4,7	4,9	4,3	3,7	3,8	3,3	3,4	3,9
плотность, кг/м <sup>3</sup>	162,0	210,0	225,5	232,5	225,2	...	232,0	...
удельный объем, м <sup>3</sup> /кг	0,0062	0,0047	0,0044	0,0043	0,0044	...	0,0043	...
Плотность газа при 0,1013 МПа и 0 °С, кг/м <sup>3</sup>	0,717	1,344	1,967	2,598	2,598	3,220	3,220	3,880
Относительная плотность газа по воздуху	0,5545	1,038	1,523	2,007	2,007	2,488	2,488	2,972
Удельный объем газа при 0,1013 МПа и 0 °С, кг/м <sup>3</sup>	1,400	0,746	0,510	0,385	0,385	0,321	0,321	0,258
Плотность в жидком состоянии при температуре кипения и 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	416	546	585	582 (при 0 °С)	600 (при 0 °С)	625	637	664
Удельная теплоемкость при 0,1013 МПа и 273 К, Дж/(кг·К):								
газа при постоянном давлении $C_p$	2220	1729	1560	1490	1490	1450	1450	1410
газа при постоянном объеме $C_v$	1690	1430	1350	1315	1315	1290	1290	1272
Отношение теплоемкостей газа $C_p/C_v$ при 273 К	1,314	1,209	1,155	1,133	1,133	1,121	1,124	1,108
Теплота испарения при 0,1013 МПа, кДж/кг	570	490	427	352	394	357	341	341

Теплота плавления при 0,1013 МПа, кДж/кг	60,8	95,2	80,1	77,6	75,5	70,9	46,3	151,5
Теплопроводность при 273 К, Вт/(м · К)	0,299	0,0181	0,0148	0,0135	0,0133	0,0128	0,0128	—
Октановое число	125	125	125	99	91	—	—	—
Теплота сгорания при 0,1013 МПа и 288 К, МДж/кг:								
высшая	55,7	52,0	49,9	49,5	49,5	49,3	49,3	48,7
низшая	50,2	47,4	46,4	45,7	45,7	45,4	45,4	45,2
Теплота сгорания при 0,1013 МПа и 288 К, МДж/м <sup>3</sup> :								
высшая	37,3	66,2	93,9	121,7	121,7	150,0	150,0	178,2
низшая	33,6	60,4	86,3	108,6	108,6	134,0	134,0	158,5
Количество воздуха для сжигания:								
1 м <sup>3</sup> газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	9,54	16,67	23,82	30,97	30,97	38,11	38,11	45,26
1 кг газа, кг/кг	17,22	16,10	15,65	15,43	15,43	15,30	15,30	15,21
Температура воспламенения с воздухом, °С	680—750	530—605	510—580	475—550	475—550	...	...	...
Теоретическая температура горения, °С	1830	2020	2043	2057	2057	2080	2080	2090
Предел взрываемости, % (по объему):								
высший	14,9	12,5	9,5	8,4	8,5	...	7,8	6,9
низший	5,35	3,20	2,30	1,80	1,90	1,32	1,40	1,25
Объем газа после испарения жидкости, приведенный к 0,1013 МПа и 273 К, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	442,1	311,1	272,9	229,4	237,5	204,6	206,6	182,0
Коэффициент динамической вязкости при 273 К и 0,1013 МПа, 10 <sup>-6</sup> Па · с	10,3	8,3	7,5	6,9	6,9	6,2	6,2	5,9
Критический коэффициент сжимаемости	0,290	0,285	0,277	0,283	0,274	0,268	0,269	0,264
Критический молярный объем V <sub>кр</sub> , см <sup>3</sup> /моль	99,5	148,0	200,0	263,0	255,0	308,0	311,0	368,0
Ацентрический фактор ω	0,013	0,105	0,152	0,192	0,201	0,208	0,252	0,290

духу 0,5545 при 20 °С). Поэтому в случае утечки в закрытом помещении он собирается сначала в верхней его части.

2. Нафтеновые углеводороды — алкены, или цикланы, с общей формулой  $C_nH_{2n}$  (рис. 1.2, а, б). Это непредельные соединения. Но благодаря замыканию углеводородной цепи в кольцо они имеют насыщенный характер (см. рис. 1.2, б). Основные физико-химические свойства алкенов (олефинов) приведены в табл. 1.6.

Среди тяжелых газообразных углеводородов непредельные углеводороды, или алкены, изредка обнаруживаются в виде следов или небольших количеств. Среди них часто встречается этилен  $C_2H_4$  (см. рис. 1.2, а). Кроме этилена в эту группу входят пропилен  $C_3H_6$  и бутилен  $C_4H_8$ . При атмосферных условиях все они газы. От метановых углеводородов они отличаются значительно более высокими реакционными свойствами, менее стойки, легче окисляются и именно по этому в природных условиях не накапливаются в залежах. Бутилен при повышенном давлении будет в жидком состоянии.

3. Ароматические углеводороды, или арены, с простейшей общей формулой  $C_nH_{2n-6}$  содержат в своем составе ароматическое ядро бензола (рис. 1.2, в). Ароматические углеводороды часто входят в состав конденсата газоконденсатных месторождений.

Теплота сгорания природного газа от 32,7 МДж/м<sup>3</sup> и выше.

Природные газы, добываемые из газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений, состоят из углеводородов метанового ряда, а также азота ( $N_2$ ), углекислого газа ( $CO_2$ ), сероводорода ( $H_2S$ ), инертных газов (гелия (He), аргона (Ar), криптона (Kr), ксенона (Xe)), ртути. Содержание метана часто превышает 85–98 %, этана, пропана, бутана и пентана колеблется от 1 до 20 % и более. Кроме того, встречаются соединения сероорганики, пары летучих жирных кислот. Содержание азота в природном газе обычно не превышает 10 % (часто 2–3 %). Содержание углекислого газа меняется от долей процента до 10–25 %. Количество сероводорода колеблется от 0 до 15–20 % и более.

Концентрация гелия в большинстве случаев составляет сотые и тысячные доли процента.

Среди горючих газов изредка в небольшом количестве содержится водород ( $H_2$ ) и еще реже — окись углерода (CO).

В табл. 1.7 приведены основные физико-химические свойства неуглеводородных компонентов природного газа. В составе природных газов содержатся пары воды. До начала

ТАБЛИЦА 1.6  
Основные физико-химические свойства алканов

Показатели	Этилен	Пропилен	Бутилен	Изобутилен
Химическая формула	$C_2H_4$	$C_3H_6$	$C_4H_8$	<i>i</i> - $C_4H_8$
Молекулярная масса	28,054	42,081	56,108	56,108
Массовая доля углерода, %	85,63	85,63	85,63	85,63
Газовая постоянная, Дж/(кг · К)	296,5	197,5	148,4	148,4
Температура плавления при 0,1013 МПа, °С	-169,4	-185,2	-	-
Температура кипения при 0,1013 МПа, °С	-103,8	-47,0	+1,4	-6,0
Критические параметры:				
температура, К	9,5	92,3	151,0	150,7
давление абсолютное, МПа	50,6	46,5	34,0	-
Плотность газа при 0,1013 МПа и 288 К, кг/м <sup>3</sup>	1,1951	1,3003	2,3723	2,3723
Относительная плотность газа по воздуху	0,9748	1,450	1,935	1,935
Плотность в жидком состоянии при температуре кипения и 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	566	609	636	620
Удельная теплоемкость при 0,1013 МПа и 273 К, кДж/(кг · К):				
газа при постоянном давлении $C_p$	1,68	1,64	1,54	1,60
газа при постоянном объеме $C_v$	1,34	1,44	1,45	1,46
Отношение теплоемкостей газа $C_p/C_v$ при 273 К	1,25	1,17	1,10	1,10
Теплота испарения при 0,1013 МПа, кДж/кг	502	452	411	398
Теплота сгорания при 0,1013 МПа, МДж/кг:				
высшая	49,8	48,6	48,2	48,2
низшая	46,9	45,9	45,3	45,0
Теплота сгорания при 0,1013 МПа, МДж/м <sup>3</sup> :				
высшая	60,0	87,0	114,6	114,6
низшая	56,0	81,3	108,0	107,0
Количество воздуха для сжигания 1 м <sup>3</sup> газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	15,285	21,429	28,571	28,571
Предел взрываемости с воздухом, % (по объему):				
высший	3,2	2,2	1,7	1,7
низший	34,0	9,7	9,0	9,0
Температура воспламенения в воздухе, °С	475–550	...	...	...
Теоретическая температура горения, °С	2240	2200	2200	...
Коэффициент динамической вязкости при 273 К и 0,1013 МПа, 10 <sup>-6</sup> Па · с	9,4	7,8	7,5	8,0

разработки месторождения обычно газ насыщен парами воды.

Природные газы часто подразделяются на три группы; сухой газ, с небольшим содержанием тяжелых углеводородов, добываемый из чисто газовых месторождений;

смесь сухого газа, пропан-бутановой фракции (сжиженного газа) и газового бензина, добываемая вместе с нефтью;

**ТАБЛИЦА 1.7**  
**Физико-химические свойства неуглеводородных компонентов природных газов**

Показатели	Углекислый газ	Сероводород	Азот	Водяной пар
Химическая формула	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Молекулярная масса	44,011	34,082	28,016	18,016
Газовая постоянная, Дж/(кг·К)	189	245	297	463
Температура плавления при 0,1013 МПа, °С	-56,6	-82,9	-209,9	0
Температура кипения при 0,1013 МПа, °С	-78,5	-61,0	-195,8	100,0
Критические параметры:				
температура, °С	31,0	100,4	-147,1	374,4
давление абсолютное, МПа	7,54	9,18	3,46	22,54
Плотность газа при 273 К и 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	1,977	1,539	1,251	0,805
Относительная плотность газа по воздуху	1,520	1,191	0,970	0,622
Удельный объем газа при 273 К и 0,1013 МПа, м <sup>3</sup> /кг	0,5058	0,6497	0,7990	1,2480
Плотность в жидком состоянии при температуре кипения и 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	924,8	950,0	634,1	1,000*
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К):				
газа при постоянном давлении C <sub>p</sub>	842	1060	1040	2000
газа при постоянном объеме C <sub>v</sub>	652	802	743	1500
Отношение теплоемкостей газа C <sub>p</sub> /C <sub>v</sub> при 273 К	1,30	1,32	1,40	1,32
Теплота испарения при 0,1013 МПа, кДж/кг	83,12	132,1	47,7	539,1
Вязкость газа при 273 К и 0,1013 МПа, 10 <sup>-6</sup> Па·с	13,8	11,7	16,6	12,8
Теплопроводность газа при 273 К, Вт/(м·К)	0,01372	0,0120	0,0239	—
Критический коэффициент сжимаемости	0,274	0,268	0,291	0,230
Критический молярный объем V <sub>кр</sub> , см <sup>3</sup> /моль	94,0	95,0	90,1	56,0
Ацентрический фактор ω	0,420	0,100	0,040	0,348
*При 277 К.				

сухой газ и жидкий углеводородный конденсат, добываемые из газоконденсатных месторождений. Углеводородный конденсат состоит из большого числа тяжелых углеводородов, из которых можно выделить бензиновые, лигроиновые, керосиновые, а иногда и более тяжелые масляные фракции.

Углеводороды  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ , а также  $C_5H_{12+}$  (газовый конденсат) являются не только энергоресурсом, но и ценнейшим сырьем для нефтехимической и химической промышленности. Конденсат — это бензиновый концентрат, являющийся альтернативой нефти, направляемый на переработку, но с более высоким выходом светлых жидких углеводородов. Экономическая эффективность его переработки: 1 т конденсата равноценна переработке 3–5 т нефти.

Газоконденсатными называют такие месторождения (залежи), из газа которых при снижении давления выделяется жидкая углеводородная фаза — конденсат. Содержание конденсата в газе колеблется от 5 до 350 г/м<sup>3</sup>, в ряде месторождений достигает 800 г/м<sup>3</sup> и более. Небольшое количество конденсата присутствует в газе месторождений, отнесенных к чисто газовым. Например, газ сеноманских отложений Медвежьего и Уренгойского месторождений.

Метан горит почти бесцветным пламенем. Не имеет запаха. Перед пуском в сеть потребителей в него добавляют незначительную примесь сильно пахнущих газов — одорантов-сигнализаторов. Для этой цели обычно используют газ из группы меркаптанов (органические серосодержащие вещества с неприятным запахом). По такому неприятному запаху легко обнаружить даже слабую утечку газа. Например, присутствие метилмеркаптана обнаруживается при его содержании в газе в количестве всего 1/460 000 000 мг.

Из всех углеводородов метанового ряда метан химически самый устойчивый. В условиях осадочных пород и фундамента, где метан образует газовые залежи, обычно господствует восстановительная (бескислородная) геохимическая обстановка. Метан может сохраняться неизменным десятки и сотни миллионов лет. Кроме того, идут биогенный и абиогенный процессы современного его образования. При этом последний процесс на больших глубинах идет весьма интенсивно и с колоссальными скоростями.

Метан и его гомологи весьма инертны при действии кислорода и других окислителей, при обычных температурах и давлениях химически нейтральны и не поглощаются щелочами и слабыми кислотами.

Продукты сгорания метана – углекислый газ и вода. На один объем сгоревшего метана необходимо затратить два объема кислорода:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Для других метановых углеводородов количество кислорода соответственно увеличивается: для этана  $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \Rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; для пропана  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \Rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Сжигание газообразных углеводородов сравнительно мало загрязняет воздух. Образующийся чистый углекислый газ потребляется растениями. Поэтому метан наиболее экологически чистое топливо по сравнению с бензином, керосином, соляркой, не говоря уже о каменном и буром угле, горючих сланцах, торфе и пр.

Идеальное топливо – водород, при сгорании которого образуется только вода.

Метан образует с воздухом взрывоопасную смесь. Известны многочисленные взрывы шахтного или рудничного (метанового) газа, приводящие к человеческим жертвам и большим разрушениям. Очень опасны аварийные утечки газа из газопроводов и даже из неисправных конфорок газовых плит на кухне, поэтому если по запаху обнаружена утечка газа, нельзя зажигать спички, включать электричество. Необходимо срочно вызвать аварийную бригаду и, по возможности, проветрить помещение.

