

Брусиловский А.И.

**Фазовые превращения при
разработке месторождений
нефти и газа**

Издательский дом «Грааль»
Москва 2002

Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. А.И. Брусиловский. - М.: «Грааль», 2002, 575 с.

Изложены основы термодинамики многокомпонентных систем. Дано объяснение фазовых диаграмм, иллюстрирующих закономерности парожидкостного равновесия в системах природных углеводородов. Показаны этапы развития и проанализированы основные уравнения состояния, используемые для описания pVT -свойств и фазовых превращений природных газов и нефтей. Сформулированы задачи, описаны методы и приведены алгоритмы расчета парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах. Объяснены методические подходы, применяемые для создания расчетных моделей пластовых углеводородных смесей. Изложены физические основы методов исследования природных газов и пластовых нефтей. Представлены алгоритмы и результаты математического описания соответствующих процессов. Объяснена теория и показаны результаты исследования влияния гравитационных и капиллярных сил в природных многокомпонентных углеводородных системах. Дана постановка и проведен анализ результатов решения актуальных задач исследования и разработки залежей нефти и газа, в которых принципиальное значение имел учет термодинамических эффектов.

Для научных и инженерно-технических работников. Полезна студентам и аспирантам нефтегазовых ВУЗов.

Табл. 84. Ил. 130. Библиогр.: 482 изв.

**Светлой памяти
Абрама Юльевича Намиота
посвящаю эту книгу**

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. НЕФТИ И ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ – МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	10
1.1. КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ	10
1.2. О СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ	14
1.3. ПРИМЕРЫ СОСТАВОВ ПЛАСТОВЫХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ	18
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 1	18
ГЛАВА 2. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	19
2.1. ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	19
2.2. УРАВНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ	22
2.3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ	25
2.4. ОБЪЕДИНЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ	28
2.5. ПОНЯТИЕ ОБ ЭНТАЛЬПИИ	29
2.6. ПОНЯТИЕ О ТЕПЛОЕМКОСТИ	30
2.7. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ	32
2.8. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СЛУЧАЕВ СОПРЯЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ	42
2.9. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ	48
2.10. УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ	53
2.11. УРАВНЕНИЕ ГИББСА-ДЮГЕМА	56
2.12. СТЕПЕНИ СВОБОДЫ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	57
2.13. СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА С ЕГО МОЛЬНЫМ ОБЪЕМОМ	59
2.14. СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КОМПОНЕНТА СМЕСИ С ПАРЦИАЛЬНЫМ МОЛЬНЫМ ОБЪЕМОМ	60
2.15. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ И ЕГО СВОЙСТВА	61
2.16. ЛЕТУЧЕСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ЛЕТУЧЕСТИ	65
2.17. ИДЕАЛЬНЫЙ РАСТВОР	72
2.18. ЗАКОН РАУЛЯ	74
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 2	75
ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ПАР – ЖИДКОСТЬ	76
3.1. ВВЕДЕНИЕ	76
3.2. ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА	78
3.3. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ	87
3.3.1. Диаграмма “давление – удельный объем”	88
3.3.2. Диаграмма “давление – состав”	89

3.3.3. Критические кривые	100
3.3.4. Диаграмма “давление – температура”	101
3.4. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ	108
3.5. ТРЕХФАЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ. КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 3	121
ГЛАВА 4. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, РАЗВИТИЕ, КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	122
4.1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ	122
4.2. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА	125
4.3. УРАВНЕНИЕ РЕДЛИХА-КВОНГА И ЕГО МОДИФИКАЦИИ	131
4.4. УРАВНЕНИЕ СОАВЕ-РЕДЛИХА-КВОНГА (SRK)	139
4.5. УРАВНЕНИЕ ПЕНГА-РОБИНСОНА (PR) И ЕГО МОДИФИКА- ЦИИ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШИФТ-ПАРАМЕТРА ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ	141
4.6. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ	153
4.7. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ ОБОБЩЕННОГО ВИДА КУБИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ	160
Введение	160
4.7.1. Форма уравнения и его коэффициенты	161
4.7.2. Формулы для чистых веществ	167
4.7.3. Формулы для смесей	186
4.7.4. Определение параметров уравнения состояния для чистых веществ	203
4.7.5. Определение параметров уравнения состояния для смесей	222
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 4	260
ГЛАВА 5. ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	266
5.1. ВВЕДЕНИЕ	266
5.2. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ	268
5.3. УРАВНЕНИЯ ФАЗОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ	269
5.4. СТАБИЛЬНОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ	272
5.4.1. Понятие и критерий стабильности фазы	272
5.4.2. Метод проверки стабильности фазового состояния многокомпонентных систем	277
5.5. РАСЧЕТ 2-ФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ПАР-ЖИДКОСТЬ СМЕСИ ЗАДАННОГО СОСТАВА	279
5.5.1. Постановка задачи	279
5.5.2. Решение методом последовательных приближений	280

5.5.3. Решение методом Ньютона	286
5.5.4. Решение методом QNSS (Quasi-Newton Successive Substitution)	290
5.6. РАСЧЕТ ДАВЛЕНИЯ НАЧАЛА КОНДЕНСАЦИИ СМЕСИ ЗАДАННОГО СОСТАВА	292
5.6.1. Постановка задачи	292
5.6.2. Решение методом последовательных приближений	292
5.6.3. Решение методом Ньютона	295
5.7. РАСЧЕТ ДАВЛЕНИЯ НАЧАЛА КИПЕНИЯ	298
5.7.1. Постановка задачи	298
5.7.2. Решение методом последовательных приближений	298
5.7.3. Решение методом Ньютона	300
5.8. ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ МНОГОФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ	302
5.9. ЗАДАЧИ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДУ	304
5.9.1. Влагосодержание природных газов. Его оценка методом Бюкачека и поправки на соленость и относительную плотность газа	304
5.9.2. Модификация уравнения состояния Пенга-Робинсона для многокомпонентных систем, содержащих минерализованную водную фазу	308
5.9.3. Двухфазное равновесие газ – водный раствор	311
5.9.4. Двухфазное равновесие углеводородная (УВ) жидкость (нефть) – водный раствор	314
5.9.5. Давление начала ретроградной углеводородной (УВ) конденсации в системе природная газоконденсатная смесь – водный раствор	315
5.9.6. Давление начала разгазирования в системе УВ жидкая фаза – водный раствор	317
5.9.7. Трехфазное равновесие газ – УВ жидкая фаза – водный раствор в системе заданного состава	318
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 5	320
ГЛАВА 6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТОВЫХ УВ СМЕСЕЙ	324
6.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАЛЕЖЕЙ ПО ФАЗОВОМУ СОСТОЯНИЮ И СВОЙСТВАМ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ	324
6.2. ПОНЯТИЕ МОДЕЛИ ПЛАСТОВОЙ СМЕСИ	330
6.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СИСТЕМ	332
6.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ	339
6.4.1. Моделирование пластовой нефти на основе данных исследования глубинной пробы	340
6.4.2. Моделирование пластовой нефти на основе рекомбинации газовой и жидкой фаз при	

двухступенчатом разделении добываемой смеси	346
6.5. МЕТОДЫ РАЗБИЕНИЯ НА ФРАКЦИИ ГРУППЫ C_N .	351
6.6. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ФРАКЦИЙ-КОМПОНЕНТ МОДЕЛИ ПЛАСТОВОЙ СМЕСИ	354
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 6	362
ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	365
7.1. ВВЕДЕНИЕ	365
7.2. Z- ФАКТОР (КОЭФФИЦИЕНТ СВЕРХСЖИМАЕМОСТИ). ОБЪЕМНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ГАЗА	366
7.3. КОНТАКТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ	367
7.4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ	375
7.4.1. Постановка задачи	375
7.4.2. Решение в точной постановке	376
7.4.3. Приближенное моделирование	381
7.4.4. Прогнозирование динамики компонентоотдачи, состава и свойств добываемого газа	386
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 7	392
ГЛАВА 8. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТОВЫХ НЕФТЕЙ. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	394
8.1. ВВЕДЕНИЕ	394
8.2. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕНИЯ НЕФТИ ГАЗОМ И PV-ЗАВИСИМОСТИ	395
8.3. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ СЖИМАЕМОСТИ (ОБЪЕМНАЯ УПРУГОСТЬ)	401
8.4. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ	405
8.5. ОБЪЕМНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ И ГАЗСОДЕРЖАНИЕ. ПОНЯТИЯ СТАНДАРТНОЙ СЕПАРАЦИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО РАЗГАЗИРОВАНИЯ	408
8.6. СВОДНАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ВИДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАСТОВОЙ НЕФТИ И ПЕРЕЧЕНЬ ПОЛУЧАЕМЫХ СВЕДЕНИЙ	413
8.7. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТОВЫХ НЕФТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	415
8.8. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОД ОЦЕНКИ МИНИМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ СМЕШИВАЮЩЕГОСЯ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ ГАЗОВЫМИ АГЕНТАМИ	421
8.8.1. Предварительные замечания	421
8.8.2. Физические основы вытеснения нефти газовыми агентами	421
8.8.3. Особенности процессов повышения нефтеотдачи с интенсивным межфазным массообменом	423
8.8.4. Методика расчета минимального давления смешивающегося вытеснения	426

8.8.5. Анализ результатов расчетов фазовых превращений при моделировании процессов вытеснения нефти газами высокого давления	429
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 8	435
ГЛАВА 9. ВЛИЯНИЕ ГРАВИТАЦИОННЫХ И КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ НА СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ: ТЕОРИЯ И ЭФФЕКТЫ	438
9.1. РАВНОВЕСИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ	438
9.1.1. Введение в проблему	438
9.1.2. Постановка задачи	440
9.1.3. Решение методом Ньютона	442
9.1.4. Оценки влияния гравитационных сил на изменение состава и свойств пластовых нефтей и газоконденсатных систем	444
9.2. РАВНОВЕСИЕ ПАР-ЖИДКОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С УЧЕТОМ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ	457
9.2.1. Введение в проблему	457
9.2.2. Постановка задачи	459
9.2.3. Решение методом Ньютона	460
9.2.4. Оценки влияния капиллярных сил между паровой и жидкой УВ фазами на их свойства	464
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 9	473
ГЛАВА 10. МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СИСТЕМ В ГЛУБОКОПОГРУЖЕННЫХ ЗАЛЕЖАХ	476
10.1. ВВЕДЕНИЕ	476
10.2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ	477
10.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ	479
10.4. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ	480
10.5. НАРУШЕНИЕ ЗАКОНА ДАРСИ	481
10.6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ЗАЛЕЖЕЙ	482
10.6.1. Ненасыщенная газоконденсатная система	482
10.6.2. Насыщенная газоконденсатная система	485
10.7. ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СКВАЖИН	489
10.8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	489
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 10	490

ГЛАВА 11. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОБЫЧИ КОНДЕНСАТА И ОЦЕНКА КОНЕЧНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ В ПЛАСТЕ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ	491
11.1. ВВЕДЕНИЕ	491
11.2. НАЛИЧИЕ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ – ПРИЧИНА ОТКЛОНЕНИЙ ФАКТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ОТ ПРОГНОЗНЫХ ВЕЛИЧИН	492
11.3. МЕТОДИКА РАСЧЁТОВ	494
11.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	498
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 11	498
ГЛАВА 12. СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИЗВЛЕЧЕНИЯ УВ C_5+ВЫСШИЕ	499
12.1. ВВЕДЕНИЕ	499
12.2. КОМПЛЕКСНОЕ ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТОВОГО УВ ФЛЮИДА ЗАЛЕЖИ А	500
12.2.1. Компонентный состав пластового флюида и термобарические условия в залежи	500
12.2.2. Сопоставление результатов экспериментов и расчётов	500
12.2.3. Идентификация типа пластового флюида на основе исследования контактной конденсации	508
12.2.4. Результаты исследования дифференциальной конденсации	511
12.2.5. Новый алгоритм моделирования дифференциального истощения	522
12.2.5.1. Постановка задачи и алгоритм вычислений	522
12.2.5.2. Относительные фазовые проницаемости для газоконденсатных систем	525
12.2.6. Результаты моделирования по предлагаемой методике процесса истощения УВ системы залежи А	528
12.3. КОМПЛЕКСНОЕ ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТОВОГО УВ ФЛЮИДА ЗАЛЕЖИ Б	545
12.3.1. Компонентный состав пластового флюида и термобарические условия в залежи	545
12.3.2. Сопоставление результатов экспериментов и расчётов	549
12.3.3. Идентификация типа пластового флюида на основе исследования контактной конденсации	552
12.3.4. Результаты исследования дифференциального разгазирования	553
12.3.5. Результаты моделирования по методике GCVD	569
12.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	571
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 12	572

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые превращения систем природных углеводородов определяют массообменные процессы, протекающие при разработке и эксплуатации месторождений природных газов и нефтей.

Знание закономерностей фазовых превращений, умение их прогнозировать и анализировать необходимо для квалифицированного подсчёта извлекаемых запасов, проектирования разработки залежей, промышленной обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья, развития методов повышения конденсато- и нефтеотдачи пластов.

Методы прогнозирования и анализа фазовых превращений природных газов и нефтей базируются на комплексном использовании результатов промысловых измерений, лабораторных исследований и математического описания соответствующих процессов.

Читатель получит полноценное представление о теоретических основах современных методов исследования фазовых превращений природных газов и нефтей.

Научной основой изучения фазовых превращений флюидов является применение термодинамического метода. Термодинамический метод состоит в изучении свойств системы взаимодействующих тел на основе анализа превращений энергии в этой системе. Данный метод, в отличие от статистического, не связан с конкретными представлениями о внутреннем строении тел и характере движения образующих их частиц. Его применяют для изучения термодинамических систем.

Прикладная термодинамика природных углеводородных систем базируется, в основном, на анализе равновесных состояний. Термодинамическое равновесие системы характеризуется неизменностью во времени её состояния. Система находится в равновесии, если её интенсивные свойства (то есть свойства, не зависящие от количества вещества в системе) не зависят от времени, а в отличие от стационарного состояния между системой и окружающей средой отсутствует обмен массой и энергией. Реальная система, за редким исключением, не достигает состояния равновесия, так как всегда существуют градиенты давления, температуры и состава внутри гомогенных частей системы, которые обуславливают непрерывное изменение её термодинамического состояния. Однако реальная система может быть бесконечно близка к равновесному состоянию.

При постановке и решении технологических задач теории разработки и эксплуатации месторождений используется принцип локального термодинамического равновесия. Локальным термодинамическим равновесием называется такое состояние, когда равновесие имеет место в каждой из частей системы, но между отдельными её частями - всеми или не-

которыми - равновесие отсутствует. Поэтому, несмотря на то, что состояние системы в результате внешних воздействий меняется во времени, значения термодинамических параметров в любой момент времени и в каждой точке системы не отличаются от их равновесных значений.

В связи с отмеченным выше, вначале излагаются фундаментальные основы термодинамики многокомпонентных систем для равновесных систем. Отметим, что рассматриваемые методы предполагают отсутствие химических реакций, поскольку это соответствует абсолютному большинству процессов разработки и эксплуатации месторождений природных газов и нефтей. Затем содержатся сведения о фазовых диаграммах пар-жидкость, которые используются для графического представления физических свойств и компонентных составов равновесных фаз при различных давлениях и температурах. Эти диаграммы полезны для лучшего понимания закономерностей парожидкостного равновесия в системах природных углеводородов.

Исследование термодинамических свойств реальных флюидов требует использования соответствующего уравнения состояния. Поэтому далее описываются уравнения состояния, нашедшие широкое применение в инженерной практике при описании свойств природных углеводородных смесей.

Следующий раздел посвящён математическому моделированию равновесия пар-жидкость. Вводится понятие коэффициента распределения, описываются уравнения фазовых концентраций. Формулируются постановки различных задач парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах, объясняются методы и алгоритмы их решения.

Затем читатель познакомится с основными характеристиками компонентного состава природных газов и нефтей. С целью расчёта фазовых превращений в этих системах вводится понятие модели пластовой смеси. Описываются способы создания моделей газоконденсатных и нефтяных смесей на основе комплексного использования результатов исследований скважин и лабораторных физико-химических исследований пластовых флюидов.

Специальные главы посвящены математическому моделированию экспериментальных исследований природных газов и пластовых нефтей. Приводятся постановки задач, методы их решения и основные инженерные результаты.

Отдельная глава рассказывает о влиянии гравитационных и капиллярных сил на многокомпонентные системы. Описываются результаты, полученные для природных смесей.

Следующие главы посвящены применению и развитию термодинамических методов исследования пластовых флюидов для решения актуальных задач разработки месторождений. Формулируется постановка

соответствующих задач и анализируются важные для теории и практики результаты их решения.

Автор признателен НК «ЮКОС» и персонально вице-президенту ЗАО «ЮКОС ЭП» В.П. Мангазееву за поддержку при написании и публикации данной книги и надеется, что она будет полезна как для решения сложных проблем эффективной разработки месторождений нефти и газа, так и – для подготовки студентов, аспирантов и повышения квалификации специалистов.

Многие результаты научных исследований, содержащиеся в данной монографии, получены в период 15-летней работы автора в Институте проблем нефти и газа РАН. В связи с этим считаю своим долгом выразить сердечную благодарность за многолетнюю совместную творческую работу проф. С.Н. Закирову.

Автор искренне признателен коллегам Д.П. Аникееву и Э.С. Закирову за большую помощь при подготовке данной книги к публикации.

ГЛАВА 1.

НЕФТИ И ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ – МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1.1. Компоненты нефтей и природных газов.

Нефти и природные газы – это залегающие в недрах Земли смеси углеводородных и неуглеводородных веществ.

Входящие в смесь индивидуальные вещества называются ее компонентами. Компонентный состав пластового флюида и температура в залежи определяют тип смеси – нефть или природный газ.

Нефти – природные многокомпонентные системы, находящиеся в пластовых условиях в жидком состоянии и состоящие преимущественно из углеводородных соединений парафиновой, нафтеновой и ароматической групп.

В инженерной практике нефтью называют ту часть пластовой нефти, которая остается в жидком состоянии после промысловой сепарации добываемой смеси и приведения ее к стандартным условиям: 0,101325 МПа и 20 °С в России или 15,5 °С (60 °F) за рубежом. Эта нефть определяется как товарная (т.е. готовая для сдачи потребителю). Она состоит, в основном, из углеводородов с числом атомов углерода в молекуле начиная с 5. Группу этих компонентов объединяют названием C_5+ (сокращенное обозначение C_{5+}). Неуглеводородные соединения в нефти присутствуют в виде сернистых, азотистых, кислородных, металлоорганических комплексов, смол и асфальтенов.

По различиям состава и физико-химических свойств товарные нефти подразделяют на несколько классов, типов, групп и видов. Их типизация проводится по групповому углеводородному составу, фракционному составу, содержанию серы и других неуглеводородных компонентов, асфальтенов и смол.

Классификация и условное обозначение нефтей осуществляется согласно ГОСТ Р 51858-2002 "Нефть. Общие технические условия". Например, по плотности, а при поставке на экспорт – дополнительно по выходу фракций и массовой доле растворенных в нефти твердых углеводородов (парафинов) нефть подразделяется на 5 типов: 0 – особо легкая, 1 – легкая, 2 – средняя, 3 – тяжелая, 4 – битуминозная. Плотность при 20 °С нефти типа "0" не должна превышать 830 кг/м³ а для нефтей типов "1, 2, 3" эти ограничения составляют соответственно 850, 870, 895 кг/м³. При

поставке нефти на экспорт массовая доля парафина не должна превышать 6 %.

Групповой углеводородный состав отражает массовое содержание (%) трех основных групп углеводородов – метановых, нафтеновых и ароматических.

Фракционный состав отражает относительную долю (%) фракций нефти, выкипающих при разгонке до 350 °С, и масляных фракций (дис-тиллятов) с температурой кипения выше 350 °С.

В зависимости от массовой доли серы нефти подразделяются на малосернистые (до 0,6 % мас.), сернистые (0,61 ÷ 1,8 % мас.), высокосернистые (более 1,81-3,50 % мас.) и особо высокосернистые (свыше 3,50 % мас.).

Природные газы – это смеси углеводородных и неуглеводородных веществ, которые в пластовых условиях находятся в газовом состоянии (в виде отдельных скоплений – газовые залежи или в виде газовых шапок нефтегазовых залежей – свободный газ) либо в растворенном (в нефти или в воде) состоянии, а в стандартных условиях (0,101325 МПа и 20 °С) – только в газовой фазе. Основные компоненты природных газов в стандартных условиях – метан и его гомологи – этан, пропан, бутаны. Важнейшей составляющей пластовых углеводородных флюидов газоконденсатных залежей являются пентаны и углеводороды с более высоким количеством атомов углерода в молекуле. Группу этих компонентов объединяют названием C_5 + высшие (C_{5+}).

В значительных количествах в природных газах и пластовых нефтях могут присутствовать диоксид углерода (CO_2), сероводород (H_2S), азот (N_2).

Этан, пропан и бутаны являются сырьем для производства сжиженного газа и продукции нефтехимической промышленности. Гелий при концентрации 0,05 % мол. в свободном газе и 0,035 % мол. в растворенном в нефти газе имеет промышленное значение.

Ввиду определяющего значения, охарактеризуем более подробно углеводороды, входящие в состав нефтей и природных газов.

Углеводороды (УВ) – органические соединения, содержащие только углерод и водород. Существуют различные классы и гомологические серии УВ, которые подробно описаны в курсах органической химии.

Основу пластовых нефтей и природных газов составляют предельные с открытой (алканы) и закрытой (циклоалканы) цепью атомов и ароматические углеводороды.

Название *алканы* соответствует правилам систематической номенклатуры ИЮПАК (IUPAC от International Union of Pure and Applied Chemistry), согласно которым так называются предельные (насыщенные) углеводороды с открытой цепью атомов. Термин “предельные углеводороды” объясняется тем, что атомы углерода присоединяют к себе макси-

мально возможное число атомов водорода, то есть углерод “насыщен” водородом. Часто встречается и старое название алканов – парафины, которое происходит от латинских слов *parum affinitatis* – лишенные сродства и отражает инертность этих углеводов в химическом отношении.

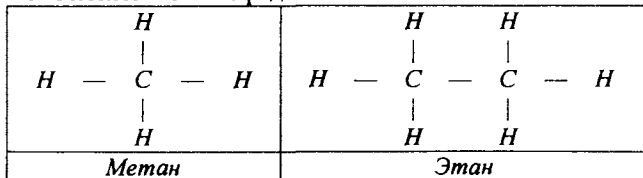
Алканы имеют общую формулу C_nH_{2n+2} . Названия предельных углеводов с открытой цепью, начиная с пентана, образуются преимущественно сочетанием греческих названий чисел по количеству атомов углерода в молекуле и окончанием –ан (которое идентифицирует компонент как алкан). К алканам относятся метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $C_{10}H_{22}$, ..., пентадекан $C_{15}H_{32}$, ..., эйкозан $C_{20}H_{42}$, ..., триаконтан $C_{30}H_{62}$ и т.д.

Из химических формул предельных углеводов видно, что каждое последующее соединение отличается от предыдущего на одну и ту же группу атомов CH_2 .

Вещества, сходные по строению и отличающиеся друг от друга по составу молекул на одну или несколько групп атомов CH_2 , называются гомологами и образуют гомологический ряд. Углеводороды CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} и т.д. – гомологи и образуют гомологический ряд предельных углеводов.

Как и в других гомологических рядах, в ряду предельных углеводов проявляется закон перехода количественных изменений в качественные. Изменение состава молекул на группу CH_2 каждый раз приводит к новому веществу, которое по многим свойствам отличается от соседей по гомологическому ряду. При стандартных термобарических условиях низшие члены ряда предельных углеводов (от CH_4 до C_4H_{10}) – газы; члены от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$ – жидкости, остальные находятся в твердом состоянии.

Ниже показаны структурные формулы, или формулы строения, первых членов гомологического ряда алканов.



Отметим, что атомы углеводорода могут формировать как длинную без ответвлений цепь (н-алканы), так и - создавать ответвления от нее, образуя изомеры. К примеру, бутан может иметь одну из двух структур, называемых н-бутан и изо-бутан. Обычно приставка изо- используется, когда с атомом углерода в конце цепочки связаны 2 метильные группы CH_3 . В прямой цепочке каждый атом углерода связан не более чем с дву-

мя другими атомами углерода. Приставка нео- обозначает, что с атомом углерода в конце цепочки связаны 3 метильные группы CH_3 .

С увеличением числа атомов углерода в молекулах резко возрастает число изомеров предельных углеводородов. Метан CH_4 , этан C_2H_6 и пропан C_3H_8 не имеют изомеров; бутанов C_4H_{10} существует два (н-бутан и изо-бутан). Пентанов C_5H_{12} – три (н-пентан, изо-пентан, нео-пентан), гексанов C_6H_{14} – пять (н-гексан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан), гептанов C_7H_{16} – девять, октанов C_8H_{18} – восемнадцать, нонанов C_9H_{20} – тридцать пять. Все эти углеводороды получены. Деканов $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ может быть семьдесят пять, а формулу $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ могут иметь уже четыре тысячи триста сорок семь изомерных углеводородов. Для высших гомологов пока известны лишь некоторые изомеры.

Кроме рассмотренных предельных углеводородов с открытой цепью атомов, существуют углеводороды замкнутого циклического строения, или *циклоалканы*. От предельных углеводородов метанового ряда циклоалканы отличаются тем, что в их молекулах содержится на два атома водорода меньше, и общая химическая формула циклоалканов имеет вид C_nH_{2n} . За счет отщепления двух атомов водорода замыкается углеводородное кольцо. В молекулах этих углеводородов атомы углерода соединены простыми связями, как и в молекулах предельных углеводородов с открытой цепью – алканов (парафинов), что делает их сходными по свойствам с предельными углеводородами. Поэтому такие циклические углеводороды также называют *циклопарафинами*. Они относятся к алициклическим соединениям.

Названия циклоалканов совпадают с названиями соответствующих предельных углеводородов метанового ряда. В циклоалканах кольца могут быть образованы тремя, четырьмя, пятью и более высоким числом атомов углерода. Циклические парафины циклопентан и циклогексан были открыты в составе бакинских нефтей, поэтому циклоалканы называют также нафтенами.

Ароматические углеводороды по систематической номенклатуре ИЮПАК называют *аренами*. Это – циклические углеводороды. Простейший и важнейший представитель ароматических углеводородов – бензол с химической формулой C_6H_6 . Структурная формула бензола имеет вид шестиугольника, в вершинах которого располагаются шесть атомов углерода, попеременно соединенных между собой простыми и двойными связями, и по одной связи с водородом.

В аренах содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода – *бензольное ароматическое ядро*. Для простейших ароматических углеводородов выполняется формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Так, гомологами бензола являются, например, толуол (метилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ и этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Отметим, что подобно метилбензолу многие ароматические углеводороды часто называют не по номенклатуре ИЮПАК, а с использованием их других устоявшихся имен. В качестве примера приведем ксилол (1,2 – диметилбензол).

Когда к бензольному кольцу присоединяются две или более метильные группы, то результатом является структурная изомеризация. Изомеры обычно имеют обозначения орто-, мета- или пара- (о-, м-, п- соответственно), которые указывают на позицию изомера.

Известны ароматические углеводороды с кратными связями в боковых цепях, например *стирол* C_8H_8 , а также *многоядерные*, содержащие несколько бензольных ядер, например, *нафталин* $C_{10}H_8$ и *антрацен* $C_{14}H_{10}$.

Бензол и все соединения, содержащие ядро бензола, названы ароматическими, поскольку первыми изученными углеводородами из этого ряда были душистые вещества или соединения, выделенные из природных ароматических веществ. Теперь к этому ряду относят и многочисленные соединения, не имеющие приятного запаха, но обладающие комплексом химических свойств, называемых *ароматическими свойствами*. Например, ароматические свойства бензола, определяемые особенностями его структуры, выражаются в относительной устойчивости бензольного ядра, несмотря на неопределенность бензола по составу. Ароматические соединения входят в состав многих природных углеводородных смесей, имеют высокие октановые числа (около 100) и являются желательными компонентами моторных топлив.

1.2. О составе многокомпонентной системы.

Выше отмечено, что нефти и природные газы – многокомпонентные системы. Изучение их фазового состояния основывается на фундаментальных положениях термодинамики, которые излагаются в следующей главе.

При термодинамическом исследовании многокомпонентных систем оперируют молярным составом изучаемой смеси. Напомним важные определения.

В химии за единицу массы атомов принят не грамм, а особая единица, равная $1/12$ массы атома углерода-12 (углеродная единица). Масса атома, выраженная в углеродных единицах (у.е.), называется относительной атомной массой. Отсюда относительная атомная масса углерода-12 в углеродных единицах равна 12. Атомная масса водорода равна 1, кислорода – 16 (обычно атомные массы приводят без наименования "углеродных единиц" и без указания "относительная").

По аналогии с атомной массой используют понятие относительной молекулярной массы вещества. Относительной молекулярной массой

вещества называется масса молекулы вещества, выраженная в углеродных единицах. Молекулярная масса вещества показывает, во сколько раз масса молекул данного вещества больше $1/12$ массы атома углерода. Для определения молекулярной массы вещества суммируют атомные массы всех элементов, составляющих молекулу. Так, молекулярная масса этана, состоящего из двух атомов углерода и шести атомов водорода (химическая формула C_2H_6), равна: $M.м. = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 = 30$ у.е.

Для указания массы вещества используют понятие "моль".

Моль (грамм-моль) вещества – количество вещества в граммах, численно равное относительной молекулярной массе этого вещества. Так, 1 моль метана (CH_4) равен 16 г, один моль диоксида углерода (CO_2) равен 44 г.

Молярная масса – физическая величина, равная отношению массы к количеству вещества. Единица молярной массы в системе СИ – кг/моль. Числовое значение молярной массы, выраженное в кг/моль, равно относительной молекулярной массе, деленной на 1000. Очевидно, что молярная масса, выраженная в г/моль, численно равна относительной молекулярной массе.

Мольной концентрацией (мольной долей) i -го компонента называется отношение числа молей этого компонента к общему числу молей многокомпонентной термодинамической системы:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} \quad (1.1)$$

Из определения мольной концентрации (доли) вытекает, что сумма мольных долей всех компонентов рассматриваемой многокомпонентной системы равна 1.

Между мольными x_i и массовыми ω_i долями существует простая связь:

$$x_i = \frac{\omega_i / M_i}{\sum_{j=1}^N \omega_j / M_j}; \quad (1.2)$$

$$\omega_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^N x_j M_j}, \quad (1.3)$$

где M_i - относительная молекулярная масса i -го компонента смеси.

Таблица 1.1

Содержание компонентов (% мол.) в природных газах различных месторождений

<i>Месторождение</i>	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_{5+}	N_2^*	CO_2	H_2S
<i>Медвежье (сеноманская залежь)</i>	98,78	0,10	0,02	-	-	1,00	0,10	-
<i>Уренгойское (сеноманская залежь)</i>	98,84	0,10	0,03	0,02	0,01	1,70	0,30	-
<i>Уренгойское (валанжин):</i>								
- БУ-8	88,28	5,29	2,42	1,00	2,52	0,48	0,01	-
- БУ-14	82,27	6,56	3,24	1,49	5,62	0,32	0,50	-
<i>Ямбургское (БУ-8)</i>	89,67	4,39	1,64	0,74	2,36	0,26	0,94	-
<i>Вуктыльское</i>	74,80	8,70	3,90	1,80	6,40	4,30	0,10	-
<i>Оренбургское</i>	83,96	4,05	1,78	0,86	1,76	5,66	0,60	1,55
<i>Астраханское</i>	56,11	1,75	0,89	0,66	3,86	0,63	14,86	21,24
<i>Карачаганакское:</i>								
<i>инт. перф. 4050-4150 м</i>	72,99	6,22	2,59	1,50	7,55	0,57	5,35	3,23
<i>инт. перф. 4975-4997 м</i>	70,06	6,08	2,72	1,98	9,68	0,81	5,46	3,21

^{*)} Азот + инертные газы (гелий и др.)

Таблица 1.2

Содержание компонентов (% мол.) в пластовых нефтях различных месторождений

<i>Месторождение</i>	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5+	N_2^*	CO_2	H_2S
<i>Западно-Сургутское</i>	24,37	1,09	2,79	3,61	66,88	1,20	0,06	-
<i>Ромашкинское</i>	15,20	9,22	7,66	5,47	59,19	3,18	0,08	-
<i>Дмитриевское</i>	35,88	2,82	1,69	2,17	56,12	0,99	0,33	-
<i>Самотлорское:</i>								
- пласт A_4	40,68	1,55	1,51	3,00	52,92	0,11	0,23	-
- пласт B_8	31,10	3,33	6,24	6,38	52,32	0,58	0,05	-
<i>Талинское</i>	44,88	7,38	3,85	1,39	42,50	-	-	-
<i>Марковское</i>	45,46	11,23	5,55	4,13	33,12	0,51	-	-
<i>Тенгизское</i>	42,23	8,47	5,21	3,34	21,18	0,77	2,60	16,2
<i>Южно-Первомайское</i>	55,18	13,67	8,09	1,02	20,20	1,54	0,30	-

*) Азот + инертные газы (гелий и др.)

1.3. Примеры составов пластовых нефтей и природных газов.

Природные газы и нефти каждого из месторождений – это уникальные пластовые смеси, но любая из них подчиняется фундаментальным закономерностям, которые будут рассмотрены в следующих главах. Выше в таблицах 1.1, 1.2 приведены примеры компонентных составов природных смесей, добываемых из различных месторождений.

