



УДК 544.342–13:550.43

А. В. Наумов

Камчатский филиал Геофизической службы РАН,
г. Петропавловск-Камчатский
e-mail: aither@bk.ru

К вычислению границы насыщения столба раствора летучих компонентов в гравитационном поле

Рассмотрена простая модель фазового перехода «жидкость-газ» в стволе скважины, выносящей на поверхность жидкий раствор летучих компонентов. Рассчитаны изотермы глубин начала дегазации и построены диаграммы в координатах «концентрация-глубина» для систем $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Введение

Одной из проблем, возникающих при геофизических измерениях в скважинах (например, геоакустических измерениях), является поведение газонасыщенного раствора («флюида»), переходящего в двухфазное состояние «жидкость-газ» на определённых глубинах. Поскольку растворимость летучих компонентов в жидкой фазе зависит от давления, предполагается существование определённой границы по глубине, на которой начинается выделение газовой фазы — границы начала «дегазации». При подъёме тонкого слоя раствора под действием сколь угодно малой разности давлений в столбе, моделирующем пьезометрическую скважину, граница дегазации отвечает достижению раствором насыщения относительно газовой фазы. На этом основании могут быть рассчитаны изотермы глубин начала дегазации и построены диаграммы в координатах «концентрация-глубина».

Общая модель

Столб жидкого раствора летучих компонентов B в растворителе A находится в однородном гравитационном поле. Жидкость испытывает медленный (сколь угодно медленный) подъём в восходящем потоке. По мере падения гидростатического давления слой раствора насыщается относительно газовой фазы и на определённой глубине начинается выделение газа — «дегазация» жидкости. Задача состоит в вычислении глубины h начала дегазации.

Растворимость летучего компонента в конденсированной фазе определяется законом Генри:

$$x_B = K_B p_B,$$

где x_B — молярная доля компонента B в растворе, насыщенном относительно газовой фазы; p_B — парциальное давление этого компонента в газе; K_B — постоянная Генри. (Часто константой Генри называют обратную величину $k_B = K_B^{-1}$ и сам закон записывают в виде: $p_B = k_B x_B$.) Жидкий раствор становится насыщенным, когда давление в слое равно $p = p_A + \sum_B p_B$, где p_A — давление насыщенного

пара растворителя, а p_B — давления насыщения растворённых компонентов, определённые законом Генри. Если раствор идеален, то давление пара растворителя определяется, в свою очередь, законом Рауля:

$$p_A = p_A^\circ \left(1 - \sum_B x_B \right),$$

где p_A° — давление пара над чистым растворителем, зависящее только от температуры.

Учитывая теперь, что давление, под которым находится слой жидкости на глубине h , складывается из гидростатического и атмосферного давлений, имеем:

$$p_A^\circ \left(1 - \sum_B x_B \right) + \sum_B \frac{x_B}{K_B} = \rho g h + p_0,$$

откуда

$$h = \frac{1}{\rho g} \left[p_A^\circ - p_0 + \sum_B x_B \left(\frac{1}{K_B} - p_A^\circ \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь p_0 — атмосферное давление; ρ — плотность раствора. Формула (1) даёт решение задачи. Если $p_B \gg p_A$, то давлением пара растворителя можно пренебречь, считая растворитель при не слишком высоких температурах практически нелетучим (например, в системе «вода — метан»). Тогда:

$$h = \frac{1}{\rho g} \left(\sum_B \frac{x_B}{K_B} - p_0 \right). \quad (2)$$

В уравнения (1), (2) входят молярные доли компонентов. Если же используются другие способы выражения состава, то уравнения должны быть преобразованы к этим величинам. Для растворов летучих компонентов («растворов газов») часто применяются объёмная концентрация (бунзеновский коэффициент абсорбции) — отношение объёма газа, взятого при некоторых реперных T_0 , p_0 , к объёму раствора

$$u_B^{00} = \frac{RT_0}{p_0} C_B = \frac{RT_0}{p_0} \cdot \rho \frac{x_B}{M_A x_A + \sum_B M_B x_B},$$