Напомним, что атмосферный воздух состоит в основном из азота (78 %) и кислорода (20,9 %). Кроме того, в состав воздуха входят аргон, неон, углекислый газ и небольшие количества ксенона, криптона, гелия, радона, водорода и пары воды. Если при утечке метана его концентрация в воздухе, постепенно увеличиваясь, достигнет 5,35 %, то любая искра вызовет взрыв. Пределы взрывоопасной концентрации изменяются от 5,35 до 14,9 % по объему. Смесь с содержанием метана до 5 % сгорает без взрыва. Если метана более 14,9 %, смесь не взрывается и не поддерживает горение в связи с недостатком кислорода. Наибольшая сила взрыва при содержании в воздухе 9,5 % метана, так как при этом весь кислород воздуха расходуется на сгорание метана. При соприкосновении метана с источником высокой температуры воспламенение его происходит с некоторым запозданием. Если в воздухе кроме метана есть водород, окись углерода и сероводород, воспламенение метана происходит мгновенно. Смеси этана и пропана с воздухом также взрывоопасны. Взрывоопасные концентрации этана колеблются от 3,2 до 12,5 %, пропана – от 2,3 до 9,5 %.

Метан и его гомологи растворяются в воде и нефти. По-

этому подземные воды нефтегазоносных районов повсюду содержат растворенный метан. Растворимость метана растет при повышении давления. Это его свойство играет огромную роль при образовании залежей газа. Высока растворимость метана и его гомологов в нефти, и возрастает она также с повышением давления. Поэтому нефть повсеместно содержит растворенные в ней газы, которые при снижении давления во время добычи нефти выделяются из нее. При высоком давлении нефть может растворяться в углеводородных газах и углекислоте.

## **1.2. ЗАКОНЫ ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ**

### **1.2.1. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ**

Основное положение, лежащее в основе молекулярно-кинетической теории, заключается в том, что вещество состоит из отдельных мельчайших частичек: атомов и молекул, находящихся в состоянии непрерывного хаотического теплового движения.

Впервые атомистическая гипотеза была высказана древнегреческим философом Демокритом в IV в. до н. э. Ньютону принадлежит ряд высказываний, предвосхищавших некоторые положения молекулярной теории. В середине XVIII в. Ломоносов сформулировал молекулярную гипотезу, основные черты которой весьма близки к современным воззрениям. Во второй половине XIX в. молекулярно-кинетическая теория в ее современной форме была создана трудами Клаузиуса, Максвелла, Больцмана и др. В конце XVIII — начале XIX вв. Гей-Люссак, Дальтон, Авогадро опытным путем установили основные газовые законы.

Броуновское движение является одним из важнейших опытных факторов, служащих наглядным доказательством молекулярного движения и зависимости этого движения от температуры. В 1827 г. английский ботаник Броун наблюдал в микроскоп очень мелкие частицы — споры папоротника, взвешенные в воде. Броун обнаружил, что каждая частица движется по ломаной траектории.

Второй опытный факт — явление диффузии. Оно заключается в том, что две смешивающиеся жидкости, приведенные в соприкосновение, с течением времени постепенно, без внешнего воздействия, перемешиваются и граница между ни-

ми исчезает. При повышении температуры жидкости процесс диффузии ускоряется, при понижении температуры замедляется.

Диффузия в газах происходит значительно быстрее, чем в жидкостях, так как скорость движения и длина пути, проходящего молекулой от одного соударения до другого, в газах значительно больше, чем в жидкостях.

Кинетическую теорию газов можно построить на основании некоторых общих положений и опытных фактов [2], а именно:

это полная хаотичность движения молекул;

пропорциональность средней скорости молекул квадратному корню из абсолютной температуры;

средние кинетические энергии молекул разных газов, находящихся при одинаковой температуре, равны между собой.

В молекулярной физике рассматриваются явления, вызванные действием колоссального количества частиц. В одном кубическом сантиметре газа при нормальных условиях содержится  $2,69 \cdot 10^{19}$  молекул. Каждая молекула при нормальных условиях испытывает в секунду около миллиарда столкновений с другими молекулами, в результате чего постоянно меняется ее скорость, а путь молекулы является весьма сложной ломаной линией, подобной пути броуновской частицы.

Для решения задач молекулярной физики пользуются статистическими закономерностями. В статистической физике рассматривается конкретная молекулярная модель и к ней применяются математические методы статистики.

Большое число соударений, испытываемое молекулой газа, объясняет факт медленного перемещения молекул в газах, хотя тепловые скорости молекул порядка сотен метров в секунду. Испытывая миллиард столкновений в секунду, молекула непрерывно меняет направления своего движения, результирующее перемещение оказывается очень небольшим. Молекула за секунду уходит от своего начального положения на несколько миллиметров или даже меньше.

Среднее расстояние, которое проходит молекула между двумя столкновениями, называется средней длиной свободного пробега молекул. Для расчета этой величины при низких давлениях Чапмен и Каулинг предложили следующую формулу:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{N\pi\sigma^2\sqrt{2}},$$

где  $\bar{\lambda}$  — средняя длина свободного пробега молекул, см;  $N$  — число молекул в  $1 \text{ см}^3$ ;  $\sigma$  — диаметр молекулы, см.

Средняя длина свободного пробега молекул не зависит от их массы и температуры. При атмосферном давлении для всех газов она составляет порядка  $10^{-5}$  см, что в 200–400 раз больше диаметра молекул. Для идеальных газов при давлении 10 МПа это значение становится соизмеримым с диаметром молекул, а при  $1,3 \cdot 10^{-6}$  МПа достигает 1 см.

Средняя длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна числу молекул в единице объема, т.е. обратно пропорциональна плотности газа или давлению.

При давлении  $p$ , отличном от атмосферного  $p_{\text{ат}}$

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_{\text{ат}} p_{\text{ат}} / p.$$

Основное уравнение кинетической теории газов: произведение давления газа  $p$  на его объем  $V$  равно одной трети произведения массы  $m$  молекулы на число молекул  $N'$  и на квадрат средней квадратичной скорости  $c$ :

$$pV = \frac{1}{3} N' m c^2. \quad (1.1)$$

Средняя квадратичная скорость равна корню квадратному из суммы квадратов всех скоростей, поделенной на число молекул  $N'$ :

$$c = \sqrt{\frac{\sum u^2}{N'}}.$$

Это уравнение можно записать еще в виде

$$pV = \frac{2}{3} \frac{N' m c^2}{2} = \frac{2}{3} N' \bar{E}' = \frac{2}{3} E, \quad (1.2)$$

где  $\bar{E}' = m c^2 / 2$  — средняя кинетическая энергия одной молекулы;  $E$  — кинетическая энергия всего газа.

### 1.2.2. ОСНОВНЫЕ ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Из основного уравнения кинетической теории газов (1.1) и (1.2) можно вывести все газовые законы, ранее установленные экспериментально.

### Закон Бойля – Мариотта

В основном уравнении (1.1) для данной массы газа  $N'$  и  $m$  – постоянные величины, при неизменной температуре,  $c$  – тоже постоянно, так как скорость молекул пропорциональна корню из абсолютной температуры. Таким образом, правая часть уравнения есть произведение постоянных величин, отсюда получается закон Бойля – Мариотта: для данной массы газа при неизменной температуре произведение объема на давление есть величина постоянная:

$$pV = \text{const.} \quad (1.3)$$

### Закон Дальтона

По основному уравнению (1.1) давление газа

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}', \quad (1.4)$$

где  $n = N'/V$  – число молекул в единице объема.

Для смеси нескольких газов общее количество молекул  $n$  равно сумме молекул отдельных газов:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_n. \quad (1.5)$$

Поскольку все газы в смеси находятся при одинаковой температуре, средние кинетические энергии их молекул одинаковы:

$$\bar{E}'_1 = \bar{E}'_2 = \dots = \bar{E}'_n = \bar{E}. \quad (1.6)$$

Подставляя (1.5) в (1.4) и учитывая (1.6), получаем

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n. \quad (1.7)$$

Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений, т.е. тех давлений, которые имел бы каждый из входящих в смесь газ, если бы в объеме, занятом смесью, находился он один.

### Закон Гей-Люссака

Напишем основное уравнение для двух состояний одной и той же массы газа при одинаковых давлениях, но разных температурах:

$$pV_1 = \frac{2}{3} N' \frac{mc_1^2}{2} = \frac{2}{3} N' \frac{ma^2 T_1}{2}, \quad (1.8)$$

$$pV_2 = \frac{2}{3} N' \frac{mc_2^2}{2} = \frac{2}{3} N' \frac{ma^2 T_2}{2}. \quad (1.9)$$

Квадрат средней скорости  $c^2$  заменен выражением  $a^2 T$ , где  $a$  — коэффициент пропорциональности.

Разделив (1.8) на (1.9), получим закон Гей-Люссака

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (1.10)$$

т.е. объемы газа при постоянном давлении относятся как их абсолютные температуры.

### Закон Шарля

Если нагреть газ при постоянном объеме от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , то основное уравнение для первого состояния

$$p_1 V = \frac{2}{3} N' \frac{ma^2 T_1}{2},$$

а для второго состояния

$$p_2 V = \frac{2}{3} N' \frac{ma^2 T_2}{2}.$$

Отсюда

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (1.11)$$

т.е. при постоянном объеме давления газа относятся как их абсолютные температуры.

### Закон Авогадро

Напишем основное уравнение для двух газов, занимающих одинаковые объемы при одинаковых температурах и давлениях; для первого газа

$$pV = \frac{2}{3} N_1 \frac{m_1 c_1^2}{2}, \quad (1.12)$$

для второго газа

$$pV = \frac{2}{3} N_2 \frac{m_2 c_2^2}{2}. \quad (1.13)$$

Приравняв правые части (1.12) и (1.13) и сокращая числовые коэффициенты и выражения кинетической энергии молекул, которые равны ввиду равенства температур, получаем

$$N_1 = N_2. \quad (1.14)$$

В одинаковых объемах при одинаковых температурах и давлениях содержатся одинаковые количества молекул.

Число молекул в объеме одной грамм-молекулы называется числом Авогадро и обозначается  $N$ . Значение  $N$  равно  $6,023 \cdot 10^{23}$  молекул.

### Объединенный закон Мариотта – Гей-Люссака

Напишем основные уравнения для двух состояний газа при изменении объема, давления и температуры:

$$p_1 V_1 = \frac{1}{3} N' m a^2 T_1;$$
$$p_2 V_2 = \frac{1}{3} N' m a^2 T_2.$$

Отсюда

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}. \quad (1.15)$$

Произведение объема газа на давление, деленное на абсолютную температуру, для данной массы газа есть величина постоянная.

Как видим, из основного уравнения кинетической теории чрезвычайно просто получаются все газовые законы, ранее установленные опытным путем.

### 1.2.3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ

Уравнением состояния называется уравнение, связывающее основные параметры, характеризующие состояние газа: объем, давление и температуру. Уравнение состояния идеаль-

ных газов, или уравнение Клапейрона – Менделеева, может быть получено из объединенного закона Мариотта – Гей-Люссака (1.15).

В правой части уравнения (1.15) вместо индекса "2" поставим нулевые индексы, в левой части индексы не будем писать, так как левая часть может относиться к любому состоянию:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}. \quad (1.16)$$

Если это уравнение писать для единицы массы определенного газа, то правая часть будет величиной постоянной, которую называют удельной газовой постоянной и обозначают  $B$ . Тогда уравнение (1.16) запишется в виде

$$pV = BT. \quad (1.17)$$

Это уравнение впервые было получено Клапейроном. Для массы  $m$  граммов данного газа оно имеет вид

$$pV = mBT.$$

Однако удобнее уравнению состояния идеальных газов придать более универсальный вид, что и было сделано Д.И. Менделеевым следующим образом. Уравнение (1.17) переписывается для одного моля газа. Поскольку один моль любых газов при нормальном давлении  $p_0$  занимает объем  $V_{00} = 22,41$  л, то правая часть (1.17) будет универсальной газовой постоянной для всех газов; обозначив ее  $R$ , вместо (1.17) получим

$$pV = RT. \quad (1.18)$$

Если же рассматривается произвольное количество газа, например  $m$ , и если молекулярная масса  $\mu$ , то число молей равно  $m/\mu$  и уравнение Клапейрона – Менделеева записывается окончательно в виде

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1.19)$$

Универсальная газовая постоянная  $R$  – это работа расширения одного моля газа при нагревании на один градус при постоянном давлении.

Найдем значение универсальной газовой постоянной в системе СИ

$$R = \frac{p_0V_0}{273} = 101325 \cdot 22,4 / 273 = 8314 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}).$$

Уравнение Клапейрона — Менделеева широко используется для решения многих практических задач, несмотря на то, что оно выведено для идеальных газов. Дело в том, что почти все газы при не очень низких температурах, далеких от точки конденсации данного газа, и при давлениях, не очень сильно превышающих атмосферное, почти не отличаются от идеального газа. Только при низких температурах, приближающихся к температуре конденсации данного газа, или при давлениях в сотни и тысячи атмосфер наблюдаются заметные отступления от уравнения Клапейрона — Менделеева, и тогда надо пользоваться другим уравнением состояния.

Уравнением Клапейрона — Менделеева в виде (1.19) можно пользоваться тогда, когда известна молекулярная масса газа или же когда ее надо определить по другим известным величинам, входящим в формулу (1.19).

Часто встречаются задачи, в которых молекулярная масса газа неизвестна. Это может быть в газах сложного состава. Определить молекулярную массу такой смеси обычно трудно, но сравнительно легко можно определить ее плотность. Тогда можно получить решение задачи, пользуясь уравнением Клапейрона — Менделеева, только расчет газовой постоянной надо вести не по молекулярной массе  $\mu$ , а по плотности  $\rho$  газа и относить ее не к одному молю, а к единице массы газа, например, к одному килограмму. При таком расчете нельзя получить универсальную константу, для каждого газа получается свое значение газовой постоянной  $B$ .

