

# ИНЖЕНЕРНЫЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ГАЗАХ И ЖИДКОСТЯХ

ENGINEERING CALCULATION OF GAS AND LIQUID MOLECULES MIGRATION

УДК 53 (031)

<b>ЗАПОРОЖЕЦ Е.П.</b>	д.т.н., профессор, ЗАО «НИПИ «ИнжГео»	Краснодар berlin.ma@injgeo.ru
<b>ZAPOROZHETS E.P.</b>	PHD, professor, scientific consultant CJSC «SRIDS «InjGeo»	Krasnodar
<b>КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:</b>	газ, давление, движение, диффузия, длина, жидкость, молекула, коэффициент, скорость, столкновение, пробег, проникновение, температура, частота	
<b>KEYWORDS:</b>	gas, pressure, migration, diffusion, length, liquid, molecule, factor, velocity, bouncing, run, penetration, temperature, frequency	

При создании новых и модернизации существующих процессов и аппаратов для газовой и нефтяной промышленности большую роль играют расчеты диффузионных процессов (абсорбции, десорбции, экстракции, ректификации, растворения), при которых необходимо уметь определять коэффициенты диффузии, среднюю длину свободного пробега молекулы, частоту соударений молекул для газов и жидкостей. В данной работе предлагаются приближенные зависимости для инженерного расчета этих параметров.

In creating new and upgrading existing processes and equipment of gas and oil sector, main part is played by diffusion process calculation (absorption, desorption, extraction, rectification, dissolution) in which one has to be able to determine diffusion factors, average length of molecule free run, frequency of mole bouncing in gas and liquid. This issue suggests approximate dependences for these parameters engineering calculation.

Наиболее быстро диффузия происходит в газах, медленнее в жидкостях, еще медленнее в твердых телах. Это обусловлено характером теплового движения молекул в этих средах [1-4]. В газах траектория движения каждой молекулы представляет собой ломаную линию, т. к. при столкновениях она меняет направление и скорость движения. Поэтому диффузионное проникновение значительно медленнее свободного движения. Смещение  $L$  молекулы газа меняется со временем случайным образом, но среднее квадратичное отклонение его  $\bar{L}^2$  от большого числа столкновений растет пропорционально среднему времени  $\tau$  между столкновениями молекул

$$\bar{L}^2 \sim D\tau \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Соотношение (1), полученное А. Эйнштейном, справедливо для любых процессов диффузии. Для простейшего случая самодиффузии в газах коэффициент диффузии рассчитывается по формуле [1]

$$D_G \sim \frac{\bar{L}^2}{\tau} \sim \bar{l} \bar{c} \quad (2)$$

где  $\bar{l}$  – средняя длина свободного пробега молекулы, м;

$\frac{1}{\tau}$  – частота столкновений молекул,  $\text{с}^{-1}$ ;

$\bar{c}$  – средняя скорость движения молекул,  $\text{м}/\text{с}$ ; [4]

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_{\text{моль}}}} \quad (3)$$

или

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 T R_{\text{const}}}{\pi m_i}} \quad (4)$$

В (3) и (4):

$k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана;

$T$  – температура газа, К;

$R_{\text{const}}$  – универсальная газовая постоянная 8317 Дж/(кмоль \* К);

$m_{\text{моль}}$  – масса молекулы, кг

$m_i$  – относительная молекулярная масса;

$$m_{\text{моль}} = m_i m_p, \text{ кг} \quad (5)$$

$m_A = 1,66 \cdot 10^{-27}$  – единичная атомная масса, кг  
Частота соударений молекул [4]

$$\delta = \frac{1}{\tau} = 16r^2 n \sqrt{\frac{8R_{\text{const}}T}{\pi m_i}}, \text{ с}^{-1} \quad (6)$$

В (6)  $n$  – объемная концентрация молекул,  $\text{м}^{-3}$ , рассчитывается из уравнения Дальтона

$$P_G = n k_B T, \text{ Па} \quad (7)$$

$$n = \frac{P_G}{k_B T} \quad (8)$$

где:  $P_G$  – давление, под которым находится газовая среда, Па;

$r$  – кинетический эффективный радиус молекулы, м [3]

$$r = -\sqrt[3]{\frac{3\rho}{4\pi m_{\text{моль}}}} \quad (9)$$

$\rho$  – плотность вещества,  $\text{кг}/\text{м}^3$  (газ, жидкость).