Список литературы к главе 1

1. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов /Под ред. А.И. Ермакова. – изд. 28, перераб. и доп. –М.: Интеграл-Пресс, 2000.
3. Физико-химические свойства и составы нефтей и газов /Министерство нефтяной промышленности, Гипровостокнефть, 1974.
4. Байков Н.М., Сайфутдинова Х.Х., Авдеева Г.Н. Лабораторный контроль при добыче нефти и газа. –М.: Недра, 1983.
5. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. – изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Энергия, 1979.
6. Инструкция по применению Классификации запасов месторождений, перспективных и прогнозных ресурсов нефти и горючих газов. – М.: Изд. ГКЗ, 1984.
7. Подсчет запасов нефти, газа, конденсата и содержащихся в них компонентов: Справочник. /И.Д. Амелин, В.А. Бадьянов, Б.Ю. Вендельштейн и др.; Под ред. В.В. Стасенкова, И.С. Гутмана. – М.: Недра, 1989.
8. Ермилов О.М., Ремизов В.В., Ширковский А.И., Чугунов Л.С. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа. – М.: Наука, 1996.
9. Нефть. Общие технические условия. ГОСТ Р 51858-2002. М: Госстандарт России, 2002.
10. McCain W.D., Jr. The properties of petroleum fluids. – изд.2, перераб. и доп. PenWell Publ. Co., 1990.
11. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The properties of gases and liquids. – изд. 4, перераб. и доп. – McGraw-Hill, Inc., 1987.

ГЛАВА 2.

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

2.1. Понятия и определения

Следует подчеркнуть, что поскольку термодинамика отличается общностью приложения, то приводимые сведения носят общеметодический характер вне зависимости от особенностей изучаемых объектов.

Термодинамическая система – совокупность макроскопических материальных тел и полей, способных взаимодействовать (обмениваться массой и энергией в форме работы и в форме тепла) между собой и с окружающей (внешней) средой.

Внешней (окружающей) средой является все, что находится вне системы.

Состояние термодинамической системы определяется совокупностью значений ее термодинамических параметров – всех физических величин, характеризующих макроскопические свойства системы и которые можно количественно установить экспериментально или вычислить по математической зависимости от таких физических величин, которые поддаются непосредственному изменению. Два состояния системы считаются разными, если для них численные значения хотя бы одного термодинамического параметра состояния неодинаковы.

Термодинамические параметры системы взаимосвязаны. Параметры, выбранные в качестве определяющих состояние системы, называются независимыми; все другие термодинамические параметры или свойства системы могут быть выражены через эти независимые переменные и являются в этом смысле зависимыми переменными.

В задачах, связанных с добычей природного газа и нефти, обычно основные параметры состояния – давление, температура, компонентный состав системы. Другие параметры (например, мольный объем, энтальпия, теплоемкости, энтропия и др.) рассматриваются как функции основных параметров.

Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент (т.е. совокупностью независимых параметров), называются функциями состояния.

Функция состояния термодинамической системы соответствующих независимых термодинамических параметров, характеризующаяся тем, что посредством этой функции и производных ее по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы, называется характеристической функцией.

Различают внешние параметры, связанные с состоянием окружающей рассматриваемую систему среды, и внутренние параметры, отвечающие состоянию самой системы. Примерами внешних параметров являются объем, поверхность, линейные размеры, а внутренних параметров – давление, плотность.

Параметры термодинамических систем подразделяются на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивный – термодинамический параметр, пропорциональный количеству вещества в системе (например, объем, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса).

В зависимости от того, отнесены ли экстенсивные свойства к общему количеству вещества в системе или к единице количества вещества, их разделяют на общие, удельные и мольные свойства.

Свойство, относящееся ко всей массе вещества, называется общим.

Если свойство отнесено к одному килограмму вещества, его называют удельным.

Свойство, соответствующее одному моллю вещества, называют мольным.

Интенсивный – термодинамический параметр, не зависящий от количества вещества в системе (например, давление, температура, доля компонента, мольные термодинамические величины).

Экстенсивные параметры (свойства) характеризуют размер системы. Интенсивные величины являются потенциальными факторами и формируют движущие силы процессов переноса: разность давлений – процесса передачи импульса количества движения, разность температур – процесса теплопередачи и т.д. Важно отметить, что экстенсивные величины аддитивны, а интенсивные – неаддитивны. Интенсивные свойства не связаны с массой вещества, а экстенсивные – зависят от массы и в однородной системе пропорциональны ей.

В термодинамике рассматриваются 2 типа внешних воздействий: воздействия, связанные с изменением внешних параметров системы и воздействия, не связанные с изменением внешних параметров и обусловленные изменением внутренних параметров или температуры.

Исследуются 3 типа взаимодействия: механическое, тепловое, массообмен. Механическое взаимодействие между телами осуществляется посредством сил (например, сил давления); тепловое взаимодействие – путем передачи тепла и осуществляется посредством теплопроводности или излучения тепла; массообмен заключается в переносе вещества через границы области, занимаемой системой.

Возможности взаимодействия системы с окружающей средой характеризуются условиями их сопряжения. Для обеспечения постоянства температуры используют термостат, постоянство давления может быть обеспечено цилиндром с поршнем и т.п.

Открытой называют систему, которая может обмениваться веществом с другими системами (т.е. масса переменна).

Закрытой называют систему, которая не может обмениваться веществом с другими системами (т.е. масса постоянна).

Изолированная – система, которая не может обмениваться энергией и веществом с другими системами.

Отметим, что система может быть изолированной, но отдельные ее части (которые можно рассматривать как самостоятельную термодинамическую подсистему) могут взаимодействовать между собой, и – может быть закрытой, но масса отдельных ее частей может изменяться (например, массообмен между паровой и жидкой фазами в замкнутом сосуде при изменении давления и температуры).

Адиабатной, или теплоизолированной, называют систему, которая не может обмениваться теплотой с другими системами.

Термодинамическая система называется гетерогенной, если она состоит из отдельных частей, разграниченных поверхностями раздела. Причем, при переходе через поверхность раздела хотя бы одно термодинамическое свойство (параметр) вещества изменяется скачкообразно. Классическим примером гетерогенных систем являются влажный пар и тающий лед.

Термодинамическая система называется гомогенной, если внутри ее нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга макроскопические части системы, различающиеся по своим свойствам и составу. Для гомогенной системы характерно или постоянство свойств по всему объему системы или их непрерывное изменение. Гомогенными системами могут являться смеси газов, жидкие и твердые растворы.

Гомогенная термодинамическая система, во всех частях которой свойства одинаковы, называется однородной.

Фазой называется гомогенная часть гетерогенной термодинамической системы, ограниченная поверхностью раздела. Нельзя путать и отождествлять агрегатные состояния с фазами. В то время как агрегатных состояний всего четыре – твердое, жидкое, газообразное и плазменное, фаз – неограниченное число. В многофазной системе различные фазы могут находиться как в разных агрегатных состояниях, так и в одинаковых (например, нефть и вода).

Компонентами термодинамической системы называются различные индивидуальные вещества (каждое из которых состоит из одинаковых молекул), наименьшее число которых необходимо и достаточно для обозначения всех фаз системы.

2.2. Уравнение первого закона термодинамики

Согласно первому закону термодинамики (именуемому также ее первым началом), сообщаемая системе теплота Q расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение системой работы W против внешних сил

$$Q = \Delta U + W. \quad (2.1)$$

Равенство (2.1) является математическим выражением количественной стороны закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам. Это же соотношение, записанное в дифференциальной форме, имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (2.2)$$

где dU есть полный дифференциал внутренней энергии и, следовательно, ее конечное изменение будет одним и тем же независимо от пути перехода между состояниями системы (поэтому величина U является функцией состояния, то есть ее значение однозначно определяется параметрами системы в данном состоянии); δQ – элементарное количество теплоты, сообщенное системе; δW – элементарная работа, совершенная системой над окружающей средой.

В отличие от внутренней энергии, Q и W не являются функциями состояния и их приращения δQ и δW не являются полными дифференциалами, поскольку зависят от процесса, испытываемого системой. По этой причине элементарную работу и теплоту обозначают соответственно через δW , δQ , а не dW , dQ .

Условимся в дальнейшем теплоту, подводимую к системе, считать положительной, а теплоту, отводимую от системы, – отрицательной. Соответственно условимся работу, производимую системой, считать положительной, а работу, совершаемую над системой – отрицательной. Подчеркнем, что выбор системы знаков совершенно произволен (можно было бы выбрать и обратную систему знаков). Важно лишь соблюдать единообразие во всех дальнейших термодинамических расчетах.

В механике работой некоторой силы F называют значение интеграла

$$W_{1-2} = \int_1^2 \tilde{F} dx \quad (2.3)$$

где $\tilde{F}$ – проекция силы F на направление элементарного перемещения тела (или, точнее говоря, координаты, характеризующей положение тела) под действием этой силы.

В общем случае система может производить различные виды работы: работу расширения, работу перемещения в гравитационном поле (или

в другом поле потенциальных сил), работу увеличения поверхности тела против сил поверхностного натяжения и т.д.

Соотношения для подсчета работы во всех этих случаях структурно одинаковы:

$$\delta W = A da \quad (2.4)$$

и соответственно

$$W_{1-2} = \int_1^2 A da \quad (2.5)$$

Здесь A – внешняя сила, действующая на систему; a – параметр состояния (координата) системы, сопряженный с силой A . Принято называть величину A обобщенной силой, величину a – обобщенной координатой.

Если на систему одновременно воздействуют несколько различных сил, то работа системы равна алгебраической сумме работ, производимых системой под действием каждой из сил:

$$\delta W = \sum_{i=1}^n A_i da_i; \quad (2.6)$$

$$W_{1-2} = \sum_{i=1}^n \int_1^2 A_i da_i, \quad (2.7)$$

где A_i – обобщенная сила; a_i – обобщенная координата, сопряженная с i -ой силой; n – число обобщенных сил.

Ниже показаны примеры выражений элементарной работы.

1. При квазистатическом расширении системы, подверженной действию всестороннего равномерного давления, элементарная работа

$$\delta W = p dV, \quad (2.8)$$

где p – давление газа или жидкости; dV – изменение объема системы.

Здесь $n=1$, $A = p$, $a = V$.

2. Работа гравитационных сил над системой в поле тяготения. Пусть, например, меняется высота z , на которую поднято тело массой m . В этом случае, как известно из механики, работа совершается против силы тяжести тела mg . Поскольку работа совершается над системой, то $A = -mg$, $a = z$ и в соответствии с (2.6) имеем:

$$\delta W = -mg dz. \quad (2.9)$$

3. Работа сил поверхностного натяжения между газом и жидкостью при изменении поверхности на $d\Sigma$. В этом случае $A = -\sigma$; $a = \Sigma$.

Следовательно,

$$\delta W = -\sigma d\Sigma. \quad (2.10)$$

Здесь σ – коэффициент поверхностного натяжения между фазами; Σ – площадь поверхности, разделяющей фазы.

С учетом сказанного, если на систему массой m одновременно действуют силы давления, гравитации и поверхностного натяжения между паровой (газовой) и жидкой фазами, то выполняется следующее равенство:

$$\delta W = pdV - mgdz - \sigma d\Sigma \quad (2.11)$$

Отметим, что при анализе термодинамических процессов большое значение имеют условия взаимодействия (сопряжения) системы с окружающей средой. Рассмотрим несколько случаев для закрытой системы. Будем считать, что совершаемая системой работа ограничивается изменением ее объема.

Для системы, помещенной в жесткую оболочку и при отсутствии перемещения в вертикальном направлении

$$\Delta U = Q, \quad (2.12)$$

где Q – теплота, сообщенная системе при постоянном объеме; ΔU – изменение внутренней энергии в результате того, что система получила теплоту. Естественно, что если теплота отбирается ($Q < 0$), то и внутренняя энергия системы уменьшается соответственно (например, при охлаждении).

Если система адиабатическая, то $Q = 0$ и

$$\Delta U = -W, \quad (2.13)$$

где W – работа, совершенная системой. Для элементарного процесса в такой системе, согласно (2.8), $dU = pdV$. Если давление не изменяется, то

$$\Delta U = -p\Delta V. \quad (2.14)$$

Это означает, что изменение внутренней энергии в адиабатической системе при изобарическом процессе равно величине, равной с обратным знаком работе расширения, если это – единственный вид совершаемой работы.

Итак, первый закон (первое начало) термодинамики устанавливает существование у всякой системы однозначной функции состояния – внутренней энергии, которая не изменяется, в отсутствие внешних воздействий, при любых процессах внутри системы.

Подобно другим экстенсивным термодинамическим величинам, внутренняя энергия является аддитивной величиной. Напомним, что аддитивными называют такие величины, значение которых для всей системы равно сумме значений этих величин для каждой из частей системы. Если обозначить Z некоторую термодинамическую величину, то в случае

ее аддитивности $Z = \sum_{i=1}^n Z_i$, где индекс i относится к части системы (число частей системы n).

Интенсивные величины (такие, как давление, температура) не обладают свойствами аддитивности.

Для подавляющего большинства технических приложений термодинамики важно не абсолютное значение U , а изменение этой величины в различных термодинамических процессах. Отсюда следует, что начало отсчета внутренней энергии может быть выбрано произвольно (заметим, что это утверждение справедливо для чистых веществ и для смесей веществ, не вступающих между собой в химическую реакцию). Так, в соответствии с международным соглашением, для воды за нуль принимается значение внутренней энергии при температуре $0,01^\circ \text{C}$ и давлении $610,8 \text{ Па}$ (так называемая тройная точка).

Для чистого вещества любая величина, являющаяся функцией состояния, однозначно определяется, если заданы любые два других параметра вещества в этом состоянии. Например, удельный объем вещества однозначно определен, если заданы давление p и температура T . Аналогично внутренняя энергия является функцией любых двух параметров состояния: с одинаковым основанием можно записать, что $U = f(p, T)$ или $U = \varphi(p, T)$, или $U = \Psi(p, v)$.

2.3. Второй закон термодинамики. Энтропия

Вначале дадим понятие об обратимых и необратимых процессах.

Обратимыми называют процессы, в результате совершения которых в прямом и обратном направлениях термодинамическая система возвращается в исходное состояние. Таким образом, совокупность прямого и обратного процессов не вызывает в окружающей среде никаких изменений.

Можно определить понятие обратимого процесса и следующим образом: обратимый процесс – это такой процесс, который можно провести в обратном направлении, затрачивая работу, произведенную в прямом процессе.

Классический пример обратимого процесса – движение шарика на вогнутой поверхности при отсутствии трения о поверхность и сопротивления воздуха.

Необратимыми называют процессы, при проведении которых в прямом и обратном направлениях система не возвращается в исходное состояние (т.е. в ходе процесса в системе происходят изменения, которые

отличают ее состояние после проведения обратного процесса от состояния, в котором она находилась до проведения прямого процесса). Из повседневной практики известно, что все естественные самопроизвольные процессы, происходящие в природе, являются необратимыми; обратимых процессов в природе не существует. Типичным примером необратимого процесса, сопровождающего многие процессы в природе, является процесс трения. Работа, затрачиваемая на преодоление трения, необратимо превращается в теплоту, выделяющуюся при трении. Необратим процесс образования любой смеси (сами собой компоненты этой смеси не отделяются друг от друга).

Необратимый процесс полностью (во всех звеньях) обратить нельзя – возвращение системы в исходное состояние осуществляется за счет необратимых изменений в окружающей систему среде. Однако степень необратимости того или иного необратимого процесса может быть различной.

Важно отметить также, что любой самопроизвольный (и, следовательно, необратимый) процесс, происходящий в системе, продолжается до тех пор, пока в системе не установится равновесие. Приведем классические примеры: шарик, находившийся вначале в верхней части вогнутой поверхности, будет колебаться до тех пор, пока его энергия не будет израсходована на преодоление сил трения; жидкость будет переливаться из одного резервуара в другой до тех пор, пока уровни жидкости в этих резервуарах не сравняются; процесс перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому будет происходить до тех пор, пока температуры тел не сравняются.

Приведенные примеры показывают, что по завершении самопроизвольных процессов система обязательно приходит в состояние равновесия (критерии, характеризующие состояние равновесия, рассмотрены далее).

Подчеркнем, что теоретически состояние равновесия в системе может быть достигнуто посредством осуществления в этой системе как обратимых, так и – необратимых процессов. Как отмечено выше, степень необратимости того или иного необратимого процесса может быть различной. Можно представить себе степень необратимости настолько малой, что процесс будет осуществляться практически обратимо (т.е. неизбежная в любом реальном процессе необратимость будет бесконечно малой). В этой связи полезно использовать понятие о равновесных (квазистатических) и неравновесных процессах. Любой неравновесный процесс становится равновесным, если скорость осуществления этого процесса стремится к нулю. В то же время любой неравновесный процесс является необратимым и, наоборот, всякий равновесный процесс является процессом обратимым. Следовательно, причина необратимости реальных процессов заключается в их неравновесности. Бесконечно медленное

(квазистатическое) проведение процесса делает этот процесс обратимым. При бесконечно медленном процессе рабочее тело проходит через непрерывную последовательность равновесных состояний, которые могут быть воспроизведены при обратном течении процесса. Неравновесные процессы, являющиеся следствием конечной скорости процесса, проходят через неравновесные состояния рабочего тела, которые не могут быть воспроизведены при обращении процесса.

Второй закон термодинамики, так же как и первый, сформулирован на основе опыта. Если первый закон термодинамики характеризует процессы превращения энергии с количественной стороны, то второй закон термодинамики характеризует качественную сторону этих процессов.

В наиболее общем виде второй закон термодинамики формулируется следующим образом: любой реальный самопроизвольный процесс является необратимым.

Существует ряд эквивалентных формулировок второго закона термодинамики. Приведем следующие из них:

а) невозможен процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы, эквивалентной количеству теплоты, полученной от нагревателя;

б) невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от тела менее нагретого к более нагретому;

в) при любых процессах, происходящих в изолированной системе, ее энтропия S не может убывать: $dS \geq 0$, где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым процессам

В последней формулировке второго закона термодинамики применено понятие энтропии.

Энтропия – функция состояния термодинамической системы, определяемая тем, что ее дифференциал (dS) при элементарном обратимом (равновесном) процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты δQ , сообщенной системе, к термодинамической температуре T системы:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.15)$$

Можно показать, что для любого необратимого процесса, протекающего в любой термодинамической системе,

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (2.16)$$

Соотношения (2.15), (2.16) могут быть объединены в виде неравенства:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (2.17)$$

Это соотношение, справедливое и для обратимых (знак равенства) и для необратимых (знак $>$) процессов в любой системе, представляет собой аналитическое выражение второго закона термодинамики.

2.4. Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики

Перепишем (2.15) в виде

$$\delta Q = TdS. \quad (2.18)$$

Это выражение для элементарного количества теплоты имеет такую же структуру, как и выражение (2.4) для элементарной работы, причем абсолютная температура T является интенсивным параметром теплопередачи (термическая обобщенная сила), а энтропия S – экстенсивным параметром теплопередачи (обобщенная координата). Сходство выражений для δQ и δW обусловлено родственностью природы этих величин: и та и другая величины выражают количество энергии, получаемое системой.

Объединяя равенства (2.2) и (2.18), с учетом (2.6) получаем объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для обратимых (равновесных) процессов в термодинамической системе:

$$dU = TdS - \sum_{j=1}^k A_j da_j. \quad (2.19)$$

Уравнение (2.19) используется при анализе равновесных процессов в термодинамических системах. Оно показывает, что изменение внутренней энергии системы вызывается некоторыми внешними энергетическими воздействиями, представленными соответствующими членами в правой части равенства. При этом первый член правой части характеризует передачу энергии в форме теплоты, следующие – в разных формах работы. Например, если работа заключается только в изменении объема закрытой системы, находящейся под всесторонним давлением p , то уравнение имеет вид:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.20)$$

Если на закрытую систему массой m одновременно действуют силы давления, гравитации и поверхностного натяжения между газовой и жидкой фазами, то выполняется следующее равенство:

$$dU = TdS - pdV + mgdz + \sigma d\Sigma. \quad (2.21)$$

Обратим внимание на то, что равенство (2.19) получено при условии обратимости (равновесности) процессов в термодинамической системе.

Для необратимых процессов, в соответствии с (2.16), $\delta Q < TdS$, и поэтому для них справедливо неравенство

$$dU < TdS - \sum_{j=1}^k A_j da_j. \quad (2.22)$$

Как было отмечено ранее, инженерные задачи моделирования пластовых флюидов при решении проблем разработки и эксплуатации месторождений природных газов и нефтей базируются на исследованиях свойств равновесных систем. Неравенство (2.22) используется для получения соответствующих критериев равновесия и устойчивости.

2.5. Понятие об энтальпии

Во многих термодинамических расчетах важную роль играет энтальпия H – функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии системы U и произведения давления p на объем системы V :

$$H \equiv U + pV \quad (2.23)$$

Энтальпия, подобно внутренней энергии и объему системы, является экстенсивным свойством, поэтому

$$H = nh, \quad (2.24)$$

где h – мольная энтальпия вещества, n – число молей вещества.

Для мольной энтальпии можно написать:

$$h = u + pv. \quad (2.25)$$

Энтальпия измеряется в тех же единицах, что и теплота, работа и внутренняя энергия.

Поскольку между h и u существует однозначная связь, начало отсчета энтальпии связано с началом отсчета внутренней энергии: в точке, принятой за начало отсчета внутренней энергии ($u = 0$), энтальпия равна pv .

Так же как и внутренняя энергия, энтальпия чистого вещества может быть представлена в виде функции двух любых параметров состояния, например, давления p и температуры T . Поскольку энтальпия является функцией состояния, ее дифференциал является полным дифференциалом:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.26)$$

Уравнение первого закона термодинамики (2.2) в случае, когда единственным видом работы является работа расширения, $\delta q = du + p dv$ с учетом соотношения

$$p dv = d(pv) - v dp$$

может быть записано в виде

$$\delta q = du + d(pv) - v dp,$$

или, что то же самое,

$$\delta q = d(u + pv) - v dp,$$

то есть

$$\delta q = dh - v dp. \quad (2.27)$$

Заметим, что преобразование типа $x dy = d(xy) - y dx$ носит в математике название преобразования Лежандра.

Из уравнения (2.27) вытекает, что если давление системы сохраняется неизменным, то есть осуществляется изобарный процесс ($dp = 0$), то

$$\delta q_p = dh. \quad (2.28)$$

Следовательно, теплота, подводимая к системе в изобарном процессе, расходуется только на изменение энтальпии системы. По этой причине функцию h ранее называли теплосодержанием или тепловой функцией. Термин “энтальпия” (от греческого *enthalpo* – нагреваю) введен в 1909 г. Камерлинг-Оннесом.

2.6. Понятие о теплоемкости

Теплоемкостью тела называют количество теплоты, необходимой для нагрева тела на один градус.

Из этого определения следует, что теплоемкость вещества является экстенсивным свойством тела.

Теплоемкость единицы количества вещества называют удельной теплоемкостью. Удельная теплоемкость является интенсивным свойством, то есть она не зависит от количества вещества в системе. Поскольку в дальнейшем мы будем рассматривать только удельные теплоемкости, то для простоты будем называть удельную теплоемкость просто теплоемкостью.

Теплоемкость не является функцией состояния, поскольку ее значение зависит от процесса подвода теплоты. Поэтому, когда говорят о теплоемкости, то всегда оговаривают, о каком процессе подвода теплоты к данному веществу идет речь. Теплоемкость определяется следующим образом:

$$c_x = \left(\partial q / \partial T \right)_x, \quad (2.29)$$

где x обозначен тот параметр, который характеризует процесс подвода теплоты.

Поскольку $\delta q = Tds$, то можно записать:

$$c_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_x \quad (2.30)$$

Наиболее часто на практике используются теплоемкости изобарного ($x = p = \text{const}$) и изохорного ($x = v = \text{const}$) процессов. Эти теплоемкости называют изобарной и изохорной теплоемкостями и обозначают соответственно c_p и c_v . Из уравнения первого закона термодинамики

$\delta q = du + p dv$ для изохорного процесса ($dv = 0$) следует:

$$\delta q_v = du, \quad (2.31)$$

то есть теплота, подводимая к системе в изохорном процессе, расходуется только на изменение внутренней энергии системы. Следовательно, выражение для изохорной теплоемкости c_v , которая в соответствии с (2.29) определяется как $c_v = \left(\partial q / \partial T \right)_v$, может быть представлено в виде

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (2.32)$$

Это соотношение показывает, что теплоемкость c_v характеризует темп роста внутренней энергии u в изохорном процессе с ростом температуры T .

Изобарная теплоемкость c_p в соответствии с (2.29) определяется как

$c_p = \left(\partial q / \partial T \right)_p$. Учитывая (2.27), можем написать

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (2.33)$$

Отсюда следует, что теплоемкость c_p характеризует темп роста энтальпии h при повышении температуры T .

2.7. Дифференциальные уравнения термодинамики

Выше сформулировано объединение уравнение первого и второго законов термодинамики (2.19) Если работа заключается только в изменении объема одного моля закрытой системы, находящейся под всесторонним давлением p , то уравнение имеет вид

$$du = Tds - p d\upsilon, \quad (2.34)$$

где u — молярная внутренняя энергия; T — абсолютная температура; s — молярная энтропия; p — давление системы; υ — молярный объем.

Получим дифференциальные уравнения, носящие имя Максвелла и связывающие давление, температуру, молярный объем и молярную энтропию чистого вещества или гомогенной смеси (раствора) постоянного состава.

Обозначим x и y две условные переменные, под которыми будем подразумевать любую пару из четырех величин: p, υ, T, s .

Из уравнения (2.34) получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = T \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - p \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - p \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial y}\right)_x.$$

Дифференцируя первое из этих уравнений по y , а второе по x , получаем соответственно:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y + T \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial x}\right)_y - p \frac{\partial^2 \upsilon}{\partial x \partial y};$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x + T \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial y}\right)_x - p \frac{\partial^2 \upsilon}{\partial y \partial x}.$$

Приравнявая правые части этих уравнений, получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial y}\right)_x \quad (2.35)$$

Подставляя в (2.35) вместо x и y величины p, υ, T, s , можно получить несколько соотношений.

Так, после подстановки в (2.35) вместо x , y соответственно p , s имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_s - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)_p - \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p.$$

Поскольку

$(\partial s / \partial p)_s = 0$, $(\partial p / \partial s)_p = 0$, $(\partial s / \partial s)_p = 1$, $(\partial p / \partial p)_s = 1$, получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p. \quad (2.36)$$

Если в (2.35) вместо x и y подставим v и s , p и T , v и T , то получим соответственно:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v; \quad (2.37)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T; \quad (2.38)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T. \quad (2.39)$$

Эти четыре дифференциальных уравнения (уравнения Максвелла) активно используются при получении разных термодинамических соотношений.

Перед дальнейшим изложением дадим определение важных функций состояния.

Свободная энергия Гельмгольца A – это функция состояния термодинамической системы, равная разности между внутренней энергией и произведением термодинамической температуры на энтропию:

$$A \equiv U - TS. \quad (2.40)$$

Свободная энергия Гиббса G – это функция состояния термодинамической системы, равная разности между энтальпией и произведением термодинамической температуры на энтропию:

$$G \equiv H - TS. \quad (2.41)$$

Уравнение (2.34) по существу содержит все основные данные, которые можно получить из термодинамического анализа замкнутой системы

с объемом в качестве единственного внешнего параметра. Это уравнение является отправной точкой для вывода конкретных рабочих уравнений. В сочетании с определением других термодинамических функций, таких как энтальпия, теплоемкость и свободная энергия, а также с помощью правила частного дифференцирования, это уравнение дает выражение для полного дифференциала любой термодинамической величины в функции p, v, T . Если известны свойства, адекватные p, v, T , то дифференциальное уравнение можно проинтегрировать, чтобы получить изменение термодинамической функции при переходе системы из одного состояния в другое.

Дифференциальное уравнение для полного дифференциала термодинамической величины в функции измеримых свойств системы может быть получено следующим способом.

1. Выразить полный дифференциал термодинамической величины φ в функции ее частных производных по двум произвольно выбранным независимым переменным x и y , используя математическое уравнение

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_x dy. \quad (2.42)$$

2. Получить второе выражение для полного дифференциала термодинамической функции φ , комбинируя определение этой функции с уравнением (2.34).

3. Вычислить первую из частных производных, входящих в уравнение (2.42), делением уравнения, полученного в п. 2, на dx , приняв затем постоянство y . Другую частную производную уравнения (2.42) можно вычислить делением уравнения, полученного в п. 2, на dy , введя затем условие, что x постоянно.

4. Любые частные производные энтропии, полученные в п. 3, могут быть вычислены дифференцированием каждого уравнения, полученного в п. 3, по второй переменной, приняв во внимание, что вторые смешанные частные производные однозначной функции равны

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x}.$$

5. Вычислить полный дифференциал $d\varphi$ в функции p, v и T , используя подстановку для частных производных в уравнение (2.42).

Эти расчеты проиллюстрированы ниже примерами. Наиболее важные частные производные следующие:

Внутренняя энергия

$$(\partial u / \partial T)_v = c_v$$

$$(\partial u / \partial p)_v = c_v (\partial T / \partial p)_v$$

$$(\partial u / \partial T)_p = c_p - p (\partial v / \partial T)_p$$

$$(\partial u / \partial v)_p = c_p (\partial T / \partial v)_p - p$$

$$(\partial u / \partial v)_T = T (\partial p / \partial T)_v - p$$

$$(\partial u / \partial p)_T = -T (\partial v / \partial T)_p - p (\partial v / \partial p)_T$$

Энтальпия

$$(\partial s / \partial T)_v = c_v / T$$

$$(\partial s / \partial p)_v = (c_v / T) (\partial T / \partial p)_v$$

$$(\partial s / \partial T)_p = c_p / T$$

$$(\partial s / \partial v)_p = (c_p / T) (\partial T / \partial v)_p$$

$$(\partial s / \partial v)_T = (\partial p / \partial T)_v$$

$$(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$$

Энтальпия

$$(\partial h / \partial T)_p = c_p$$

$$(\partial h / \partial v)_p = c_p (\partial T / \partial v)_p$$

$$(\partial h / \partial p)_v = c_v + v (\partial p / \partial T)_v$$

$$(\partial h / \partial p)_v = c_v (\partial T / \partial p)_v + v$$

$$(\partial h / \partial p)_T = -T (\partial v / \partial T)_p + v$$

$$(\partial h / \partial v)_T = T (\partial p / \partial T)_v + v (\partial p / \partial v)_T$$

Теплоемкость

$$(\partial c_v / \partial v)_T = T (\partial^2 p / \partial T^2)_v$$

$$(\partial c_p / \partial p)_T = -T (\partial^2 v / \partial T^2)_p$$

$$c_p - c_v = -T (\partial v / \partial T)_p^2 (\partial p / \partial v)_T$$

Функции свободной энергии

$$(\partial A / \partial T)_v = -S$$

$$(\partial A / \partial V)_T = -p$$

$$(\partial G / \partial T)_p = -S$$

$$(\partial G / \partial p)_T = V$$

Полный дифференциал термодинамической функции может быть получен подстановкой соответствующих выражений для частных производных в уравнение (2.42).

Пример 1. Внутренняя энергия как функция температуры и объема.

Общее изменение внутренней энергии замкнутой системы постоянного состава может быть выражено в функции изменений температуры и объема с помощью уравнения (2.42) для полного дифференциала:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (2.43)$$

Первая из частных производных – теплоемкость при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v. \quad (2.44)$$

Другая частная производная может быть вычислена в функции давления, объема и температуры по уравнению (2.34):

$$du = T ds - p dv.$$

Разделив это уравнение на dv и принимая температуру постоянной, получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p. \quad (2.45)$$

Деля уравнение (2.34) на dT и принимая затем постоянным объем, имеем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = c_v. \quad (2.46)$$

Вторые смешанные производные получаем из (2.45) и (2.46):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = T \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (2.47)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v}\right) = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}. \quad (2.48)$$

Так как вторые смешанные производные энтропии и внутренней энергии равны, из уравнений (2.47) и (2.48) следует

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad (2.49)$$

Подставляя уравнение (2.49) в уравнение (2.45), получаем

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (2.50)$$

Окончательно выражение для общего изменения внутренней энергии в функции p, v, T и c_v может быть получено подстановкой уравнений (2.44) и (2.50) в уравнение (2.43):

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv. \quad (2.51)$$

Пример 2. Энтальпия как функция температуры и давления.

По аналогии можно получить выражение для изменения энтальпии как функции температуры и давления. Используем определения полного дифференциала

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_p dp, \quad (2.52)$$

теплоемкости при постоянном давлении c_p

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p \quad (2.53)$$

и энтальпии $h = u + pv$. Из последнего равенства следует, что

$$dh = du + p dv + v dp. \quad (2.54)$$

Подстановкой уравнения (2.54) в (2.34) получаем

$$dh = Tds + vdp. \quad (2.55)$$

Разделив уравнение (2.55) на dT и принимая давление постоянным, имеем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = c_p. \quad (2.56)$$

Деля уравнение (2.55) на dp и принимая температуру постоянной, получим

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v. \quad (2.57)$$

Найдем вторые смешанные производные функции h с помощью уравнений (2.56) и (2.57):

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p}\right) = T \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p}\right) \quad (2.58)$$

и

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = T \left(\frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T}\right) + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (2.59)$$

Так как вторые смешанные производные энтальпии и энтропии равны, то уравнения (2.58) и (2.59) дают

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (2.60)$$

Подставляя уравнение (2.60) в уравнение (2.57), имеем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v. \quad (2.61)$$

Окончательно подстановка уравнений (2.53) и (2.61) в уравнение (2.52) приводит к нужному соотношению общего изменения энтальпии в функции p, v, T и c_p :

$$dh = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp. \quad (2.62)$$

Пример 3. Энтропия как функция температуры и объема.

Уравнение для энтропии в функции температуры и объема можно вывести, используя предыдущие соотношения. Из определения полного дифференциала

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv. \quad (2.63)$$

Из уравнения (2.46)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}.$$

Из уравнения (2.49)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Следовательно,

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (2.64)$$

Пример 4. Уравнение для энтропии в функции температуры и давления может быть получено из предыдущих соотношений:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.65)$$

Из уравнения (2.56) следует

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T};$$

из уравнения (2.60) находим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Следовательно,

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (2.66)$$

Пример 5. Зависимость теплоемкости от объема и давления.