Для одного килограмма воздуха

$$B = \frac{p_0}{273} \cdot \frac{1}{\rho_B},$$

здесь  $p_0$  — атмосферное давление, Па;  $\rho_0 = 1,293 \text{ кг/м}^3$  — плотность воздуха при нормальных условиях.

Вместо  $V_0$  введем удельный объем  $1/\rho$  — объем, занятый одним килограммом воздуха. Подставив значения, в системе

СИ получим:  $B = \frac{101325}{273 \cdot 1,293} = 287,05 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ . Таково значение

газовой постоянной для одного килограмма воздуха.

Для другого газа значение постоянной  $B$  в системе СИ получим, разделив число 287,05 на относительную плотность газа по воздуху  $\bar{\rho}$ :

$$B = 287,05 / \bar{\rho}.$$

#### 1.2.4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Экспериментальная проверка уравнения (1.19), проведенная многими исследователями, показала, что изменение свойств реальных газов при высоких давлениях нельзя описать этой зависимостью.

Голландский физик Ван-дер-Ваальс в 1879 г. предложил учесть собственный объем молекул газа и силы их взаимного притяжения посредством введения дополнительных членов в уравнение Клапейрона – Менделеева:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.20)$$

где  $a$  – константа сцепления молекул,  $\text{Па} \cdot \text{м}^6/\text{кг}^2$ ;  $v = V/G$  – удельный объем газа,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ;  $b$  – поправка на собственный объем молекул,  $\text{м}^3/\text{кг}$ .

В уравнении (1.20) слагаемое  $a/v^2$  выражает внутреннее давление, которое является как бы равнодействующей сил притяжения всех молекул в объеме  $V$ . Оно прибавляется к внешнему давлению.

Ван-дер-Ваальс нашел, что поправка  $b$  на собственный объем молекул, имеющих шарообразную форму, равна учетверенному объему молекул.

Уравнение (1.20) приближенное. Коэффициенты  $a$  и  $b$  в действительности являются сложными функциями объема, температуры, формы молекул газа.

Их можно выразить через критические давление  $p_{\text{кр}}$  и температуру  $T_{\text{кр}}$  следующим образом:

$$a = 27T_{\text{кр}}^2 R^2 / 63p_{\text{кр}}^2; \quad b = RT_{\text{кр}} / 8p_{\text{кр}}, \quad (1.21)$$

где  $R = 8314,3 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ .

Критическая температура чистого вещества – это максимальная температура, при которой жидкая и паровая фазы могут сосуществовать в равновесии, или та температура, при которой средняя молекулярная кинетическая энергия становится равной потенциальной энергии притяжения молекул. При более высокой температуре существование жидкой фазы невозможно.

Давление паров вещества при критической температуре называется критическим давлением, а объем вещества, отнесенный к одному молю или другой единице массы вещества, называется критическим удельным объемом.

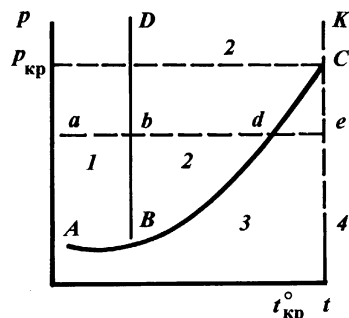


Рис. 1.3. Диаграмма зависимости давления от температуры для индивидуального компонента. Состояния: 1 – твердое; 2 – жидкое; 3 – парообразное; 4 – газообразное

На рис. 1.3. приведена зависимость давления (упругости насыщенных паров) чистых веществ от температуры.

Создание более точного уравнения состояния природных газов, способного правильно описывать изменение их свойств в процессах добычи и переработки природных газов, шло в двух направлениях:

дополнение уравнения состояния идеального газа большим числом констант;

введение поправочного коэффициента  $z$  в уравнение состояния идеального газа (1.18), учитывающего отклонение реального газа от идеального,

$$pV = zRT. \quad (1.22)$$

Д. Браун и Д. Катц на основании изучения результатов экспериментальных измерений коэффициента сверхсжимаемости установили, что если приведенные параметры различных природных газов одинаковы ( $p_{пр}$ ,  $T_{пр}$ ), то они находятся в соответственных состояниях, при которых их физические свойства ( $z$ , плотность и др.) одинаковы, т.е.  $z = z(p_{пр}, T_{пр})$ .

Приведенными параметрами называют безразмерные величины, показывающие, во сколько раз действительные параметры состояния газа (давление, температура, объем, плотность, коэффициент сверхсжимаемости) больше или меньше критических:

$$p_{пр} = p/p_{кр}; \quad T_{пр} = T/T_{кр}; \quad v_{пр} = v/v_{кр}; \quad \rho_{пр} = \rho/\rho_{кр}; \quad z_{пр} = z/z_{кр}.$$

На рис. 1.4 приведена зависимость коэффициента сверхсжимаемости природного газа  $z$  от  $p_{пр}$  и  $T_{пр}$ . Молекулы простых газов (метан, гелий, аргон, криптон, ксенон и др.) имеют сферическую форму, молекулы сложных газов и жидкостей – несферическую.

Для сложных газов и жидкостей силы притяжения (или от-

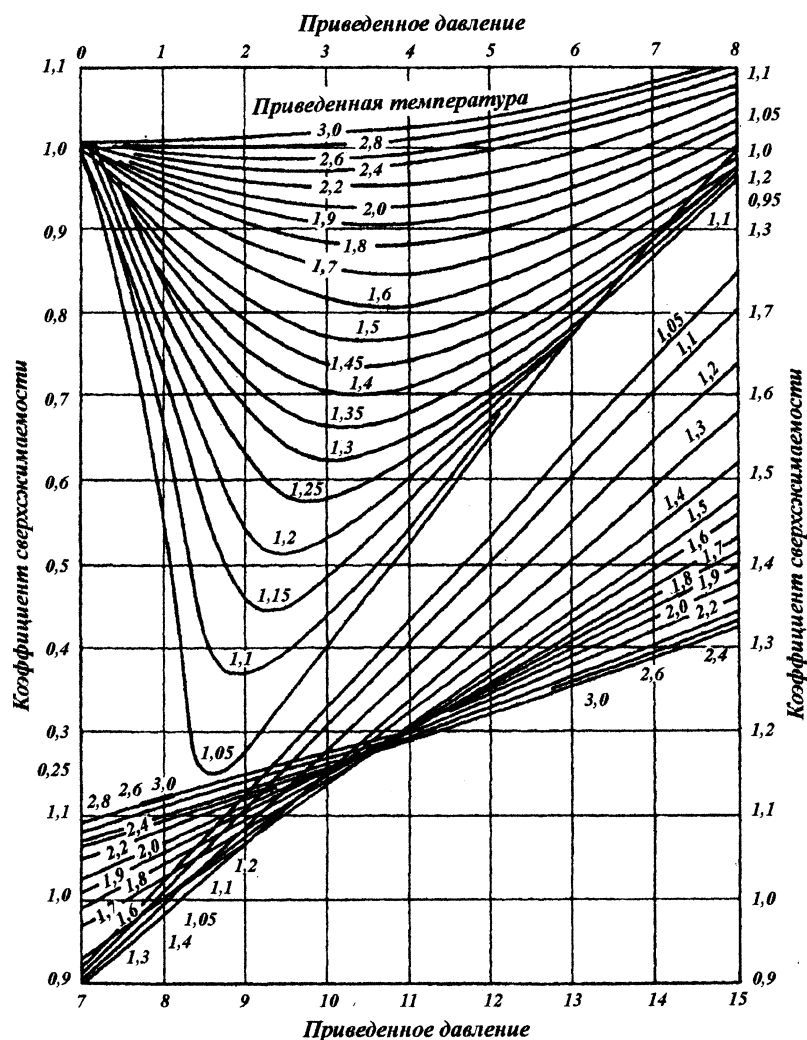


Рис. 1.4. Зависимость коэффициента сверхсжимаемости природного газа от приведенных абсолютных давления и температуры

такивания) между различными группами молекулярных пар точно не могут быть представлены лишь одной силой притяжения между центрами молекул. Для учета других, нецентричных сил вводится ацентрический фактор  $\omega$ , оценивающий меру отклонения коэффициента сверхсжимаемости природных газов от его значения, определяемого по  $p_{пр}$  и  $T_{пр}$ :

$$z = z(p_{\text{пр}}, T_{\text{пр}}, \omega)$$

$$\text{или } z_{\text{см}} = z_0(p_{\text{пр}}, T_{\text{пр}}) + z_1(p_{\text{пр}}, T_{\text{пр}})\omega_{\text{см}}$$

где  $z_0(p_{\text{пр}}, T_{\text{пр}})$  — коэффициент сверхсжимаемости простого газа, определяемый по данным  $p_{\text{пр}}$  и  $T_{\text{пр}}$ ;  $z_1(p_{\text{пр}}, T_{\text{пр}})$  — поправка к обобщенному коэффициенту сверхсжимаемости сложных газов и жидкостей, являющаяся функцией приведенного давления и температуры;  $\omega_{\text{см}}$  — ацентрический фактор смеси газов (для простых газов  $\omega_{\text{см}} = 0$ ),

$$\omega_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n y_i \omega_i, \quad (1.23)$$

где  $y_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента в смеси;  $\omega_i$  — ацентрический фактор  $i$ -го компонента в смеси, который можно определить по формуле Эдмистера:

$$\omega_i = \frac{3}{7} \left[ \frac{\frac{p_{\text{кр}i}}{p_{\text{ат}}} \lg \frac{p_{\text{кр}i}}{p_{\text{ат}}}}{\left( \frac{T_{\text{кр}i}}{T_{\text{кип}}} - 1 \right)} \right] - 1, \quad (1.24)$$

где  $p_{\text{ат}}$  — атмосферное давление;  $T_{\text{кип}}$  — температура кипения компонента при атмосферном давлении.

Ацентрический фактор для многих веществ изменяется от 0 до 0,4 (см. табл. 1.5, 1.7).

На рис. 1.5. показаны зависимости коэффициента сверхсжимаемости азота от давления и температуры.

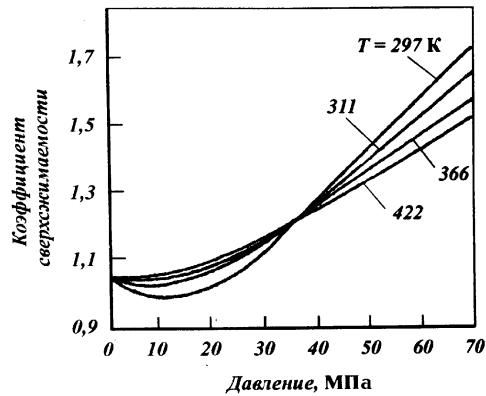


Рис. 1.5. Зависимость коэффициента сверхсжимаемости азота от давления и температуры

Также применяются уравнения состояния Редлиха – Квонга, Бенедикта – Вебба – Рубина, Пенга – Робинсона и др.

В расчетах процессов добычи, транспорта и переработки природного газа широкое применение находит двухконстантное уравнение состояния Редлиха – Квонга, являющееся одной из модификаций уравнения состояния Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)}\right)(V-b) = RT, \quad (1.25)$$

где  $a = 0,4275 R^2 T_{кр}^{2,5} / p_{кр}$ ;  $b = 0,08664 RT_{кр} / p_{кр}$ ;  $T_{кр}$  – критическая температура (температура, выше которой газ не переходит в жидкое состояние);  $p_{кр}$  – критическое давление.

Для определения коэффициента  $z$  уравнение Редлиха – Квонга (РК) имеет вид

$$z^3 - z^2 + z(a^2 - b^2 p - b)p - a^2 b p^2 = 0, \quad (1.26)$$

где  $a^2 = 0,4278 T_{кр}^{2,5} / p_{кр} T^{2,5}$ ;  $b = 0,0867 T_{кр} / p_{кр} T$ .

Применительно к смесям вид уравнения РК сохраняется, но коэффициенты его вычисляют по следующим правилам:

$$a = \left(\sum_{i=1}^N a_i^{0,5}\right)^2; \quad b = \sum_{i=1}^N b_i.$$

В критической области, а также при определении параметров смесей, состоящих из молекул различного строения, погрешность расчетов резко возрастает. Кроме того, параметры веществ и смесей в жидком состоянии также вычисляются с большой погрешностью.

Поэтому Пенг и Робинсон предприняли попытку внести такие изменения в вид уравнения РК, которые бы повысили точность вычисления плотности равновесной жидкости фазы.

Уравнение состояния Пенга – Робинсона имеет вид

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}, \quad (1.27)$$

где  $V$  – молярный объем,  $a$  и  $b$  – коэффициенты уравнения, определяемые критическими параметрами вещества.

Коэффициент  $a$  – функция температуры

$$a(T) = a_{pR} \alpha(T),$$

где  $a_{pR}$ ,  $\alpha(T)$  – коэффициенты, определяемые по формулам

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T^{0,5}_{пр})\right]^2;$$

$$a_{pR} = 0,45724 R^2 T_k^2 / p_k.$$

Коэффициент  $b$  имеет вид

$$b = 0,0778RT_k / p_k.$$

Для вычисления коэффициента  $m$  используют формулу

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2.$$

Уравнение (1.27), записанное относительно коэффициента сверхсжимаемости  $z$ , имеет вид

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0. \quad (1.28)$$

Коэффициенту сверхсжимаемости паровой (газовой) фазы соответствует наибольший положительный действительный корень (1.19), а коэффициенту сверхсжимаемости жидкой фазы — наименьший положительный действительный корень (1.19).

Для двухконстантных кубических уравнений состояния значение коэффициента сверхсжимаемости любого вещества в критической точке получается одинаковым. Так, для модификации Соаве  $z_k = 0,333$ , а для модификации Пенга — Робинсона —  $0,307$ . В действительности значение этого коэффициента в критической точке меняется от  $0,288$  для метана до  $0,212$  для  $n$ -нонадекана. Таким образом,  $z_k$  уравнения Пенга — Робинсона в большей степени соответствует чистым углеводородам, чем значение  $z_k$  уравнения Соаве.