либо объём-объёмная концентрация — отношение объёма газа к объёму растворителя:

$$\beta_B^{00} = \frac{n_B RT_0}{p_0 V_A} C_B = \frac{RT_0}{p_0} \cdot \rho_A \frac{x_B}{M_A x_A}.$$

Здесь C_B — молярная объёмная концентрация компонента B . Газ считается идеальным, а в качестве реперных выбирают обычно $T_0 = 273,15$ К, $p_0 = 101,325$ кПа. Обе величины зависят, кроме T_0 , p_0 , от температуры и давления, при которых находится раствор. Если раствор сильно разбавлен, то $x_A \approx 1$ и

$$\beta_B^{00} \approx \frac{RT_0}{p_0} \frac{\rho_A}{M_A} \cdot x_B \approx u_B^{00}. \quad (3)$$

Используя теперь (3) в формуле (2), получим:

$$h = \frac{p_0}{\rho g} \left(\frac{M_A}{\rho_A RT_0} \sum_B \frac{\beta_B^{00}}{K_B} - 1 \right). \quad (4)$$

Зависимость от температуры

Основной вклад в температурную зависимость величины h вносит константа Генри, зависимость которой от температуры отвечает уравнению изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{\partial \ln K_B}{\partial T} = \frac{\Delta H_B^{\circ}(T)}{RT^2}.$$

Стандартная теплота растворения газа $\Delta H_B^{\circ}(T)$ существенно зависит от температуры, поэтому для описания экспериментальных данных привлекается полуэмпирическое уравнение Габера:

$$\ln \frac{K_B}{K_0} = -\frac{a}{T} + b + c \ln \frac{T}{T_0} + eT \quad (5)$$

(здесь K_0 , T_0 — реперные значения; a, \dots, e — константы).

Кроме того, от температуры и, в меньшей степени, от давления зависит плотность раствора. Преимущественное влияние на плотность, которая в общем случае является функцией $\rho(T, p, x)$, оказывает состав раствора.

Система «вода-метан»

На рис. 1 приведена температурная зависимость константы Генри для растворов метана в воде. Значения K_{CH_4} вычислены из нескольких данных по растворимости [1, 2] (без учёта отличия плотности раствора от чистого растворителя), а также с использованием числовых значений величины k_{CH_4} по данным [3]. Зависимость в интервале 0 – 85° С аппроксимирована уравнением (5) с коэффициентами

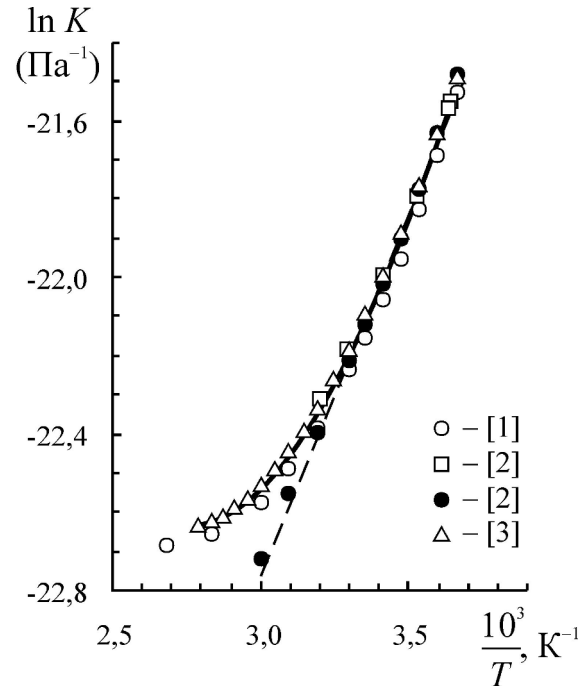


Рис. 1. Температурная зависимость константы Генри метана, растворённого в воде.