Выражения для зависимости теплоемкости от объема и давления можно получить, исходя из определения. Теплоемкость при постоянном объеме

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v.$$

Дифференцируя это уравнение по U при постоянной T , получаем

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v}. \quad (2.67)$$

Дифференцируя уравнение (2.50) по T при постоянном U , имеем

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right) = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (2.68)$$

Из уравнений (2.67) и (2.68) находим

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (2.69)$$

Теплоемкость при постоянном давлении

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p.$$

Дифференцируем это уравнение по p при постоянной T :

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p}. \quad (2.70)$$

Дифференцируем уравнение (2.61) по T при постоянном p :

$$\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (2.71)$$

Из уравнений (2.70) и (2.71) находим:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (2.72)$$

Пример 6. Соотношение между c_p и c_v .

Соотношение между теплоемкостью при постоянном давлении и теплоемкостью при постоянном объеме можно получить, используя уравнения (2.64) и (2.66) для изменения энтропии:

$$c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) dv;$$

$$c_p - c_v = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{dv}{dT} + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT} \right]. \quad (2.73)$$

Полная производная v по T

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (2.74)$$

Подставляем уравнение (2.74) в уравнение (2.73):

$$c_p - c_v = T \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dp}{dT} \right\}. \quad (2.75)$$

Принимаем в уравнении (2.74) объем постоянным:

$$0 = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (2.76)$$

Используя это выражение для последнего члена уравнения (2.75), получаем:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (2.77)$$

Уравнение (2.76) может быть также использовано для придания уравнению (2.77) следующего вида:

$$c_p - c_v = - \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} \quad (2.78)$$

или поскольку $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T}$, то

$$c_p - c_v = - \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}. \quad (2.79)$$

Приведенные в этом параграфе уравнения находят широкое применение в расчетах термодинамических свойств природных газов и нефтей. Например, используя уравнения $(\partial u / \partial v)_T = T (\partial p / \partial T)_v - p$ и $(\partial h / \partial p)_T = -T (\partial v / \partial T)_p + v$, и имея данные о зависимости между давлением, температурой и объемом, можно рассчитать калорические величины – энтальпию и внутреннюю энергию. Искомую связь могут давать не только экспериментальные данные, но и уравнения состояния, которым будет посвящена специальная глава.

Энтальпию и внутреннюю энергию вещества при данных давлении p и температуре T находим следующим образом:

$$h(p, T) = h(p_o, T) + \int_{p_o}^p \left[v - T \left(\partial v / \partial T \right)_p \right] dp; \quad (2.80)$$

$$u(v, T) = u(v_o, T) + \int_{v_o}^v \left[T \left(\partial p / \partial T \right)_v - p \right] dv. \quad (2.81)$$

Заметим, что в обоих случаях интегрирование ведется вдоль изотерм.

2.8. Условия равновесия для различных случаев сопряжения термодинамической системы с окружающей средой

Термодинамический метод позволяет установить условия термодинамического равновесия.

Равновесие термодинамических систем, по аналогии с механическим, может быть устойчивым (стабильным), неустойчивым (лабильным) и относительно устойчивым (метастабильным).

Равновесное состояние называется устойчивым, если по устранении возмущения, вызвавшего некоторое отклонение системы от этого состояния, система сама по себе возвращается в первоначальное состояние равновесия. Механическим аналогом устойчивого равновесия является шарик, покоящийся в нижней точке вогнутой поверхности.

Неустойчивое состояние равновесия характеризуется тем, что при сколь угодно малом возмущении термодинамическая система сама по себе к нему не возвращается. Механическим аналогом неустойчивого равновесия является шарик, находящийся на вершине выпуклой поверхности. В термодинамических системах и окружающей среде всегда происходят незначительные изменения (флуктуации плотности, температуры и другие малые возмущения), которые вызывают незначительные отклонения системы от состояния равновесия. Поэтому неустойчивое состояние равновесия в реальных условиях существовать не может.

Относительно устойчивое (метастабильное) состояние равновесия характеризуется тем, что при достаточно малых возмущениях система сама собой возвращается к этому состоянию, но если возмущение превысит некоторую характерную для данной системы величину, система сама по себе в исходное состояние не возвратится. Механическим аналогом такого состояния является шарик, лежащий в лунке на склоне горы.

Если в результате того или иного возмущения (возникшей разности температур, давлений и т.п.) система отклонилась от состояния устойчивого равновесия, то после того, как она предоставлена сама себе, в ней возникают и протекают различные необратимые процессы, заключающиеся в выравнивании температур, давлений, затухании механических колебаний. Со временем система в результате этих процессов достигнет состояния термодинамического равновесия, при котором необратимые процессы уже протекать не могут. Для перевода ее в другое равновесное состояние необходимы те или иные внешние воздействия.

Опишем условия (критерии), характеризующие устойчивое равновесие системы.

Объединив равенство (2.19) и неравенство (2.22), можем записать для простейших термодинамических систем

$$TdS \geq dU + pdV \quad (2.82)$$

Знак неравенства в (2.82) относится к случаю необратимых процессов, а знак равенства соответствует обратимым процессам.

Выше было сказано, что после того как возмущение, наложенное на систему, устранено, она возвращается к состоянию равновесия за счет последовательности необратимых процессов. Поэтому для системы, не находящейся в равновесии, в (2.82) будет стоять только знак неравенства.

Рассмотрим сначала изолированную систему. Для такой системы $dU = 0$ и $dV = 0$, то есть $U = const$; $V = const$, и из неравенства (2.82) получаем:

$$dS \geq 0. \quad (2.83)$$

Здесь знак $>$ соответствует неравновесному состоянию системы, а знак равенства – достигнутому системой равновесию. Из (2.83) следует,

что происходящие в такой системе процессы будут продолжаться до тех пор, пока энтропия системы не достигнет максимума.

Состояние системы с максимальным значением энтропии и есть состояние устойчивого равновесия. Действительно, в этом состоянии в системе необратимые процессы протекать не могут, так как в противном случае энтропия системы должна была бы возрасти, чего быть не может. Достижение функцией максимума выражается условиями

$$S = S_{\max}; dS = 0; d^2S < 0 \quad (2.84)$$

Условия $dS = 0; d^2S > 0$, т.е. $S = S_{\min}$ соответствуют неустойчивому равновесию системы.

Метастабильное состояние также характеризуется условиями (2.84), ибо математически относительный и абсолютный экстремумы выражаются одинаково.

Если система может взаимодействовать с окружающей средой, то критерии равновесия будут зависеть от условий взаимодействия.

Рассмотрим 4 актуальных типа условий взаимодействия (называемых условиями сопряжения) системы, стремящейся к равновесию и характеризующейся двумя независимыми термодинамическими величинами (переменными). Найдем критерии равновесия для каждого из 4-х возможных случаев взаимодействия системы со средой.

1. Объем системы сохраняется постоянным, но система может обмениваться с окружающей средой теплотой, причем так, чтобы энтропия системы оставалась постоянной: $V = const; S = const$, то есть $dV = 0$ и $dS = 0$.

Из соотношения (2.82), записанного в виде $dU \leq TdS - pdV$, получаем, что при $dV = 0; dS = 0$ $dU \leq 0$. Иначе говоря, с приближением к состоянию равновесия внутренняя энергия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. Таким образом, в состоянии равновесия

$$U = U_{\min}; dU = 0; d^2U > 0. \quad (2.85)$$

2. Система может обмениваться с окружающей средой и теплотой, и механической работой, но с таким условием, чтобы давление и энтропия системы оставались постоянными: $p = const; S = const$, то есть $dp = 0$ и $dS = 0$. Поскольку $H = U + pV$, то $dH = dU + pdV + Vdp$. Следовательно, из неравенства (2.82) следует, что $dH \leq TdS + Vdp$. Отсюда при $p = const; S = const$ получаем $dH \leq 0$. То есть, с приближением к состоянию равновесия энтальпия системы убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. В состоянии равновесия

$$H = H_{\min}; dH = 0; d^2 H > 0 \quad (2.86)$$

3. Объем системы сохраняется постоянным, но система может обмениваться с окружающей средой теплотой, причем так, чтобы температура системы оставалась постоянной: $V = \text{const}; T = \text{const}$, то есть

$$dV = 0, dT = 0. \text{ Поскольку } TdS = d(TS) - SdT, \text{ то из неравенства (2.82) следует, что } d(U - TS) \leq -SdT - pdV. \text{ По определению (2.40)}$$

$U - TS \equiv A$, где A – свободная энергия Гельмгольца, которую называют также изохорно-изотермическим потенциалом. Таким образом, $dA \leq -SdT - pdV$. Отсюда следует, что при $T = \text{const}, V = \text{const}$ (изохорно-изотермическая система) $dA \leq 0$. То есть, с приближением к состоянию равновесия свободная энергия Гельмгольца убывает, достигая минимума в состоянии равновесия. При равновесии

$$A = A_{\min}; dA = 0; d^2 A > 0 \quad (2.87)$$

4. Система может обмениваться с окружающей средой и теплотой, и механической работой, но с таким условием, чтобы давление и температура в системе оставались постоянными: $p = \text{const}; T = \text{const}$, то есть

$$dp = 0, dT = 0. \text{ Так как } dH = dU + pdV + Vdp,$$

$$d(TS) = TdS + SdT, \quad TdS \geq dU + pdV,$$

то $dH - d(TS) \leq -SdT + Vdp$. По определению (2.41) $H - TS \equiv G$,

где G – свободная энергия Гиббса, которую называют также изобарно-изотермическим потенциалом. Таким образом, $dG \leq -SdT + Vdp$. Следовательно, при $T = \text{const}, p = \text{const}$ (изобарно-изотермическая система) $dG \leq 0$. Знак неравенства относится к необратимым процессам.

Так как необратимые процессы в системе, предоставленной самой себе, должны в конце концов привести систему к равновесию, то ясно, что в состоянии равновесия функция G достигнет, для данных условий, своего минимального значения. Следовательно, при равновесии

$$G = G_{\min}; dG = 0; d^2 G > 0. \quad (2.88)$$

Итак, при различных условиях сопряжения системы с окружающей средой устойчивое равновесие характеризуется условиями (2.84) + (2.88). При выводе этих условий равновесия мы исходили из предположения о том, что единственным видом работы, совершаемой системой в процессе взаимодействия с внешней средой, является работа расширения.

Рассмотрим случай, когда система помимо работы расширения может совершать и другие виды работы (например, работу в поле тяготения,

работу увеличения поверхности и т.д.) и воспользуемся неравенством $TdS \geq dU + \delta W$, где

$$\delta W = pdV + \delta W'. \quad (2.89)$$

Здесь $\delta W'$ – дифференциал всех иных видов работы, кроме работы расширения. Тогда получаются несколько иные критерии равновесия для рассмотренных нами условий взаимодействия со средой:

$$1) \quad V = \text{const}, \quad S = \text{const}, \quad dU + \delta W' \leq 0, \quad (2.90)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dU = -\delta W'; \quad (2.91)$$

$$2) \quad p = \text{const}, \quad S = \text{const}, \quad dH + \delta W' \leq 0, \quad (2.92)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dH = -\delta W'; \quad (2.93)$$

$$3) \quad V = \text{const}, \quad T = \text{const}, \quad dA + \delta W' \leq 0, \quad (2.94)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dA = -\delta W'; \quad (2.95)$$

$$4) \quad p = \text{const}, \quad T = \text{const}, \quad dG + \delta W' \leq 0, \quad (2.96)$$

т.е. в состоянии равновесия

$$dG = -\delta W'. \quad (2.97)$$

Величины A и G образованы из функций состояния H , U , S и, следовательно, также являются функциями состояния.

Внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия A и изобарно-изотермический потенциал G , характеризующие условия равновесия термодинамической системы при различных условиях взаимодействия со средой, носят название характеристических функций. Помимо того, что значения характеристических функций являются критериями равновесия в термодинамических системах, они обладают еще одним важным свойством: если мы знаем характеристическую функцию, выраженную через соответствующие, свои для каждой функции переменные, то можно вычислить любую термодинамическую величину. Покажем это, а для простоты записи из множества возможных видов работы сохраним только работу, связанную с изменением объема.

Зная U , V , S , p и T , мы можем вычислить энтальпию H , свободную энергию A , изобарно-изотермический потенциал G и другие величины.

Если известна энтальпия H в функции давления p и энтропии S , то

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \quad (2.98)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (2.99)$$

По известным H , p , S , T и V легко находятся внутренняя энергия U , свободная энергия A , изобарно-изотермический потенциал G и т.д. По известной зависимости свободной энергии A от объема V и температуры T находим:

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T; \quad (2.100)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (2.101)$$

Располагая значениями A , V , T , p и S , можно определить внутреннюю энергию U , энтальпию H , изобарно-изотермический потенциал G и другие величины.

Наконец, если мы располагаем зависимостью изобарно-изотермического потенциала G от давления p и температуры T , то

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T; \quad (2.102)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (2.103)$$

Зная G , p , T , V и S , нетрудно вычислить внутреннюю энергию U , энтальпию H , свободную энергию A и другие величины.

Величины A и G не случайно названы потенциалами. Обычно не только A и G , но также и внутреннюю энергию и энтальпию называют термодинамическими потенциалами. Причина этого состоит в следующем.

Как отмечено выше, если система помимо работы расширения может совершать и другие виды работы, суммарная (полная) работа, производимая такой системой, складывается из работы расширения и других видов работы.

Из равенств (2.91), (2.93), (2.95) и (2.97) следует, что работа W' , которая может быть совершена системой при данных условиях сопряжения со средой, равна убыли соответствующей характеристической функции. Вследствие этого характеристические функции по известной аналогии с механикой именуются потенциалами.

Несколько особое положение среди всех термодинамических потенциалов занимает свободная энергия A , имеющая значение не только как изохорно-изотермический потенциал, но и как изотермический потенци-

ал. Рассмотрим систему, на которую наложено только одно условие $T = \text{const}$.

Из соотношения

$$dA = -SdT - pdV - \delta W'$$

для изотермической системы получаем:

$$dA = -pdV - \delta W',$$

а поскольку, согласно (2.89), $pdV + \delta W' = \delta W$, то, следовательно,

$$dA = -\delta W.$$

Таким образом, полная работа (включающая в себя и работу расширения), которая может быть совершена термодинамической системой в любом обратимом процессе при $T = \text{const}$, равна убыли свободной энергии.

Происхождение термина “свободная энергия” вызвано следующим. Выражение для внутренней энергии системы может быть записано так:

$$U = A + TS.$$

Мы уже знаем, что в изохорно-изотермической системе работа может быть совершена только за счет убыли значения A . Таким образом, в такой системе в работу может быть превращена не вся внутренняя энергия, а только ее “свободная” часть A . Величина же TS , которую часто называют связанной энергией, в работу превращена быть не может.

По аналогичным соображениям изобарно-изотермический потенциал G иногда называют свободной энтальпией; в изобарно-изотермической системе работа может быть совершена только за счет убыли G , которая является лишь частью энтальпии:

$$H = G + TS.$$

Из равенств $A = U - TS$, $G = H - TS$, $H = U + pV$ следует, что величины G и A связаны между собой следующим соотношением:

$$G = A + pV.$$

2.9. Химический потенциал

Существенная особенность природных газов и нефтей – многокомпонентность их состава, который может изменяться. Иными словами, фазы смесей природных углеводородов – это открытые системы.

Для нас важно выяснить, какую специфику вносит в описание термодинамической системы переменность ее состава.

Очевидно, что из-за изменения количества вещества в открытой системе может изменяться ее внутренняя энергия (и все другие характеристические функции). Внутренняя энергия системы U является функцией состояния, поэтому dU есть полный дифференциал. Беря за основу форму

записи (2.19) и добавляя члены, определяющие зависимость dU от чисел молей n_i компонентов N -компонентной открытой системы, получаем

$$dU = TdS - \sum_{j=1}^k A_j da_j + \sum_{i=1}^N (\partial U / \partial n_i)_{S, \underline{a}, n_{j,j \neq i}} dn_i. \quad (2.104)$$

Здесь $\underline{a} \equiv (a_1, \dots, a_k)$. Символ $n_{j,j \neq i}$ показывает, что значения всех переменных $n_1, n_2, \dots, n_N$ не меняются за исключением n_i .

Далее, для простоты записи, сохраним из множества $A_j da_j$ ($j = 1, \dots, k$) только один вид работы – работу, связанную с изменением объема. Тогда (2.104) переписывается в виде

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_{j,j \neq i}} dn_i. \quad (2.105)$$

Из (2.105) следует, что

$$(\partial U / \partial S)_{V, \underline{n}} = T \quad (2.106)$$

$$(\partial U / \partial V)_{S, \underline{n}} = -p. \quad (2.107)$$

Производные в следующих членах (2.105) называются *химическими потенциалами* и определяются так:

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_{j,j \neq i}}. \quad (2.108)$$

Химический потенциал – интенсивная величина, то есть зависит от параметров состояния и компонентного состава системы, но не зависит от ее массы. Из (2.105) следует также, что химический потенциал может рассматриваться как обобщенная сила, а соответствующей ей обобщенной координатой является масса вещества.

Химический потенциал является видом движущей силы при диффузии веществ, которые (в отсутствие потенциального силового поля, например, гравитационного) переходят из области большего значения их химического потенциала в область, где его значение меньше. Поэтому отличие химических потенциалов вещества в разных сосуществующих фазах определяет направление массообмена между ними. Вследствие этого химический потенциал играет такую же важную роль в физико-химических процессах, какую имеют температура в термических и давление – в механических. На применении понятия химического потенциала основана теория фазового равновесия, в том числе в системах природных углеводородов, каковыми являются природные газы и нефти.

Комбинируя равенства (2.105), (2.108), получаем:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (2.109)$$

Заметим, что коэффициенты при независимых экстенсивных переменных в (2.109) – T, p, μ_i – интенсивные переменные. Преобразуем равенство (2.109) следующим образом:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_i}{T} \right) dn_i. \quad (2.110)$$

Поскольку dS является полным дифференциалом, то из (2.110) следует, что энтропия является функцией экстенсивных переменных $U, V, n_1, \dots, n_N$ многокомпонентной системы.

Энтропия – аддитивная переменная. Поэтому для многокомпонентной системы, состоящей из m подсистем, выполняется равенство

$$S = S^{(1)} + \dots + S^{(m)}. \quad (2.111)$$

Здесь $S^{(j)} = S^{(j)}(U^{(j)}, V^{(j)}, n_1^{(j)}, \dots, n_N^{(j)})$, $j = 1, \dots, m$. Внутренняя энергия системы U , ее объем V и число молей компонентов, $n_1, \dots, n_N$ – экстенсивные переменные, и они аддитивны. Это означает, что

$$U = \sum_{j=1}^m U^{(j)} \quad (2.112)$$

$$V = \sum_{j=1}^m V^{(j)} \quad (2.113)$$

$$n_i = \sum_{j=1}^m n_i^{(j)}, \quad (2.114)$$

где m равно общему числу подсистем, N – число компонентов, $n_i^{(j)}$ – число молей компонента i в подсистеме j .

Аддитивность энтропии (2.111) и внутренней энергии (2.112) подсистем означает, что как S , так и U таких подсистем являются однородными функциями 1-го порядка тех экстенсивных переменных, которые определяют эти подсистемы. В математике функция нескольких переменных называется однородной функцией порядка L , если умножение каждой экстенсивной переменной на положительную константу λ равносильно умножению самой функции на λ^L . Например, функция $F(x, y)$ является однородной порядка L , если $F(\lambda x, \lambda y) = \lambda^L F(x, y)$. Если $L = 1$, то это означает, что функция F является однородной функцией 1-го порядка от x и y .

Согласно определению однородной функции 1-го порядка, для U можем написать

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_N) = \lambda U(S, V, n_1, \dots, n_N), \quad (2.115)$$

где λ – положительный параметр.

Дифференцируя U по λ , согласно (2.115) получаем

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda S} \right)_{\lambda V, \lambda n} \left(\frac{d\lambda S}{d\lambda} \right) + \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda V} \right)_{\lambda S, \lambda n} \left(\frac{d\lambda V}{d\lambda} \right) + \\ & \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda n_i} \right)_{\lambda S, \lambda V, \lambda n_{j \neq i}} \left(\frac{d\lambda n_i}{d\lambda} \right) = U(S, V, n_1, \dots, n_N) \end{aligned} \quad (2.116)$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda S} \right) S + \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda V} \right) V + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda n_i} \right) n_i = U(S, V, n_1, \dots, n_N), \quad (2.117)$$

где для краткости опущены указания переменных, которые остаются неизменными.

Для $\lambda = 1$ равенство (2.117) принимает вид

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) V + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right) n_i = U(S, V, n_1, \dots, n_N). \quad (2.118)$$

Частные производные в левой части (2.118) равны соответственно T , $-p$, μ_i . Поэтому можем написать следующее выражение для U

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^N n_i \mu_i. \quad (2.119)$$

Среди всех параметров, стоящих в правой части (2.119), только μ_i не имеет абсолютного значения, поэтому абсолютное значение U тоже не определено.

Из равенства (2.119) можно получить выражение для энтропии

$$S = \frac{U}{T} + \left(\frac{p}{T} \right) V - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_i}{T} \right) n_i. \quad (2.120)$$

Комбинируя равенство (2.119) с определениями энтальпии (2.23) $H = U + pV$, свободной энергии Гельмгольца (2.40) $A \equiv U - TS$ и свободной энергии Гиббса (2.41) $G \equiv H - TS$, получаем

$$H = TS + \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (2.121)$$

$$A = -pV + \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (2.122)$$

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i, \quad (2.123)$$

где μ_i дано выражением (2.108).

Перепишем (2.23) в дифференциальной форме

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (2.124)$$

Комбинация (2.124) и (2.109) дает

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \quad (2.125)$$

откуда получаем, что

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_N). \quad (2.126)$$

Соответственно полный дифференциал энтальпии

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (2.127)$$

Сравнение равенств (2.125) и (2.127) показывает, что

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}}. \quad (2.128)$$

Подобным образом можно написать дифференциальные формы равенств (2.122), (2.123). Комбинируя результаты с равенством (2.109), получаем

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \quad (2.129)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (2.130)$$

Из (2.129), (2.130) вытекает, что

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (2.131)$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_N). \quad (2.132)$$

Записав полные дифференциалы для свободной энергии Гельмгольца A и свободной энергии Гиббса G и сравнив результаты с равенствами (2.129) и (2.130), получаем выражения для химического потенциала i -го компонента смеси

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j, j \neq i}} \quad (2.133)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j, j \neq i}} \quad (2.134)$$

Равенства (2.108), (2.128), (2.133), (2.134) служат основой для определения химического потенциала, который представляет собой частную производную от любой характеристической функции по числу молей вещества при неизменных значениях двух параметров состояния, соответствующих данной характеристической функции, и если система многокомпонентная – неизменном числе молей других компонентов.

2.10. Условия термодинамического равновесия гетерогенных систем

Задача состоит в более детальном определении условий, при которых гетерогенная система находится в состоянии равновесия. Далее используем функцию $S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_N)$ и равенства (2.84), (2.110). Представим, что изолированная многокомпонентная система состоит из двух подсистем, разделенных подвижной или жесткой теплопроводящей перегородкой, проницаемой для компонентов системы.

Необходимое условие максимума энтропии может быть выражено как

$$dS = 0, \quad (2.135)$$

где $S = S^{(1)} + S^{(2)}$.

Для первой подсистемы в соответствии с (2.110)

$$dS_1 = \frac{dU^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} dV^{(1)} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} \right) dn_i^{(1)}. \quad (2.136)$$

Для второй подсистемы

$$dS_2 = \frac{dU^{(2)}}{T^{(2)}} + \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} dV^{(2)} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dn_i^{(2)}. \quad (2.137)$$

Поскольку система изолирована, то выполняются следующие равенства

$$d(U^{(1)} + U^{(2)}) = 0 \quad (2.138)$$

$$d(V^{(1)} + V^{(2)}) = 0 \quad (2.139)$$

$$d(n_i^{(1)} + n_i^{(2)}) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.140)$$

Обратим внимание: условие (2.140) означает, что перегорodka проннцаема для всех компонентов с обеих сторон.

Сложив почленно равенства (2.136), (2.137), с учетом (2.138) ÷ (2.140) получаем

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dn_i^{(1)} = 0. \quad (2.141)$$

Так как $U^{(1)}, V^{(1)}, n_i^{(1)}$ независимы друг от друга, то для выполнения необходимого условия максимума энтропии (2.135) коэффициенты при каждом из них должны быть равными нулю.

Следовательно, искомые условия термодинамического равновесия имеют вид:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (2.142)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} \quad (2.143)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.144)$$

Равенства (2.142) ÷ (2.144) называются условиями химического или диффузионного равновесия, потому что они определяют равновесное распределение между сосуществующими фазами компонент, каждый из которых является химическим веществом.

Условия (2.142) ÷ (2.144) являются общими, а частные случаи являются более простыми.

Так, в случае, если подсистемы разделены жесткой теплопроводящей перегородкой, то изменения объема частей и массообмена между ними не возникает. Для этого случая условием равновесного состояния является только равенство температур в различных частях подсистемы.

Если подсистемы разделены подвижной теплопроводящей перегородкой, не пропускающей частицы системы, то условием равновесия между подсистемами являются одинаковые значения в них как температуры, так и давления.

Важно подчеркнуть и то, что хотя условия термодинамического равновесия получены на примере системы, состоящей из двух подсистем,

они справедливы и для любого конечного числа m аналогичных подсистем:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(m)} \quad (2.145)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(m)} \quad (2.146)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(m)} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.147)$$

Покажем наиболее общий вывод необходимых условий равновесия (2.145) ÷ (2.147). Для этого используем условие равновесия в форме (2.85). Задача сводится к нахождению условий, при которых внутренняя энергия системы U имеет условный минимум. Постоянство энтропии, объема и количества (общего числа молей) всех компонентов запишем в такой форме:

$$\Phi_S = S^{(1)} + S^{(2)} + \dots S^{(m)} - a_S = 0;$$

$$\Phi_V = V^{(1)} + V^{(2)} + \dots V^{(m)} - a_V = 0;$$

$$\Phi_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots n_1^{(m)} - a_1 = 0; \quad (2.148)$$

.....

$$\Phi_N = n_N^{(1)} + n_N^{(2)} + \dots n_N^{(m)} - a_N = 0,$$

где a_S, a_V, a_i ($i = 1, \dots, N$) – постоянные величины; в (2.148) индексы i внизу указывают номер компонента, индекс сверху относится к фазе.

Для исследования условного экстремума применим метод постоянных множителей Лагранжа. Введем следующую функцию Φ :

$$\Phi \equiv U + \lambda_S \Phi_S + \lambda_V \Phi_V + \lambda_1 \Phi_1 + \dots + \lambda_N \Phi_N, \quad (2.149)$$

где $\lambda_S, \lambda_V, \lambda_i$ – постоянные множители.

Суть метода состоит в том, что составленная подобным образом функция Φ будет иметь экстремум тогда, когда внутренняя энергия U достигнет условного минимума. Функция Φ , как и внутренняя энергия системы, зависит от следующих параметров:

$$S^{(1)}, \dots, S^{(m)}; V^{(1)}, \dots, V^{(m)}; n_1^{(1)}, \dots, n_1^{(m)}, \dots, n_N^{(1)}, \dots, n_N^{(m)}.$$

В соответствии с (2.119), (2.148), (2.149) найдем частные производные от Φ по всем параметрам и приравняем их к нулю:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi}{\partial S^{(k)}} &= \frac{\partial U}{\partial S^{(k)}} + \lambda_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial S^{(k)}} = T^{(k)} + \lambda_s = 0; \\ \frac{\partial \Phi}{\partial V^{(k)}} &= \frac{\partial U}{\partial V^{(k)}} + \lambda_v \frac{\partial \Phi_v}{\partial V^{(k)}} = -p^{(k)} + \lambda_v = 0; \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n_i^{(k)}} &= \frac{\partial U}{\partial n_i^{(k)}} + \lambda_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial n_i^{(k)}} = \mu_i^{(k)} + \lambda_i = 0,\end{aligned}\tag{2.150}$$

где $k = 1, \dots, m$; $i = 1, \dots, N$; $T^{(k)}, p^{(k)}$ – температура и давление фазы k ; $\mu_i^{(k)}$ – химический потенциал i -го компонента в k -ой фазе.

Из (2.150) следуют искомые условия фазового равновесия (2.145) ÷ (2.147).

Условия (2.147) являются специфическими для фазового равновесия. Если химический потенциал некоторого компонента в какой-либо фазе системы больше, чем в других фазах, то возникает поток этого компонента, и он будет переходить в другие фазы системы с меньшим значением химического потенциала до тех пор, пока не установится равенство химических потенциалов данного компонента во всех сосуществующих фазах системы. Таким образом, разность химических потенциалов в фазах представляет собой меру способности компонента переходить из одной фазы в другую. Подобно этому, при разности температур между фазами возникает тепловой поток.

Отметим, что условия (2.146) для давления строго выполняются в отсутствие внешнего поля (например, гравитационного) и капиллярных сил.

2.11. Уравнение Гиббса-Дюгема

Интенсивные свойства системы (фазы) – температура T , давление p и химические потенциалы μ_i – зависят друг от друга. Запишем равенство (2.119) в дифференциальной форме:

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i.\tag{2.151}$$

Сравнение (2.151) с выражением для dU (2.105) дает следующее фундаментальное равенство, называемое уравнением Гиббса-Дюгема:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0.\tag{2.152}$$

В этом уравнении под знаком дифференциала стоят только интенсивные величины, которые одинаковы в сосуществующих фазах по условиям равновесия. В то же время S, V, n_i различны для каждой из фаз (они могут быть и одинаковы для некоторых фаз или случайно, или за счет наложения особых условий). Уравнение (2.152) называется также уравнением фазы. Оно демонстрирует, что $T, p, \mu_i \left(i = \overline{1, N} \right)$ фазы зависимы и дает связь между ними. Следовательно, из $(N+2)$ интенсивных переменных, которые могут быть использованы для характеристики фазы, только $(N+1)$ могут варьироваться независимо: фаза имеет $(N+1)$ степеней свободы.

2.12. Степени свободы равновесной термодинамической системы

При анализе фазовых равновесий и процессов фазовых переходов важную роль играет “правило фаз Гиббса”. Оно устанавливает зависимость между числом независимых интенсивных переменных, определяющих состояние термодинамической системы, находящейся в равновесии, числом фаз и числом компонентов системы.

Пусть система состоит из N компонентов, каждый из которых присутствует во всех m фазах. Состояние термодинамического равновесия данной системы, согласно (2.145) ÷ (2.147), характеризуется $(m-1)$ попарных равенств для температур, $(m-1)$ попарных равенств давлений в фазах, $N(m-1)$ попарных равенств химических потенциалов компонентов в фазах. Поэтому общее число уравнений $(N+2)(m-1)$. Для каждой фазы выполняется уравнение Гиббса-Дюгема (2.152). Поэтому, как было отмечено в п. 2.11, число независимых интенсивных переменных для каждой фазы равно $(N+1)$: температура T , давление p и химические потенциалы $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{N-1}$.

Число степеней свободы F определяется разностью между числом независимых интенсивных переменных в фазах системы $\left[m(N+1) \right]$ и числом уравнений между этими переменными $\left[(m-1)(N+2) \right]$. Поэтому

$$F = m(N+1) - (m-1)(N+2) = N - m + 2. \quad (2.153)$$

Равенство (2.153) называют правилом фаз Гиббса.

Такое же равенство можно получить, не привлекая уравнение Гиббса-Дюгема, а учитывая, что химические потенциалы компонентов фазы являются функциями температуры, давления и $(N-1)$ концентраций компонентов в данной фазе (очевидно, что для концентраций фазы N -компонентной системы выполняется условие $\sum_{i=1}^N x_i = 1$). Тогда незави-

симыми интенсивными переменными для каждой фазы являются: $T, p, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$. В результате вычитания из общего числа независимых интенсивных переменных фаз системы числа уравнений, характеризующих фазовое равновесие, получаем равенство (2.153).

Правило фаз дает ответ на два основных вопроса:

- 1) каково максимально возможное число сосуществующих фаз в системе с заданным числом компонентов;
- 2) какое число независимых переменных системы нужно задать для однозначного определения значений остальных переменных, характеризующих данную систему.

Ответ на первый вопрос такой: максимальное число одновременно сосуществующих фаз может быть $N + 2$, при этом система инвариантна, т.е. $F = 0$. Изменение любой из переменных приведет к исчезновению одной из фаз.

Подчеркнем, что правило фаз определяет только максимально возможное число сосуществующих фаз, но не количество фаз, которые характеризуют данную систему при различных условиях.

Примеры ответов на второй вопрос даются в начале главы, посвященной фазовым диаграммам "пар-жидкость".

Следует подчеркнуть, что при расчете числа степеней свободы системы каждая из независимых переменных может претерпевать изменения лишь в таких пределах, в которых число фаз системы не меняется. Например, чрезмерное повышение давления двухфазной газоконденсатной смеси может привести к полному испарению жидкой фазы и, следовательно, к уменьшению числа фаз на единицу.

При решении многих задач разработки и эксплуатации месторождений природных газов и нефтей требуется определять не только составы сосуществующих фаз, но и количественное соотношение между фазами. Получим равенство, определяющее число степеней свободы при решении подобных задач.

Как и ранее, полагаем, что система состоит из N компонентов, каждый из которых содержится во всех m фазах. Помимо переменных, упомянутых при рассмотрении первой задачи (компонентные составы фаз, давление и температура в фазах), дополнительно присутствуют m значе-

ний мольных долей фаз системы и N значений мольных долей компонентов системы в ее составе в целом (т.н. суммарном, или общем, составе).

Таким образом, число переменных задачи равно $m(N+1) + m + N$.

К числу рассмотренных выше уравнений добавляются N уравнений материального баланса, записанных для компонентов системы. Каждое из них связывает мольную долю компонента в системе в целом с мольными долями этого компонента в равновесных фазах и мольными долями фаз в системе. Кроме того, добавляется уравнение, учитывающее, что сумма мольных долей фаз в системе равна 1.

Следовательно, общее число уравнений равно

$$(m-1)(N+2) + N + 1.$$

Поэтому

$$F = [m(N+1) + m + N] - [(m-1)(N+2) + N + 1] = N + 1 \quad (2.154)$$

Например, задача расчета фазового равновесия N – компонентной смеси является определенной, если заданы рабочие давление и температура, а также мольные концентрации $(N-1)$ компонентов в смеси. В результате решения этой задачи будут определены компонентные составы фаз, на которые расслаивается заданная смесь, и доля каждой из них.