Коэффициенты уравнения (1.27) для смеси вычисляют по правилу смешивания

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij})\eta_i\eta_j(a_i a_j)^{0,5}; \quad b = \sum_{i=1}^N \eta_i b_i,$$

где  $c_{ij}$  — коэффициенты парного взаимодействия;  $\eta_i, \eta_j$  — соответственно молярные доли  $i$ -го и  $j$ -го компонентов в смеси;  $a = a_{pR}\alpha_i(T)$ .

## 1.3. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА

### 1.3.1. ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВ

Под плотностью газа понимают отношение массы газа к его объему. Единица измерения плотности в СИ — килограмм на кубический метр ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ).

Плотность газа  $\rho_0$  (в  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) в нормальных физических условиях (при  $0,1013$  МПа и  $273$  К) можно определить по его молекулярной массе  $M$ :

$$\rho_0 = M/22,41. \quad (1.29)$$

Если плотность газа задана при 0,1013 МПа, то пересчет ее на другое давление (при той же температуре) для идеального газа проводится по формуле

$$\rho = \rho_0 p / 0,1013,$$

где  $p$  — давление, МПа.

Часто для характеристики газа применяют относительную плотность его по воздуху при нормальных условиях, т.е. при 0,1013 МПа и 273 К:

$$\bar{\rho}_0 = p_0 / 1,293. \quad (1.30)$$

Плотность природного газа для данных  $\rho$  и  $T$  при известных ее значениях при  $\rho_0$  и  $T_0$  можно определить по формуле

$$\rho_{p, t} = \rho_{p_0, t_0} \frac{p z_0 T_0}{z p_0 T}. \quad (1.31)$$

### 1.3.2. СОСТАВ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Газовые смеси (как и смеси жидкостей и паров) характеризуются массовыми или молярными концентрациями компонентов. Объемный состав газовой смеси примерно совпадает с молярным, так как объемы 1 кмоль идеальных газов при одинаковых физических условиях по закону Авогадро имеют одно и то же численное значение, в частности, при 273 К и 0,1013 МПа — 22,41 м<sup>3</sup>.

Для характеристики газовой смеси надо знать ее среднюю молекулярную массу, среднюю плотность (в кг/м<sup>3</sup>) или относительную плотность по воздуху.

Если известен молярный состав смеси (в %), то средняя молекулярная масса вычисляется по формуле

$$M_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n y_i M_i / 100, \quad (1.32)$$

где  $y_1, y_2, \dots, y_n$  — молярные (объемные) доли компонентов в смеси, %;  $M_1, M_2, \dots, M_n$  — молекулярные массы компонентов.

Если задан массовый состав смеси (в %), то ее средняя молекулярная масса вычисляется по формуле

$$M_{\text{см}} = 100 / \sum_{i=1}^n g_i / M_i, \quad (1.33)$$

где  $g_1, g_2, \dots, g_n$  — массовые доли компонентов в смеси, %.

Плотность смеси  $\rho_{см}$  (в кг/см<sup>3</sup>) определяют, пользуясь средней молекулярной массой  $M_{см}$ , по формуле

$$\rho_{см} = M_{см}/22,41.$$

Относительную плотность смеси находят по формуле

$$\Delta_{см} = \rho_{см}/\rho_{в} = \rho_{см}/1,293,$$

где  $\rho_{см}$  и  $\rho_{в}$  — плотности смеси и воздуха соответственно при 273 К и 0,1013 МПа.

### 1.3.3. ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЙ ОБЪЕМ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений и объемов. Это означает, что каждый газ в смеси идеальных ведет себя так, как если бы он в данном объеме был один.

Парциальное давление компонента газовой смеси представляет собой то давление, которое он оказывает при удалении из объема, занимаемого смесью, остальных компонентов при неизменных первоначальных объеме и температуре.

Под парциальным объемом понимается объем, который имел бы данный компонент смеси газов, если бы из нее были удалены остальные компоненты при условии сохранения первоначального давления и температуры.

Аддитивность парциальных давлений выражается законом Дальтона

$$p = \sum p_i \quad (1.34)$$

где  $p$  — общее давление смеси газов;  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента в смеси,

$$p_i/p = n_i/N = y_i \quad (1.35)$$

или

$$p_i = y_i p, \quad (1.36)$$

где  $n_i$  — число молей  $i$ -го компонента в смеси;  $N$  — общее число молей смеси;  $y_i = n_i/N$  — молярная доля  $i$ -го компонента в смеси.

Парциальное давление компонента в смеси идеальных газов  $p_i$  равно произведению его молярной доли в смеси  $y_i$  на общее давление смеси газов  $p$ .

Аддитивность парциальных объемов компонентов газовой смеси выражается законом Амага

$$V = \sum v_i \quad (1.37)$$

где  $V$  — общий объем смеси;  $v_i$  — парциальный объем  $i$ -го компонента в смеси

$$v_i / V = n_i / N = y_i \quad (1.38)$$

или

$$v_i = y_i V, \quad (1.39)$$

так как парциальный объем компонента в смеси идеальных газов равен произведению его молярной доли в смеси  $y_i$  на общий объем смеси газов  $V$ .

#### 1.3.4. ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ

Вязкостью называется свойство газов сопротивляться скольжению или сдвигу одной из части относительно другой. Количественно вязкость характеризуется коэффициентом динамической вязкости  $\mu$ . Вязкость углеводородных газов зависит от температуры и давления. Коэффициент динамической вязкости газа при различных давлениях и температурах необходимо знать для разных расчетов при движении газа в пласте, скважине, поверхностных газопроводах и оборудовании, а также в процессах теплопередачи, сепарации газа и нефти, очистки газа от твердой взвеси и др.

По закону Ньютона сила внутреннего трения, возникающая при перемещении одного слоя жидкости или газа относительно другого, прямо пропорциональна градиенту относительной скорости перемещения и площади соприкосновения этих слоев.

Закон Ньютона математически записывается так:

$$F = \mu S(dw/dx), \quad (1.40)$$

где  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости Па·с;  $S$  — площадь параллельно перемещающихся слоев, м<sup>2</sup>;  $dw/dx$  — градиент скорости в направлении, перпендикулярном плоскости соприкосновения слоев,  $W$  — м/с и  $x$  — м.

При расчетах часто применяют коэффициент кинематической вязкости  $\nu$  (в м<sup>2</sup>/с), который равен коэффициенту динамической вязкости, деленному на плотность газа  $\rho$  в рабочих условиях:

$$\nu = \mu/\rho. \quad (1.41)$$

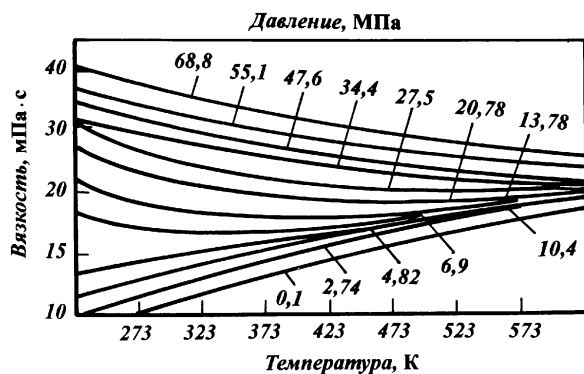


Рис. 1.6. Зависимость коэффициента динамической вязкости метана от давления и температуры

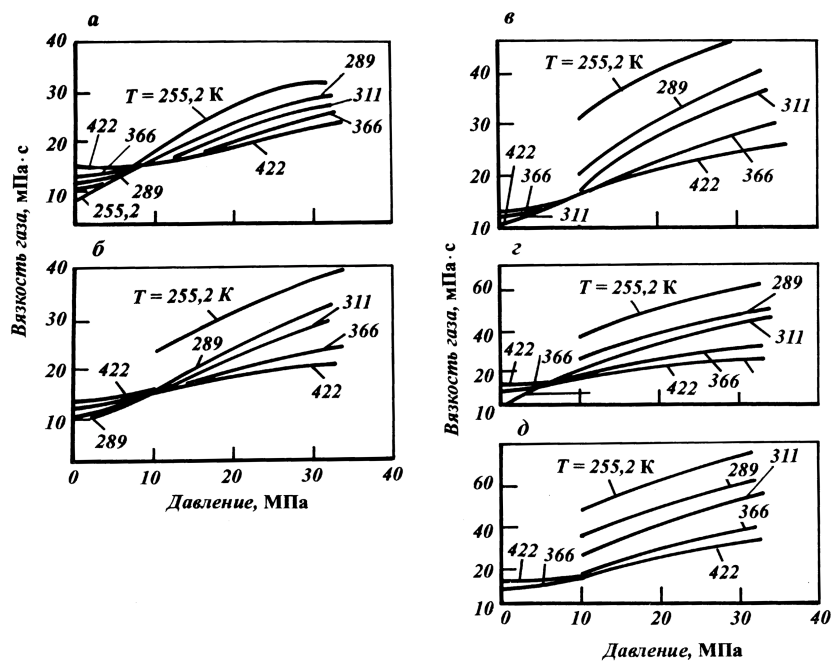
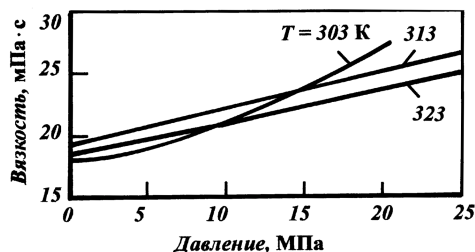


Рис. 1.7. Зависимость коэффициента динамической вязкости смеси природных газов различной относительной плотности  $\Delta_{см}$  по воздуху от давления и температуры.  $\Delta_{см}$ :  
а - 0,6; б - 0,7; в - 0,8; г - 0,9; д - 1

Рис. 1.8. Зависимость коэффициента динамической вязкости азота от давления и температуры



Коэффициент динамической вязкости природных газов можно рассчитать по приведенным параметрам.

При содержании в природном газе азота более 5 % (по объему) следует учитывать его влияние на вязкость газа по правилу аддитивности:

$$\mu_{см} = y_a \mu_a + (1 - y_a) \mu_y,$$

где  $y_a$  — молярная доля азота в составе смеси;  $\mu_a$  и  $\mu_y$  — коэффициенты динамической вязкости азота и углеводородной части смеси газов.

На рис. 1.6–1.8 приведены зависимости коэффициентов динамической вязкости метана, природных газов различной относительной плотности по воздуху и азота соответственно от давления и температуры.

### 1.3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Удельной теплоемкостью называется количество теплоты, которое необходимо подвести к единице массы вещества, чтобы изменить его температуру на 1°. Для газов различают изобарную  $C_p$  и изохорную  $C_v$  удельные теплоемкости.

Изобарная молярная теплоемкость идеальных газов  $C_{p0}$  зависит от температуры.

Изобарная молярная теплоемкость смесей идеальных газов определяется по правилу аддитивности

$$c_{рсм} = \sum_{i=1}^n y_i c_{pi}, \quad \text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}), \quad (1.42)$$

где  $y_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента в смеси;  $c_{pi}$  — изобарная молярная теплоемкость  $i$ -го компонента.

Изобарная молярная теплоемкость реальных природных газов зависит от давления и температуры:

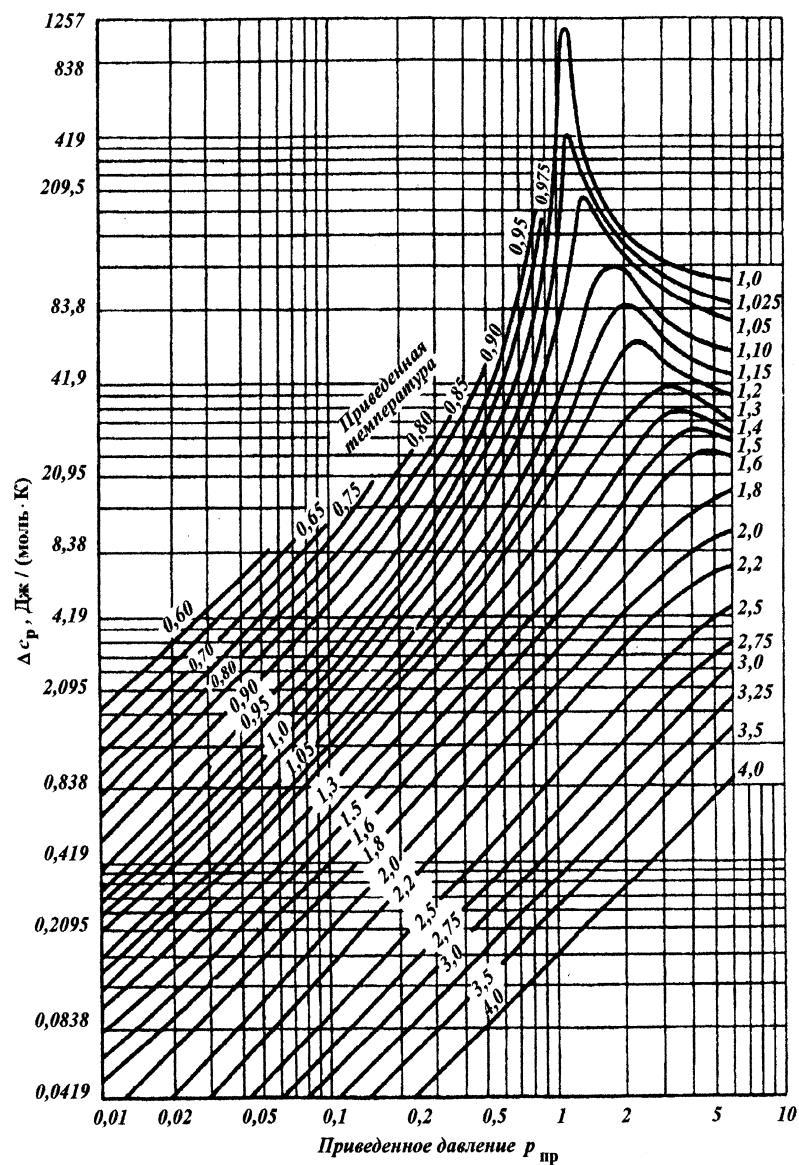


Рис. 1.9. Зависимость изотермической поправки изобарной теплоемкости  $\Delta c_p$  от приведенных давления  $p_{pr}$  и температуры  $T_{pr}$

$$c_p = C_{p0}(t) + \Delta c_p(p, t), \quad (1.43)$$

где  $\Delta c_p(p, t)$  — изотермическая поправка теплоемкости на давление (рис. 1.9).