Средняя длина свободного пробега молекулы в газе рассчитывается по формуле [4]

$$\bar{l} \approx \frac{\mu_G}{\rho_G} \sqrt{\frac{\pi m_i}{8R_{\text{const}}T}} \quad (10)$$

где:  $\mu_G$  – динамический коэффициент вязкости газа,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\rho_G$  – плотность газа,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ; Коэффициент самодиффузии в газе (молекул данного газа) с учетом (4), (10) рассчитывается из соотношения

$$D_G \sim \frac{\mu_G}{\rho_G} = \eta_G \quad (11)$$

где:  $\eta_G$  – коэффициент кинематической вязкости,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$\rho_G$  – плотность газа,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Коэффициент самодиффузии с учетом плотности газа

$$\rho_G = \frac{P_G m}{R_{\text{const}} T} \quad (12)$$

$m$  – относительная молекулярная масса газа

и броуновского движения рассчитывается из выражения [4]

$$D_G = B \frac{R_{\text{const}} \mu_G T}{P m} \quad (13)$$

где  $B$  – коэффициент, учитывающий столкновения частиц при броуновском движении.

Влияние вязкости на коэффициент диффузии связано с тем, что в результате теплового движения молекулы движутся поперек диффузионного потока, перенося при этом свой импульс  $m_{\text{моль}} \bar{c}$  из одного элементарного продольного слоя потока в другой. В результате обмена молекулами между слоями, импульс более быстрого слоя упорядоченного диффузионного движения уменьшается, а импульс медленного слоя увеличивается. Быстро движущийся диффузионный слой тормозится, а медленный ускоряется. В этом состоит механизм возникновения силы внутреннего трения в диффузионном потоке. Сила внутреннего трения направлена против скорости диффузионного потока.

В связи с тем, что скорость перемещения молекул  $\bar{c}$  (3), (4) не зависит от давления, по-этому динамический коэффициент вязкости практически не зависит от давления газа. Независимость динамического коэффициента вязкости, т. е. силы внутреннего трения, от давления и, следовательно, от плотности газа, заключается в следующем. Длина свободного пробега молекул  $l$  (10) изменяется обратно пропорционально давлению (плотности), а концентрация молекул в газе – прямо пропорционально. Переносимый каждой молекулой импульс прямо пропорционален длине свободного пробега молекул, т.е. обратно пропорционален давлению. Поскольку концентрация молекул, переносимых импульс, прямо пропорциональна давлению, получается, что суммарный переносимый импульс, отнесенный к промежуток времени и объему не зависит от давления. Это заключение хорошо подтверждено экспериментально [4].

Поскольку длина пробега молекул  $l$  (10) зависит от температуры, то и вязкость также зависит от температуры ►

$$\mu \sim \sqrt{T} \quad (14)$$

При взаимной диффузии газов «1» и «2» частота столкновений молекулы «1» и с молекулами «2» рассчитывается по формуле

$$\delta_{1 \leftrightarrow 2} = 16 \cdot \left[ \frac{8 \cdot R_{const} \cdot T}{\pi} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} \cdot (r_1^2 + r_2^2) \cdot n \quad (15)$$

В (15)  $m_1, m_2$  – относительные молекулярные массы газов «1» и «2»;

$r_1, r_2$  – кинетические радиусы молекул газов «1» и «2»;

$n$  – объемная концентрация молекул,  $m^{-3}$ .

Средняя скорость молекул с относительными молекулярными массами  $m_1, m_2$  при взаимной диффузии

$$\bar{c}_{1 \leftrightarrow 2} = \sqrt{\frac{8 \cdot R_{const} \cdot T}{\pi} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (16)$$

Коэффициент взаимной диффузии газов «1» и «2»

$$D_{1 \leftrightarrow 2} = \frac{0,73 \cdot 10^3}{16\pi \cdot n \cdot (r_1^2 + r_2^2)} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (17)$$

В жидкостях диффузия вещества отличается от диффузии в газах. Это обусловлено тем, что, во-первых, в жидкостях теряет смысл представление о длине свободного

пробега молекул, и, во-вторых, в жидкостях силы взаимодействия между молекулами очень велики и оказывают постоянное влияние на их движение. В жидкостях, в соответствии с характером теплового движения молекул, диффузия осуществляется перескоком молекул из одного устойчивого положения в другое [1]. Каждый скачок происходит при сообщении молекуле энергии достаточной для разрыва её связей с соседними молекулами перехода в окружение других молекул (в новое энергетически выгодное положение). Среднее перемещение при таком скачке не превышает межмолекулярного расстояния. Диффузионное движение частиц в жидкостях можно рассматривать как движение с трением. К нему применимо второе соотношение А. Эйнштейна [1]

$$D_L \sim u k_B T \quad (18)$$

$u$  – подвижность диффундирующих частиц – коэффициент пропорциональности между силой трения  $F$  и скоростью частицы  $\bar{c}$

$$\bar{c} = u F, \text{ м/с} \quad (19)$$

Если частицы сферически симметричны, то

$$u = \frac{1}{6 \pi \mu_L r}, \text{ м/(Нс)} \quad (20)$$

$\mu_L$  – динамический коэффициент вязкости жидкости, Па \* с; кинетический радиус молекулы (9), м.