2.13. Связь химического потенциала чистого вещества с его мольным объемом

Для однокомпонентной системы уравнение (2.152) принимает вид $SdT - Vdp + nd\mu = 0$,

или

$$d\mu = -sdT + vdp, \quad (2.155)$$

где s и v – соответственно мольная энтропия и мольный объем.

При постоянной температуре из (2.155) получаем

$$(d\mu = vdp)_T. \quad (2.156)$$

Интегрирование левой и правой частей (2.156) от p_1 до p_2 дает:

$$\mu(p_2, T) = \mu(p_1, T) + \left(\int_{p_1}^{p_2} vdp \right)_T \quad (2.157)$$

Обратим внимание, что впервые мы записали зависимость между химическим потенциалом и соотношением “давление – объем”. Данная запись очень важна, так как показывает, что изменение значения химиче-

ского потенциала может быть определено при использовании уравнения состояния, описывающего связь между давлением, температурой и мольным объемом системы. Описание уравнений состояния углеводородных флюидов будет дано далее в отдельной главе.

2.14. Связь химического потенциала компонента смеси с парциальным мольным объемом

В данном параграфе будет получено равенство, имеющее важное значение для исследования фазового равновесия многокомпонентных систем.

Сначала мы напомним математическую зависимость для перекрестных производных 2-го порядка.

Пусть η – непрерывная дифференцируемая функция от 3-х переменных x, y, z : $\eta = \eta(x, y, z)$. Обозначим частные производные функции $\eta = \eta(x, y, z)$ следующим образом:

$$\eta_x = (\partial \eta / \partial x)_{y,z}; \quad \eta_y = (\partial \eta / \partial y)_{x,z}; \quad \eta_z = (\partial \eta / \partial z)_{x,y}.$$

Тогда

$$\frac{\partial}{\partial y}(\eta_x)_{x,z} = \frac{\partial}{\partial x}(\eta_y)_{y,z} \quad (2.158)$$

Далее используем равенство (2.158), чтобы получить важное для исследования фазового равновесия выражение. Напомним, что свободная энергия Гиббса

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_N).$$

Введем обозначения: $\eta = G$; $x = p$; $y = n_i$; $z = T$. Согласно (2.158), выполняется следующее равенство

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[(\partial G / \partial p)_{T, \underline{n}} \right]_{p, T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial p} \left[(\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_{j \neq i}} \right]_{T, \underline{n}}.$$

Поскольку в соответствии с (2.130) $dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$,

то $(\partial G / \partial p)_{T, \underline{n}} = V$; $(\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i$.

Следовательно,

$$(\partial V / \partial n_i)_{p, T, n_{j \neq i}} = (\partial \mu_i / \partial p)_{T, \underline{n}}. \quad (2.159)$$

Определим парциальный мольный объем как

$$\bar{v}_i \equiv \left(\partial V / \partial n_i \right)_{p, T, n_j, j \neq i} \quad (2.160)$$

После замены левой части (2.159) на (2.160) получаем

$$\left(d\mu_i = \bar{v}_i dp \right)_{T, p} \quad (2.161)$$

Равенство (2.161) играет важную роль в термодинамике фазового равновесия. Оно соотносит изменение химического потенциала компонента смеси с ее измеряемыми свойствами: давлением, температурой, объемом и компонентным составом. Отметим, что ранее показанное равенство (2.156) для однокомпонентной системы $(d\mu = v dp)_T$ получается из выражения (2.161) как частный случай.

2.15. Идеальный газ и его свойства

В основе учения об идеальном газе лежат представления об отсутствии сил притяжения между молекулами и о независимости свойств газа от типа молекул, составляющих данный газ. На основе экспериментальных наблюдений за достаточно разреженными газами были сформулированы законы Бойля-Мариотта $(pV)_T = \text{const}$ и Гей-Люссака $(V/T)_p = \text{const}$, которые объединяют в одно уравнение

$$pV = nRT, \quad (2.162)$$

где R – универсальная газовая постоянная; n – число молей вещества.

Это уравнение состояния для n молей идеального газа получило название “уравнение Клапейрона”.

Универсальная газовая постоянная выражает работу расширения одного моля газа при обратимом изобарном нагревании на один градус. В СИ универсальная газовая постоянная равна 8,31441 Дж/(моль·К).

Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема (этот вывод носит название закона Джоуля) и от давления:

$$\left(\frac{\partial u^*}{\partial v} \right)_T = 0 \quad (2.163)$$

$$\left(\frac{\partial u^*}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (2.164)$$

Можно легко показать, используя (2.162), (2.163), (2.164), что энтальпия идеального газа, также как и внутренняя энергия, зависит только от температуры, т.е.

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (2.165)$$

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (2.166)$$

Поскольку внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры, очевидно, что в соотношениях (2.32) $c_v = (\partial u / \partial T)_v$ и (2.33) $c_p = (\partial h / \partial T)_p$ применительно к идеальному газу вместо частных производных надо записать полные производные:

$$c_v^* = du^* / dT \quad (2.167)$$

$$c_p^* = dh^* / dT. \quad (2.168)$$

Отсюда следует, что c_v и c_p для идеального газа, также как u^* и h^* , зависят только от температуры.

Рассмотрим соотношение (2.25) $h = u + pv$ применительно к идеальному газу. Дифференцируя левую и правую части равенства по температуре, получаем:

$$\frac{dh^*}{dT} = \frac{du^*}{dT} + \frac{d(pv)}{dT}. \quad (2.169)$$

Из уравнения Клапейрона (2.162) $d(pv) / dT = R$. Поэтому, с учетом (2.167), (2.168) получаем из (2.169) формулу Майера:

$$c_p^* - c_v^* = R \quad (2.170)$$

Смесь, состоящая из компонентов, подчиняющихся законам идеального газа, является идеальным газом, так как представляет собой систему невзаимодействующих материальных точек. Для этой смеси уравнение состояния запишется в виде

$$p = \sum_{i=1}^N n_i RT / V, \quad (2.171)$$

где n_i — число молей i -го компонента.

Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений и объемов.

Парциальное давление $\bar{p}_i$ i -го компонента газовой смеси представляет собой давление, которое оказывал бы данный компонент смеси, если бы из нее были удалены остальные компоненты при условии сохранения первоначального объема и первоначальной температуры

$$\bar{p}_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} p. \quad (2.172)$$

Следовательно

$$p = \sum_{i=1}^N \bar{p}_i. \quad (2.173)$$

Равенство (2.173) выражает закон Дальтона.

Под парциальным объемом $\bar{V}_i$ подразумевается объем, который занимал бы данный компонент газовой смеси, если бы из нее были удалены остальные компоненты при условии сохранения первоначального давления и первоначальной температуры. Из (2.171) и определения парциальной величины следует, что парциальный мольный объем

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j, j \neq i} = \frac{RT}{p}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.174)$$

$$\bar{V}_i = n_i \bar{V}_i = n_i RT / p. \quad (2.175)$$

Из (2.171), (2.175) следует

$$V = \sum_{i=1}^N \bar{V}_i. \quad (2.176)$$

Равенство (2.176) выражает закон Амага.

Как отмечено выше, внутренняя энергия, энтальпия и теплоемкости вещества в идеальном-газовом состоянии являются функциями только температуры. Для смеси, подчиняющейся законам идеальных газов, отмеченные свойства рассчитываются по следующим формулам:

$$u_m^* = \sum_{i=1}^N x_i u_i^*; \quad h_m^* = \sum_{i=1}^N x_i h_i^*; \quad (2.177)$$

$$c_{pm}^* = \sum_{i=1}^N x_i c_{pi}^*; \quad c_{Vm}^* = \sum_{i=1}^N x_i c_{Vi}^*,$$

где $x_i = n_i / \sum_{j=1}^N n_j$ — мольная доля i -го компонента смеси;

u_i^* , h_i^* , c_{pi}^* , c_{Vi}^* — соответственно внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкости c_p и c_v i -го компонента смеси в идеальном-газовом состоянии; N — число компонентов смеси.

Получим выражение для расчета энтропии смеси идеальных газов S_m^* при некотором давлении p_o и температуре T .

Во-первых, отметим, что энтропия идеального газа зависит не только от температуры, но и от давления. В результате совместного использования дифференциального уравнения $(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p$ и уравнения состояния идеального газа $pv = RT$ (здесь v – молярный объем), после интегрирования от некоторого давления p_o до давления p получаем:

$$s_{p,T}^* = s_{p_o,T}^* - R \ln(p / p_o) \quad (2.178)$$

Во-вторых, напомним, что процесс смешения необратим, а всякий необратимый процесс в изолированной системе приводит к возрастанию энтропии. Поэтому $s_m^*(p_o, T) > \sum_{i=1}^N x_i s_i^*(p_o, T)$.

Примем, что до смешения каждый из входящих в смесь газов находился под давлением p_o , а в результате изотермического расширения его давление стало равным парциальному $\bar{p}_i$. При этом после смешения общее давление системы равно p_o . Тогда в соответствии с (2.178) имеем

$$s_{\bar{p}_i,T}^* - s_{p_o,T}^* = -R \ln(\bar{p}_i / p_o). \quad (2.179)$$

Поскольку газ идеальный, то согласно (2.172)

$$\bar{p}_i / p_o = n_i / \sum_{j=1}^N n_j = x_i. \text{ Значит,}$$

$$s_{\bar{p}_i,T}^* - s_{p_o,T}^* = -R \ln x_i. \quad (2.180)$$

Окончательно имеем

$$s_m^* = \sum_{i=1}^N x_i s_{\bar{p}_i,T}^* = \sum_{i=1}^N x_i s_{p_o,T}^* - R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (2.181)$$

В инженерных расчетах калорические свойства идеального газа вычисляют по эмпирическим зависимостям. Например, Пассат и Даннер (1972) рекомендуют следующие выражения.

Для энтальпии:

$$h^*(T) = 2,326 \left[\begin{aligned} &A + B(1,8T) + C(1,8T)^2 + D(1,8T)^3 \\ &+ E(1,8T)^4 + F(1,8T)^5 \end{aligned} \right], \quad (2.182)$$

где h^* вычисляется в кДж/кг; рабочая температура T измеряется в градусах Кельвина (наличие множителя 1,8 перед T вызвано тем, что в оригинальной работе температура измеряется в градусах Ренкина); A, B, C, D, E, F - константы, опубликованные для многих веществ.

Согласно (2.168), (2.182) теплоемкость при постоянном давлении

$$c_p^*(T) = 4,1868 \left[\frac{B + 2C(1,8T) + 3D(1,8T)^2}{+4E(1,8T)^3 + 5F(1,8T)^4} \right], \quad (2.183)$$

где c_p^* вычисляется в кДж/(кг·К); температура T - в градусах Кельвина.

Поскольку при неизменном давлении $s^* = \int (c_p^*/T) dT$, то на основе выражения для c_p^* (2.183) получают:

$$s^*(p_o, T) = 4,1868 \left[\frac{B \ln(1,8T) + 2C(1,8T) + \frac{3}{2}D(1,8T)^2 + \frac{4}{3}E(1,8T)^3 + \frac{5}{4}F(1,8T)^4 + G}{1} \right]. \quad (2.184)$$

где $s^*(p_o, T)$ измеряется в кДж/(кг·К); T - температура, К; G - константа интегрирования.

При использовании (2.184) считается, что $p_o = 0,101325$ МПа.

Значения коэффициентов A, B, C, D, E, F, G получены для многих углеводородов, а также для сероводорода, азота, диоксида углерода, воды и других веществ наилучшим приближением расчетных значений к имеющимся справочным данным об энтальпии, теплоемкости и энтропии веществ в идеально-газовом состоянии.

Пределы применимости формул (2.182) ÷ (2.184) для различных веществ отличаются. Минимальная температура составляет -173°C , а максимальная - достигает 1200°C .

При необходимости вычисления h^*, c_p^*, s^* , соответствующих не кг массы, а моллю, рассчитанные по формулам (2.182) ÷ (2.184) значения надо умножить на величину молярной массы вещества (или смеси веществ).

2.16. Летучесть и коэффициент летучести

Как уже отмечалось, химический потенциал компонента имеет смысл обобщенной силы, т.е. величины, определяющей возможность или невозможность макроскопического перехода соответствующего компонента через границу системы (подсистемы). Еще раз повторим, что при

равенстве химических потенциалов в подсистемах данный компонент не может переходить через их границу. Если потенциалы по обе стороны границы различны, то возникает поток компонента из системы с большим химическим потенциалом в граничащую систему с меньшим его значением подобно тому, как возникает поток теплоты при наличии разности температур. Таким образом, разность химических потенциалов в сосуществующих системах представляет собой меру способности компонента переходить из одной системы в другую.

Учитывая связь между химическим потенциалом чистого вещества и давлением (2.157), имеем

$$\Delta\mu = \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad (2.185)$$

Для идеального газа выполняется равенство

$$v = RT / p \quad (2.186)$$

После интегрирования при $T = const$, получаем выражение для разности химического потенциала идеального газа при давлениях p_2 и p_1 :

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.187)$$

Чтобы сохранить простую связь между изотермическим изменением химического потенциала и мерой способности вещества переходить из одной системы в другую, Г.Льюис ввел в термодинамику новую величину: летучесть, называемую также фугитивностью (от fugacity). Летучесть определяется для чистого вещества уравнением типа (2.187):

$$\mu(p_2, T) - \mu(p_1, T) = RT \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (2.188)$$

где f_1 и f_2 – летучести в состояниях 1 и 2. Летучесть и давление имеют одинаковые единицы измерения.

Из (2.188) следует равенство:

$$(d\mu = RT d \ln f)_T \quad (2.189)$$

В общем случае летучесть реального вещества является сложной функцией состояния, например давления и температуры.

Из (2.187), (2.188) вытекает, что значение летучести приближается к значению давления при приближении реального вещества к идеальному газу. Таким образом,

$$\lim_{p \rightarrow 0} f(p, T) = p. \quad (2.190)$$

Если чистое вещество при фиксированной температуре T привести к состоянию идеального газа при давлении, равном единице, то его летучесть в этом состоянии также будет равна 1. Поэтому на основе (2.188) запишем:

$$\mu(p, T) - \mu^*(1, T) = RT \ln(f/1) \quad (2.191)$$

Для чистого вещества из (2.156) следует, что

$$(\partial \mu / \partial p)_T = v \quad (2.192)$$

Из (2.191) получается следующее равенство:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT}. \quad (2.193)$$

Следовательно, значение летучести чистого вещества монотонно возрастает с увеличением давления.

Определим коэффициент летучести вещества следующим образом:

$$\varphi \equiv f/p \quad (2.194)$$

Из определения следует, что коэффициент летучести – величина безразмерная. Зависимость этой величины от давления является монотонной только при превышении некоторой температуры. Летучесть чистой жидкости увеличивается с повышением давления в меньшей степени, чем летучесть чистого газа. Это объясняется тем, что в соответствии с уравнением (2.193) увеличение летучести определяется величиной мольного объема, который для жидкости меньше, чем для газа. Увеличение летучести жидкости под влиянием давления определяется следующим уравнением, получаемым после интегрирования (2.193) при постоянной температуре от давления насыщения p_S до некоторого давления

$p > p_S$:

$$RT \ln f(p) - RT \ln f(p_S) = \int_{p_S}^p v dp \approx v(p - p_S) \quad (2.195)$$

Нефти и природные газы – это смеси веществ (растворы). Поэтому для изучения их фазового состояния большое значение имеет понятие летучести компонента многокомпонентных систем.

Летучесть компонента смеси веществ связывается с химическим потенциалом компонента таким же уравнением, как и (2.188):

$$\mu_i^{(2)}(T, p^{(2)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_N^{(2)}) - \mu_i^{(1)}(T, p^{(1)}, x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_N^{(1)}) =$$

$$= RT \ln \frac{f_i^{(2)}(T, p^{(2)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_N^{(2)})}{f_i^{(1)}(T, p^{(1)}, x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_N^{(1)})}, \quad (2.196)$$

где $\mu_i^{(2)}, \mu_i^{(1)}$ – химические потенциалы i -го компонента в двух состояниях с равными температурами, но отличающихся в общем случае давлениями и концентрациями веществ; $f_i^{(2)}, f_i^{(1)}$ – летучести i -го компонента в этих состояниях.

На основании (2.196) можно утверждать, что равенство химических потенциалов i -го компонента в фазах эквивалентно равенству летучестей этого компонента в этих фазах. Таким образом, условия фазового равновесия (2.145) ÷ (2.147) можно записать еще и так:

$$\left. \begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(m)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(m)} \\ f_1^{(1)} &= f_1^{(2)} = \dots = f_1^{(m)} \\ &\dots\dots\dots \\ f_N^{(1)} &= f_N^{(2)} = \dots = f_N^{(m)} \end{aligned} \right\} \quad (2.197)$$

где m — число фаз; N — число компонентов.

Условия (2.197) соответствуют случаю, когда капиллярные силы между фазами равны нулю и отсутствует (или пренебрегают наличием) поле потенциальных сил, в частности, гравитационное поле. Эти требования удовлетворяются в подавляющем большинстве технологических задач разработки и эксплуатации месторождений природных углеводородов.

Если компонент при фиксированной температуре T привести к состоянию идеального газа при парциальном давлении, равном единице, то его летучесть в этом состоянии будет равна единице, а химический потенциал окажется тождественным т.н. стандартной молярной энергии Гиббса этого компонента. Поэтому в соответствии с (2.196)

$$\mu_i(T, p, x_1, \dots, x_N) - g_i^o(T) = RT \ln [f_i(T, p, x_1, \dots, x_N)/1], \quad (2.198)$$

где $g_i^o(T)$ – мольный химический потенциал i -го компонента при температуре T , давлении 1 и идеально-газовом состоянии. Обратим внимание, что под знаком логарифма стоит безразмерная величина, численно равная летучести i -го компонента.

Безразмерная величина $f_i / (x_i p)$ называется коэффициентом летучести i -го компонента смеси, φ_i :

$$\varphi_i \equiv f_i / (x_i p). \quad (2.199)$$

По аналогии с чистым веществом, значение летучести компонента смеси приближается к значению парциального давления при приближении реальной смеси к идеальному газу. Следовательно, должно выполняться следующее условие:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i p} = 1 \quad (2.200)$$

Здесь f_i, x_i – летучесть i -го компонента и его мольная доля в смеси соответственно.

Согласно (2.200) и определения коэффициента летучести компонента смеси, $\lim_{p \rightarrow 0} \varphi_i = 1$.

Получим выражения, применяемые для расчета летучести. Далее полагаем, что температура и компонентный состав смеси неизменны. Тогда справедливо равенство (см. (2.196)):

$$(RT d \ln f_i = d \mu_i)_{T, \underline{n}} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.201)$$

Воспользуемся термодинамическим соотношением (2.159):

$$(\partial V / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}} = (\partial \mu_i / \partial p)_{T, \underline{n}}. \quad \text{Здесь } V - \text{объем, занимаемый } n$$

молями смеси (сумма молей компонентов смеси $n = \sum_{i=1}^N n_i$).

По определению производная в левой части равенства (2.159) – это парциальный мольный объем $\bar{V}_i$ i -го компонента смеси (см. (2.160)). Из равенств (2.201), (2.161), (2.160) следует, что

$$RT d \ln f_i = (\partial V / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}} dp \quad (2.202)$$

$$\text{Поскольку } (\partial V / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}} = -(\partial p / \partial n_i)_{T, V, n_{j \neq i}} / (\partial p / \partial V)_{T, \underline{n}},$$

то перепишем (2.202) в следующем виде:

$$RT d \ln f_i = -(\partial p / \partial n_i)_{T, V, n_{j \neq i}} dV \quad (2.203)$$

Прибавим к левой и правой частям выражения (2.203) величину $RT d \ln(V / RT)$ и получим:

$$RTd \ln \frac{f_i V}{RT} = -(\partial p / \partial n_i)_{T,V,n_{j,j \neq i}} dV + RTd \ln \left(\frac{V}{RT} \right) \quad (2.204)$$

Так как $\left(d \ln \frac{V}{RT} \right) = d \ln V = \frac{1}{V} dV$, то равенство (2.204) равносильно следующему:

$$RTd \ln \frac{f_i V}{RT} = \left[-(\partial p / \partial n_i)_{T,V,n_{j,j \neq i}} + (RT/V) \right] dV \quad (2.205)$$

Проинтегрируем левую и правую части (2.205) от V до ∞ . Получаем следующее равенство:

$$RT \ln \frac{f_i V}{RT} \Big|_V^\infty = \int_V^\infty \left[-(\partial p / \partial n_i)_{T,V,n_{j,j \neq i}} + (RT/V) \right] dV. \quad (2.206)$$

Поскольку $x_i = n_i / n$, то из (2.200) следует, что $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{f_i}{p} = \frac{n_i}{n}$ и, так как $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{pV}{RT} = n$, то после умножения числителя и знаменателя на p получаем:

$$\ln \frac{f_i V}{RT} \Big|_V^\infty = \left(\ln \frac{n_i}{n} - \ln \frac{f_i}{p} \right) + \left(\ln n - \ln \frac{pV}{RT} \right) \quad (2.207)$$

Сделав элементарные преобразования с учетом (2.207), можем переписать (2.206) в виде

$$RT \ln \frac{n_i RT}{pV} - RT \ln \frac{f_i}{p} = \int_V^\infty \left[-(\partial p / \partial n_i)_{T,V,n_{j,j \neq i}} + (RT/V) \right] dV \quad (2.208)$$

И наконец, получаем искомое выражение для натурального логарифма летучести i -го компонента смеси

$$\ln f_i = \int_V^\infty \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j,j \neq i}} - \frac{1}{V} \right] dV + \ln \frac{n_i RT}{V}. \quad (2.209)$$

Равенство (2.209) будет применено далее для получения выражений летучести i -го компонента смеси при использовании уравнений состояния вида $p = p(T, V, \underline{n})$.

На основе (2.209) легко получается выражение для коэффициента летучести компонента смеси. Поскольку $\varphi_i = f_i n / (n_i p)$ и Z-фактор $z \equiv pV / (nRT)$, то

$$\ln \varphi_i = \int_V \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{1}{V} \right] dV - \ln z \quad (2.210)$$

Основываясь на равенстве (2.201), можно получить еще одно соотношение, используемое в термодинамике при вычислении коэффициента летучести φ_i и летучести f_i .

Вычтем $RTd \ln(x_i p)$ из обеих частей равенства (2.201):

$$\left[RTd \ln f_i - RTd \ln(x_i p) = d\mu_i - RTd \ln(x_i p) \right]_{T, p} \quad (2.211)$$

$i = 1, \dots, N$

С учетом определения коэффициента летучести (2.199), из формулы (2.211) следует, что

$$(RTd \ln \varphi_i = d\mu_i - RTd \ln p)_{T, p} \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.212)$$

Заметим, что в правой части равенства (2.212) члена $RTd \ln x_i$ нет потому, что состав системы считается постоянным и, следовательно, $d \ln x_i = 0$.

В результате комбинации равенств (2.161) и (2.212) имеем:

$$\left(RTd \ln \varphi_i = \bar{v}_i dp - RTd \ln p \right)_{T, p} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.213)$$

Опустим нижние индексы T, p для краткости, и после интегрирования левой и правой частей (2.213) от 0 до давления p с учетом (2.200) получаем:

$$RT \ln \varphi_i = \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (2.214)$$

Из (2.174) и (2.214) следует, что коэффициент летучести i -го компонента смеси идеальных газов равен 1 и, следовательно, летучесть этого компонента равна его парциальному давлению в смеси.

В термодинамике многокомпонентных систем используется понятие идеального раствора, поэтому ниже приводятся полезные сведения.

2.17. Идеальный раствор

Концепция идеального раствора предложена Льюисом. Идеальный раствор, будь то *газ, жидкость или твердое тело* – это многокомпонентная система, в которой выполняется следующее равенство:

$$V(p, T, \underline{n}) = \sum_{i=1}^N n_i v_i(T, p). \quad (2.215)$$

Равенство (2.215) означает, что в результате смешения n_i молей N веществ объем смеси равен сумме объемов, которые занимают в чистом состоянии каждый из компонентов при тех же давлении и температуре. Здесь $v_i(T, p)$ – мольный объем i -го компонента в чистом состоянии при температуре T и давлении p .

В идеальных растворах отсутствует какое-либо взаимодействие разнородных молекул, и частицы компонентов идеального раствора находятся в смеси в тех же условиях, что и в свободном состоянии.

В идеальных растворах (в том числе – идеальных газах) парциальные величины экстенсивных свойств равны мольным величинам соответствующих свойств компонентов смеси, как если бы они были не в смеси, а в чистом виде.

Поэтому в идеальных растворах парциальный мольный объем i -го компонента равен мольному объему этого же вещества при тех же значениях давления и температуры:

$$\bar{v}_i = v_i(T, p) \quad (2.216)$$

Напомним, что коэффициент летучести чистого i -го вещества

$$\varphi_i \equiv f_i / p. \text{ Для чистого вещества } RT \ln \varphi_i = \int_0^p \left(v_i - \frac{RT}{p} \right) dp, \text{ где } v_i -$$

мольный объем вещества.

Коэффициент летучести этого же вещества в смеси $\varphi_i \equiv f_i / (x_i p)$.

Здесь x_i – мольная доля вещества в смеси. Для компонента смеси выпол-

$$\text{няется равенство (2.214) } RT \ln \varphi_i = \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp.$$

Следовательно, с учетом (2.216) для компонента идеального раствора

$$\frac{f_i(T, p, \bar{x})}{x_i p} = \frac{f_i(T, p)}{p} \text{ и поэтому}$$

$$f_i(T, p, \bar{x}) = x_i f_i(T, p). \quad (2.217)$$

Получим выражение, связывающее химический потенциал i -го компонента идеального раствора $\mu_i(T, p, \bar{x})$ с химическим потенциалом i -го вещества в чистом виде $\mu_i(T, p)$.

В соответствии с (2.198), выполняются следующие равенства:

$$\mu_i(T, p, \bar{x}) - g_i^o(T) = RT \ln f_i(T, p, \bar{x}) \quad (2.218)$$

$$\mu_i(T, p) - g_i^o(T) = RT \ln f_i(T, p) \quad (2.219)$$

Равенство (2.218) выполняется для i -го компонента смеси; равенство (2.219) справедливо для того же вещества, но находящегося не в смеси, а в чистом виде.

Вычтем почленно (2.219) из (2.218):

$$\mu_i(T, p, \bar{x}) - \mu_i(T, p) = RT \ln \frac{f_i(T, p, \bar{x})}{f_i(T, p)} \quad (2.220)$$

Из (2.220), с учетом (2.217), получаем искомую связь:

$$\mu_i(T, p, \bar{x}) = \mu_i(T, p) + RT \ln x_i \quad (2.221)$$

Обратим внимание на то, что равенства (2.217), (2.221) выполняются для идеальных растворов независимо от их агрегатного состояния: газового, жидкого или твердого.

Рассмотрим идеальный газ. Напомним, что парциальное давление

идеального газа $\bar{p}_i = \frac{n_i}{n} p$. Обозначим мольную долю i -го компонента в

идеальном газе y_i . Так как $y_i = n_i / n$, то $y_i = \bar{p}_i / p$. Следовательно, на основе (2.221) получаем следующее равенство

$$\mu_i(T, p, \bar{y}) = \mu_i(T, p) + RT \ln \frac{\bar{p}_i}{p} \quad (2.222)$$

Наконец, напомним еще одно соотношение, справедливое для идеального газа. Поскольку в идеально-газовой смеси $\bar{v}_i = RT / p$ (см. (2.174)), то в соответствии с (2.214) $\phi_i = 1$. Следовательно,

$$f_i(T, p, \bar{y}) = y_i p = \bar{p}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (2.223)$$

То есть, летучесть i -го компонента смеси, подчиняющейся законам идеального газа, равна парциальному давлению этого компонента. Оче-

видно, что если чистое вещество находится в состоянии идеального газа, то летучесть этого вещества равна общему давлению.

2.18. Закон Рауля

Представим, что сосуществуют в равновесии паровая и жидкая фазы многокомпонентной системы. Тогда, согласно (2.197), соблюдается равенство летучестей компонентов смеси

$$f_i^V(T, p, \bar{y}) = f_i^L(T, p, \bar{x}) \quad (2.224)$$

Здесь верхние индексы V, L обозначают паровую (varog) и жидкую (liquid) фазы соответственно.

Предположим, что паровая фаза подчиняется законам идеальных газов. Тогда в соответствии с (2.223) $f_i^V(T, p, \bar{y}) = y_i p$.

Пусть жидкая фаза – идеальный раствор. Тогда согласно (2.217)

$$f_i^L(T, p, \bar{x}) = x_i f_i^L(T, p).$$

Следовательно, в предположении идеальности паровой и жидкой фаз выполняется равенство

$$y_i p = x_i f_i^L(T, p) \quad (2.225)$$

При давлении, равном давлению насыщенного пара чистого i -го вещества p_{Si} , $f_i^V(T, p_{Si}) = p_{Si}(T)$. Поскольку при парожидкостном равновесии фаз чистого вещества $f_i^V(T, p_{Si}) = f_i^L(T, p_{Si})$, то $f_i^L(T, p_{Si}) = p_{Si}(T)$.

Предположим, что и при давлении p , не равном $p_{Si}(T)$, летучесть чистого i -го вещества в жидкой фазе при температуре T равна летучести этого вещества при той же температуре T и давлении насыщенного пара, то есть $f_i^L(T, p) = p_{Si}(T)$.

При сделанных допущениях из (2.225) следует закон Рауля:

$$y_i p = x_i p_{Si}(T), \quad (2.226)$$

где y_i, x_i – мольная доля i -го компонента смеси в сосуществующих паровой и жидкой фазах соответственно; p – давление в паровой фазе; $p_{Si}(T)$ – давление насыщенного пара чистого i -го вещества при температуре T .

Равенство (2.226) будет использовано при решении задач парожидкостного равновесия многокомпонентных систем.

Список литературы к главе 2

1. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. Сборник определений, вып. 103 / Комитет научно-технической терминологии АН СССР. М.: Наука, 1984.
3. Термодинамика равновесия жидкость-пар / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др.; Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989.
4. Говертон М.Т. Термодинамика для инженеров. М.: Металлургия, 1966.
5. Новиков И.И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984.
6. Новиков И.И., Воскресенский К.Д. Прикладная термодинамика и теплопередача. М.: Атомиздат, 1977.
7. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1976.
8. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980.
9. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977.
10. Караетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
11. Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. М.: Недра, 1984.
12. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The properties of gases and liquids. 4 th ed. Mc Graw – Hill, 1987.
13. Firoozabadi A. Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. Mc Graw – Hill, 1999.
14. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid – Phase Equilibria. 3 rd ed. Prentice – Hall PTR, 1999.
15. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures. John Wiley & Sons, 1998.
16. Passut C.A., Danner R.P. Correlation of Ideal Gas Enthalpy, Heat Capacity, and Entropy // Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., v. 11, No. 4, 1972, p. 543 - 546.

ГЛАВА 3.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ПАР – ЖИДКОСТЬ

3.1. Введение

Диаграммы, в которых по осям координат откладываются значения термодинамических параметров или функций состояния, называются термодинамическими диаграммами. В случае многокомпонентной системы термодинамической диаграммой является также диаграмма, по осям координат которой откладываются термодинамическое свойство и состав.

Термодинамические диаграммы, в которых по осям координат откладываются давление, температура, мольный объем и наносятся кривые фазового равновесия (см. ниже), называются фазовыми диаграммами. Для многокомпонентных систем по осям координат может откладываться и состав.

Кривой фазового равновесия называется линия на фазовой диаграмме, соответствующая состояниям равновесно сосуществующих фаз.

Фазовые диаграммы полезны для лучшего понимания закономерностей парожидкостного равновесия в системах природных углеводородов.

Существуют отличия между особенностями фазового равновесия чистых веществ и систем, состоящих из двух и более компонентов. Важнейшее отличие заключается в том, что при фазовом равновесии однокомпонентной системы она расслаивается на фазы, состоящие только из данного чистого вещества, а если система состоит из двух и более компонентов, то в общем случае доли компонентов в равновесных фазах не совпадают, т.е. имеют различные составы. Это обуславливает возникновение уже для двухкомпонентных систем таких физических явлений, которые не наблюдаются для чистых веществ.

Для систем с числом компонентов больше двух характерны многие физические явления, которые наблюдаются в бинарных системах. Поэтому на основе фазовых диаграмм бинарных смесей иллюстрируются закономерности, присущие парожидкостному равновесию многокомпонентных систем, а также поясняется используемая терминология.

Напомним правило фаз Гиббса (2.153). Если N – компонентная система находится в состоянии термодинамического равновесия под воздействием двух интенсивных параметров – давления и температуры, и число фаз равно m , то число независимых переменных, характеризующих эту систему

$$F = N - m + 2 \quad (3.1)$$

Переменными, характеризующими систему, являются молярные доли компонентов в фазах, давление и температура.

Параметр F называется числом термодинамических степеней свободы. В зависимости от значения r системы делятся на инвариантные ($F = 0$), одновариантные ($F = 1$), двухвариантные ($F = 2$) и т.д.

Минимальное число фаз $m = 1$, поэтому максимальное число степеней свободы

$$F_{\max} = N + 1 \quad (3.2)$$

Равенство (3.2) дает размерность пространства, необходимую для представления полной фазовой диаграммы N – компонентной системы. Для однокомпонентной системы $F_{\max} = 2$, и фазовое состояние такой системы может быть представлено в двумерной плоскости p, T . Для $N = 2$ $F_{\max} = 3$, и для описания фазового состояния бинарной смеси необходимо трехмерное пространство p, T, x_2 (x_2 – молярная доля 2-го компонента). Для тройной системы необходимо 4-мерное пространство p, T, x_2, x_3 и т. д.

Поскольку минимальное значение $F_{\min} = 0$, то из равенства (3.1) следует, что максимальное число фаз, которые могут сосуществовать в N – компонентной смеси, равно

$$m_{\max} = N + 2 \quad (3.3)$$

Рассмотрим случаи двухфазного парожидкостного равновесия ($m = 2$) для систем с различным числом компонентов.