### 1.3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДЖОУЛЯ – ТОМСОНА

Дросселирование — расширение газа при прохождении через дроссель — местное гидравлическое сопротивление (вентиль, кран, сужение трубопровода и т.д.), сопровождающееся изменением температуры. Дросселирование — термодинамический процесс, характеризующийся постоянством энтальпии ( $i = \text{const}$ ).

В процессе дросселирования реального природного газа при его движении через штуцер, задвижку, регулятор давления, клапан-отсекатель уменьшается температура газа.

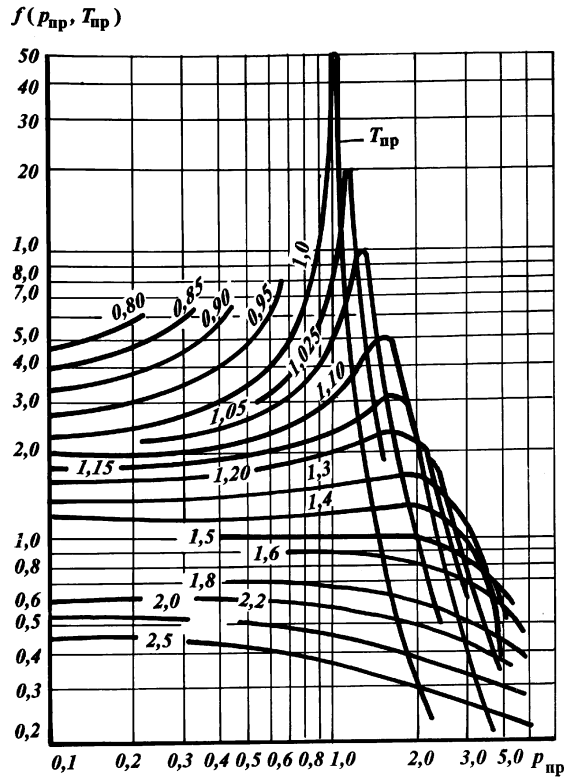


Рис. 1.10. Зависимость  $f(p_{\text{пр}}, T_{\text{пр}})$  от приведенных абсолютных давления  $p_{\text{пр}}$  и температуры  $T_{\text{пр}}$

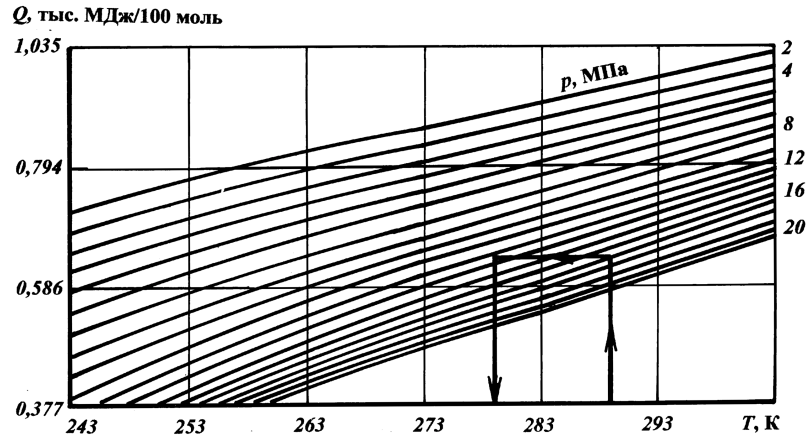


Рис. 1.11. Энтальпийная номограмма для природного газа Оренбургского газоконденсатного месторождения

Изменение температуры газов и жидкостей при изоэнтальпийном расширении называется эффектом Джоуля – Томсона, а  $\epsilon_i$  часто называют коэффициентом Джоуля – Томсона

$$\epsilon_i = T_{кр} f(p_{пр}, T_{пр}) / p_{кр} c_p. \quad (1.44)$$

Значение функции  $f(p_{пр}, T_{пр})$  можно определить по рис. 1.10.

Для реальных природных газов коэффициент Джоуля – Томсона можно выразить через коэффициент сверхсжимаемости газа  $z$ :

$$\epsilon_i = \frac{A_M RT^2}{c_p p} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p, \quad (1.45)$$

где  $(\partial z / \partial T)_p$  можно определить из уравнения состояния реальных природных газов, например, из уравнения состояния Пенга – Робинсона.

Если  $(\partial z / \partial T)_p > 0$ ,  $\epsilon_i > 0$ , то газ в процессе дросселирования охлаждается. При  $(\partial z / \partial T)_p < 0$ ,  $\epsilon_i < 0$  газ в процессе расширения нагревается. Если  $(\partial z / \partial T)_p = 0$ ,  $\epsilon_i = 0$ , имеем точку инверсии. В большинстве случаев газ в процессе дросселирования охлаждается, а жидкость нагревается.

Изменение температуры газа (жидкости) в процессе изоэнтальпийного расширения при значительном перепаде давлений на дросселе называется интегральным дроссель-эффектом. Он может определяться по энтальпийным номограммам, одна из которых изображена на рис. 1.11.

### 1.3.7. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

#### УПРУГОСТЬ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

Если над паром, находящимся в емкости, повышать давление, то он сначала сжимается и через некоторое время становится насыщенным.

При дальнейшем повышении давления будет происходить конденсация пара и вследствие этого уменьшение его объема. Когда весь пар перейдет в жидкость, то при дальнейшем повышении давления эта жидкость будет сжиматься на такую ничтожную величину, что ею часто можно пренебречь. Следовательно, повышение давления способствует конденсации. Снижение же давления, наоборот, — испарению. Это — прямые процессы.

Рассмотрим диаграмму фазовых состояний одного вещества (см. рис. 1.3). Здесь АВ — граница твердого состояния и пара (линия сублимации); ВD — граница твердого и жидкого состояний (линия плавления); ВС — линия жидкого и парообразного состояний (линия испарения); точка С — критическая. При достижении температуры в этой точке исчезает граница между жидким и газообразным состояниями вещества. Выше такой температуры вещество представляет собой газ, который не превращается в жидкость при любом давлении.

В точке В (тройной) при строго определенных параметрах существуют все три фазы.

Из диаграммы видно, что в интервале  $ab$ , т.е. в области твердого состояния вещества, данному давлению соответствуют ряд значений температур и изменяющийся удельный объем. В интервале  $bd$ , т.е. в области жидкой фазы, то же самое. В точке  $d$ , т.е. в зоне существования двух фаз, может быть свободно выбран только один параметр. Между точками  $d$  и  $l$  существует одна паровая фаза. Начиная от точки  $l$  и далее, т.е. выше критической температуры, вещество находится в газообразном состоянии. В крайней точке С кривой ВС температура критическая, до которой возможно существование жидкой фазы данного вещества. Выше этой точки существует только чисто газовая фаза данного вещества. Этой критической температуре соответствует определенное критическое давление  $p_{кр}$ , являющееся вторичным параметром критического состояния вещества.

Вертикальная линия СК, соответствующая критической температуре  $t_{кр}$ , является границей перехода вещества из одного состояния в другое; линия КС — скачкообразного перехода из жидкого состояния в газообразное; точка С — точка перехода из парообразного состояния в газообразное (см. рис. 1.3).

При условиях, близких к  $t_{кр}$ , сглаживается разница в физических свойствах жидкости и пара, исчезающая при критической температуре.

Насыщенный пар представляет собой двухфазную систему — смесь жидкости и пара с граничными условиями  $x = 0$  и  $x = 1$ , где  $x$  — паросодержание смеси. Состояние насыщенного пара вполне определяется давлением (или температурой) и паросодержанием.

На рис. 1.12. приведены кривые упругости паров углеводородов.

На рис. 1.13, а изображены зависимости объема жидкого и парообразного пропана от давления при заданной темпера-

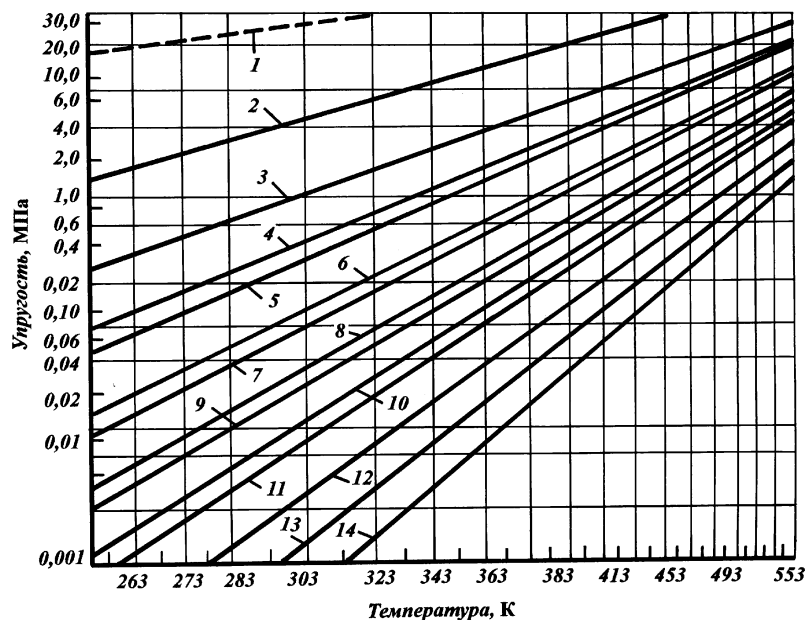


Рис. 1.12. Кривые упругости насыщенных паров чистых углеводородов:

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — изобутан; 5 — бутан; 6 — изопентан; 7 — пентан; 8 — изогексан; 9 — гексан; 10 — изогептан; 11 — гептан; 12 — октан; 13 — нонан; 14 — декан

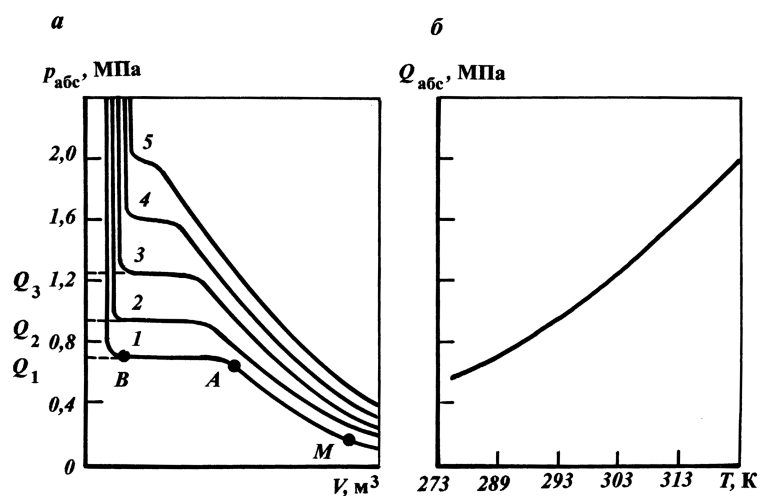


Рис. 1.13. Зависимость давления от объема  $Q$  и температуры  $T$  (а) и кривая упругости насыщенных паров (б). Температура  $T$ , К: 1 – 283; 2 – 293; 3 – 303; 4 – 313; 5 – 323

туре. При сжатии от точки М до точки А имеется перегретый (ненасыщенный) пар, и кривая в этом интервале имеет гиперболическую форму. В точке А пар становится насыщенным, а при дальнейшем изменении объема (участок АВ) он постепенно переходит в жидкость при неизменном давлении. В точке В заканчивается переход пара в жидкость, при дальнейшем сжатии будет резко повышаться давление при почти неизменном объеме. Горизонтальный участок АВ соответствует неизменности давления в процессе конденсации паровой фазы в жидкую. Значение этого давления называется упругостью насыщенных паров природного газа при температуре опыта и обозначается  $Q$ . Чем ближе температура к критической, тем короче этот горизонтальный участок. На основе полученных данных строят кривую упругости паров, представляющую зависимость давления от температуры испарения данной жидкости (см. рис. 1.13, б).

Если углеводороды находятся в смеси, то общее давление смеси влияет на упругость паров каждого компонента. Наблюдения показали, что упругость паров компонента повышается с увеличением общего давления. Это влияние мало при низких давлениях (примерно до 1 МПа), а при высоких давлениях упругость паров увеличивается. У индивидуального углеводорода упругость паров есть функция только темпера-

туры  $Q = f(t)$ . У смеси углеводородов упругость паров является функцией и температуры, и общего давления, т.е.  $Q = t(t, p_{см})$ .

Так как в данном случае имеются три переменные — давление смеси, определяемое ее составом, температура и упругость паров, то введена так называемая константа равновесия (коэффициент распределения), представляющая собой отношение упругости паров индивидуального углеводорода  $Q$  к давлению смеси  $p_{см}$ , т.е.

$$K = Q/p_{см} \quad (1.46)$$

где  $K$  — константа равновесия.

На рис. 1.14 показана зависимость константы равновесия  $n$ -бутана от давления при 290 К в логарифмических координатах. При низких давлениях зависимость константы равновесия от давления почти прямолинейна, так как упругость паров  $Q$  мало изменяется. При высоких давлениях увеличение упругости паров  $Q$  с повышением  $p_{см}$  становится значительным. Прямолинейная зависимость переходит в криволинейную. С повышением общего давления константа равновесия уменьшается медленнее, потому что сказывается увеличение упругости паров. Чем выше давление, тем быстрее растет упругость паров с повышением общего давления. Это выражается более крутым изломом кривой, приближающейся в некоторой точке к вертикали. Эта точка соответствует такому давлению, при котором увеличение упругости паров пропорционально повышению общего давления.