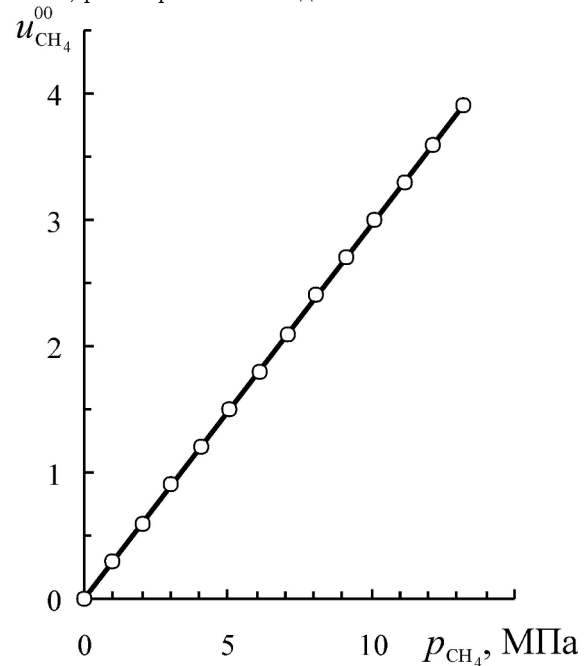


Рис. 2. Зависимость растворимости метана в воде от давления при 20° С (по [2]).

$$a = -9174,20 \text{ К}, \quad b = -196,853, \quad c = 25,2684, \quad e = 0$$

при $K_0 = 1 \text{ Па}^{-1}$, $T_0 = 1 \text{ К}$. Логарифмически-гиперболическая зависимость ($c = 0$, $e = 0$), которой удовлетворяет одна группа данных [2], представляется недостоверной. Закон Генри выполняется для давлений метана до 13 МПа при 20° С (рис. 2 по [2]).

Изотермы «концентрация-глубина» рассчитаны по уравнениям (1), (3) с использованием уравне-

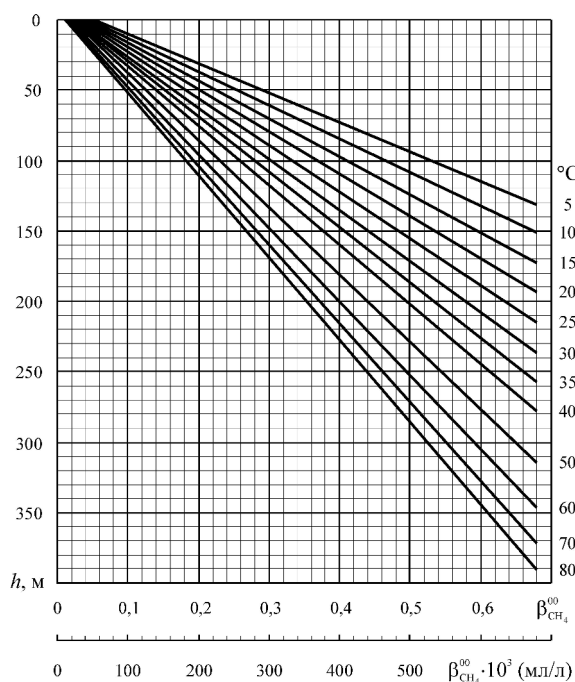


Рис. 3. Диаграмма глубин начала выделения газовой фазы из водных растворов метана.