Для однокомпонентной системы (чистое вещество) $F = 1$. Это означает, что существует взаимнооднозначное соответствие между температурой и давлением, при котором вещество находится в состоянии парожидкостного равновесия. Такое давление называется давлением насыщенного пара вещества. Зависимость между давлением насыщенного пара и температурой изображается линией на фазовой диаграмме в координатах “давление – температура”.

Для двухкомпонентной системы $F = 2$. Значит, если заданы давление и температура, то определены и составы сосуществующих паровой и жидкой фаз. Следовательно, для заданного значения температуры можно изобразить фазовую диаграмму в координатах “давление – составы равновесных фаз”. Либо, если задан состав смеси, то на фазовой диаграмме в координатах “давление – температура” можно отобразить термобарические условия, при которых заданный состав смеси равен составу насыщенных паровой или жидкой фаз.

Для трехкомпонентной системы $F = 3$. Следовательно, при фиксированной температуре зависимости “давление – состав равновесных фаз” являются двухпараметрическими и представляют собой уже не линии на плоскости, а поверхности в трехмерном пространстве.

Объемными диаграммами пользуются крайне редко. В практике построения фазовых диаграмм для трехкомпонентных систем фиксируют температуру и давление, и для этих термобарических условий строят плоские изображения составов равновесных паровой и жидкой фаз (т.е. строят сечения объемных фигур).

Для систем с числом компонентов более трех в инженерной практике используются, в основном, только диаграммы “давление – температура”, которые можно изобразить для смесей с любым числом компонентов.

3.2. Чистые вещества

Зависимость давления насыщенного пара чистого вещества от температуры начинается в тройной точке H и оканчивается в критической точке C (рис. 3.1). Точка H называется тройной точкой, так как она соответствует единственным для данного вещества значениям давления и температуры, при которых оно одновременно может находиться в трехфазном равновесии пар – жидкость – твердое тело. Это следует из правила фаз Гиббса: при $N = 1$ и $m = 3$ число термодинамических степеней свободы $F = 0$.

Критическая точка для однокомпонентной системы определяется наивысшими значениями давления p_c и температуры T_c , при которых могут сосуществовать паровая и жидкая фазы.

В области, ограниченной слева линией равновесия жидкость – твердое тело (кривой плавления), а снизу – кривой HC равновесия жидкость – пар (кривой насыщенного пара), при любых давлениях вещество находится в однофазном жидком состоянии.

Слева от тройной точки H проходит линия равновесия газ – твердое тело, которую называют кривой сублимации.

При любых давлениях ниже давления насыщенного пара или сублимации и заданной температуре вещество находится в однофазном газовом состоянии.

Отметим, что термины “пар” и “газ” являются синонимами. Слово “пар” наиболее часто употребляется для обозначения газовой фазы, находящейся в равновесии с жидкой фазой.

При любой температуре выше критической и любых давлениях вещество находится в однофазном состоянии. Принимая условно, что во всей этой области состояние вещества является газовым, получаем, что

при любых давлениях выше критического ($p > p_c$) критическая изотерма является условной границей, разделяющей жидкое и газовое состояния вещества.

Поскольку при этих термобарических условиях не существует поверхностей раздела между фазами, то переход из жидкой фазы в газовую (и наоборот) происходит при непрерывном изменении свойств вещества. Это означает, что любое вещество можно перевести из газообразного состояния в жидкое (и наоборот), минуя двухфазную область. Например, газ, характеризующийся параметрами в точке a (см. рис. 3.1), можно в процессе изобарического нагрева привести в состояние, соответствующее точке b ; затем, повысив давление выше критического при постоянной температуре, перевести вещество в закритическое состояние в точке d и, изобарически уменьшив температуру ниже критической, — в жидкое состояние в точке e .

Хотя наше изложение посвящено проблеме сосуществования паровой и жидкой фаз, все же отметим, что некоторые вещества могут, находясь в твердом состоянии, образовывать не одну, а несколько кристаллических модификаций (например, аллотропические модификации льда). Каждая из этих модификаций существует в определенной, характерной для нее области параметров состояния, и при изменении этих параметров может переходить в другую модификацию (рис. 3.2). Каждая из модификаций представляет собой фазу, а переход из одной фазы в другую сопровождается подводом или отводом тепла и соответствующим изменением плотности вещества.

В связи с рассмотрением фазовой диаграммы в координатах $p-T$ исследуем связь между производной $\frac{dp}{dT}$ вдоль кривой равновесия двух фаз чистого вещества и удельными свойствами этих фаз.

Рассмотрим две фазы чистого вещества, находящиеся в равновесии друг с другом при некотором давлении p и температуре T .

Условием равновесия двух фаз (1 и 2) чистого вещества является, согласно (2.147), следующее уравнение

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (3.4)$$

Это уравнение выражает, в неявном виде, зависимость $p = p(T)$ при фазовом равновесии.

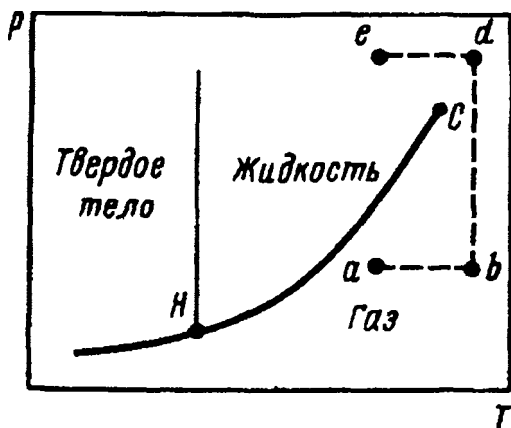


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма “давление-температура” чистого вещества

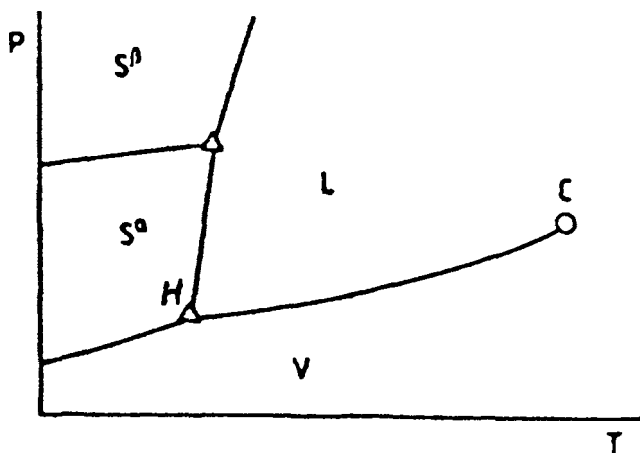


Рис. 3.2. P, T – диаграмма фазового состояния чистого вещества с двумя модификациями твердого состояния. Обозначения:

V =пар (газ); L =жидкость; S =твердое тело (α, β - модификации);

C =критическая точка

Пусть состояние с параметрами p и T есть состояние фазового равновесия. Изменим давление и температуру на дифференциально малые величины dp и dT так, чтобы при новых параметрах $p + dp, T + dT$ двухфазная система опять находилась в состоянии равновесия.

Тогда в новом состоянии

$$\mu_1 + d\mu_1 = \mu_2 + d\mu_2$$

или

$$d\mu_1 = d\mu_2 \quad (3.5)$$

Перепишем (3.5) с использованием уравнения Гиббса-Дюгема (2.152):

$$\nu_1 dp - s_1 dT = \nu_2 dp - s_2 dT \quad (3.6)$$

Из (3.6) следует:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{\nu_2 - \nu_1} \quad (3.7)$$

Уравнение (3.7) известно под названием уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Оно устанавливает связь между производной dp/dT вдоль кривой равновесия двух фаз чистого вещества и удельными значениями энтропий и объемов этих фаз.

Так как свойства насыщенных фаз чистого вещества являются функциями одного параметра (температуры или давления), то правая часть (3.7) зависит от одной переменной, например, температуры.

Из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для равновесных процессов в закрытой термодинамической системе (2.34) следует, что

$$Tds + \nu dp = du + p d\nu + \nu dp \quad (3.8)$$

Поскольку мольная энтальпия вещества $h \equiv u + p\nu$, то можно переписать равенство (3.8) в виде

$$Tds + \nu dp = dh \quad (3.9)$$

Процесс равновесного фазового перехода чистого вещества является изобарно-изотермическим, поэтому из (3.9) следует

$$r = T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1, \quad (3.10)$$

где r — удельная теплота фазового перехода от фазы 1 к фазе 2.

С учетом (3.10) уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно представить также в виде, часто используемом в практических расчетах:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v_2 - v_1)} \quad (3.11)$$

Поскольку плотность пара всегда меньше плотности жидкости и твердого тела, то из равенства (3.11) следует, что линии насыщения и сублимации имеют положительный наклон. Это означает, что с ростом давления температура фазового перехода (сублимация и кипение) повышается. Такая закономерность справедлива для всех известных чистых веществ. Линия плавления для различных веществ может иметь как положительный, так и отрицательный наклон.

На рис. 3.3 область газообразного и жидкого состояний вещества изображена в p, T – диаграмме. В этой диаграмме нанесены изохоры и линия фазового перехода жидкость – пар (линия насыщения). Слева от линии насыщения находится область жидкости (изохоры $v < v_{кр}$), справа – область газообразного состояния (изохоры $v > v_{кр}$). Изохору, соответствующую удельному объему $v = v_{кр}$, называют критической изохорой; она имеет общую касательную с линией насыщения в критической точке.

Рассмотрим диаграмму состояния чистого вещества в координатах “давление – удельный объем” (рис. 3.4). Проведем анализ нескольких изотерм.

Если температура ниже критической, то любая изотерма имеет три характерных участка. На рис. 3.4 данному случаю соответствуют изотермы $T_1 < T_2 < T_3 < T_c$.

Рассмотрим изотерму T_1 . Пусть начальное давление p_1 ниже давления насыщенного пара. При изотермическом сжатии происходит рост давления газовой фазы вплоть до давления насыщенного пара p_{s1} . При этом удельный объем вещества равен удельному объему насыщенного пара $\bar{v}''$. Затем, при дальнейшем сжатии системы, начинается процесс конденсации. Давление остается постоянным и равным давлению насыщенного пара вплоть до момента, пока весь пар не сконденсируется. Удельный объем насыщенных паровой и жидкой фаз не меняется и равен соответственно $\bar{v}''$ и $\bar{v}'$. Удельный объем двухфазной системы непрерывно уменьшается от $\bar{v}''$ (100 % насыщенного пара) до $\bar{v}'$ (100 % насыщенной жидкости).

При дальнейшем сжатии давление в системе резко увеличивается, поскольку вещество находится в жидком состоянии и обладает малой сжимаемостью. Очевидно, что при расширении системы происходит об-

ратный процесс перехода вещества из жидкого состояния в газовое через двухфазное парожидкостное равновесие.

Таким образом, любая изотерма, относящаяся к температуре ниже критической, имеет три характерные зависимости давления от удельного объема вещества:

- ✓ при $\bar{v} > \bar{v}''$ (вещество в газовом состоянии, давление меньше давления насыщенного пара p_g);
- ✓ при $\bar{v}' \leq \bar{v} \leq \bar{v}''$ (вещество в двухфазном парожидкостном состоянии, давление равно p_g);
- ✓ при $\bar{v} < \bar{v}'$ (вещество в жидком состоянии, давление больше p_g).

С приближением температуры к критической двухфазная область сужается, поскольку удельные объемы равновесных паровой и жидкой фаз сближаются. При температуре, равной критической ($T = T_c$), горизонтальный участок превращается в точку, поскольку плотности паровой и жидкой фаз становятся равными, поверхность раздела между фазами исчезает.

В соответствии с изложенным выше, в критической точке $v'' - v' = 0$ и, следовательно, $v'' = v' = v_c$. Как показывает эксперимент, в критической точке обращается в нуль и теплота парообразования. Это следует из уравнения Клапейрона-Клаузиуса (3.11). Перепишем это уравнение в виде

$$r = T(v'' - v') \frac{dp}{dT} \quad (3.12)$$

Поскольку dp/dT не может быть бесконечно большим, приходим к выводу, что в критической точке $r = 0$.

Как видно из рис. 3.4, в критической точке изотерма $T_c = \text{const}$ имеет горизонтальную касательную и перегиб, т.е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c, v_c} = 0 \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c, v_c} = 0 \quad (3.14)$$

Изотермы $T > T_c$ (сверхкритические изотермы) в p, v – диаграмме не имеют горизонтальной касательной – на этих изотермах всюду $(\partial p / \partial v)_T < 0$; характерной особенностью изотерм, близких к критической, является наличие у них перегиба, постепенно исчезающего по мере перехода к изотермам более высоких температур.

Покажем, что в состоянии устойчивого равновесия изолированной однородной термодинамической системы должно выполняться неравенство

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0, \quad (3.15)$$

являющееся условием механической устойчивости.

Рассмотрим в качестве примера систему, находящуюся в термостате с температурой T и занимающую постоянный объем V . Подчеркнем, что выводы, которые будут получены для этой системы, справедливы и для других случаев сопряжения с окружающей средой (см. п. 2.8).

Из пункта 3 подраздела 2.8 следует, что для данной системы условием равновесия является минимум свободной энергии Гельмгольца $A = A_{\min}$; $dA = 0$; $d^2 A > 0$. Мы также знаем, что в условиях равновесия давление p и температура T во всех частях системы одинаковы.

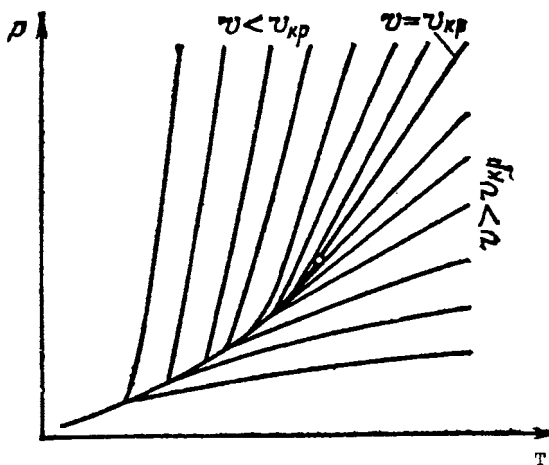


Рис. 3.3. P, T - диаграмма с изохорами и линией фазового перехода пар-жидкость

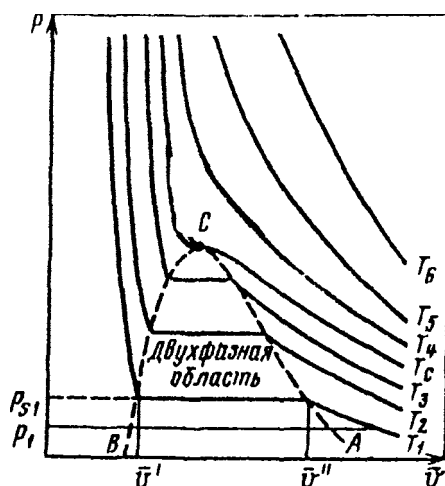


Рис. 3.4. Фазовая диаграмма “давление-удельный объем” чистого вещества

Предположим, что вследствие воздействия извне или вследствие флуктуации в части рассматриваемой системы, имеющей объем V_1 , давление стало равным p_1 , а в остальной части объемом V_2 оно стало равным p_2 . Пусть для определенности $p_1 > p_2$. После того как причина, приведшая систему к данному неравновесному состоянию, исчезнет, в ней возникнут необратимые процессы, ведущие систему к равновесию. Для этих процессов из (2.87) следует:

$$dA = dA_1 + dA_2 < 0, \quad (3.16)$$

где dA_1 и dA_2 – изменения свободной энергии упомянутых частей системы.

Поскольку температура в системе поддерживается постоянной (за счет термостата), можно записать:

$$dA_1 = \left(\frac{\partial A_1}{\partial V_1} \right)_T dV_1; \quad dA_2 = \left(\frac{\partial A_2}{\partial V_2} \right)_T dV_2. \quad (3.17)$$

Учитывая, что $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p$, а $dV_1 + dV_2 = 0$, неравенство (3.16)

можно привести к виду

$$-(p_1 - p_2)dV_1 < 0 \quad (3.18)$$

Используя условие $p_1 > p_2$, из (3.18) получаем:

$$dV_1 > 0 \text{ или } dV_2 < 0 \quad (3.19)$$

Таким образом, при стремлении рассматриваемой системы к равновесию объем той ее части, в которой давление больше, будет возрастать, и наоборот. В то же время при стремлении системы к равновесию давления в рассматриваемых частях системы должны стремиться к выравниванию, что соответствует условиям

$$dp_1 < 0, \quad dp_2 > 0 \quad (3.20)$$

Сочетание условий (3.19) и (3.20) приводит к искомому неравенству (3.15).

Продолжим рассмотрение диаграммы состояния чистого вещества в координатах “давление – удельный объем”.

На рис. 3.4 пунктирная линия AC проходит через точки росы вещества. Они соответствуют условиям, при которых из пара выделяется первая капля жидкости (начало конденсации). Пунктирная линия BC проходит через точки кипения. Они соответствуют условиям образования первого пузырька пара из жидкой фазы (начало парообразования). В критической точке C кривые точек росы и кипения сливаются, сосуществующие фазы становятся полностью тождественными.

Поскольку при фиксированной температуре $T > T_c$ давления точек росы и кипения одинаковы, то на диаграмме “давление – температура” кривые точек росы и кипения не отличаются друг от друга и совпадают с кривой насыщенного пара (см. рис. 3.1).

Если температура выше критической, то смесь находится в однофазном состоянии, и при сжатии системы происходит непрерывно повышение давления. Этому случаю на рис. 3.4 соответствуют изотермы $T_c < T_4 < T_5 < T_6$. Изотермы $T > T_c$ (сверхкритические изотермы) в p, v – диаграмме не имеют горизонтальной касательной – на этих изотермах всюду $(\partial p / \partial v)_T < 0$; характерной особенностью изотерм, близких к критической, является наличие у них перегиба, постепенно исчезающего по мере перехода к изотермам более высоких температур.

На рис. 3.5 изображена область газообразного и жидкого состояний вещества в v, T – диаграмме, в которой нанесены изобары и пограничная кривая. Рассмотрим докритическую (aa) и сверхкритическую (bb) изобары. При повышении температуры жидкости на докритической изобаре (т.е. при постоянном давлении $p < p_c$) ее удельный объем вследствие термического расширения увеличивается (линия $a-1$). Затем, после того как жидкость будет нагрета до температуры кипения при данном давлении, начинается превращение жидкости в пар. Изобарно-

изотермический процесс парообразования изображается на этой диаграмме вертикальной прямой $1-2$, заключенной между пограничными кривыми. Полученный пар при дальнейшем подводе теплоты перегревается, и его удельный объем увеличивается (линия $2-a$). Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным, а пар, имеющий температуру более высокую, чем температура кипения при данном давлении, перегретым.

При повышении температуры на сверхкритической изобаре (bb) удельный объем вещества увеличивается непрерывно, без скачка, характерного для фазового перехода.

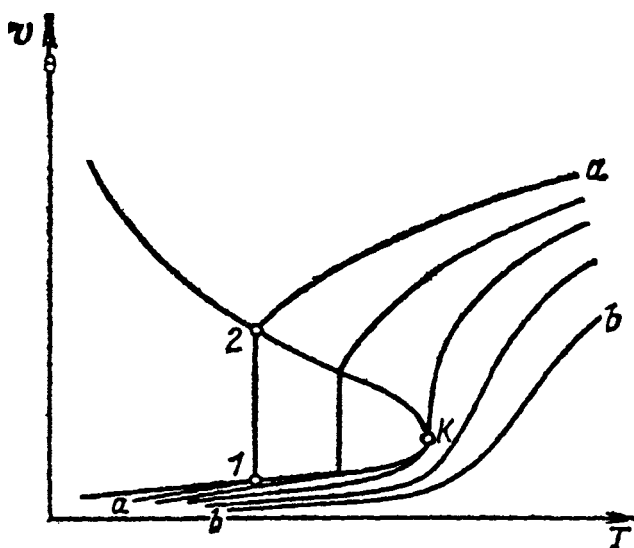


Рис. 3.5. Фазовая диаграмма “удельный объем-температура” чистого вещества.

3.3. Двухкомпонентные системы

Двухкомпонентные системы при парожидкостном равновесии имеют свои особенности, существенно отличающие эти системы от однокомпонентных.

Для систем, содержащих более одного компонента, используется такая характеристика фазы, как ее состав. Состав фазы определяется долями каждого компонента в смеси, составляющей фазу. В термодинамике многокомпонентных систем применяется понятие мольной доли компо-

нента в смеси, представляющей отношение числа молей компонента к общему числу молей всех компонентов смеси.

3.3.1. Диаграмма “давление – удельный объем”

Диаграмма “давление – удельный объем” характеризует pVT -свойства бинарной смеси постоянного состава (рис. 3.6).

Рассмотрим изотерму T_1 . Пусть при начальном давлении p_1 смесь находится в газовом состоянии. При изотермическом сжатии давление газовой фазы растет. При давлении p'' газовая фаза становится насыщенным паром с удельным объемом $\bar{v}''$. Состав насыщенного пара в точке A равен составу смеси. Давление p'' является давлением начала конденсации смеси заданного состава, так как при этом давлении из пара конденсируется первая капля равновесной с этим паром жидкой фазы. Состав этой капли жидкой фазы отличается от состава пара. Точка A называется точкой росы.

При дальнейшем сжатии системы давление монотонно возрастает (в отличие от чистого вещества), непрерывно изменяются составы сосуществующих пара и жидкости. Масса пара уменьшается, а масса жидкости увеличивается. При этом состав и масса системы в целом остаются неизменными.

В точке B вся система находится в жидком насыщенном состоянии с удельным объемом $\bar{v}'$. В ней условно остался лишь один пузырек пара, состав которого отличается от состава смеси. Если рассматривать не процесс сжатия, а процесс расширения, то при давлении p' из жидкости выделится первый пузырек пара. Поэтому давление p' называется давлением начала кипения или парообразования. Точка B называется точкой кипения. При дальнейшем сжатии давление резко возрастает, так как сжимаемость жидкости мала.

С увеличением температуры давление начала конденсации и давление начала кипения растут. При этом давление начала конденсации всегда меньше давления начала кипения. Однако по мере увеличения температуры различия их значений, а также удельных объемов насыщенных пара и жидкости, становятся все меньше.

В точке C при температуре T_C и давлении p_C различие в составах и свойствах равновесных фаз исчезает. Составы и паровой, и жидкой фаз становятся идентичными составу системы в целом. Температура T_C и давление p_C , при которых исчезает различие в составах и свойствах равновесных фаз смеси заданного состава, называются критическими

температурой и давлением, а сама точка C – критической точкой. Для любой смеси заданного состава в области парожидкостного равновесия существует только одна критическая точка.

В критической точке C смыкаются кривые точек росы AC и точек кипения BC . Эти кривые являются границами области возможного существования бинарной смеси заданного состава в состоянии двухфазного парожидкостного равновесия.

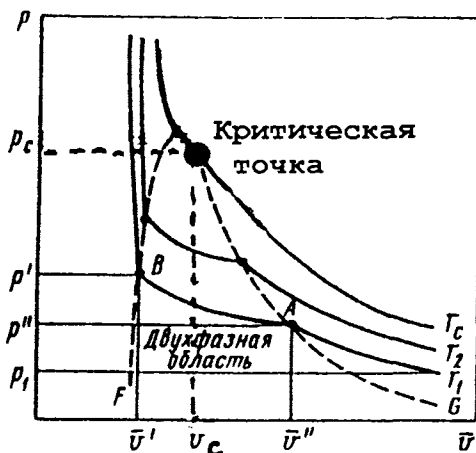


Рис. 3.6. Фазовая диаграмма “давление- удельный объем” бинарной системы при $T_1 < T_2 < T_c$

Закономерности, присущие парожидкостному равновесию бинарных и многокомпонентных систем, значительно сложнее, чем у чистых веществ. Продолжим их рассмотрение с помощью диаграмм “давление – состав”.

3.3.2. Диаграмма “давление – состав”

Диаграммы данного вида позволяют графически проиллюстрировать зависимости от давления составов равновесных паровой и жидкой фаз бинарных систем при постоянной температуре.

Типичные диаграммы “давление – состав” двухкомпонентных систем изображены на рис. 3.7, 3.9. Поскольку сумма мольных долей 1 и 2-го компонентов фазы равна 1, то на оси абсцисс откладывается мольная доля одного из двух компонентов. Под компонентом 1 будем подразумевать вещество с меньшей, чем у компонента 2, критической температурой (т.е. компонент 1 более летучий, чем компонент 2).

Рис. 3.7 отвечает случаю, когда рабочая температура ниже критической температуры обоих компонентов. Верхняя кривая является кривой кипения, нижняя — точек росы. Они смыкаются в точках, соответствующих давлениям насыщенных паров 1-го компонента p_{S1} (мольная доля компонента 1 равна 1) и 2-го компонента p_{S2} (мольная доля компонента 1 равна 0) при данной температуре T .

Рассмотрим изотермическое увеличение давления смеси с мольной долей 1-го компонента η_1 . При давлении в системе, меньшем p'' , смесь находится в газовом состоянии. При достижении давления p'' из смеси выделяется первая капля жидкости. Следовательно, давление p'' равно давлению начала конденсации рассматриваемой смеси при заданной температуре T . Состав насыщенного пара равен составу смеси (точка A), а состав равновесной капли жидкости определяется абсциссой точки B .

При дальнейшем сжатии системы происходят увеличение доли жидкой фазы и непрерывное изменение составов равновесных паровой и жидкой фаз. Так, при давлении p_d состав равновесной паровой фазы определяется абсциссой точки F , а жидкой фазы — абсциссой точки G . При давлении p' вся смесь переходит в состояние насыщенной жидкости, состав которой совпадает с составом смеси. При более высоких давлениях смесь состава η_1 находится в жидком состоянии. Если рассматривать процесс понижения давления, то при давлении p' из смеси, находящейся в жидком состоянии, выделится первый пузырек пара. Его состав определяется абсциссой точки y'_1 . Давление p' — давление начала кипения (парообразования).

На рис. 3.8, в качестве примера, приведены диаграммы описанного типа для системы этан — пропан при различных температурах. Поскольку с уменьшением температуры давление насыщенных паров компонентов падает, то и области двухфазного состояния смеси при более низкой температуре соответствуют более низкие давления.

Рассмотрим случай, когда температура превышает критическую температуру более летучего компонента, но ниже критической температуры менее летучего компонента. Этот вариант схематически изображен на рис. 3.9. В отличие от предыдущего случая, область двухфазного парожидкостного состояния смеси ограничивается петлеобразной кривой, имеющей три характерные точки A , B , C .

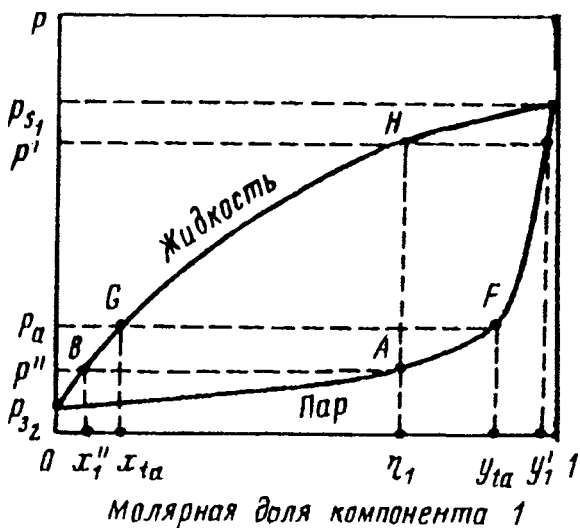


Рис. 3.7. Фазовая диаграмма "давление- состав" бинарной системы при $T_1 < T_{C1} < T_{C2}$

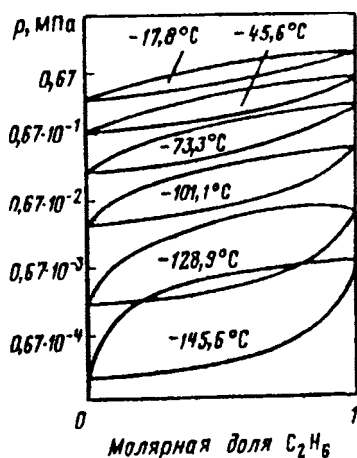


Рис. 3.8. Фазовая диаграмма "давление- состав" бинарной системы этан-пропан при температурах ниже критической температуры этана (по Л. Джорджевичу и А.Буденхолзер, 1970г.)

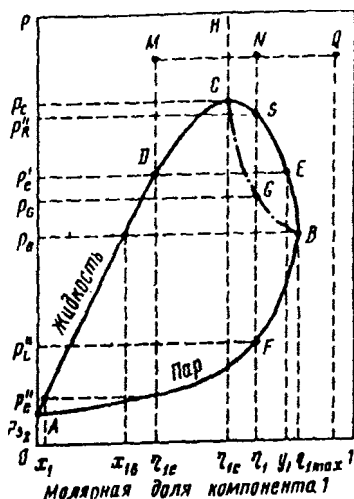


Рис. 3.9. Фазовая диаграмма “давление-состав” бинарной системы при $T_1 < T < T_{C2}$

Точка A соответствует упругости паров чистого компонента 2 P_{S2} .

При давлении, превышающем P_{S2} , чистый компонент 2 находится в жидком состоянии. Чистый компонент 1 при любом давлении находится в газовом состоянии, так как рабочая температура превышает критическую температуру этого компонента. Поскольку чистые компоненты при данной температуре и давлении, превышающем P_{S2} , находятся в различных агрегатных состояниях, то, увеличивая давление и вводя в смесь компонент 1, попадаем в двухфазную область. Ее размеры ограничены, т.е. парожидкостное равновесие бинарной смеси при данной температуре возможно лишь в определенном диапазоне изменения давления и состава.

Если мольная доля в смеси компонента 1 превышает некоторую максимальную величину, то бинарная смесь при любых давлениях будет находиться только в газовом состоянии. Эта мольная доля компонента 1 обозначена на рис. 3.9 $\eta_{1\max}$. Если в смеси мольная доля компонента 1 равна $\eta_{1\max}$, то парожидкостное равновесие этой смеси возможно только при единственном значении давления, равном P_B . При этом давлении смесь является насыщенной паровой фазой, в равновесии с которой на-

ходится капля жидкости. Молярная (мольная) доля компонента 1 в равновесной жидкой фазе равна x_{1B} .

Максимальное давление, при котором возможно существование парожидкостного равновесия смеси компонентов 1 и 2, равно p_C . Это давление соответствует точке C . В этой точке смыкаются кривые точек кипения ADC и точек росы ABC . Точка C является критической точкой, поскольку при парожидкостном равновесии в этой точке составы и свойства паровой и жидкой фаз совпадают. Составы фаз равны составу смеси, в которой мольная доля компонента 1 равна η_{1C} . Для этого состава смеси, называемого критическим, рабочая фиксированная температура является критической T_C .

Рассмотрим процессы, сопровождающие изотермическое повышение давления бинарной смеси. Их закономерности зависят от состава смеси.

Если мольная доля компонента 1 меньше ее значения в критическом составе η_{1C} , то происходят только “прямые” физические процессы.

Пусть в смеси доля компонента 1 равна η_{1e} . При давлении, меньшем p_e'' , смесь находится в газовом состоянии. Давление p_e'' – это давление начала конденсации смеси. При этом давлении вся смесь является насыщенным паром, из которого выделяется первая капля жидкой фазы. В составе этой капли жидкости мольная доля компонента 1 равна x_1 . Дальнейший рост давления приводит к непрерывному увеличению доли жидкой фазы, состав которой характеризуется повышением доли компонента 1 от x_1 при давлении p_e'' до η_{1e} при давлении p_e' . При давлении p_e' вся смесь становится насыщенной жидкой фазой. При любых более высоких давлениях смесь находится в жидком состоянии. Если рассматривать процесс изотермического снижения давления смеси, то при давлении p_e' из нее выделится первый пузырек пара, в составе которого доля компонента 1 составит y_1 . Следовательно, p_e' – давление начала кипения системы.

Отметим особенности изменения состава равновесной паровой фазы при повышении давления в двухфазной системе. При увеличении давления от давления начала конденсации p_e'' до p_B доля компонента 1 растет от η_{1e} до $\eta_{1\max}$, а при дальнейшем повышении давления – уменьшается.

Описанный процесс характеризуется только “прямыми” физическими явлениями – при повышении давления в двухфазной области доля жидкой фазы увеличивается до тех пор, пока вся система не перейдет в жидкое состояние.

Рассмотрим случай, когда в бинарной смеси мольная доля компонента 1 η_1 находится в интервале $\eta_{1C} < \eta_1 < \eta_{1\max}$ (см. рис. 3.9). Вплоть до давления, соответствующего точке G , процесс его увеличения протекает аналогично описанному выше. Однако при дальнейшем росте давления количество жидкости не увеличивается, а уменьшается, т.е. происходит как бы “обратный” процесс. При достижении давления, соответствующего точке S , вся смесь превращается в насыщенный пар, а при любом более высоком давлении она находится в газовом состоянии.

Таким образом, для подобных смесей существуют две точки начала конденсации: в области “прямых” явлений (точка F для состава η_1) и в области “обратных” или, как их еще называют, ретроградных явлений (точка S для состава η_1). Кривая “прямых” точек росы – AFB , кривая ретроградных точек росы – $BES C$.

Для рассматриваемых смесей в диапазоне давлений $p_B < p < p_C$ существует давление, при котором количество жидкости в системе достигает максимума. Это значение давления называется давлением максимальной конденсации. Штрихпунктирная кривая CGB на рис. 3.9 – огибающая давлений максимальной конденсации для всего диапазона изменений состава бинарной смеси. Например, для смеси состава η_1 давление максимальной конденсации соответствует точке G .

Область $CGBES C$, в которой протекают “обратные” процессы, называется ретроградной.