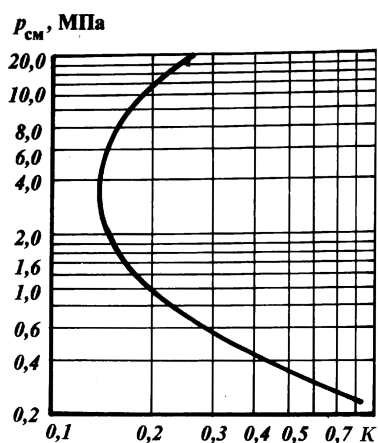


Рис. 1.14. График изменения константы равновесия  $n$ -бутана при 289 К в зависимости от общего давления

При очень высоких давлениях упругость паров увеличивается интенсивнее, чем общее давление. Это значит, что в области высоких давлений константа равновесия с повышением давления возрастает, т.е. жидкость становится более летучей.

Упругость паров жидкой смеси по закону Рауля зависит от упругости паров отдельных компонентом при данной температуре и от молярных концентраций. Парциальное давление каждого компонента определяется как произведение его молярной концентрации на упругость паров в чистом виде:

$$p_i = x_i Q_i. \quad (1.47)$$

Сумма парциальных давлений всех компонентов равна общему давлению над смесью или упругости паров жидкой смеси,

$$p_{\text{см}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = x_1 Q_1 + x_2 Q_2 + \dots + x_n Q_n. \quad (1.48)$$

### **Явления обратной конденсации и испарения**

Но в зоне высоких давлений и при других определенных условиях происходят обратные процессы, т.е. при повышении давления происходит испарение, а при понижении давления — конденсация. Такие процессы называют обратными.

Месторождения, образовавшиеся в результате таких обратных процессов, называются газоконденсатными. Существование газоконденсатных месторождений объясняется тем, что углеводородные смеси при давлении, начиная с 3,0—4,0 МПа, перестают подчиняться законам упругости паров и равновесных соотношений.

Константы равновесия углеводородов с ростом давления также возрастают, т.е. жидкости становятся более летучими. В результате смесь может оказаться в газообразном состоянии. Все это происходит при температуре выше критической. Практическое же значение имеют явления обратной конденсации и испарения при давлении обычно более 15 МПа.

Реальная пластовая газоконденсатная смесь состоит из большого числа углеводородов (метана, этана, пропана, изобутана, н-бутана, пентана, гексана, гептана, октана, нонана, декана и более тяжелых), азота, сероводорода, углекислого газа, гелия, паров воды.

Диаграмма фазовых превращений газоконденсатной системы приведена на рис. 1.15.

При повышении давления и неизменной температуре или понижении температуры и постоянном давлении происходят процессы конденсации пара в жидкость.

Зависимость давления от температуры для чистого углеводорода характеризуется кривой испарения (см. рис. 1.15, МК), ниже которой существует одна паровая фаза, а выше, в области повышенных давлений, — одна жидкая фаза. Конечная точка К этой кривой является критической. Она характеризует максимальную температуру  $T_{кр}$ , при которой существует граница раздела фаз, т.е. паровая и жидкая фазы находятся в равновесии.

Рассмотрим фазовую диаграмму газоконденсатной системы (см. рис. 1.15). Кривая  $CC_{кр}$  — линия кипения, выше которой существует жидкая фаза, кривая  $BC_{кр}DI$  — линия конденсации, правее и ниже расположена газовая фаза. Кривая  $CC_{кк}C_{кк}I$  ограничивает двухфазную область (область паро-

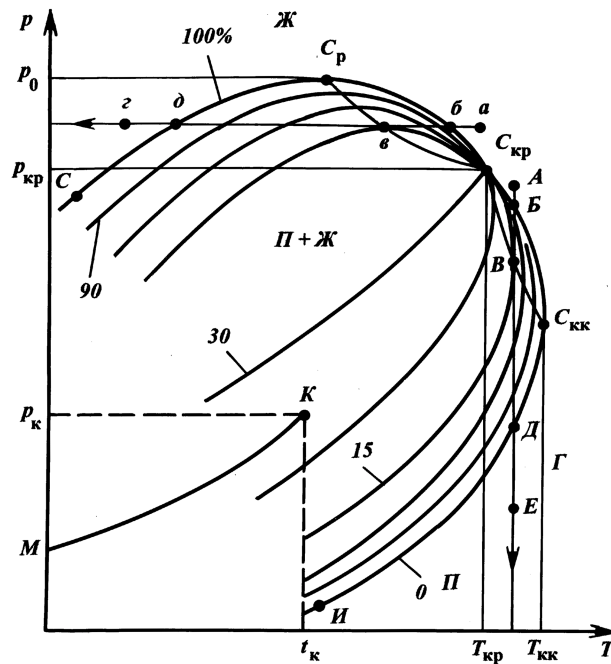


Рис. 1.15. Диаграмма фазовых превращений газоконденсатной системы постоянной массы и состава при изменении давления и температуры

вой и жидкой фаз). Цифры на линиях означают объемные доли жидкой фазы в смеси (в %).

Точка  $C_{кр}$  — критическая, в точке  $C_{кк}$  (при максимальной температуре выше критической  $T_{кр}$ ) жидкая и паровая фазы могут находиться в равновесии, т.е. в этой точке имеется граница раздела фаз пар — жидкость.

Рассмотрим изотермический процесс уменьшения давления от точки А, когда углеводородная смесь находится в области газовой фазы. Со снижением давления и увеличением объема сосуда высокого давления при неизменном составе смеси до точки Б фазовые изменения не происходят. В точке Б при уменьшении давления образуется первая капля жидкости, т.е. происходит обратная конденсация (образование жидкой фазы при уменьшающемся давлении). При дальнейшем снижении давления объем образовавшейся жидкой фазы увеличивается и в точке В достигает максимального значения. Область  $C_{кр}BC_{кк}$  называется областью обратной конденсации, кривая  $C_{кр}BC_{кк}$  — линией давлений максимальной конденсации. С дальнейшим снижением давления от точки В до точки Д ранее образовавшаяся жидкая фаза будет уменьшаться в объеме, испаряться, и в точке Д испарится последняя ее капля.

При снижении давления от точки В до точки Д идет процесс испарения жидкости с уменьшением давления. В результате дальнейшего падения давления от точки Д до точки Е фазовые превращения не происходят, в этом случае смесь находится в газовом состоянии. Процесс обратной конденсации наблюдается только в интервале температур  $T_{кр} - T_{кк}$ .

Рассмотрим процесс изобарического (при постоянном давлении) снижения температуры от точки а, в которой газоконденсатная смесь находится в жидкой фазе. При ее охлаждении (до точки б) фазовых переходов нет. В точке б образуется первый пузырек пара. Образование паровой фазы в процессе понижения температуры при постоянном давлении называется процессом обратного испарения. Со снижением температуры от точки б до точки в объем паровой фазы увеличивается и в точке в достигает максимума. Область  $C_{кр}бC_{р}C_{кр}$  называется областью обратного испарения, а кривая  $C_{р}C_{кр}$  — линией температур максимального испарения.

При понижении температуры от точки в до точки д объем образовавшейся паровой фазы уменьшается, паровая фаза конденсируется, и в точке д сконденсируется последний пузырек пара. С уменьшением температуры от точки в до точки д происходит процесс нормальной конденсации. При дальнейшем снижении температуры от точки д до точки г

отсутствуют фазовые переходы и углеводородная смесь находится в жидкой фазе. Явление обратного испарения наблюдается только в интервале изменения давления от  $p_{кр}$  до  $p_0$ .

Образование жидкой фазы в пористой среде за счет снижения пластового давления приводит к потерям жидкости. При разработке газоконденсатной залежи без поддержания пластового давления в условиях газового режима потери жидкого конденсата в пласте могут составлять 30–60 % начального (потенциального) содержания конденсата ( $C_{5+}$ ) в пластовом газе.

Процесс конденсации в пористой среде с ее громадной удельной поверхностью протекает иначе, чем в бомбе PVT, при незначительной плоской границе раздела пар – жидкость. В поровых каналах небольшого радиуса (капиллярах) капиллярная конденсация происходит на криволинейных участках границы раздела пар – жидкости. В связи с проявлением капиллярных сил в пористой среде давление начала образования жидкой фазы, объем образовавшейся жидкости и объем оставшейся жидкой фазы в пористой среде при одинаковом давлении будут больше, чем в бомбе PVT. Капиллярные силы в плотных низкопроницаемых коллекторах могут достигать огромных значений. Кроме них, следует учитывать влияние поверхностного натяжения. Эти процессы требуют дальнейших исследований. Выпадение конденсата в призабойной зоне пласта и стволе скважины приводит к явлениям подобным начальному градиенту давления, который имеет место при фильтрации вязкопластичных не-ньютоновских жидкостей. На границе газа и жидкости в пласте и призабойной зоне возникает дополнительное фильтрационное сопротивление (коэффициент  $C$ ), которое необходимо преодолеть, чтобы началась фильтрация газа. Это сопротивление тем больше, чем меньше проницаемость и больше жидкости в пласте и стволе скважины (см. гл. 4).

Выпадение конденсата в низкопроницаемых коллекторах может приводить к таким высоким значениям начального градиента давления, который не может быть преодолен и отсутствуют не только движение конденсата, но и фильтрация газа. Таким образом, в этих условиях оставшийся газ и выпавший конденсат будут потеряны, что приведет к дополнительному снижению газо- и конденсатоотдачи.

Увеличение коэффициента извлечения конденсата и нефти из залежей достигается различными способами: поддержанием давления в пласте с помощью газообразных и жидких агентов; испарением выпавшей жидкой фазы в массу закачи-

ваемых сухих углеводородных газов; применением термических методов воздействия на пласт с целью повышения его температуры, уменьшения вязкости и испарения жидкости.

Весьма интересный способ перевода нефтяных месторождений в газоконденсатные предложил проф. И.Н. Стрижов, изменяя фазовое состояние системы путем закачки газа в нефть. Проведенные М.В. Кайгородовой расчеты этого процесса на основе уравнений Пенга — Робинсона для месторождений Узень и Карачаганах дали вполне приемлемые результаты. Этот метод был распространен и на газоконденсатные месторождения, в том числе и для извлечения выпавшего конденсата в пласте. Расчеты по извлечению выпавшего в пласт конденсата Вуктыльского месторождения дали положительные результаты.

Закачка сухого сеноманского газа на Вуктыльском месторождении и превращение его в регулятор — ПХГ, проведенные ВНИИГазом и Севергазпромом, показали, что в результате извлечение конденсата может вырасти на 10 % и более.

#### **Влагосодержание и гидраты природных газов.**

*Влагосодержание природных газов* — важнейший параметр, в значительной степени определяющий технологический процесс добычи, сбора и подготовки газа к дальнему транспорту на газовом промысле.

Газ в условиях пластовых давлений и температур насыщен парами воды, поскольку газоносные породы всегда содержат в огромных количествах связанную, подошвенную или краевую воду. По мере движения газа по скважине давление и температура уменьшаются. При понижении температуры происходит и уменьшение количества водяных паров в газовой фазе, а со снижением давления, наоборот, увеличивается содержание влаги в газе. Влагосодержание природного газа в продуктивном пласте увеличивается и при падении пластового давления по мере разработки месторождения.

Обычно влагосодержание газа выражают отношением массы паров воды, содержащейся в единице массы газа, к единице массы сухого газа (массовое влагосодержание) или в количестве молей паров воды, приходящихся на моль сухого газа (молярное влагосодержание).

В практике чаще пользуются абсолютной влажностью, т.е. выражают массу паров воды в единице объема газа, приведенной к нормальным условиям (0 °С и 0,1 МПа). Абсолютную влажность  $W$  измеряют в г/м<sup>3</sup> или кг на 1000 м<sup>3</sup>.

Относительная влажность — это выраженное в процентах (или долях единицы) отношение количества водяных паров, содержащихся в единице объема газовой смеси, к количеству водяных паров в том же объеме и при тех же температурах и давлении при полном насыщении. Полное насыщение оценивается как 100 %.

К факторам, определяющим влагосодержание природных газов, относятся давление, температура, состав газа, а также количество солей, растворенных в воде, контактирующей с газом. Влагосодержание природных газов определяют экспериментально, по аналитическим уравнениям или номограммам, составленным по экспериментальным данным или расчетным путем.

На рис. 1.16 приведена диаграмма равновесного содержания паров воды в килограммах на 1000 м<sup>3</sup> природного газа относительной плотности 0,6, не содержащего азот и находящегося в контакте с пресной водой. Линия гидратообразования ограничивает область равновесия паров воды над гидратом. Ниже линии гидратообразования приведены значения влажности для условий метасбильного равновесия паров воды над переохлажденной водой. Погрешность определений влажности газов с относительной плотностью, близкой к 0,6, по данной диаграмме не превышает ±10 %, что допустимо для технологических целей.

Присутствие углекислого газа и сероводорода в газах увеличивает их влагосодержание. Наличие азота в газе приводит к уменьшению влагосодержания.

С увеличением плотности (или молекулярной массы газа) влагосодержание газа уменьшается. Наличие в пластовой воде растворенных солей уменьшает влагосодержание газа, так как при растворении в воде солей снижается парциальное давление паров воды. Минерализация пластовой воды менее 2,5 % (25 г/л) позволяет в практических расчетах не пользоваться поправочными коэффициентами, так как погрешность находится в пределах определения влагосодержания по диаграмме (см. рис. 1.16).