Коэффициент самодиффузии в жидкости

$$D_L \approx \frac{B \cdot k_B T}{6 \pi \mu_L \sqrt[3]{\frac{3m_{\text{моль}}}{4\pi \rho_L}}} \quad (21)$$

В (21)  $\rho_L$  – плотность жидкости,  $кг/м^3$ .

Для воды при 293 К коэффициент самодиффузии  $D = 1,19 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $B=1$ )

Коэффициент диффузии жидкости «2» в жидкости «1»

$$D_L \approx \frac{10 k_B T}{6\pi (\mu_1 + \mu_2) \sqrt[3]{\frac{3m_1}{4\pi \rho_1} + \frac{3m_2}{4\pi \rho_2}}} \quad (22)$$

Коэффициент диффузии газа в жидкости при равных температурах газа и жидкости

$$D_{G \rightarrow L} \approx \frac{10 k_B T}{6 \pi \mu_L \sqrt[3]{\frac{3m_G}{4 \pi \rho_G} + \frac{3m_L}{4 \pi \rho_L}}} \quad (23)$$

Коэффициент диффузии воздуха в воде  $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Коэффициенты диффузии в жидкости значительно меньше коэффициентов диффузии в газах, что совпадает с экспериментальными данными [3-6]. ■

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Физика. Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров – М.: Большая Рос-сийская энциклопедия – 1999 г. – 944 с.
2. Краткая химическая энциклопедия – М.: «Советская Энциклопедия» - 1961 г. – Т.1 – 4 – 5824 с.
3. Рамм В.М. Абсорбция газов – М.: Химия – 1975 г. – 655 с
4. Матвеев А.Н. Молекулярная физика – М.: Высшая школа – 1981г. – 400с.
5. Arnold J. H. J. Am. Chem. Soc. – 1930 – V. 52 – № 10 – p. 3973 – 3955.
6. Касаткин А.Г. основные процессы и аппараты химической технологии – М.: Химия – 1971 – 784 с.

## УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ, ГЕОЛОГИ И ГЕОФИЗИКИ нефтегазовых и геофизических компаний, научно-исследовательских институтов!

В этом году с 8 по 11 ноября состоится дважды юбилейная, в связи с 90-летием создателя метода ВСП, выдающегося учёного-геофизика нашей страны профессора Евсея Иосифовича Гальперина и 10-ая по счёту ежегодная конференция по проблемам наземно-скважинной сейсмологии – «Гальперинские чтения – 2010», в работе которой ОАО «ЦГЭ», ООО «Геоверс» и ИФЗ РАН приглашают Вас принять активное участие с докладами и презентациями о собственных достижениях.

Мы уверены в том, что Вам хорошо известна роль сейсморазведки не только при поиске и разведке месторождений, но и в геологическом и даже гидродинамическом моделировании процессов разработки и эксплуатации месторождений, способствуя решению таких сложных задач, как уточнение контура месторождения, определение точек заложения новых эксплуатационных скважин, корректировка режима бурения и разработки, а также в извлечении новой геофизической информации, используемой для более точного подсчёта ресурсов и запасов углеводородного сырья. Вам должно быть также известно, что решение этих

задач в значительной мере стало возможным благодаря интеграции наземных сейсмических наблюдений 2D и 3D со скважинной – с данными ГИС и с различными модификациями ВСП – вертикального сейсмического профилирования, особенно, в формате трехкомпонентной регистрации волн разного типа. Более того, применяя специальные системы наблюдений ВСП, можно с достаточно высокой точностью изучать геологическое строение в околоскважинном или межскважинном пространстве даже при отсутствии поверхностной сейсмической съёмки. Понятно, насколько это экономичнее применения трехмерной площадной сейсмологии. Существует ещё немало технологических возможностей повышения геологической эффективности сейсморазведки при комплексировании с данными ВСП для обеспечения высоких результатов нашей конечной задачи – добычи УВ. При этом с каждым годом программа конференции всё больше расширяется за счёт представления инновационных разработок и результатов теоретических работ из области фундаментальных исследований.

Обо всём том, как и каким образом надо работать в тех или иных геологических условиях, чтобы достичь высоких показателей в своей работе, используя данные наземно-скважинной геофизики, Вы можете узнать, участвуя в ежегодных «Гальперинских чтениях», проводимых в Москве ОАО «ЦГЭ» и ООО «Геоверс» под эгидой ЕАГО (Евро Азиатского геофизического общества), а также при спонсорской помощи EAGE (Европейской ассоциации геочёных и инженеров) и ряда компаний, заинтересованных в развитии технологии и теории поиска, разведки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений.

С подробностями хода подготовки конференции, условий участия и представления докладов Вы можете ознакомиться из вложения к этому письму и узнавать на сайте [www.geovers.com](http://www.geovers.com) ■

г. Москва  
+7 (499) 192-8135  
+7 (499) 192-6539  
Мануков Виктор Сергеевич  
[manukov@cge.ru](mailto:manukov@cge.ru)  
Программный комитет «ГЧ»