Вне области $ADCSEBFA$ бинарная система при данной температуре может находиться только в однофазном состоянии. В околоскритической области и при высоких давлениях не существует четкого разграничения между жидкой и газовой фазами по их свойствам. Поэтому считают, что при давлениях выше критического давления смеси p_C условная граница между жидким и газовым состояниями проходит через критический состав смеси. На рис. 3.9 пунктирным отрезком CH обозначена часть этой условной границы, начинающейся в критической точке C . Если состав смеси и давление соответствуют точке M , то смесь находится в жидком состоянии. Если увеличить в составе смеси мольную долю компонента 1 при постоянном давлении, то после перехода условной границы CH смесь будет находиться в газовом состоянии. Переход из жидкого состояния в газовое происходит плавно, без образования поверхностей раздела между фазами.

Пусть состав и давление смеси соответствуют жидкому состоянию (например, точка M на рис. 3.9). Снижаем давление при неизменном составе смеси. При некотором давлении появляется первый пузырек пара (точка D), т.е. достигается давление начала кипения.

Если состав и давление смеси соответствуют газовому состоянию, то возможны два варианта. При $\eta_{1c} < \eta_1 < \eta_{1\max}$ (например, точка N) в результате снижения давления выделяется первая капля жидкости (точка S), т.е. достигается давление конденсации в ретроградной области. Если же $\eta_1 > \eta_{1\max}$ (например, точка Q), то при снижении давления смесь все время будет находиться в однофазном газовом состоянии, жидкая фаза не выделится ни при каком давлении.

С увеличением температуры размеры области двухфазного существования смеси уменьшаются (рис. 3.10). Область двухфазного состояния полностью исчезает при температуре, равной критической температуре менее летучего компонента. При любых более высоких температурах смесь данных компонентов может существовать только в однофазном состоянии.

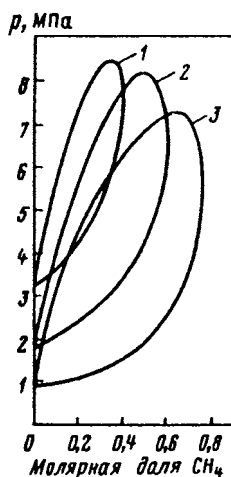


Рис. 3.10. Фазовая диаграмма “давление- состав” бинарной системы метан-диоксид углерода (по Х. Давалосу, 1976 г.), при температурах, К:
1 - 270; 2 - 250; 3 - 230

Описанные диаграммы “давление – состав” типичны для бинарных систем, состоящих как из углеводородных, так и неуглеводородных компонентов. На рис. 3.11 изображены соответствующие диаграммы для конкретных бинарных систем, состоящих из компонентов, входящих в системы природных углеводородов.

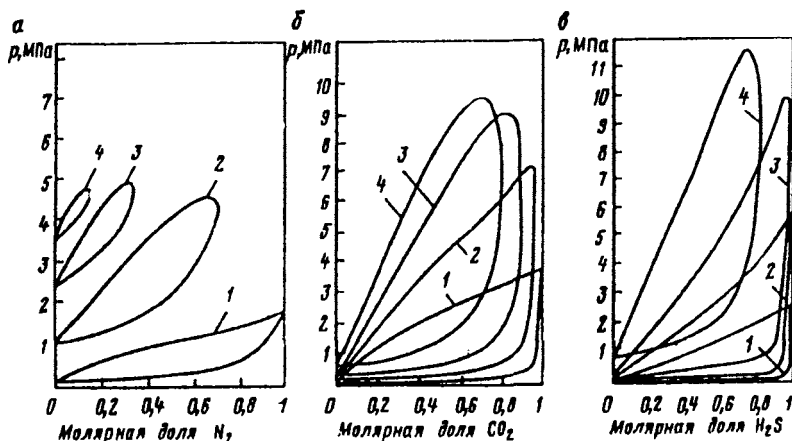


Рис. 3.11. Фазовые диаграммы “давление- состав” бинарных систем:
 а) метан-азот при температурах, °С:
 1- (-159,4); 2- (-123,3); 3 - (-101,1); 4 - (-90) (по Р.Стрижеку, 1974 г.);
 б) н-пентан-диоксид углерода при температурах, °С:
 1 - 4; 2 - 37,9; 3 - 71; 4 - 104,4 (по Бессереру и Д. Робинсоу, 1973 г.);
 в) толуол-сероводород при температурах, °С:
 1 - 37,8; 2 - 79,4; 3 - 121,1; 4 - 204,4 (по Хейг-Джу, 1980 г.)

А.С. Великовский, Я.Д. Саввина, Г.С. Степанова рассмотрели основные закономерности фазовых равновесий бинарных смесей метана с углеводородами различного строения. На рис. 3.12 показана диаграмма для смесей метана с углеводородами нормального парафинового ряда при температуре выше критической температуры метана. Чем тяжелее углеводород, тем больше область двухфазного существования бинарной системы. С увеличением молекулярной массы углеводорода, его растворимость в метане уменьшается. Это видно из сопоставления кривых точек росы при одинаковых термобарических условиях. Следовательно, чем тяжелее углеводород, тем более высокое давление требуется для его полного растворения в метане.

Кривые точек кипения различных смесей пересекаются. Поэтому, если сравнивать растворимость метана в двух жидких углеводородах, то при низких давлениях, близких к упругости паров углеводородов, метан лучше растворяется в более тяжелом углеводороде. В точке пересечения кривых кипения растворимость метана в этих углеводородах сравнивается, а при более высоких значениях давления метан хуже растворяется в более тяжелом углеводороде.

Чем выше давление и температура, тем лучше взаимная растворимость метана и более тяжелого углеводорода. С приближением к критической области взаимная растворимость метана и углеводорода резко повышается.

Г.С. Степановой проведен сравнительный анализ свойств бинарных смесей метана с парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими углеводородами. Показано, что метан значительно хуже растворяется в нафтеновых по сравнению с парафиновыми и еще хуже в ароматических углеводородах. Критическое давление при этом значительно возрастает (рис. 3.13).

В заключение материала о фазовых диаграммах бинарных смесей в координатах “давление – состав” отметим случаи, когда при двухфазном парожидкостном равновесии составы фаз становятся одинаковыми. Этим случаям на диаграмме 3.14 соответствуют точки пересечения кривых, изображающих составы равновесных фаз:

а) кривые пересекаются в точке, соответствующей горизонтальной касательной $(\partial T / \partial x)_p = 0$ или $(\partial p / \partial x)_T = 0$ (рис. 3.14 а). Это происходит в критической точке и характеризуется тем, что не только составы, но и все физические свойства фаз становятся одинаковыми;

б) две кривые имеют общую горизонтальную касательную. В этом случае одинаковы только составы фаз, а другие физические свойства различаются. Этот случай соответствует наличию азеотропной точки.

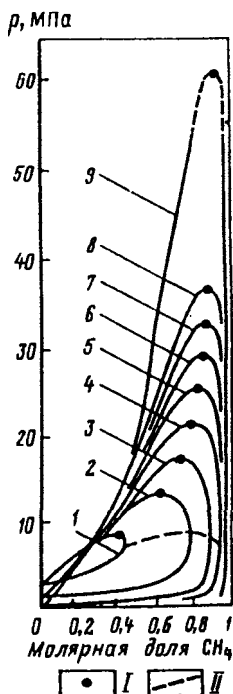


Рис. 3.12. Фазовые диаграммы “давление-состав” бинарных систем метан-углеводороды нормального парофинового ряда при 60 °С (по Г.С. Степановой) :

- 1 – C_3H_8 ; 2 – $n-C_4H_{10}$; 3 – $n-C_5H_{12}$; 4 – $n-C_6H_{14}$;
 5 – $n-C_7H_{16}$; 6 – $n-C_8H_{18}$; 7 – $n-C_9H_{20}$; 8 – $n-C_{10}H_{22}$
 9 – $n-C_{16}H_{34}$;

I – критическая точка бинарной системы;

II – кривая минимума растворимости углеводородов в метане

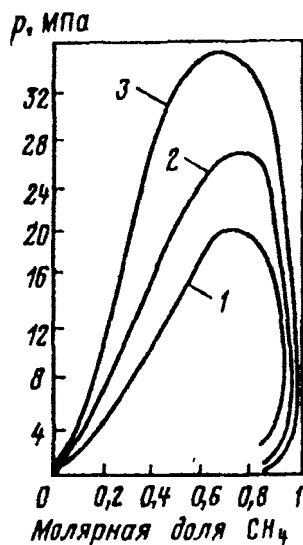


Рис. 3.13. Фазовые диаграммы “давление-состав” бинарных систем метан-углеводороды различных групп (углеводороды с одинаковым числом атомов углерода в молекуле) при температуре 80°C (по А.С. Великовскому и Я.Д.Саввиной):
1-метан-н-гексан; 2- метан-циклогексан; 3- метан-бензол

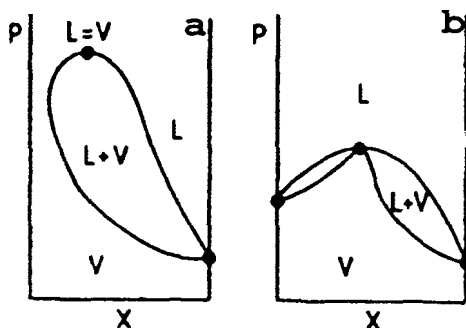


Рис. 3.14. Два случая, когда составы равновесных фаз одинаковы.
а) критическая точка; б) азеотропная точка

3.3.3. Критические кривые

На рис. 3.15 показаны зависимости критического давления от температуры бинарных смесей метана с углеводородами различного строения. Эти зависимости называются критическими кривыми.

Критические кривые бинарных смесей метана с нормальными парафиновыми углеводородами характеризуются тем, что с увеличением температуры критическое давление растет, достигает максимума и затем уменьшается. Температура точек максимума кривых с увеличением числа атомов углерода в молекуле углеводорода, составляющего смесь с метаном, сначала растет, достигает максимума и затем несколько уменьшается.

Для бинарных смесей метана с углеводородами тяжелее *n*-декана температура, отвечающая максимальному критическому давлению, не была определена. Следует отметить, что для бинарных смесей метана с углеводородами тяжелее *n*-пентана критические кривые терпят разрыв в области температур, близких к критической температуре метана. Это связано с тем, что в области разрыва наблюдается трехфазное равновесие типа пар – жидкость – жидкость.

Для нафтеновых углеводородов критические кривые их бинарных смесей с метаном имеют такой же вид, что и критические кривые смесей метана с парафиновыми углеводородами.

Критические кривые смесей метана с ароматическими углеводородами резко отличаются от критических кривых смесей метана с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами. В области температур от 20 до 40° С критическое давление смесей метана с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами достигает максимума, а в случае смесей метана с ароматическими углеводородами – монотонно возрастает. Чем ниже температура, тем сильнее растет давление. Вероятно, что дальнейшее снижение температуры приводит к ограниченной взаимной растворимости метана и ароматического углеводорода.

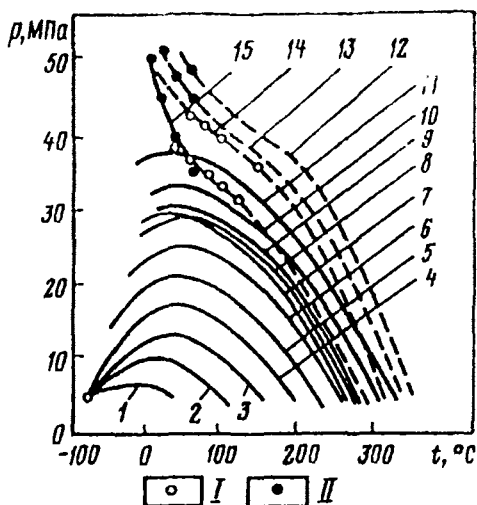


Рис. 3.15. Критические кривые бинарных систем метан-углеводороды различного строения:

- 1 – C_2H_6 ; 2 – C_3H_8 ; 3 – $n-C_4H_{10}$; 4 – $n-C_5H_{12}$;
 5 – $n-C_6H_{14}$; 6 – $n-C_7H_{16}$; 6 – $n-C_8H_{18}$; 7 – $n-C_9H_{20}$;
 8 – $n-C_9H_{20}$; 9 – $n-C_{10}H_{22}$;
 10 – циклогексан; 11 – метилциклогексан; 12 – ортоксилоты;
 13 – мета- и параксилоты; 14 – толуол; 15 – бензол.

Данные: I – Я.Д. Саввиной; II – Г.С. Степановой

3.3.4. Диаграмма “давление – температура”

Термобарические условия существования двухфазного парожидкостного состояния смесей фиксированного состава принято представлять на диаграммах “давление – температура”.

Диаграмма “давление – температура” отражает значительные отличия бинарных систем от чистых веществ. Если для чистого вещества данная диаграмма представляет кривую упругости паров $p_s = p_s(T)$ (см. рис. 3.1), которая одновременно является кривой точек кипения и конденсации, то для бинарных смесей – это область, лежащая между кривыми упругости паров обоих компонентов смеси и ограниченная кри-

выми точек росы и точек кипения, смыкающимися в критической точке. Размеры области зависят как от различия кривых упругости паров, образующих смесь веществ, так и от состава смеси (т.е. от доли компонента в смеси).

Рассмотрим рис. 3.16. Линии AC_1 и BC_2 – это кривые упругости паров соответственно более летучего и менее летучего компонентов смеси, оканчивающиеся критическими точками C_1 и C_2 . На диаграмме изображены три области парожидкостного равновесия, соответствующие трем разным составам бинарной смеси. Если в смеси преобладает компонент 1, то зона двухфазного состояния находится внутри области, ограниченной линией $A'C'B'$. Здесь $A'C'$ – кривая точек кипения, $B'C'$ – кривая точек росы, C' – критическая точка, координаты которой равны критическим давлению и температуре заданной смеси.

При увеличении в составе смеси доли компонента 2 область двухфазного существования смещается вправо и расширяется. Ее максимальные размеры обычно достигаются при примерно равном (эквимоллярном) содержании компонентов 1 и 2. Этому случаю соответствует изображенная на рис. 3.16 область $A''C''B''$, где $A''C''$, $B''C''$ – соответственно кривые точек кипения и росы; C'' – критическая точка.

Преобладание в смеси компонента 2 приводит к тому, что область парожидкостного равновесия смещается ближе к кривой упругости паров этого компонента и сужается. Этому случаю на рис. 3.16 соответствует область $A'''C'''B'''$, где кривые точек кипения и росы изображены линиями $A'''C'''$ и $B'''C'''$, смыкающимися в критической точке C''' .

Для любых составов бинарной системы справа от критической изотермы и вне области двухфазного равновесия смесь находится в газовом состоянии. Если температура ниже критической, то вне двухфазной области смесь находится в жидком состоянии.

В предельных случаях, когда доля одного из компонентов становится равной 1, область двухфазного существования переходит в кривую упругости паров этого компонента.

Пунктирная линия – огибающая критических точек бинарных смесей, начинающаяся в критической точке компонента 1 и оканчивающаяся в критической точке компонента 2. С увеличением содержания менее летучего компонента 2 критическая температура смеси непрерывно растет. Иначе ведет себя критическое давление. Оно вначале увеличивается, достигает максимума и затем снижается. Критическая температура смеси всегда больше T_{C1} и меньше T_{C2} , а критическое давление смеси может значительно превышать критическое давление как 1-го, так и 2-го компонентов.

Важное отличие двух- и многокомпонентных систем от чистых веществ заключается в том, что критические давление и температура смеси не являются одновременно максимальными значениями давления и температуры, при которых возможно сосуществование равновесных паровой и жидкой фаз. Это видно на примере фазовых диаграмм трех смесей разного состава (см. рис. 3.16).

Максимальное давление, при котором для смеси заданного состава возможно существование парожидкостного равновесия, называется криконденбарой. Максимальная температура, при которой для смеси заданного состава возможно существование парожидкостного равновесия, называется крикондентермой.

В частном случае критическое давление может быть равно криконденбаре, но при этом критическая температура будет меньше крикондентермы (см. рис. 3.16, критическая точка C'').

Ниже будет показано, что существование крикондентермы и криконденбары связано с обратными (ретроградными) явлениями в околокритической области. Эти явления описывались выше при анализе диаграммы “давление – состав”, когда фиксированной считалась температура системы. Рассмотрим эти явления на диаграммах “давление – температура” при фиксированном составе смеси.

Зоны ретроградных явлений будут отличаться в зависимости от того, находится ли критическая точка слева или справа от точки на фазовой границе, соответствующей криконденбаре (рис. 3.17). Критическая точка обозначена C , а G – точка, соответствующая криконденбаре.

Рис. 3.17 *a* относится к случаю, когда критическая точка находится слева от точки G . Рассмотрим последовательно два процесса: 1) изобарическое изменение температуры при $p_C < p < p_G$ и 2) изотермическое изменение давления при $T_C < T < T_M$. Точка M соответствует крикондентерме.

1. Изобарическое изменение температуры при $p_C < p < p_G$. Пусть $p = p_1$ и $T = T_A$ (точка A). Смесь находится в жидком состоянии. Повышаем температуру. При достижении критической температуры T_C смесь плавно, без образования поверхностей раздела, переходит из жидкого состояния в газовое. В точке D газовая фаза становится насыщенной, т.е. из нее выделяется первая капля жидкости. При дальнейшем повышении температуры протекает ретроградный процесс: конденсируется жидкая фаза, количество которой достигает максимума в точке E . При увеличении температуры процесс становится прямым, жидкая фаза испаряется, и в точке F исчезает последняя капля.

Таким образом, на отрезке DE при повышении температуры происходит процесс ретроградной конденсации. При понижении температуры на этом отрезке происходит процесс ретроградного испарения жидкой фазы.

Чем ближе давление к критическому или к критическому давлению, тем короче интервал температур, на котором происходят ретроградные явления. Область ретроградных явлений при изобарическом изменении температуры находится внутри замкнутой кривой $CEGDC$.

2. Изотермическое изменение давления при $T_C < T < T_M$. Пусть

$T = T_1$ и смесь находится в однофазном газовом состоянии в точке H . Снижаем давление. В точке L смесь становится насыщенной, из нее выделяется первая капля жидкости. При дальнейшем снижении давления происходит ретроградный процесс: конденсируется жидкая фаза, количество которой достигает максимума в точке S . При уменьшении давления процесс становится прямым; жидкая фаза испаряется и в точке J исчезает. Итак, на отрезке LS при снижении давления происходит процесс ретроградной конденсации. При повышении давления на этом отрезке происходит ретроградное испарение жидкой фазы.

Чем ближе температура к критической или к критической температуре, тем короче интервал давлений, на котором происходят ретроградные явления.

Область ретроградных явлений, наблюдающихся при изотермическом изменении давления, ограничена замкнутой кривой $CDGLFMSC$. Линия MSC называется кривой максимальной конденсации, так как для любой температуры $T_C < T < T_M$ максимальное количество жидкой фазы достигается при давлении, равном ординате соответствующей точки на линии MSC . Это давление называется давлением максимальной конденсации. Линия $CDGLFM$ называется линией ретроградных точек росы. Граница двухфазной области, начинающаяся в точке M и уходящая вниз через точку J , называется линией прямых точек росы.

Таким образом, если критическая точка находится слева от точки G , то область ретроградных явлений, наблюдающихся при изобарическом изменении температуры, является частью более крупной области ретроградных явлений, которые происходят при изотермическом изменении давления.

Рис. 3.17 б относится к случаю, когда критическая точка находится справа от точки G , соответствующей критическому давлению. Как и в рассмотренном выше случае (см. рис. 3.17 а), процессы изобарического изменения температуры и изотермического изменения давления при определенных термобарических условиях сопровождаются ретроградными явлениями.

Они происходят соответственно в областях, ограниченных замкнутыми линиями $CFGEC$ и $CLMSC$. Однако в отличие от случая, рассмот-

ренного на рис. 3.17 *a*, в данном случае области ретроградных явлений имеют только одну общую точку – критическую точку *C* и, кроме того, при изобарическом изменении температуры в области *CFGEC* (см. рис. 3.17 *б*) происходят иные процессы, чем в области *CDGEC* на рис. 3.17 *a*.

Рассмотрим процесс изобарического изменения температуры при $p_C < p < p_G$. Пусть $p = p_1$ и $T = T_A$ (точка *A*). Смесь находится в жидком состоянии. Повышаем температуру. В точке *D* смесь становится насыщенной жидкой фазой, т.е. из нее выделяется первый пузырек пара. При дальнейшем повышении температуры протекает прямой процесс образования паровой фазы (кипение). Однако в точке *E* доля паровой фазы достигает максимума, и при увеличении температуры ее количество монотонно уменьшается, т.е. происходит процесс ретроградной конденсации. В точке *F* паровая фаза исчезает, вся смесь снова (как в точке *D*) становится жидкой фазой. Дальнейший нагрев приводит к тому, что при критической температуре T_C смесь плавно переходит из жидкого состояния в газовое без образования поверхностей раздела.

Итак, на отрезке *EF* при повышении температуры происходит ретроградная конденсация, а при понижении температуры – ретроградное испарение.

В области *CLMSC* при изотермическом изменении давления происходят ретроградные процессы, аналогичные описанным выше процессам в области *CDGLFMSMC* (см. рис. 3.17 *a*). Изотермическое уменьшение давления сопровождается процессом ретроградной конденсации, а увеличение давления – ретроградным испарением. Линия *MSC* – кривая максимальной конденсации, *CLM* – линия ретроградных точек росы, *MJN* и ее продолжение вниз – линия прямых точек росы.

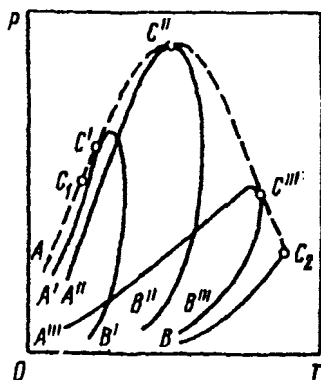


Рис. 3.16. Фазовая диаграмма “давление-температура” бинарной системы

На рис. 3.18 в качестве примера приведены результаты экспериментального исследования фазового равновесия бинарной системы метан – диоксид углерода (мольная доля CH_4 – 29,5 %, CO_2 – 70,5 %). Состав смеси соответствует случаю, когда критическая точка C находится справа от точки G , соответствующей криконденбару. Точка M соответствует крикондентерму. Внутри двухфазной области сплошными линиями проведены изоплеры – линии, проходящие через точки одинакового объемного содержания жидкости. Все изоплеры сходятся в критической точке. При температурах выше критической каждая изоплера имеет как бы свою крикондентерму. Она определяется изотермой, являющейся касательной к изоплере. Через точки касания изотерм к изоплерам проведена пунктирная линия. Она начинается в критической точке C и заканчивается в точке M . Линия CM – это кривая максимальной конденсации. Ее смысл объяснен выше.

На рис. 3.18 слева изображены четыре изотермы. На оси абсцисс отложена объемная доля S_L жидкой фазы (%) в системе. Из правого рисунка следует, что критическая температура приблизительно равна 0,7 °C. Поэтому изотермы, соответствующие меньшим значениям температуры (-2,5 и -8,9 °C), характеризуются только прямым процессом в двухфазной области: монотонным увеличением доли жидкой фазы от 0 % в прямой точке росы до 100 % в точке кипения. Изотермы, соответствующие температурам, превышающим критическую (1,4 и 4,7 °C), характеризуют прямые и ретроградные явления.

Если рассматривать процесс увеличения давления, то жидкая фаза возникает в прямой точке росы, ее доля достигает максимума при давлении максимальной конденсации, а затем снижается и полностью исчезает при давлении, соответствующем ретроградной точке росы при данной температуре. При приближении к критической области изотермы имеют все более крутой вид. Это является следствием того, что все изоплеры сходятся в критической точке.

Если температура ниже критической, то при небольшом снижении давления в околочитической области ниже давления начала кипения резко возрастает доля паровой фазы (например, при -2,5 °C снижение давления ниже давления начала кипения на 0,1 МПа приводит к росту объемной доли паровой фазы с 0 почти до 50 %).

Если температура выше критической, то при незначительном снижении давления в околочитической области ниже давления начала ретроградной конденсации резко возрастает доля жидкой фазы. Так, при температуре 1,4 °C снижение давления ниже ретроградной точки росы менее чем на 0,1 МПа приводит к росту объемной доли жидкой фазы с 0 до более чем 30 %. Чем ближе температура к критической, тем больше жидкой фазы выпадает в результате ретроградной конденсации.

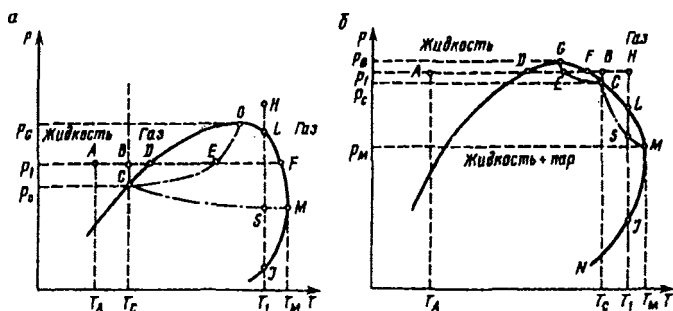


Рис. 3.17. Фазовая диаграмма “давление-температура” при расположении критической точки левее (а) и правее (б) критического конденсатора

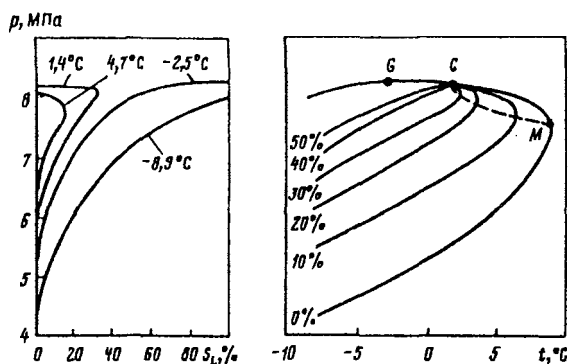


Рис. 3.18. Изотермы и фрагмент фазовой диаграммы “давление-температура” бинарной системы метан-диоксид углерода (по Х.Доннелли и Д.Катцу, 1954 г.)

В заключение обратим внимание на то, что понятия и явления, рассмотренные при описании фазовых диаграмм “давление – температура” бинарных смесей, остаются справедливыми и для многокомпонентных систем.

3.4. Трехкомпонентные системы

В начале главы отмечалось, что, поскольку для трехкомпонентных систем число степеней свободы при двухфазном равновесии равно трем, то при фиксированном значении температуры остаются две независимые переменные, и поэтому зависимости “давление – составы равновесных фаз” графически описываются поверхностями объемных фигур.

Для построения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем на плоскости необходимо фиксировать значения двух из трех независимых переменных. Можно фиксировать значения разных пар переменных (например, доли первого компонента в паровой и жидкой фазах; долю второго компонента в паровой или жидкой фазах и температуру и т.д.) и строить диаграммы, показывающие зависимости между собой остальных переменных при фазовом равновесии.

В инженерной практике для иллюстрации парожидкостного равновесия трехкомпонентных систем используют в основном диаграммы двух видов.

Диаграммы первого вида строят в координатах “давление – температура”. Напомним, что их применяют для того, чтобы показать, при каких термобарических условиях смесь заданного состава может находиться в состоянии парожидкостного равновесия. Фазовые диаграммы данного вида для трехкомпонентных систем принципиально не отличаются от диаграмм “давление – температура” бинарных систем, которые подробно проанализированы выше. Поэтому их рассматривать здесь не будем.

Диаграммы второго вида строят для фиксированных значений давления и температуры. Поскольку остальные переменные – это составы равновесных фаз, то диаграмма данного вида показывает все возможные составы равновесных паровой и жидкой фаз трехкомпонентной системы при заданных термобарических условиях. Для построения диаграмм данного вида используют либо равнобедренный прямоугольный, либо равносторонний треугольники. Поэтому диаграммы данного вида часто называют треугольными.

Если применяется равнобедренный прямоугольный треугольник, то длина каждого из катетов считается равной 1. Они используются как координатные оси, каждая из которых соответствует доле в составе фазы одного из компонентов трехкомпонентной системы. Состав фазы определяется местоположением точки внутри треугольника, координаты кото-

рой равны долям двух компонентов. Поскольку сумма долей трех компонентов в составе фазы равна 1, то для определения ее состава достаточно знать доли двух компонентов.

Более часто для построения диаграмм применяется равносторонний треугольник. При этом используется следующее его свойство: сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки треугольника на его стороны, равна высоте.

Примем высоту треугольника равной 1. Получим, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки треугольника на его стороны, равна 1. В зависимости от расположения точки внутри треугольника длины перпендикуляров могут изменяться от 0 до 1. Поскольку сумма долей компонентов в составе фазы тоже равна 1, а доля каждого компонента может принимать значения от 0 до 1, то, следовательно, любой состав фазы можно изобразить точкой внутри треугольника. Для этого за каждым из компонентов “закрепим” одну из вершин и примем, что точка соответствует составу фазы в том случае, когда для каждого из трех компонентов длина перпендикуляра, опущенного из точки треугольника на сторону, противоположащую “закрепленной” за компонентом вершине, равна мольной доле компонента в фазе.

Рассмотрим рис. 3.19. Каждой из вершин треугольника соответствует 100 % содержания одного из компонентов, поскольку перпендикуляр, опущенный на противоположную сторону, равен высоте. Естественно, что длины двух других перпендикуляров равны 0. Если точка расположена на стороне треугольника, то содержание одного из компонентов равно 0. Из подобия треугольников следует, что если через точку провести отрезки, параллельные сторонам треугольника, то по точкам их пересечения с другими сторонами можно однозначно определить состав фазы. Поэтому при использовании треугольных диаграмм по одной из сторон, примыкающих к “закрепленной” за компонентом вершине, откладывается шкала для определения доли этого компонента в фазе. Например, расположение точка *A* показывает, что мольные доли компонентов 1, 2, 3 составляют соответственно 0,6; 0,3; 0,1.

В качестве примера приведем тройные фазовые диаграммы системы метан – этан – *n*-пентан при 37,8 °С и различных давлениях (рис. 3.20).

На рис. 3.20 *a* линия *AD* – это кривая точек росы. Точки, принадлежащие этой линии, соответствуют всем возможным составам равновесной паровой фазы. Линия *BE* – кривая точек кипения, она отображает все возможные составы равновесной жидкой фазы. Каждому составу равновесной паровой фазы соответствует единственный состав равновесной жидкой фазы. Точки, отображающие составы равновесных фаз, соединяются прямыми, которые называются нодами. Ноды между собой не пересекаются. Пунктирными линиями на рис. 3.20 показано несколько нод. Чем ближе составы равновесных фаз друг к другу, тем меньше длина но-

ды. Область, через которую проходят ноды, называется областью двухфазного существования трехкомпонентной смеси при данных термобарических условиях. На рис. 3.20 *а* – это область *ADEB*.

Если составу смеси соответствует точка внутри двухфазной области, то эта смесь находится в парожидкостном равновесии. Нода, проходящая через данную точку определяет составы равновесных фаз. Например, на рис. 3.20 *а* смесь *G* находится в парожидкостном состоянии. Составу паровой фазы соответствует точка *F*, жидкой фазы – точка *H*. Мольная доля паровой фазы равна отношению длин отрезков GH/FH , жидкой – FG/FH .

Если составу смеси соответствует точка на кривой точек росы, то это означает, что при данных термобарических условиях смесь находится в насыщенном газовом (паровом) состоянии, рабочее давление является давлением начала конденсации смеси. Из газовой фазы сконденсировалась первая капля жидкости, состав которой определяется соответствующей нодой.

Если составу смеси соответствует точка на кривой точек кипения, то это означает, что при данных термобарических условиях смесь находится в насыщенном жидком состоянии, рабочее давление является давлением начала кипения смеси. Из жидкой фазы выделился первый пузырек пара, состав которого определяется соответствующей нодой.

Если составу смеси соответствует точка вне двухфазной области, то смесь находится в однофазном состоянии и не существует состава другой фазы, при котором было бы возможно фазовое равновесие. В этом случае говорят, что смесь является ненасыщенной. Например, если составу смеси соответствует точка *Q* (см. рис. 3.20 *а*), то смесь является ненасыщенной газовой фазой, а если точка *R* – ненасыщенной жидкой фазой. Вся область треугольника, находящаяся левее кривой точек росы *AD*, соответствует ненасыщенному газовому состоянию, а область правее кривой точек кипения *BE* – ненасыщенному жидкому состоянию.

Рис. 3.20 *а* соответствует случаю, когда давление меньше критического давления бинарных смесей метан – *n*-пентан и этан – *n*-пентан при температуре 37,8 °С. Нода *AB* определяет составы равновесных фаз бинарной смеси метан – *n*-пентан (мольная доля этана равна 0), нода *DE* – смеси этан – *n*-пентан. Эти ноды лежат на сторонах треугольника, соответствующих в первом случае нулевому содержанию этана, а во втором – нулевому содержанию метана.

Рис. 3.20 *а, б, в, г* наглядно демонстрирует уменьшение области двухфазного существования тройной смеси при увеличении давления. Кривые точек росы и кипения впервые смыкаются при давлении, равном критическому давлению бинарной смеси этан – *n*-пентан. Область двухфазного существования полностью исчезнет при давлении, равном критическому давлению смеси метан – *n*-пентан.

Рис. 3.20 б иллюстрирует случай, когда давление меньше критического давления бинарной смеси метан – *n*-пентан, но больше критического давления смеси этан – *n*-пентан. Кривые точек росы и кипения смыкаются в критической точке С. При приближении к критической точке составы фаз различаются все меньше, и длины нод уменьшаются. В точке С составы фаз становятся равными. Составам смесей, которые могут находиться в ненасыщенном газовом состоянии, соответствует область левее и выше линии точек росы, в ненасыщенном жидком состоянии – правее и выше кривой точек кипения.

Размеры и форма области двухфазного существования, наклон нод и расположение критической точки могут быть разнообразными и полностью определяются составляющими смесь компонентами и термобарическими условиями (рис. 3.21). Однако изложенные принципы построения и понимания тройных диаграмм остаются в силе для любых смесей.