Если содержание солей в пластовой воде превышает 5 %, а плотность газа значительно отличается от 0,6, то вводятся соответствующие поправки на влажность, определенную по диаграмме (см. рис. 1.16)

$$W = W_{0,6} C_{\beta} C_s,$$

где  $W_{0,6}$  — влажность газа плотностью 0,6 г/см<sup>3</sup>;  $C_{\beta}$  — поправка на плотность газа, определяемая из дополнительного

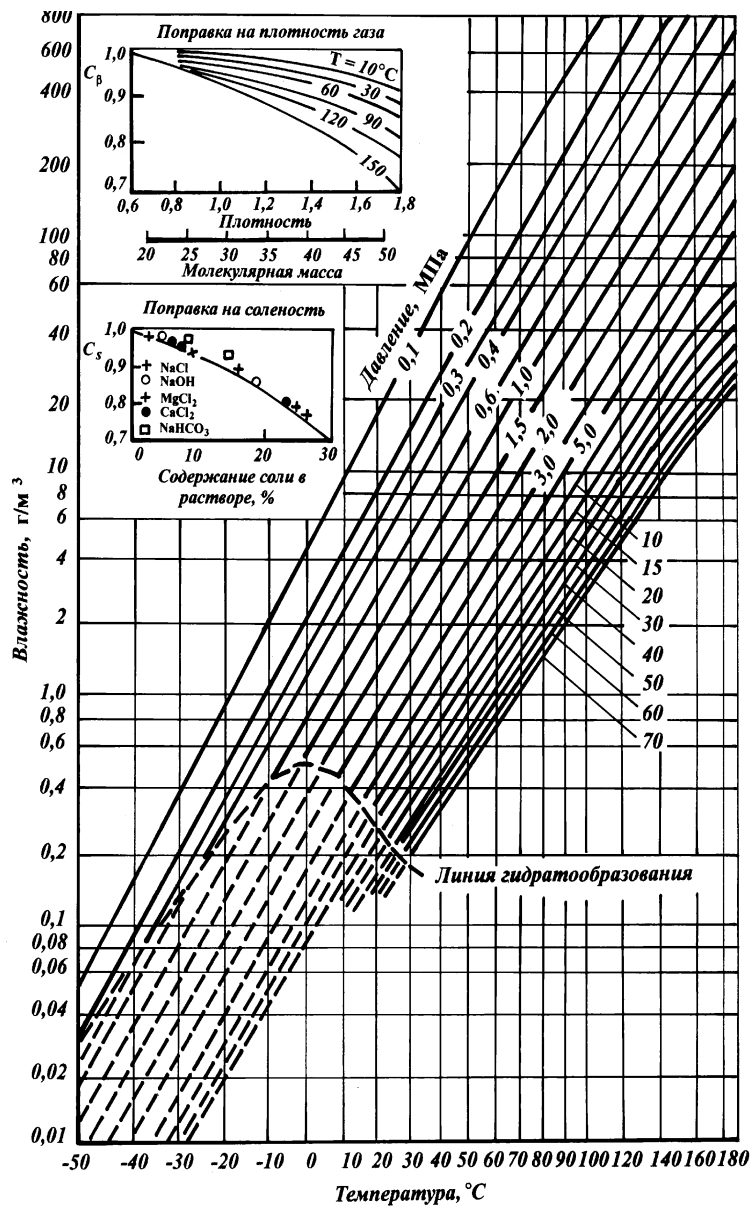


Рис. 1.16. Равновесное содержание водяного пара в природном газе

графика (см. рис. 1.16) для данной температуры;  $C_s$  — поправка на соленость воды, определяемая из дополнительного графика (см. рис. 1.16).

*Гидраты природных газов.* Природный газ, насыщенный парами воды, при высоком давлении и при определенной положительной температуре способен образовывать твердые соединения с водой — гидраты.

При разработке большей части газовых и газоконденсатных месторождений возникает проблема борьбы с образованием гидратов. Особое значение этот вопрос приобретает при разработке месторождений Западной Сибири и Крайнего Севера. Низкие пластовые температуры и суровые климатические условия этих районов создают благоприятные условия для образования гидратов не только в скважинах и газопроводах, но и в пластах, в результате чего образуются газогидратные залежи.

Гидраты природных газов представляют собой неустойчивое физико-химическое соединение воды с углеводородами, которое с повышением температуры или при понижении давления разлагается на газ и воду. По внешнему виду — это белая кристаллическая масса, похожая на лед или снег. Гидраты углеводородных газов легче воды.

Гидраты относятся к веществам, в которых молекулы одних компонентов размещены в полостях решетки между узлами ассоциированных молекул другого компонента.

Молекулы гидратообразователей в полостях между узлами ассоциированных молекул воды гидратной решетки удерживаются с помощью Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения. Гидраты образуются в виде двух структур, полости которых заполняются молекулами гидратообразователей частично или полностью (рис. 1.17). В структуре вида I 46 молекул воды образуют две полости с внутренним диаметром  $5,9 \cdot 10^{-10}$  м; в структуре вида II 136 молекул воды образуют восемь больших полостей с внутренним диаметром  $6,9 \cdot 10^{-10}$  м и шестнадцать малых полостей с внутренним диаметром  $4,8 \cdot 10^{-10}$  м.

При заполнении восьми полостей гидратной решетки состав гидратов структуры вида I выражается формулой  $8M46H_2O$  или  $M5,75H_2O$ , где  $M$  — гидратообразователь. Если заполняются только большие полости, формула будет иметь вид  $6M46 H_2O$  или  $M7,67H_2O$ . При заполнении восьми полостей гидратной решетки состав гидратов структуры вида II выражается формулой  $8M136H_2O$  или  $M17H_2O$ .

Формулы гидратов компонентов природных газов

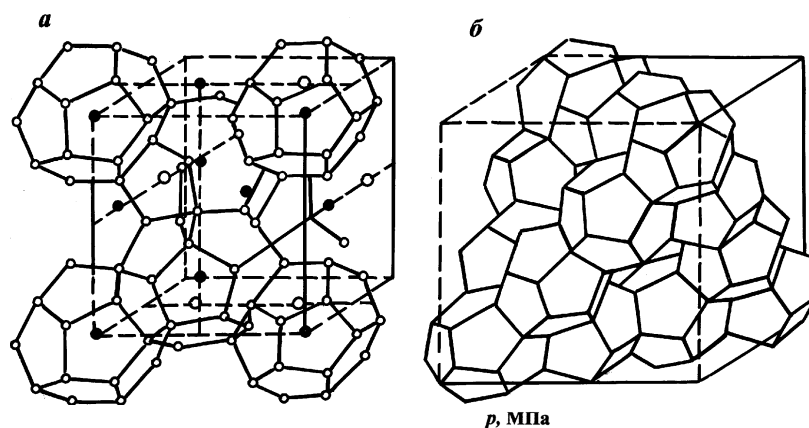


Рис. 1.17. Структура гидратов:  
*a* – вида I; *б* – вида II

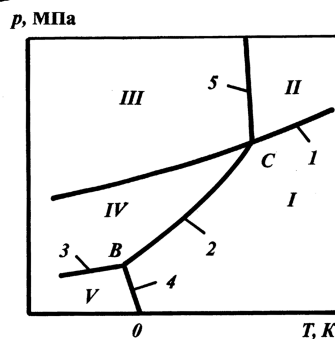


Рис. 1.18. Диаграмма фазового состояния гидратов

$\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ;  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{S} \times 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Эти формулы гидратов газов соответствуют идеальным условиям, т.е. таким условиям, при которых все большие и малые полости гидратной решетки заполняются на 100%. На практике встречаются смешанные гидраты, состоящие из структур видов I и II.

Представление об условиях образования гидратов дает фазовая диаграмма фазового равновесия, построенная для систем  $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1.18). В точке *C* одновременно существуют четыре фазы (I, II, III, IV): газообразный гидратообразователь, жидкий раствор гидратообразователя в воде, раствор воды в гидратообразователе и гидрат. В точке пересечения кривых 1, 2 и 5, соответствующей инвариантной системе, нельзя изменить температуру, давление или состав системы без того, чтобы не исчезла одна из фаз. При всех температурах выше соответствующего значения в точке *C* гидрат не

может существовать, как бы ни было велико давление. Поэтому точка С рассматривается как критическая точка образования гидратов. В точке пересечения кривых 2, 3 и 4 (точка В) появляется вторая инвариантная точка, в которой существуют газообразный гидратообразователь, жидкий раствор гидратообразователя в воде, гидрат и лед.

Для образования гидратов необходимо, чтобы парциальное давление паров воды над гидратом было выше упругости этих паров в составе гидрата. На изменение температуры образования гидратов влияют: состав гидратообразователя, чистота воды, турбулентность, наличие центров кристаллизации и т.д. Изменение равновесной температуры гидратообразования также зависит от скорости охлаждения системы гидратообразователь – вода.

На практике условия образования гидратов определяют с

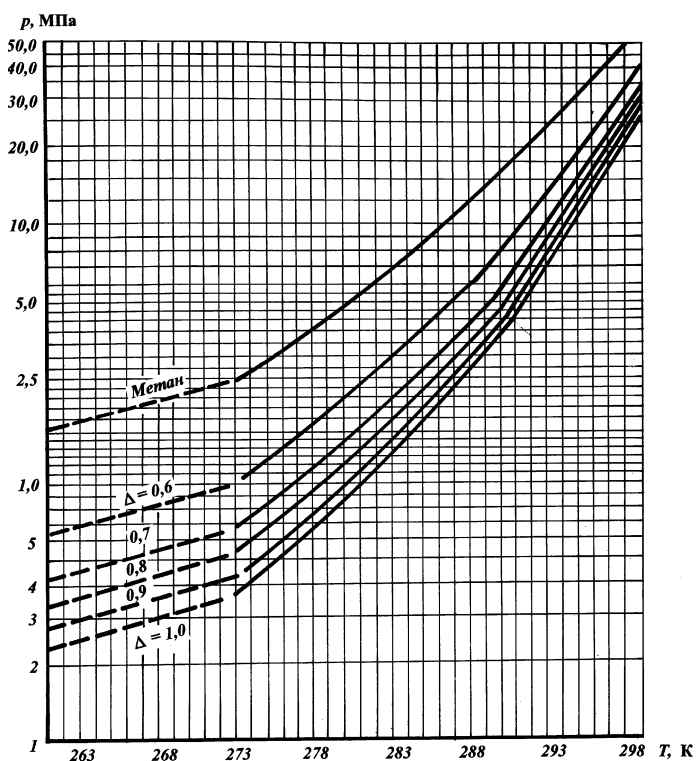


Рис. 1.19. Равновесные кривые образования гидратов природных газов различной относительной плотности  $\Delta$  в зависимости от  $p$  и  $T$

помощью равновесных графиков (рис. 1.19) или расчетным путем — по константам равновесия. Чем выше плотность газа, тем больше температура гидратообразования (см. рис. 1.19). Если на увеличение плотности природного газа влияют негидратообразующие компоненты, то температура его гидратообразования понижается.

Условия образования гидратов природных газов по константам равновесия определяют по формуле:  $z = y/K$ , где  $z$ ,  $y$  — молярная доля компонента соответственно в составе гидрата и газовой фазы;  $K$  — константа равновесия.

Равновесные параметры гидратообразования по константам равновесия при данных температуре и давлении рассчитывают следующим образом. Сначала находят константы для каждого компонента, а затем молярные доли компонента делят на найденную константу его равновесия и полученные значения складывают. Если сумма равна единице, то система термодинамически равновесная, если больше единицы — существуют условия для образования гидратов, при сумме меньше единицы гидраты не могут образовываться.

Гидрат метана впервые был получен в 1888 г.

Из кривых образования гидратов смесей  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  или  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  (рис. 1.20, 1.21) следует, что при добавлении этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) и пропана ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) улучшаются условия образования гидратов смесей  $\text{CH}_4$ , так как гидраты образуются при более низких давлениях и более высоких температурах. Из углеводородных газов, кроме  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , повышению температуры образования гидратов этих смесей с  $\text{CH}_4$  способствует изобутан, все остальные газы, включая нормальный бутан ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) и выше, действуют отрицательно. Гидраты  $\text{CH}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  устойчивы, если давление равно 2,8 МПа или более. Для других углеводородов парафинового ряда ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8$ ;  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) это давление составляет соответственно 0,5; 0,1 и 0,1 МПа (рис. 1.22). Критическая температура образования гидратов: для  $\text{C}_2\text{H}_6$   $14,5^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8$   $5,5^\circ\text{C}$ ; для  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$   $1,5^\circ\text{C}$ .

Из углеводородов ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  гидраты образуют только этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) и пропилен ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Критическая температура для  $\text{C}_2\text{H}_4$  составляет  $17^\circ\text{C}$ . Его гидраты при  $0^\circ\text{C}$  устойчивы при давлении 0,5 МПа.

Гидраты природных газов — типичные представители так называемых смешанных гидратов, в которых гидратообразователями являются не отдельные индивидуальные углеводороды, а смесь газов. Состав смешанных гидратов и количество компонентов в них изменяются в зависимости от изменения парциального давления и компонентов.