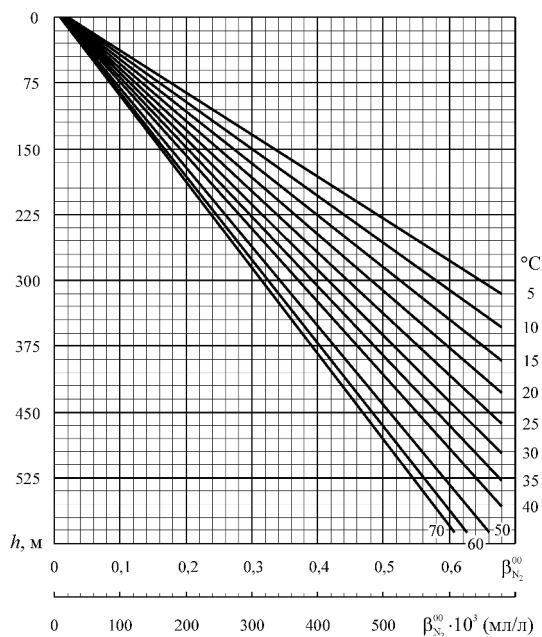


Рис. 5. Диаграмма глубин начала выделения газовой фазы из водных растворов метана.

ния (5) для константы Генри, в качестве ρ принята плотность чистой воды при соответствующей температуре. Соответствующая диаграмма представлена на рис. 3. Ниже линии при каждом значении температуры существует гомогенный раствор. При достижении линии для данного состава (данной кон-

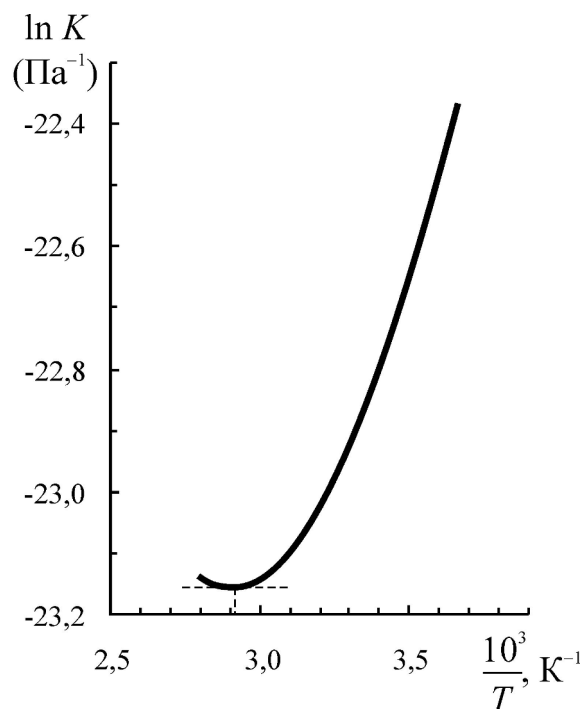


Рис. 4. Температурная зависимость константы Генри азота, растворённого в воде.

центрации растворённого газа) раствор насыщается и из него выделяется первая порция газовой фазы — начинается «дегазация». В дальнейшем состав насыщенного раствора изменяется в изотермических условиях вдоль линии.

Система «вода-азот»

Зависимость $K_{N_2}(T)$ реализована по уравнению (5) в интервале $0-85^\circ\text{C}$ с использованием табулированных в [3] коэффициентов

$$a = -8435,7 \text{ К}, \quad b = -176,539,$$

$$c = 21,5655, \quad e = 8,43921 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}.$$

Зависимость проходит через минимум в точке $71,5^\circ\text{C}$, которая отвечает атермическому растворению азота в воде (рис. 4). Аналогичная тенденция имеет место и для метана, однако экстремум не достигается в исследуемом интервале температур.

Диаграмма «концентрация-глубина», показанная на рис. 5, рассчитана по (1), (3). Использована плотность чистой воды при соответствующей температуре.

Список литературы

1. Справочник химика. Ред.: Никольский Б. П. и др. В 7-и тт. Т. III. М., Л.: Химия, 1965. 1008 с.
2. Справочник по растворимости. Сост. Коган В. Б. и др. Т. I, кн. 1. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.
3. *Намиот А. Ю.* Растворимость газов в воде. М.: «Недра», 1991. 167 с.