Тройные диаграммы используются, в частности, для анализа взаиморастворимости компонентов систем природных углеводородов. Так, Г.С. Степановой проведены исследования парожидкостного равновесия трехкомпонентных смесей метана с углеводородами различного строения. Результаты этих исследований показали, что свойства углеводородных смесей содержащих нафтеновые и ароматические углеводороды, сильно отличаются от свойств смесей, состоящих только из парафиновых углеводородов. С увеличением в смеси доли нафтеновых и ароматических углеводородов критическое давление растет, а взаимная растворимость метана и жидких углеводородов при одинаковых термобарических параметрах уменьшается.

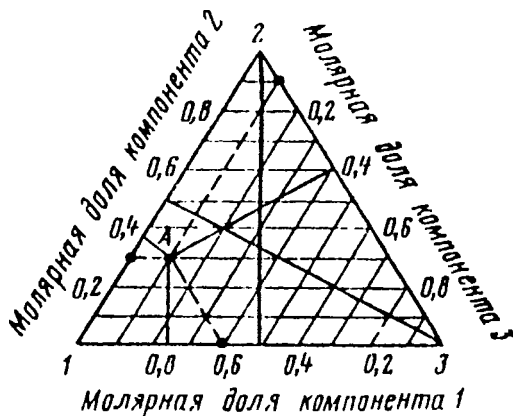


Рис. 3.19. Треугольная фазовая диаграмма для определения состава тройной смеси

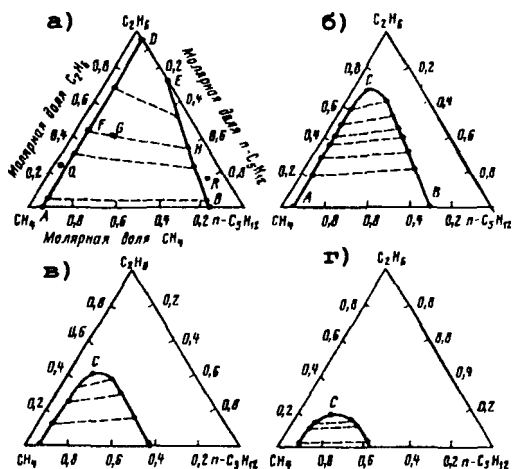


Рис. 3.20. Треугольная фазовая диаграмма смеси метан-этан-н-пентан (по Биллману, Сэйджу и Лэйси, 1948 г.):

а) 3,3 МПа; б) 6,7 МПа; в) 10 МПа; г) 13,3 МПа

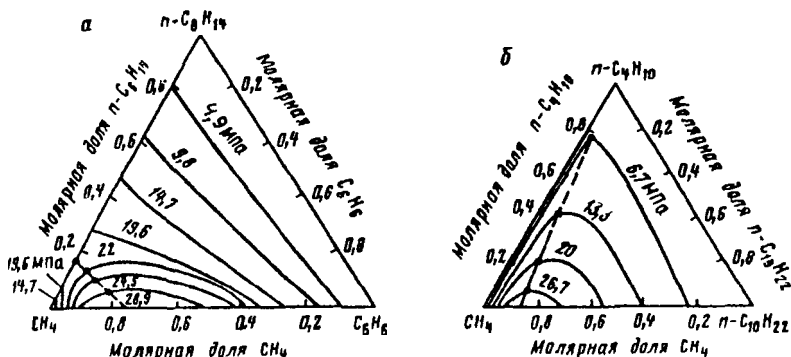


Рис. 3.21. Фазовые диаграммы трехкомпонентных смесей при различных давлениях :

а) метан-н-гексан-бензол при 40 °С (по Г.С. Степановой, 1974 г.);
 б) метан-н-бутан-н-декан при 137.8 °С (по Рнмеру, Сэйджу и Лейси, 1951 г.).
 Пунктирной линией обозначена линия критических точек.

3.5. Трехфазное равновесие в двух- и трехкомпонентных системах. Классификация фазовых диаграмм

Рассмотренные выше смеси характеризовались двухфазным парожидкостным равновесием. Именно двухфазное равновесие “пар – жидкость” наиболее характерно для природных углеводородных систем при разработке газоконденсатных и нефтяных месторождений. Поэтому проведенный выше анализ фазовых диаграмм “пар – жидкость” особенно полезен для подготовки и повышения квалификации специалистов в области проектирования и анализа разработки месторождений нефти и газа.

Однако экспериментальные и теоретические исследования показывают, что и в углеводородных системах могут реализовываться состояния, которые не объясняются описанными выше фазовыми диаграммами.

Для определенных смесей при соответствующих термобарических условиях реализуется и многофазное состояние. В качестве примера того, насколько непростой может быть фазовая диаграмма даже бинарной системы, служит изображенная на рис. 3.22 диаграмма состояния гипотетической смеси при температуре T (из работы Бэйкер с соавт., 1982). Пусть 2-компонентная система состоит из менее летучего компонента 1 и более летучего компонента 2. На рис. 3.22 p_A и p_B – давления насыщенного пара при температуре T чистых компонентов 1 и 2 соответственно. На рис. 3.22 существует несколько областей. Вправо от кривой AC смесь является газом. При давлении p_3 система находится в 3-фазном состоянии: сосуществуют газовая (паровая) и две жидкие фазы. Отметим, что в соответствии с правилом фаз Гиббса это значение давления является единственно возможным для 3-фазного равновесия пар – жидкость A – жидкость B в заданной бинарной смеси (поскольку температура T фиксирована). В области $ACDF$ сосуществуют газ и жидкая фаза A . Слева от AFH существует область однофазного жидкого состояния – фаза A . Две жидкие фазы, A и B , сосуществуют в области $HFDE$. Жидкая фаза B и газ находятся в равновесии в зоне $CBDC$, а между линиями BD и DE смесь существует в однофазном жидком состоянии B .

Как показано в предыдущем разделе, обычно фазовое равновесие тройной системы представляют при постоянном давлении и температуре с помощью тройной диаграммы Гиббса. Отметим, что иногда строят объемные изображения с помощью призмы в трехмерном пространстве $T - x_2 - x_3$ при фиксированном давлении или $p - x_2 - x_3$ при фиксированной температуре. На рис. 3.23 показано возможное представление не только двухфазного, но и трехфазного равновесия на треугольной диаграмме Гиббса для трехкомпонентной системы 1+2+3. Мольные доли x_2

и x_3 рассматриваются как независимые переменные. Три двухфазные области $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$ и $\beta\gamma$ группируются вокруг трехфазной области $\alpha\beta\gamma$. В случае равновесия $\alpha\beta$ области двухфазного равновесия соответствуют зависимости $x_3^\alpha(x_2^\alpha)$, $x_3^\beta(x_2^\beta)$.

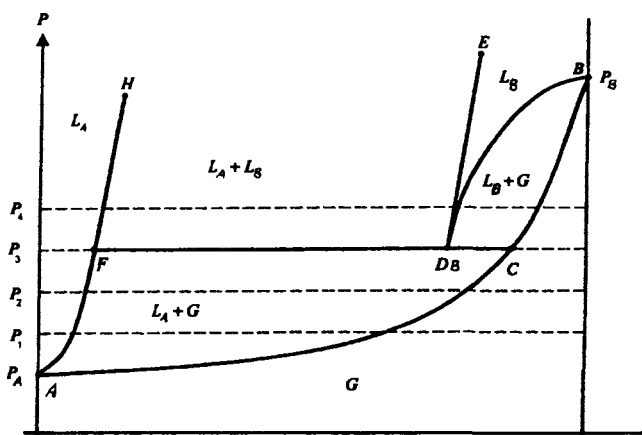


Рис. 3.22. Диаграмма “давление-состав” бинарной смеси при температуре T и трехфазном равновесии “газ-жидкость А- жидкость В” при давлении P_3 (по Бэйкеру с соавт.,1982 г.)

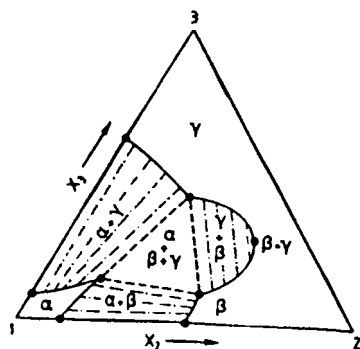


Рис. 3.23. Представление двух- и трехфазного равновесия при постоянных давлении p и температуре T на треугольной диаграмме Гиббса.
— бинодалн; - - - - - иоды

Ноды соединяют точки, соответствующие составам равновесных фаз. Диаграмма также показывает три однородные области α, β, γ и критическую точку $\beta = \gamma$. В критической точке составы равновесных фаз одинаковы, и поэтому длина ноды становится равной 0.

Результатам исследования фундаментальных проблем термодинамической теории гетерогенных равновесий в приложении к системам жидкость – пар и структурам диаграмм фазового равновесия посвящено немало публикаций в научных изданиях. Среди них мы выделим монографию А.Г. Морачевского, Н.А. Смирновой, Е.М. Пиотровской и др. “Термодинамика равновесия жидкость – пар” (Л.: Химия, 1989). Много полезных сведений содержит 2-томное издание С. Уэйлеса “Фазовые равновесия в химической технологии” (М.: Мир, 1989).

Классификация фазовых диаграмм “пар – жидкость” предложена Ван Кониненбергом и Скоттом (1980) и получила дальнейшее развитие в работе Роулинсона и Свинтона (1982). Анализ фазовых диаграмм экспериментально изученных систем позволил указанным авторам выделить 6 основных типов фазового поведения “пар – жидкость”. Кратко остановимся на некоторых из них, а с остальными можно познакомиться в научно-технической литературе, указанной выше и в конце данной главы.

Тип I

Рассматриваемый тип фазового поведения флюидов показан схематически на рис. 3.24 в p, T и T, x – проекциях. Этот тип фазового поведения найден, к примеру, в бинарных системах метана с n -алканами до n -пентана.

Для рассматриваемого типа характерно наличие только одной критической кривой. Это критическая кривая пар – жидкость $L=V$ с непрерывной зависимостью, идущей от критической точки компонента 1 до критической точки компонента 2.

Данному типу фазового поведения соответствуют $p-x$ и другие зависимости, подробно рассмотренные в п. 3.3. На рис. 3.25 показаны примеры p, x и T, x – диаграмм (сечений). p, x – диаграмма имеет такой же вид, как и на рис. 3.11. При T_3 и T_4 компонент 1 находится в сверхкритическом состоянии и p, x – диаграммы показывают бинарную

критическую точку. На T, x – диаграмме область парожидкостного состояния LV имеет при давлении p_1 вид, подобный, но “перевернутый” в сравнении с изображением на p, x – диаграмме. Отметим, что на T, x – диаграмме при давлении p_2 имеются две критические точки. Это соот-

ветствует тому, что на p, T – диаграмме при значении давления p_2 критическая кривая пересекается при двух температурах.

Тип V

Трехмерная диаграмма фазового состояния бинарной смеси данного типа приведена на рис. 3.26. Соответствующие проекции p, T и T, x представлены на рис. 3.27. Наряду с двухфазным парожидкостным равновесием показано трехфазное равновесие $L_1 L_2 V$ с критической конечной точкой $L_2 = L_1 V$ и критической конечной точкой $L_2 L_1 = V$. По определению, в конечной критической точке две фазы при трехфазном равновесии идентичны, и поэтому две соответствующие кривые из трех (находящихся в одной плоскости и характеризующих составы каждой из трех равновесных фаз) в p, T, x – пространстве соединяются в одной точке. Из этой точки берет свое начало соответствующая критическая область.

Критической конечной точке $L_2 = L_1 V$ соответствует минимальная температура трехфазного равновесия, и вследствие этого данная точка называется нижней критической конечной точкой (Low Critical Endpoint (*LCEP*)). В этой точке жидкие фазы L_1 и L_2 становятся идентичными. Критической конечной точке $L_2 L_1 = V$ соответствует максимальная температура трехфазного равновесия, и поэтому данная точка называется верхней критической конечной точкой (Upper Critical Endpoint (*UCEP*)). В этой точке жидкая L_1 и паровая V фазы становятся идентичными. В плоскостях $x = 0$ и $x = 1$ находятся кривые упругости паров двух чистых компонентов.

Характерными для этого типа фазового поведения являются не только трехфазное равновесие $L_2 L_1 V$ с критическими конечными точками *UCEP* $L_2 L_1 = V$ и *LCEP* $L_2 = L_1 V$, а также – прерывающаяся критическая кривая. Первая ветвь критической кривой связывает критическую точку более летучего компонента 1 ($x = 0$) с *UCEP*. Вторая ветвь идет от *LCEP* до критической точки менее летучего компонента 2 ($x = 1$). При температуре выше *UCEP* критической кривой соответствует состояние $L_2 = V$.

Примерами систем данного типа являются смеси “метан – *n*-гексан” и “этан – *n*-эйкозан”.

На рис. 3.28 изображены 4 характерные p, x – диаграммы для различных температур в диапазоне $T(L_2 = L_1V) \leq T \leq T(L_2L_1 = V)$, то есть от $LCEP$ до $UCEP$. При более низких и более высоких температурах фазовое поведение системы подобно типу I. На рис. 3.28 *b* p, x – диаграмма показана для температуры в интервале между $LCEP$ и критической температурой более летучего компонента. С понижением температуры составы фаз L_2 и L_1 3-фазного L_2L_1V равновесия сближаются, и давление трехфазного равновесия становится равным критическому давлению $L_2 = L_1V$. При температуре, соответствующей $LCEP$ (рис. 3.28 *a*), фазы L_2 и L_1 становятся идентичными. Двухфазная область L_2L_1 исчезает, и области двухфазного равновесия L_1V и L_2V объединяются в одну область LV . При этой температуре в области LV существует характерная горизонтальная точка перегиба в $L_2 = L_1$ критической точке. При температурах, превышающих температуру упругости паров более летучего компонента, область L_1V отходит от оси $x = 0$ (рис. 3.28 *c*). С дальнейшим увеличением температуры составы паровой V и жидкой L_1 фаз трехфазного равновесия L_2L_1V сближаются, и при температуре, соответствующей $UCEP$, становятся равными (рис. 3.28 *d*). При этой температуре область двухфазного равновесия LV исчезает, а области L_2V и L_2L_1 объединяются в одну область двухфазного парожидкостного равновесия LV . Отметим, что при $T = T(L_2L_1 = V)$ критическая точка является точкой перегиба.

В заключение раздела отметим, что фазовое поведение пластовых смесей месторождений нефти и газа весьма нетривиально, а инженеры-проектировщики часто сталкиваются с фактами крайне недостаточной информации о фазовом поведении интересующих их многокомпонентных систем.

Поэтому весьма важно иметь фундаментальные представления о массообменных процессах, происходящих в системах природных углеводородов. Автор надеется, что изложенный материал будет полезен для понимания и правильной интерпретации результатов исследований пластовых смесей месторождений природных газов и нефтей.

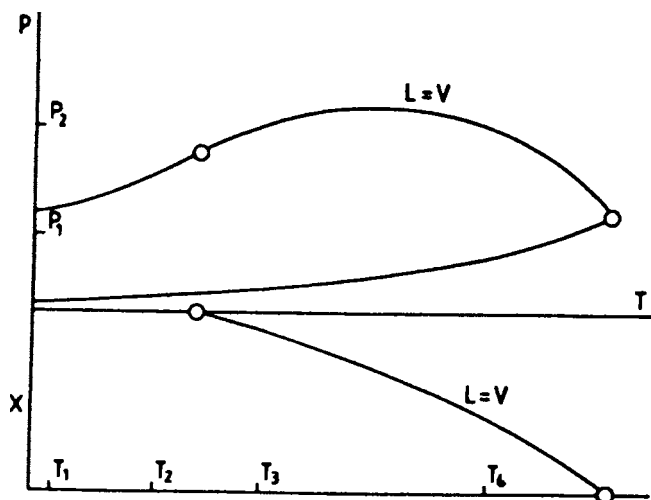


Рис 3.24. Комбинация p , T и T, x - проекций фазового состояния системы I-го типа.

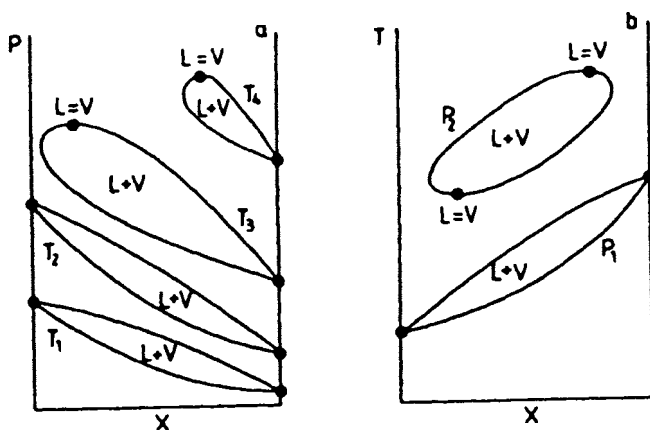


Рис. 3.25. Тип I фазового поведения.
 P, x - диаграммы при постоянной температуре (см.рис. 3.24);
 T, x -диаграммы при постоянном давлении

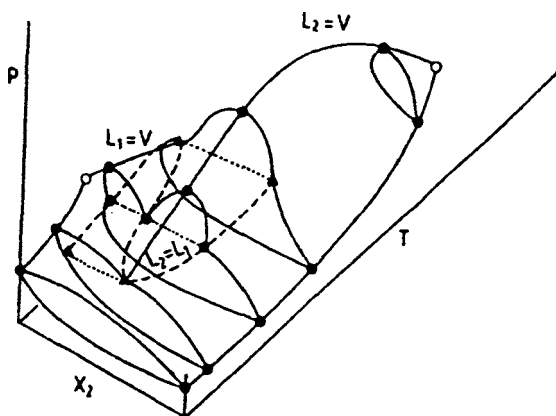


Рис. 3.26. Трехмерная p, T, x - диаграмма бинарной смеси с фазовым поведением V типа

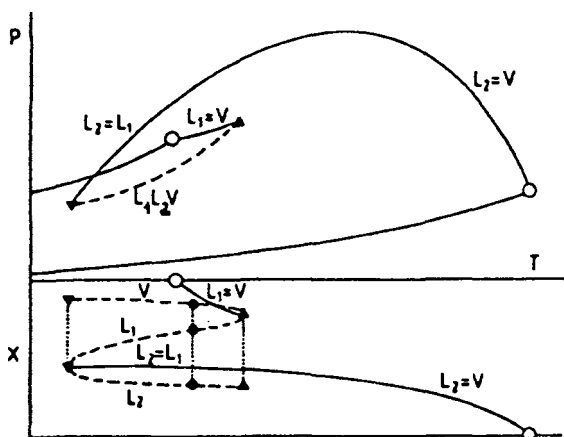


Рис. 3.27. Комбинация p, T и T, x - проекций фазового состояния системы V-го типа

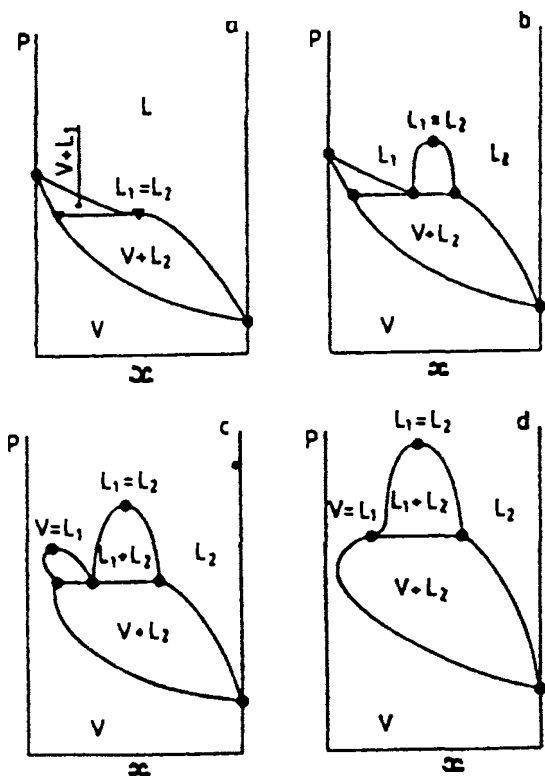


Рис. 3.28. Тип V фазового поведения. p, x - диаграмма при постоянной температуре T . См. рис 3.27.

- a) $T = T(L_2 = L_1V)$
- b) $T(L_2 = L_1V) < T < T(L = V)_{x=0}$
- c) $T(L = V)_{x=0} < T < T(L_2L_1 = V)$
- d) $T = T(L_2L_1 = V)$

Список литературы к главе 3

1. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992.
2. Термодинамика равновесия жидкость – пар / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др.; Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989.
3. Степанова Г.С. Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений. М.: Недра, 1974.
4. Степанова Г.С. Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа. М.: Недра, 1983.
5. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Энергоатомиздат, 1983.
6. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. – М.: Мир, 1989.
7. Baker L.E., Pierce A.C., Luks K.D. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria // SPEJ, 1982, v. 22, pp. 731-742.
8. De Loos Th W. Understanding Phase Diagrams / Supercritical Fluids. 1994, p. 65-89, Kluwer Academic Publishers.
9. Van Konynenburg P.H., Scott R.L. // Phyl. Trans. Roy Soc. 1980. V. 298 A, № 1442, p. 495-540.
10. Rowlinson J.S., Swinton F.L. Liquids and Liquid Mixtures. 3 rd ed. London: Butterworth, 1982. 328 p.

ГЛАВА 4.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, РАЗВИТИЕ, КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

4.1. Основные виды уравнений состояния

В течение многих десятилетий во всем мире проводятся интенсивные исследования, направленные на развитие методов описания фазового равновесия систем природных углеводородов. В значительной степени направленность этих исследований определяется потребностями практики: необходимостью повышения качества проектирования и эксплуатации нефтяных и газоконденсатных месторождений, определения оптимальных технологических условий промышленной обработки, транспортировки и заводской переработки добываемого сырья.

Выделяются три основных направления, доминировавших в разное время при математическом моделировании парожидкостного равновесия нефтегазоконденсатных смесей.

1. Использование принципа давления схождения [7, 16]. Это эмпирический подход, активно применявшийся до середины 70-х годов. В своей первооснове данный метод является графо-аналитическим. Его использование оказалось успешным при моделировании процессов промышленной обработки добываемого сырья. Однако наличие в смеси диоксида углерода и сероводорода значительно снижает точность расчета парожидкостного равновесия по данному методу. Некоторые исследователи адаптируют и применяют его и в настоящее время [17, 18].

2. Разработка комбинированных методов, основанных на применении уравнений состояния для описания свойств паровой фазы и теории регулярных растворов для расчета коэффициентов активности компонентов смеси в жидкой фазе. Среди этих методов наибольшее распространение получил метод Чао и Сидера, опубликованный в 1961 г. и применявшийся для моделирования процессов промышленной сепарации нефти и газа. При более высоких давлениях резко возрастает погрешность вычисления коэффициента активности компонента в жидкой фазе, что приводит к неправильному описанию парожидкостного равновесия. Метод Чао и Сидера описан в [7, 8].

3. Применение единых уравнений состояния для описания свойств сосуществующих равновесных фаз. Метод расчета фазового равновесия по уравнению состояния наиболее удобен, так как уравнение в компакт-

ной аналитической форме содержит максимальную информацию о данной системе.

Расчет фазового равновесия с использованием уравнений состояния основан на строгом применении классических положений термодинамики многокомпонентных систем – равенстве химических потенциалов (лечустей) компонента смеси во всех сосуществующих фазах.

Для чистого вещества уравнение состояния одновременно описывает свойства паровой и жидкой фаз на линии насыщения (при давлении упругости паров). Для многокомпонентной системы уравнение состояния является термодинамической моделью равновесных паровой и жидкой фаз в отдельности.

Используя единое уравнение состояния, можно рассчитать не только компонентные составы, плотность и долю равновесных фаз, но и их термодинамически согласованные теплофизические свойства (энтальпию, энтропию, изобарную и изохорную теплоемкости, дифференциальный и интегральный дроссель-эффект и т.д.). К достоинствам аппарата уравнений состояния относится также возможность расчета фазового равновесия смесей, состоящих как из углеводородов различного строения, так и многих неуглеводородных веществ. Добавим, что применение уравнений состояния позволяет моделировать не только двухфазное парожидкостное, но и многофазное равновесие (например, пар-жидкость-жидкость, пар-жидкость-твердое тело).

Учитывая сказанное, становится очевидным, почему с середины 70-х годов применение единых уравнений состояния стало основным направлением математического моделирования фазового равновесия систем природных углеводородов. Главная задача этого исследовательского направления – создание надежного и одновременно достаточно простого уравнения состояния.

Следует подчеркнуть, что к уравнениям состояния, используемым для расчета парожидкостного равновесия и калорических свойств природных нефтегазоконденсатных систем, предъявляются специфические требования. В состав природных смесей входят углеводороды различного строения (парафиновые, нафтенные, ароматические) и неуглеводородные вещества (сероводород, диоксид углерода, азот и др.). Следовательно, уравнение состояния должно достоверно описывать свойства разнообразных смесей, состоящих из перечисленных компонентов. При этом давление может принимать значения от десятых долей до многих десятков единиц МПа, а температура – от менее чем 200 К до 400 К и выше. Указанные пределы отражают термобарические условия, в которых могут находиться многокомпонентные системы в залежах природных углеводородов, в скважинах при их добыче на дневную поверхность, в технологических сооружениях при транспортировке, промысловой обработке и заводской переработке добываемого сырья. В то же время с инженерной

точки зрения при расчетах для природных смесей вполне допустима погрешность в несколько процентов, поскольку исходная информация не представляется с большей точностью.

К настоящему времени предложено большое число уравнений состояния для описания свойств систем природных углеводородов. В инженерной практике наиболее широкое применение нашли два вида: многокоэффициентные и кубические.

Теоретической базой многокоэффициентных уравнений состояния служит уравнение состояния в вириальной форме

$$pv/(RT) = 1 + B/v + C/v^2 + D/v^3 + \dots, \quad (4.1)$$

где $B, C, D, \dots$ – второй, третий, четвертый и т.д. вириальные коэффициенты.

Уравнение состояния в виде (4.1) было в 1901 г. предложено Каммерлинг-Оннесом.

Вириальные коэффициенты чистых веществ зависят только от температуры и отражают различные особенности вещества. Например, коэффициент B учитывает парные, коэффициент C – тройные, коэффициент D – четвертные взаимодействия частиц. Вириальные коэффициенты вычисляют на основании законов статистической механики. Основой для расчета служат соотношения, устанавливающие связь между энергией взаимодействия сферических молекул, расстоянием между ними и их расположением.

Для расчета свойств вещества при давлении, не превышающем половину величины критического давления, в правой части (4.1) сумму можно ограничить слагаемыми со вторым вириальным коэффициентом. Значения B для многих газов табулированы или выражены в виде функции $B = B(T)$.

Существуют сложности при определении вириальных коэффициентов более высокого порядка. Это делает невозможным применение вириального уравнения для описания состояний веществ при больших плотностях.

В связи с этим создаются эмпирические уравнения состояния, в которых давление представлено в виде полинома от плотности с коэффициентами, зависящими от температуры. Эти уравнения содержат также экспоненциальный член, введенный для компенсации членов более высокого порядка вириального уравнения.

Из этого вида уравнений состояния широкое применение при моделировании парожидкостного равновесия и теплофизических свойств смесей легких углеводородов получило восьмикoeffициентное уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина (*BWR*, 1951 г.) [4, 7] и его модификации. Наиболее распространенной модификацией уравнения *BWR* явилось 11-коэффициентное уравнение состояния Старлинга-Хана (*SH*, 1972 г.) [71]:

$$p = RT\rho + (B_0RT - A_0 - C_0/T^2 + D_0/T^3 - E_0/T^4)\rho^2 + \\ (RTb - a - d/T)\rho^3 + \alpha(a + d/T)\rho^6 + \\ (c\rho^3/T^2) \cdot (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2), \quad (4.2)$$

где $A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, a, b, c, d, \alpha, \gamma$ – коэффициенты; ρ – мольная плотность.

Для использования уравнения *SH* при расчете парожидкостного равновесия природных смесей Старлинг и Хан получили корреляционные зависимости коэффициентов уравнения состояния от значений критических давлений и температуры и ацентрического фактора веществ.

Расчеты парожидкостного равновесия многократно проводят при композиционном моделировании процессов, происходящих в залежах при разработке месторождений природных углеводородов, а также при проектировании технологических процессов промышленной подготовки и заводской переработки добываемого сырья. Поэтому наряду с точностью расчетов существенное значение имеет и сокращение необходимого для проведения расчетов времени ЭВМ. Многокоэффициентные уравнения типа *BWR* и *SH* достаточно сложны, для получения корней этих уравнений требуются итерационные процедуры. Для инженерных расчетов более удобными являются кубические (относительно объема) уравнения состояния. Они представляют второй основной вид уравнений состояния, применяющихся для моделирования фазового равновесия и теплофизических свойств систем природных углеводородов. Их теоретической основой является знаменитое уравнение Ван-дер-Ваальса. Уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового вида выгодно отличаются от уравнения *BWR* и его модификаций простотой и возможностью аналитического определения корней. При этом кубические уравнения состояния зачастую не только не уступают, но и превосходят многокоэффициентные уравнения по точности предсказания термодинамических свойств чистых веществ и их смесей. Это направление в разработке и применении уравнений состояния для моделирования фазового равновесия и теплофизических свойств нефтегазоконденсатных смесей стало доминирующим.

4.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Форма уравнения

В 1873 г. голландский физик Я.Д. Ван-дер-Ваальс в диссертации “О непрерывности газообразного и жидкого состояний” сформулировал уравнение состояния, ставшее основой для крупного направления в развитии методов моделирования свойств реальных газов и жидкостей.

Напомним, что для n молей вещества уравнение состояния идеального газа записывается следующим образом:

$$pV = nRT, \quad (4.3)$$

где p – давление; T – температура; V – объем, занимаемый n молями вещества; R – универсальная газовая постоянная.

В уравнении идеального газа (4.3) не учтено наличие сил притяжения между молекулами, когда они удалены друг от друга, и сил отталкивания, когда они сближены.

Действие сил отталкивания сводится к тому, что молекула не допускает проникновения в занимаемый ею объем других молекул. Следовательно, наличие сил отталкивания характеризуется эффективным объемом молекул. Для одного моля вещества этот объем обозначается буквой " b ", и по оценкам Ван-дер-Ваальса он должен в 4 раза превышать действительный объем молекул вещества. Итак, учет конечного объема молекул и наличия сил отталкивания сводится к тому, что в уравнении идеального газа доступным для изменения является не весь объем V , а лишь его часть $V - nb$.

Наличие сил притяжения между молекулами приводит к появлению внутреннего давления. Это давление пропорционально числу частиц в удельном объеме (n/V) и силе, с которой каждая частица притягивается другими частицами. Эта сила пропорциональна числу взаимодействующих частиц в удельном объеме (n/V). Поэтому дополнительное внутреннее давление на флюид приводит к уменьшению внешнего давления, которое необходимо приложить к флюиду для удержания его в заданном объеме.

С учетом рассмотренных двух поправок уравнение состояния идеального газа превращается в уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT, \quad (4.4)$$

где a , b – коэффициенты, называемые постоянными Ван-дер-Ваальса.

Физический смысл коэффициента a заключается в том, что он отражает действие межмолекулярных сил притяжения.

Для одного моля вещества уравнение состояния Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad (4.5)$$

где v – мольный объем.

Вид изотерм

На рис. 4.1 схематично представлена изотерма $ABDEFGH$ уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового вида в докритических условиях (кривая 1). Эта изотерма характерна для всех кубических уравнений и имеет вид s -образной кривой, непрерывной для жидкой и паровой фаз. Площади

BDE и EFG равны между собой. В соответствии с этим положением давление насыщения p_s и объемы сосуществующих паровой v'' и жидкой v' фаз можно определить посредством пересечения кривой $ABDEFGH$ горизонтальной линией таким образом, чтобы площади областей BDE и EFG были равны. Данное условие получило название "правило Максвелла". Математически оно записывается следующим образом

$$\int_{v'}^{v''} p dv - p_s (v'' - v') = 0 \quad (4.6)$$

Точки B и G (см. рис. 4.1) соответствуют молярным объемам жидкости и пара, находящихся в равновесии при давлении насыщения p_s и заданной температуре. Участки BD и GF характеризуют метастабильное состояние фаз, достигаемое экспериментально, а участок DEF – область, физически нереализуемую для чистого вещества, т.к. соответствует изменениям давления и объема в одном и том же направлении при постоянной температуре $(\partial p / \partial v)_T > 0$. Поэтому средний корень (точка E) физического толкования не имеет.

При давлениях, превышающих p_s , молярный объем жидкой фазы описывается ветвью, частью которой является отрезок AB , а молярный объем паровой фазы – ветвью, которой принадлежит отрезок GH .

Поскольку уравнение Ван-дер-Ваальса является кубическим относительно объема, то любая изотерма в докритических условиях имеет один или три действительных положительных корня, в то время как сверхкритические изотермы (см. рис. 4.1, кривая 3) имеют лишь один действительный положительный корень. Если моделируются pVT -свойства жидкой фазы, то при наличии трех действительных корней ее объему соответствует наименьший из положительных корней, а при вычислении свойств паровой фазы – наибольший из положительных корней.

Точка C на критической изотерме (см. рис. 4.1, кривая 2) обозначает критическую точку. Соответствующие этой точке координаты (p_c , v_c) являются критическими давлением и объемом. Критическая точка чистого вещества – точка перегиба функции $p = p(v)$. Эта точка характеризуется равенством нулю первой и второй производной давления по объему при критических температуре и объеме.

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T=T_c, v=v_c} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T=T_c, v=v_c} = 0. \quad (4.7)$$

Это означает, что для соответствия условиям критического состояния, а также для описания паровой и жидкой фаз требуется уравнение как минимум третьей степени по объему.

Коэффициенты уравнения

Применение условий в критической точке (4.7) дает следующие выражения для коэффициентов a и b уравнения (4.5)

$$a = 3p_c v_c^2 = 27R^2 T_c^2 / (64 p_c), \quad (4.8)$$

$$b = v_c / 3 = RT_c / (8 p_c). \quad (4.9)$$

Подставив выражения (4.8), (4.9) в уравнение состояния (4.5) и приняв $p = p_c$, $T = T_c$, $v = v_c$, получим, что величина коэффициента сжимаемости (z - фактора) в критической точке $z_c = p_c v_c / (RT_c)$, согласно уравнения Ван-дер-Ваальса, не зависит от характеристик вещества и равна 0,375.