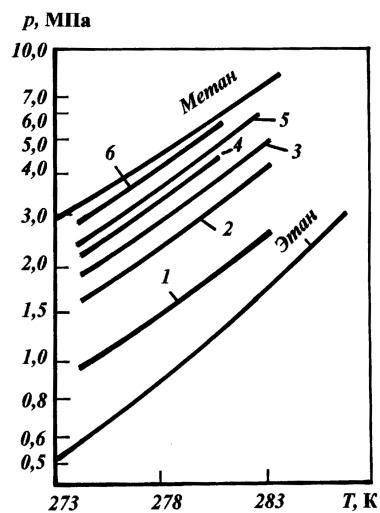


Рис. 1.20. Кривые образования гидратов для смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Содержание этана (в %):  
 1 — 45,6; 2 — 9,6; 3 — 5; 4 — 2,9; 5 — 2,2; 6 — 1,2

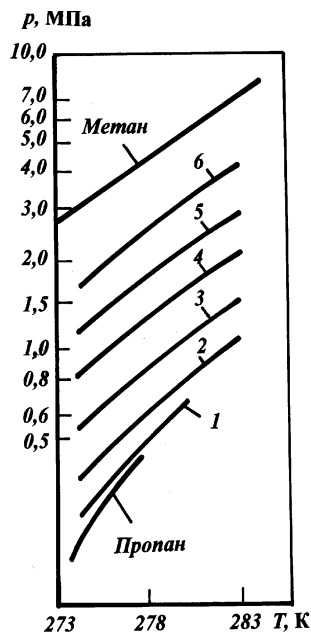


Рис. 1.21. Кривые образования гидратов для смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Содержание пропана (в %):  
 1 — 63; 2 — 29; 3 — 12; 4 — 5; 5 — 2,6; 6 — 1,0

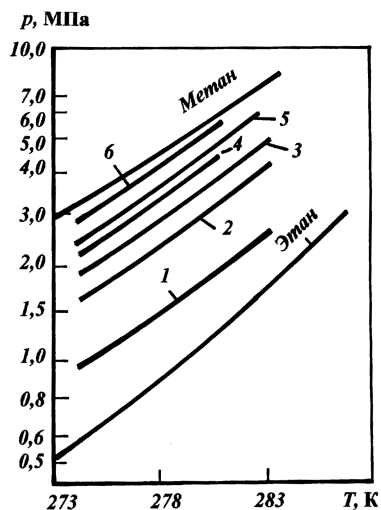


Рис. 1.22. Кривые образования гидратов индивидуальных углеводородов:  
 I — кривые образования гидратов; II — кривые упругости паров; 1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — изобутан; 5 — ацетилен; 6 — этилен

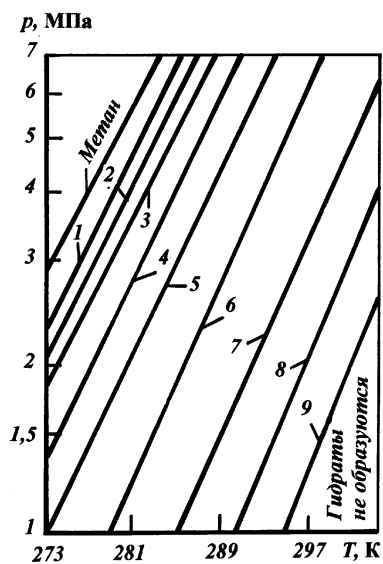


Рис. 1.23. Кривые образования гидратов для смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Содержание  $\text{H}_2\text{S}$  (в %):  
 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 10;  
 6 — 20; 7 — 40; 8 — 60; 9 — 100

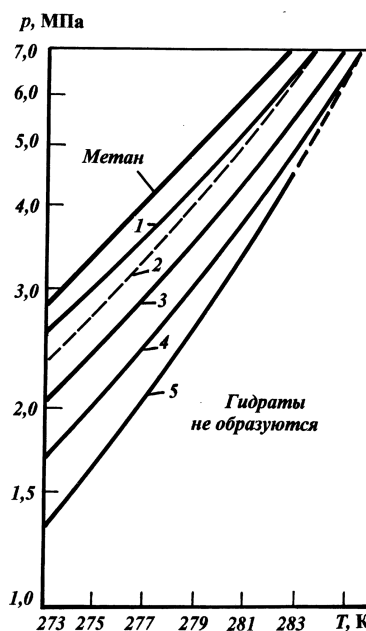


Рис. 1.24. Кривые образования гидратов для смесей  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Содержание  $\text{CO}_2$  (в %):  
 1 — 12,5; 2 — 28; 3 — 32; 4 — 60; 5 — 100

В присутствии сероводорода температура гидратообразования углеводородных газов значительно повышается. Чем больше сероводорода в газе, тем выше равновесная температура и ниже равновесное давление гидратообразования углеводородного газа. Например, из рис. 1.23 видно, что при давлении 5 МПа для чистого метана температура образования гидратов составляет 6 °С, а при 2 %-ном содержании  $\text{H}_2\text{S}$  она достигает 10 °С. Влияние  $\text{CO}_2$  на образование гидратов углеводородных газов показано на рис. 1.24.

Природные газы, содержащие азот, имеют более низкую температуру образования гидратов. Например, в природном газе с относительной плотностью 0,6 отсутствует азот, гидраты образуются при температуре 10 °С и давлении 3,4 МПа, если же в газе содержится 18 % азота, равновесное давление гидратообразования снижается до 3 МПа.

Для образования гидратов в жидких углеводородах по сравнению с газообразными (рис. 1.25, кривые 1 и 3) требу-

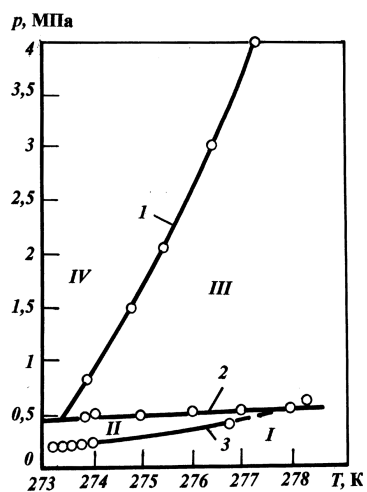


Рис. 1.25. Образование гидратов в газообразном и жидком пропане.

Зоны:  
 I — газообразный пропан + вода;  
 II — гидрат + газообразный пропан;  
 III — жидкий пропан + вода;  
 IV — гидрат + жидкий пропан

ются более высокое давление и более низкие температуры. Кривая 2 характеризует упругость насыщенных паров пропана. Выше нее пропан находится в жидком, а ниже — в газообразном состояниях. Например, при температуре  $3,8^\circ\text{C}$  для образования гидрата в газообразном пропане требуется давление  $0,46\text{ МПа}$ , в жидком — более  $3\text{ МПа}$ .

В отличие от природных газов выделение гидратов в жидких углеводородных газах сопровождается увеличением давления системы (в замкнутом объеме). Кроме того, как и в природных газах, в этом случае выделяется теплота, в результате чего повышается температура системы. Поскольку объем остается постоянным, с увеличением температуры в системе растет и давление.

Разложение гидратов жидких углеводородных газов сопровождается уменьшением объема и, следовательно, понижением давления. Образование гидратов в жидких углеводородах идет несравнимо медленнее, чем в газообразных. Чтобы начался этот процесс, требуется выдержать систему при соответствующих условиях в течение некоторого времени. Однако при отрицательных температурах после появления мелких кристалликов льда гидраты начинают образовываться значительно быстрее.

#### 1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ЗАЛЕЖИ ПО СОСТАВУ ГАЗА

В 1966 г. был предложен способ определения типа залежи по первой пробуренной скважине, состоящий в отборе проб и анализе газа из газовой части залежи с последующим сопоставлением полученных результатов анализа по значению соотношения  $i-C_4/n-C_4$ . Для газовых месторождений  $i-C_4/n-C_4 > 1$  и находится в пределах от 1,1 до 1,4, т.е.  $1,1 < i-C_4/n-C_4 < 1,4$ . Для газоконденсатных месторождений  $i-C_4/n-C_4 \approx 1,1$  и находится в пределах 0,9 до 1,1, т.е.  $0,9 < i-C_4/n-C_4 < 1,1$ . Для газонефтяных и газоконденсатнонефтяных месторождений  $i-C_4/n-C_4 < 1$  и находится в пределах от 0,5 до 0,9, т.е.  $0,5 < i-C_4/n-C_4 < 0,9$ . Точность метода в пределах 0,5 %.

Развитие этого способа [7] в дальнейшем было направлено на использование методов математической статистики. Было выявлено, что наиболее четкое деление на типы залежей наблюдается при использовании в качестве признака сочетания

$$Z = A + B, \quad (1.49)$$

где

$$A = C_2/C_3; B = (C_1 + C_2 + C_3 + C_4)/C_{5+}, \quad (1.50)$$

здесь  $C_1, C_2, C_3, C_4$  и  $C_{5+}$  — мольные проценты (доли)  $CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$  и  $C_5H_{12+}$  соответственно в составе пластовой смеси. При  $Z > 450$  месторождение относится к газовым, при  $80 < Z < 450$  — к газоконденсатным без нефтяной оторочки. В интервале  $60 < Z < 80$  — газоконденсатные месторождения имеют маленькую нефтяную или конденсатную оторочку (непромышленного значения или рассеянную по пласту нефть). При  $15 < Z < 60$  месторождения относятся к газоконденсатным с нефтяной оторочкой (промышленного значения). При этом чем меньше значение  $Z$ , тем больше размеры оторочки. При  $7 < Z < 15$  месторождения относятся к нефтегазоконденсатным и при  $Z < 7$  — нефтяным. В интервале  $2,5 < Z < 7$  расположены месторождения легкой нефти. При малых значениях  $Z$  (близких или меньше единицы) располагаются месторождения с высоковязкими тяжелыми нефтями.

Таким образом, по данным исследований проб газа из

скважин в период разведки имеется возможность судить о типе залежи, наличии и примерных размерах нефтяной оторочки, наличии контактирующих с газовой шапкой нефтяных пластов и свойствах нефти.

В дальнейшем при решении задач распознавания образцов о типах залежей пришли к выводу, что наиболее удобно применять метод главных компонент, т.е. вводится понятие фактора  $Z$  (главный компонент), представляющего собой линейную комбинацию "независимых" переменных

$$Z_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i, \quad (1.51)$$

где  $i, j = 1, 2, \dots, n$ . Главный компонент имеет наибольшее влияние на исследуемые переменные величины.

При распознавании образцов методом главных компонент достаточно иметь два компонента, которые содержат подавляющую долю общей дисперсии. Выделив эти два компонента, можно рассчитать их для объектов различных типов и по группируемости точек классифицировать исследуемые области.

В результате расчетов главных компонент  $Z_1$  и  $Z_2$  для 95 газоконденсатных месторождений [8] оказалось, что

$$Z_1 = \frac{0,88C_{5+} + 0,99C_1 / C_{5+} + 0,97C_2 / C_3 + 0,99F}{3,71} \quad (1.52)$$

$$Z_2 = \frac{0,79C_{5+} + 0,98C_1 / C_{5+} + 0,95C_2 / C_3 + 0,99F}{3,71}, \quad (1.53)$$

где

$$F = (C_2 + C_3 + C_4) / C_{5+}. \quad (1.54)$$

Результаты расчетов представлены в виде графика (рис. 1.26).

При  $Z_1$  и  $Z_2 > 21$  — месторождения чисто газоконденсатные. В областях  $17 < Z_1 < 21$  и  $17 < Z_2 < 20,5$  расположены месторождения с незначительной нефтяной оторочкой. При  $Z_1$  и  $Z_2 < 17$  — месторождения с нефтяной оторочкой.

Для определения типов углеводородных месторождений можно пользоваться в табл. 1.8.

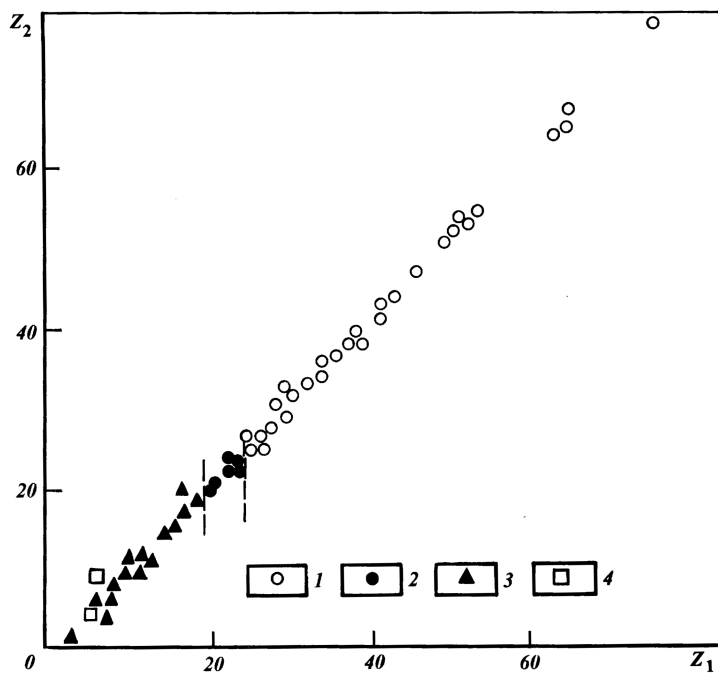


Рис. 1.26. Распределение газоконденсатных месторождений на группы по методу главных компонент ( $Z_1$ ,  $Z_2$ ). Газоконденсатные месторождения: 1 – без нефтяной оторочки; 2 – с незначительной нефтяной оторочкой; 3 – с нефтяной оторочкой; 4 – нефтяной пласт

ТАБЛИЦА 1.8

Определение типов углеводородных месторождений

Место- рождение	Пределы изменения параметров				
	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_{5+B}$
Нефтяное	1,3–2,6	0,5–14	0,6–10,5	0,7–5,5	45–89
Легкой	21–40	3,1–17,5	1,4–11,3	1,5–5,4	24–60
нефти					
Нефтега- зоконден- сатное	30–60	2–22	0,5–11,1	0,5–4,6	6,7–29
Газокон- денсатное	67–94	1,0–11,2	0,6–6,0	0,3–3,4	1,0–6,9
с нефтяной оторочкой					
Газокон- денсатное	85–95	1,3–6,9	0,05–2,1	0,3–3,5	0,4–1,45
Газовое	97 и более	0,1–3,2	0,03–0,15	0,005–0,5	0,002–0,2

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛ. 1

1. *Стрижов И.Н., Ходанович И.Е.* Добыча газа. — М.: Гостоптехиздат, 1946.
2. *Телеснин Р.В.* Молекулярная физика. — М.: Высшая школа, 1965.
3. *Ермилов О.Н. и др.* Физика пласта, добыча и подземное хранение газа. — М.: Наука, 1996.
4. *Коротаев Ю.П., Ширковский А.И.* Добыча, транспорт и подземное хранение газа. — М.: Недра, 1984.
5. *Катц Д.* Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа. — М.: Недра, 1965.
6. *Коротаев Ю.П.* Комплексная разведка и разработка газовых месторождений. — М.: Недра, 1968.
7. *Коротаев Ю.П., Степанова Г.С., Критская С.А.* Классификация газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений по составу пластовой смеси//Газовая промышленность. — 1974. — № 4.
8. *Коротаев Ю.П., Степанова Г.С., Критская С.А.* Прогнозирование существования нефтяной оторочки в газоконденсатных месторождениях//Геология нефти и газа. — 1974. — № 12.
9. *Коротаев Ю.П.* Эксплуатация газовых месторождений. — М.: Недра, 1975.
10. *Добыча, подготовка и транспорт природного газа и конденсата:* Справ. руководство. Т. 1. — М.: Недра, 1984.
11. *Добыча, подготовка и транспорт природного газа и конденсата:* Справ. руководство. Т. 2. — М.: Недра, 1984.