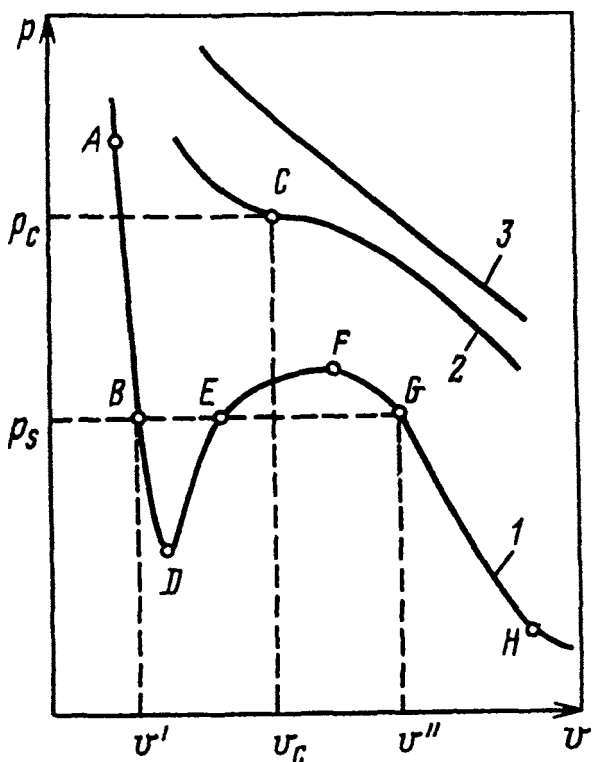


Рис. 4.1. Изотермы кубического уравнения состояния при температуре ниже (кривая 1), равной (кривая 2) и выше (кривая 3) критической

Приведенная форма уравнения

Используя выражения (4.8), (4.9), можно записать уравнение (4.5) в приведенном виде

$$(p_r + 3/v_r^2)(3v_r - 1) = 8T_r, \quad (4.10)$$

где $p_r = p/p_c$; $T_r = T/T_c$; $v_r = v/v_c$ – по определению, приведенные давление, температура и объем вещества.

Уравнение (4.10) содержит только безразмерные приведенные параметры и числовые коэффициенты, постоянные для всех веществ. Величины, характеризующие природу вещества, в это уравнение не входят. Это означает, что если вещества имеют одинаковые приведенные давление и температуру, то они имеют и одинаковый приведенный объем.

Записав уравнение состояния (4.5) при помощи приведенных переменных в виде (4.10), Ван-дер-Ваальс тем самым впервые сформулировал классический принцип соответственных состояний, согласно которому вещества, характеризующиеся одинаковыми значениями двух приведенных параметров, находятся в соответственных состояниях, т.е. обладают всеми одинаковыми приведенными параметрами.

Весьма подробно классический принцип соответственных состояний и его развитие изложены в монографии А.Ю. Намиота [13].

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса сыграло выдающуюся роль в теории жидкости и газа. На его основе были качественно предсказаны многие закономерности термодинамического поведения реального газа – фазовые переходы, критические явления, эффект Джоуля-Томсона и др. Уравнение Ван-дер-Ваальса послужило основой для создания и развития теории термодинамического подобия.

Однако в количественном отношении уравнение Ван-дер-Ваальса обладает существенными недостатками. Неправильно отражается температурная зависимость термодинамических величин. К примеру, из уравнения (4.5) следует линейная зависимость давления от температуры вдоль изохор, что не согласуется с экспериментальными данными. Из этого уравнения также неправильно следует, что изохорная теплоемкость c_v реального газа не зависит от плотности, так как

$$(\partial c_v / \partial v)_T = T \left(\partial^2 p / \partial T^2 \right)_v = 0.$$

Вириальная форма уравнения

Если уравнение состояния (4.5) переписать в виде $p = RT/(v-b) - a/v^2$ и правую часть разложить в ряд по $1/v$, то получим уравнение Ван-дер-Ваальса в вириальной форме

$$pv/RT = 1 + \frac{b-a/RT}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} + \dots \quad (4.11)$$

Из (4.11) следует, что третий и старше вириальные коэффициенты не зависят от температуры, что не соответствует действительности.

Направления модификации уравнения

Отталкиваясь от разработанного Ван-дер-Ваальсом теоретически обоснованного уравнения состояния, на протяжении всего прошедшего времени многие исследователи в разных странах модифицировали это уравнение состояния с целью более точного количественного описания термодинамических свойств веществ и их смесей.

В основном модификации касались члена уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывающего действие сил притяжения (внутреннего давления). Его в общем случае можно записать следующим образом

$$p_A = a(T) / g(v), \quad (4.12)$$

где $a(T)$ – зависящий от температуры коэффициент, который отражает действие межмолекулярных сил притяжения; $g(v)$ – функция мольного объема. Модифицировали как $a(T)$, так и $g(v)$.

Уделяется внимание преобразованиям и члена уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывающего действие сил отталкивания. В этих исследованиях, наоборот, член, учитывающий действие сил притяжения, в уравнении

оставляют в первоначальном виде, а выражение $\frac{RT}{(v-b)}$ заменяют чле-

ном, который находят при помощи модели "возмущенной твердой сферы". В справочном издании [21] отмечается, что эти уравнения изучены и проверены не столь подробно, как уравнение BWR и наиболее распространенные уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового вида, в которых модифицировался член p_A . Более того, они не всегда имеют теоретическое обоснование, так как потенциалам жесткой сферы и прямоугольной ямы присущ исключительно эмпирический характер. Однако, безусловно, исследования в этом направлении весьма перспективны.

К настоящему времени опубликовано очень большое число модификаций уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Они отражены в специальных аналитических обзорах [3, 21, 28].

Ограничимся тем, что проследим эволюцию уравнений состояния Ван-дер-Ваальсового вида, сыгравших значительную роль в повышении точности описания фазового равновесия и теплофизических свойств систем природных углеводородов и нашедших широкое применение в инженерной практике.

4.3. Уравнение Редлиха-Квонга и его модификации

Форма уравнения

Большим шагом вперед в моделировании термодинамических свойств газов стало опубликованное в 1949 г. уравнение состояния Редлиха-Квонга (RK) [61]

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}, \quad (4.13)$$

где a , b – коэффициенты.

Коэффициенты уравнения

Коэффициенты уравнения (4.13) получены, из условий в критической точке (4.7) и вычисляются по выражениям

$$a = 0,42747 \cdot R^2 T_c^2 / p_c; \quad b = 0,08664 \cdot R T_c / p_c \quad (4.14)$$

Для расчета по уравнению (4.13) свойств многокомпонентных систем Редлих и Квонг предложили вычислять его коэффициенты следующим образом:

$$a_m = \left(\sum_{i=1}^N y_i a_i^{0.5} \right)^2; \quad b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i, \quad (4.15)$$

где a_i , b_i – коэффициенты чистого i -го компонента; y_i – мольная доля i -го компонента в смеси; N – общее число компонентов в смеси.

Редлих отмечает, что, разрабатывая уравнение состояния, они не руководствовались какими-либо определенными теоретическими обоснованиями. Поэтому его можно рассматривать как удачную эмпирическую модификацию уравнения Ван-дер-Ваальса. Введение температурной зависимости $T^{0.5}$ в знаменатель члена p_A позволило существенно улучшить описание pVT -свойств газов, в частности, второго вириального коэффициента. Вследствие изменения знаменателя более близким к реальным величинам стало значение z – фактора в критической точке. Если для уравнения Ван-дер-Ваальса оно равно 0,375, то для уравнения RK оно стало равным 0,333 (3) в связи с заменой в знаменателе члена p_A " v^2 " на " $v(v+b)$ ".

Естественно, что повышение точности pVT -зависимостей привело к более точному расчету коэффициента летучести газов. Это было использовано Чао и Сидером в 1961 г., которые взяли уравнение RK за основу моделирования свойств паровой фазы при создании комбинированного метода расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем [7, 8]. Используя уравнение RK, Эдмистер в 1968 г. разработал ряд диаграмм для коэффициентов сверхсжимаемости и летучести [35]. Следует, однако, отметить, что уравнение RK адекватно описывает pVT -свойства газовой фазы лишь при весьма умеренных давлениях. В первом прибли-

жении это уравнение можно по точности сравнить с уравнением состояния со вторым вириальным коэффициентом. Отсюда вытекает, что уравнение RK дает удовлетворительные результаты при таких термобарических условиях, когда приведенный объем вещества превышает 2.

Таким образом, уравнение RK широко использовалось для расчета свойств паровой (газовой) фазы, как чистых веществ, так и смесей парафиновых углеводородов. Однако при использовании уравнения RK для смесей веществ, состоящих из молекул различного строения, а также при описании свойств жидкой фазы погрешность расчетов резко возрастает.

Совершенствованию уравнения (4.13) посвящено значительное число исследований.

Модификация Алани-Кеннеди-Багга

Авторы работ [27, 30] предложили для повышения точности расчетов по уравнению RK принять коэффициенты " a " и " b " зависящими от температуры. Выражения, предложенные в указанных работах, имеют вид

$$a = K \cdot \exp(NT); b = MT + C. \quad (4.16)$$

Значения коэффициентов K , N , M , C получены для сероводорода, диоксида углерода, азота и углеводородов парафинового ряда от метана до n -гексана обработкой экспериментальных данных по плотности этих веществ. Остальные углеводороды объединены в группу C_7 + высшие (C_7 +), для которой также по выражениям (4.16) рассчитываются значения коэффициентов " a " и " b ".

Использование данной модификации уравнения RK нашло применение, главным образом, в расчетах плотности жидкой углеводородной фазы. В расчетах парожидкостного равновесия природных нефтегазоконденсатных систем важное значение имеет представление группы C_7 + в виде фракций, однако это не предусмотрено авторами работ [27, 30].

Модификация Вильсона (RKW)

В 1964 г. Вильсон [78] предложил при расчете парожидкостного равновесия вычислять с использованием уравнения состояния (4.13) летучести компонентов, как в паровой, так и в жидкой фазах. С этой целью он модифицировал коэффициент " a ". Из выражения (4.14) следует, что

$$a = 4,934 \cdot T_r^{-1,5} \cdot bRT^{1,5} \quad (4.17)$$

В 1966 г. Вильсон [79] рекомендовал применять следующую зависимость

$$a = 4,934 \cdot \left[1 + (1,45 + 1,62\omega) \cdot (T_r^{-1} - 1) T_r^{-0,12} \cdot bRT^{1,5} \right] \quad (4.18)$$

Для получения выражения (4.18) были использованы значения коэффициента Риделя различных веществ. Этот коэффициент определяется наклоном кривой давления насыщенного пара в критической точке [15, 62].

Отметим, что если при расчете коэффициента "а" по выражению (4.17) вещество характеризуется двумя параметрами – критическими давлением и температурой, то для использования зависимости (4.18) требуется знание третьего параметра – ацентрического фактора ω . Введение третьего параметра стало важным шагом в совершенствовании кубических уравнений состояния. Остановимся на этом подробнее.

Двухпараметрическая классическая форма принципа соответственных состояний, рассмотренная выше при описании уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, справедлива лишь для молекул, обладающих шаровой симметрией, не имеющих дипольных моментов и не проявляющих квантовых эффектов, т.е. для неполярных веществ. В остальных случаях необходимо введение дополнительных безразмерных параметров. В качестве третьего параметра Питцером был введен так называемый "ацентрический фактор", величина которого определяется исходя из зависимости приведенного давления пара от приведенной температуры. Из классической формулировки принципа соответственных состояний следует универсальность зависимости приведенного давления p_s^* от приведенной температуры T_r . Однако, поскольку двухпараметрическая форма принципа соответственных состояний справедлива лишь для веществ, состоящих из частиц с шаровой симметрией, то и универсальная зависимость $p_s^* = p_s^*(T_r)$ будет соблюдаться достаточно точно лишь для таких веществ. Вещество с молекулами, отклоняющимися от шаровой симметрии, будет иметь значение приведенного давления пара, отклоняющееся от значения, соответствующего универсальной зависимости при такой же температуре. Величина этого отклонения при приведенной температуре $T_r = 0,7$ и была принята Питцером за третий параметр. Согласно универсальной зависимости, при приведенной температуре $T_r = 0,7$ приведенное давление $p_{sr}^* = 0,1$. Ацентрический фактор ω данного вещества есть разность между десятичным логарифмом приведенного давления насыщенного пара при $T_r = 0,7$ для вещества, подчиняющегося универсальной зависимости, и десятичным логарифмом приведенного давления пара данного вещества при той же приведенной температуре

$$\omega = \lg(0,1) - \lg[p_{sr}^*(T_r = 0,7)] = -1 - \lg[p_{sr}^*(T_r = 0,7)] \quad (4.19)$$

Если величина приведенного давления пара вещества при $T_r = 0,7$ не отличается от величины, снимаемой с универсальной кривой, то $\omega = 0$. Чем сильнее форма молекул вещества отклоняется от шаровой симметрии, тем больше величина ацентрического фактора. Таким образом, Вильсон стал первым исследователем, который ввел ацентриче-

ский фактор в качестве третьего параметра для расчета коэффициентов уравнения состояния. Использование этого параметра, учитывающего асимметрию молекул, стало важным шагом в развитии кубических уравнений состояния.

Результаты проведенного С.Д. Барсуком [1] анализа показали, что при расчете парожидкостного равновесия бинарных систем на основе уравнения Редлиха-Квонга-Вильсона (РКВ) при низких температурах существенно занижаются коэффициенты распределения этана и более тяжелых углеводородов и завышаются – метана и азота при температуре выше 203 К.

Модификация Чу и Прауснитца

Чу и Прауснитц (1968 г.) [60] предложили при расчете по уравнению (4.13) применять следующие выражения для вычисления коэффициентов “ a ” и “ b ” чистых веществ

$$a = \Omega_a \cdot R^2 T_c^{2,5} / p_c; \quad b = \Omega_b \cdot R T_c / p_c, \quad (4.20)$$

где Ω_a и Ω_b – безразмерные коэффициенты, зависящие от температуры.

Для моделирования свойств смеси веществ Чу и Прауснитц вычисляют коэффициент “ b ” по правилу аддитивности (4.15), а для расчета коэффициента “ a ” используют среднегеометрическое правило смешения

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij}, \quad (4.21)$$

где a_{ij} определяется следующим образом

$$a_{ij} = \Omega_{a,ij} R^2 T_{c,ij}^{2,5} / p_{c,ij}, \quad (4.22)$$

$$\Omega_{a,ij} = 0,5 \cdot (\Omega_{a,i} + \Omega_{a,j}), \quad (4.23)$$

$$p_{c,ij} = z_{c,ij} R T_{c,ij} / v_{c,ij}, \quad (4.24)$$

$$v_{c,ij} = \left[0,5 \cdot (v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}) \right]^3, \quad (4.25)$$

$$z_{c,ij} = 0,291 - 0,08 \cdot \omega_{ij} \quad (4.26)$$

$$\omega_{ij} = 0,5 \cdot (\omega_i + \omega_j) \quad (4.27)$$

При вычислении $T_{c,ij}$, входящего в равенство (4.22), Чу и Прауснитц использовали среднегеометрическое правило смешения с введением поправочного параметра – коэффициента парного взаимодействия

$$T_{c,ij} = (1 - k_{ij}) (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0,5} \quad (4.28)$$

Для расчета значений k_{ij} нескольких пар веществ использовались, как это делается и в настоящее время, экспериментальные данные по парожидкостному равновесию соответствующих бинарных систем.

Значения величин Ω_a и Ω_b для различных веществ отличаются и тем в большей степени отстоят от универсальных значений, вытекающих из условий (4.7), чем в большей степени данное вещество не подчиняется двухпараметрической форме теоремы соответственных состояний. Чу и Прауснитц определяли значения Ω_a и Ω_b в отдельности для каждой из фаз, пользуясь экспериментальными pVT -данными на линии насыщения вещества.

Фактически такой подход означает использование двух уравнений типа (4.13) с различными значениями коэффициентов. Одно из этих уравнений моделирует свойства газовой (паровой) фазы вещества, а другое – жидкой фазы. Чу и Прауснитц не рекомендовали использовать коэффициенты Ω_a и Ω_b , найденные по результатам экспериментального изучения объемного поведения веществ при условиях насыщения жидкости, для расчета летучести веществ в жидкой фазе. Поэтому уравнение (4.13) использовалось ими лишь для описания термодинамических свойств паровой фазы, а для расчета свойств жидкой фазы применялась теория регулярных растворов.

Модификация Иоффе и Зудкевича

Иоффе и Зудкевич [82] описали способ расчета коэффициентов Ω_a и Ω_b , основанный на использовании данных экспериментального изучения парожидкостного равновесия чистых веществ. При этом, в отличие от способа Чу и Прауснитца, использовалось условие равенства летучестей паровой и жидкой фаз вещества на линии насыщения. Результаты расчетов показали, что для большинства углеводородов, находящихся в жидком состоянии, значения коэффициентов Ω_a и Ω_b почти не меняются с температурой. В то же время значения этих коэффициентов для паровой фазы сильно зависят от температуры. Иоффе и Зудкевич показали, что при расчете парожидкостного равновесия для вычисления летучести вещества в паровой фазе можно использовать значения коэффициентов Ω_a и Ω_b , полученные для описания свойств жидкой фазы.

Модификация Симонэ и Бехара (RKSB)

Симонэ и Бехар [67] привели корреляционные выражения для расчета коэффициентов Ω_a и Ω_b . Для вычисления значений этих коэффициентов необходимо знать критические температуру T_c и давление p_c , а также ацентрический фактор вещества ω

$$\Omega_a = \Omega_b \Omega_{ab}; \quad \Omega_b = \Omega_b^o + \Omega_b' \cdot (T_r - 1) + \Omega_b'' \cdot (T_r - 1)^2, \quad (4.29)$$

где

$$\Omega_b^o = 0,0826 - 0,0122 \cdot \omega;$$

$$\Omega_b' = 0,0220 - 0,0127 \cdot \omega;$$

$$\Omega_b'' = -0,0072 - 0,02905 \cdot \omega;$$

$$\Omega_{ab} = 5,06364 + \omega \cdot (8,81715 \cdot T_r^{-1} - 8,10914).$$

Обозначим модификацию уравнения (4.13), использующую для вычисления коэффициентов "а" и "b" выражения (4.18), (4.29), по имени их авторов, *RKSB*.

Модификация С.Д. Барсука и О.А. Беньяминовича

В работах [1, 2] предложен способ расчета парожидкостного равновесия смесей парафиновых углеводородов от метана до *n*-декана, а также азота, диоксида углерода и сероводорода. Сохранив форму уравнения (4.13), авторы модифицировали метод определения коэффициента "а" для чистых веществ. Коэффициент "а" представляется в виде

$$a = \left[A + B(T_r^{-1} - 1) + C(T_r^{-1} - 1)^2 \right] bRT^{1,5} \quad (4.30)$$

Величина коэффициента *A* для углеводородов от метана до *n*-пентана принята равной 4,934. Следует отметить, что при использовании уравнения (4.13) и равенства (4.30) значение коэффициента *A* должно быть равным для любых веществ. Это следует из условий (4.7), характеризующих критическую точку. Однако авторы [1, 2] для углеводородов от *n*-гексана до *n*-декана, для азота, диоксида углерода и сероводорода получили различные значения коэффициента *A*. Фундаментальные условия (4.7) не были использованы, а значение коэффициента *A* определялось из уравнений (4.13), (4.30) после подстановки $T = T_c$, $p = p_c$, $v = v_c$. Такой подход означает лишь то, что коэффициент *A* определяется по одной точке, для которой известны экспериментальные значения давления, температуры и мольного объема. При этом для уравнения состояния нет никаких признаков о том, что эта точка – критическая. Наоборот, определенные из уравнения состояния (4.13) с учетом (4.14) для коэффициентов "b" и (4.30) для коэффициента "а" значения температуры и давления вещества в критической точке будут тем больше отличаться от экспериментальных величин, чем сильнее значение коэффициента *A* отличается от 4,934. В свою очередь, неверное определение критической точки приводит к погрешностям при расчете давления насыщенного пара вещества, области существования жидкой фазы. Это отрицательно влияет и на точность расчета парожидкостного равновесия смесей веществ.

Для чистых веществ коэффициенты *B* и *C* в выражении (4.30) определялись с использованием экспериментальных данных о равновесии пар-жидкость бинарных веществ. Экспериментальные данные о свойст-

вах чистых веществ не привлекались, коэффициенты парного взаимодействия не вводились.

Для анализа точности расчетов парожидкостного равновесия по уравнению состояния (4.13) с коэффициентом "а" в форме (4.30) авторами метода вычислены параметры фазового равновесия бинарных, трех- и многокомпонентных смесей в интервале температур от 73 К до 413 К и давлений от 0,15 до 14,0 МПа (но не более 0,9 от критического давления смеси). Данные таблиц работы [1] свидетельствуют, что отклонения расчетных величин коэффициентов распределения от экспериментальных значений достигают 30-50 %. Результаты расчетов для бинарных систем показывают, что рассматриваемая модификация уравнения *RK* в области температур выше 0,6 приведенной температуры T_r смеси обеспечивает точность расчета коэффициентов распределения, сопоставимую с уравнениями *BWR* и *SH*. В области температур ниже 0,5 T_r точность расчета ниже, чем по уравнению *SH*.

Несмотря на отмеченные недостатки, описанная модификация уравнения *RK* плодотворно применялась для моделирования процессов промышленной обработки и заводской переработки добываемого газоконденсатного сырья.

Опыт применения для систем природных углеводородов

Уравнение состояния Редлиха-Квонга (4.13) с коэффициентами в форме (4.20) нашло применение в инженерной практике. В 1979 г. Ярборо [81] использовал обобщенные зависимости для упругости паров, плотностей насыщенных пара и жидкости для получения зависимостей Ω_a и Ω_b от приведенной температуры и ацентрического фактора (рис. 4.2). Эти зависимости резко возрастают при приближении к критической точке. Для температур выше критической Ярборо принял значения $\Omega_a = 0,42747$ и $\Omega_b = 0,08664$, в точности соответствующие уравнению *RK*. В тестовых расчетах парожидкостного равновесия многокомпонентных систем были использованы коэффициенты парного взаимодействия, значительно улучшающие точность расчета составов паровой и жидкой фаз (об этих коэффициентах подробно написано ниже).

В 1984 г. Турек с соавторами [73] использовали описываемый подход к модификации уравнения Редлиха-Квонга для фазового равновесия смесей диоксида углерода со смесями, моделирующими пластовые нефти. Во-первых, они приняли, что Ω_a и Ω_b зависят от температуры и при ее значениях выше критической и, во-вторых, использовали поправочные коэффициенты парного взаимодействия не только для расчета коэффициента "а", но и "b". В результате таких "подгонок" была значительно улучшена, в сравнении с работой Ярборо, точность расчета давления насыщения и составов равновесных паровой и жидкой фаз. Однако, не-

смотря на сделанные модификации, расчетная плотность жидкой фазы значительно расходилась с замеренными значениями.

Скаменка и Тассиос [64] анализировали характер изменения от температуры коэффициента "а" и "b" уравнения (4.13). Значения коэффициентов для различных веществ определялись подстановкой в уравнение состояния экспериментальных pVT -данных. Исследование показало, что коэффициент "а" значительно меняется в широкой области изменения температуры, а коэффициент "b" существенно меняется лишь в критической области. Данные результаты находят подтверждение и на рис. 4.2, если рассматривать кривые для $\omega \leq 0,5$. Это может служить обоснованием того, что некоторые методы уточнения уравнения состояния RK касались лишь коэффициента "а". Самой значительной работой в этом направлении, несомненно, является модификация уравнения Редлиха-Квонга, выполненная в 1972 г. итальянским ученым Дж. Соаве [68]. Поскольку эта модификация получила широкое распространение в инженерной практике, рассмотрим ее более подробно.

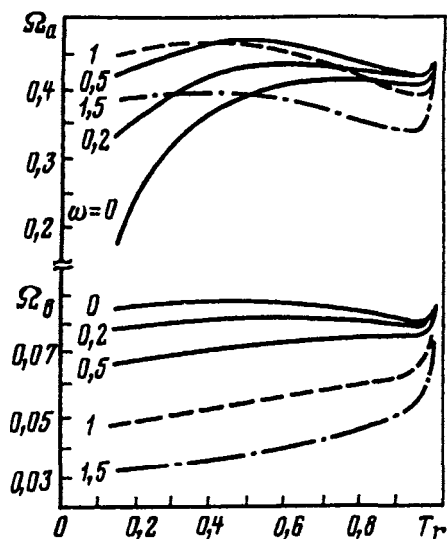


Рис. 4.2. Зависимости от приведенной температуры коэффициентов модифицированного уравнения состояния Редлиха-Квонга при различных значениях ацентрического фактора (по Ярборо)

4.4. Уравнение Соаве-Редлиха-Квонга (SRK)

Форма уравнения

Соаве модифицировал уравнение Редлиха-Квонга, представив его в следующем виде

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}, \quad (4.31)$$

где a , b – коэффициенты, причем коэффициент " a " зависит от температуры.

Коэффициенты уравнения

Коэффициент " a " определяют следующим образом

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega), \quad (4.32)$$

где

$$a_c = 0,42747 \cdot R^2 T_c^2 / P_c; \quad (4.33)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + m \cdot (1 - T_r^{0,5}) \right]^2; \quad (4.34)$$

$$m = 0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2. \quad (4.35)$$

Коэффициент " b " вычисляется согласно (4.14).

Сравнивая уравнения состояния (4.13) и (4.31) с учетом записи коэффициентов " a " (4.14) и (4.32), " a_c " (4.33) и α (4.34), легко заметить, что Соаве вместо температурной функции $T_r^{0,5}$ во втором члене правой части уравнения состояния Редлиха-Квонга записал температурную функцию в виде (4.34). Поскольку коэффициент m в (4.34) зависит от ацентрического фактора, то, естественно, для различных веществ его значения отличаются и тем в большей степени, чем сильнее различие в строении молекул, косвенно характеризующемся значением ацентрического фактора.

В основу определения зависимости $\alpha = \alpha(T_r, \omega)$ Соаве было положено условие точного расчета по уравнению состояния (4.31) давления насыщенного пара вещества. В состоянии насыщения летучести сосуществующих жидкости f' и пара f'' равны. При фиксированной температуре $T < T_c$ условию $f' = f''$ соответствует единственное значение α . Рассчитав для девяти углеводородных веществ значение α при различных температурах, Соаве получил, что зависимости, построенные в координатах $\alpha^{0,5} \div T_r^{0,5}$, являются практически прямолинейными. Приняв форму зависимостей $\alpha = \alpha(T_r)$ в виде (4.34), он определил значения коэффициента m по величине α при $T_r = 0,7$ (т.е. при значении температуры,

соответствующем определению ацентрического фактора) и полученные значения m аппроксимировал полиномом второго порядка (4.35).

В 1978 г. Грабоски и Дауберт [40] предложили использовать зависимость, полученную с учетом значений α в широком диапазоне изменения температуры насыщенного пара, а не только при $T_r = 0,7$. Их зависимость имеет вид

$$m = 0,48508 + 1,55171 \cdot \omega - 0,15613 \cdot \omega^2 \quad (4.36)$$

Отметим, что при $T_r = 1$ значение α равно 1, а при $T_r > 1$ также применяется функция (4.34), то есть, экстраполируются значения α , рассчитанные при $T_r < 1$.

Для расчета парожидкостного равновесия и теплофизических свойств многокомпонентных систем Соаве предложено коэффициенты "a", "b" фазы определять по правилам смешения

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) \cdot y_i y_j \cdot (a_i a_j)^{0,5}; \quad (4.37)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i, \quad (4.38)$$

где N – число компонентов в смеси; c_{ij} – поправочный коэффициент парного взаимодействия, призванный интегрально учесть особенности взаимодействия молекул разного строения и размера в смеси; y_i – мольная доля i -го компонента в фазе; a_i – коэффициент "a" для чистого i -го компонента ($a_i = a_{ci} \alpha_i$).

Опубликованные значения коэффициентов парного взаимодействия приведены в справочниках [7, 15, 62].

Оценка точности

В 1972 г. Соаве оценивал только точность расчета давления насыщенного пара чистых веществ. Затем другие ученые более широко исследовали возможности уравнения состояния SRK. В частности, Вест и Эрбар [77], Ли и Д.Алив [49], Маллен, Де Монтанелло и Пурон [51], Пенг, Д.Робинсон и П.Бишной [59] дали оценку точности вычисления парожидкостного равновесия многокомпонентных систем и плотностей паровой и жидкой фаз.

Среднее расхождение рассчитанных и экспериментально определенных значений коэффициентов распределения ($K_i = y_i / x_i$) составило 7 %, плотности жидкой фазы – 10 %. Анализ расчетов показал, что если в состав смеси входят ароматические и нафтенновые углеводороды, а также неуглеводородные компоненты, то использование коэффициентов

парного взаимодействия значительно повышает точность расчетов составов равновесных фаз.

Модификация для полярных веществ

Для веществ с ярко выраженной полярностью (таких, как вода, спирты и т.п.), Соаве в 1979 г. [69] предложил вычислить функцию α следующим образом

$$\alpha = 1 + (1 - T_r)(K + n \cdot T_r), \quad (4.39)$$

где K , n – параметры, которые следует рассчитывать на основе экспериментальных данных о давлении паров каждого вещества.

В случае присутствия в смеси полярных компонентов предлагается применять два вида коэффициентов парного взаимодействия – одни при расчете "а" и другие – при вычислении коэффициента "b". Оценки величин некоторых коэффициентов парного взаимодействия даны, в частности, Эвелингом и Муром [36].

В заключение отметим, что, несмотря на простоту, осуществленная Соаве модификация уравнения Редлиха-Квонга явилась очень эффективной и позволила улучшить моделирование pVT -свойств не только паровой (газовой) фазы, но и газированной жидкой фазы. И все же, безусловно, свойства паровой фазы моделируются модификациями уравнения состояния Редлиха-Квонга значительно более точно, чем свойства жидкой фазы. Для точного описания фазового равновесия необходимо правильно определять свойства обеих сосуществующих фаз.

4.5. Уравнение Пенга-Робинсона (PR) и его модификации. Использование шифт-параметра для уточнения расчета плотности углеводородных смесей

В 1975 г. Д.Робинсон и Пенг [58] разработали модификацию уравнения Ван-дер-Ваальса, получившую широчайшее применение в инженерной практике моделирования процессов разработки и эксплуатации месторождений природного газа и нефти, транспорта и заводской переработки систем природных углеводородов.

Цели, которые ставили перед собой авторы новой модификации кубического уравнения состояния, сформулированы следующим образом:

- ✓ выразить коэффициенты уравнения состояния через p_c , T_c и ω ;
- ✓ повысить точность расчета свойств жидкой фазы;
- ✓ повысить точность моделирования свойств вблизи критической точки;
- ✓ вводить не более одного параметра бинарного взаимодействия.

Форма уравнения

Уравнение состояния Пенга-Робинсона (PR) имеет вид

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (4.40)$$

где a , b – коэффициенты, причем коэффициент " a " зависит от температуры.

Коэффициенты уравнения

Структура коэффициента " a " аналогична (4.32). Температурная функция $\alpha(T_r, \omega)$ записывается согласно выражению (4.34), но при этом зависимость входящего в эту функцию коэффициента m от ацентрического фактора имеет следующий вид:

$$m = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (4.41a)$$

Позднее (1978 г.) для веществ с ацентрическим фактором $\omega > 0,49$ было предложено вычислять значения m по выражению

$$m = 0,37964 + 1,408503\omega - 0,16442\omega^2 + 0,016666\omega^3 \quad (4.41b)$$

Выражения для расчета коэффициентов " a_c " и " b " получаются в результате использования условий в критической точке (4.7):

$$a_c = 0,457235 \cdot R^2 T_c^2 / p_c \quad (4.42)$$

$$b = 0,077796 \cdot R T_c / p_c \quad (4.43)$$

Главное различие уравнений состояния RK и PR заключается в том, что Д.Робинсон и Пенг изменили знаменатель члена уравнения, характеризующего действие сил притяжения. Ввод дополнительного члена " $b(v-b)$ " привел к тому, что z -фактор в критической точке стал равным 0,3074. Напомним, что для уравнения Редлиха-Квонга и всех его описанных выше модификаций, включая уравнение SRK , $z_c = 0,333(3)$. Таким образом, z_c , определяемое по уравнению PR , ближе к реальному диапазону изменения z_c .

Значения температурной функции $\alpha(T_r, \omega)$ были рассчитаны Пенгом и Д.Робинсоном по изложенной выше методике Соаве, но для аппроксимации коэффициента m были использованы значения α , полученные для серии температур, а не только для $T_r = 0,7$, как это было сделано Соаве.

При определении свойств смесей по уравнению состояния (4.40) коэффициенты " a " и " b " рассчитываются соответственно по правилам (4.37), (4.38).

Оценка точности

А.И. Брусиловский провел сравнение точности расчета по различным уравнениям состояния свойств веществ, входящих в состав природных газоконденсатонефтяных систем. С этой целью рассчитывались давление насыщенного пара, мольные объемы насыщенных паровой и жидкой фаз, а также теплоты парообразования для таких компонентов, как метан, *n*-гексан, *n*-октан (*n*-алканы), циклопентан и циклогексан (циклоалканы), бензол и толуол (ароматические углеводороды), азот, диоксид углерода и сероводород. Результаты этих расчетов приведены в табл. 4.1 и 4.2.

Экспериментальные данные для сероводорода приведены в монографии Сэйджа и Лэси [63], остальные – в справочнике Н.Б. Варгафтика [6]. Из сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными можно сделать следующие выводы:

1. Давление насыщенного пара наиболее точно рассчитывается по уравнению состояния Пенга-Робинсона (*PR*). Лишь для одного из десяти рассмотренных веществ – толуола – более точным (вернее, менее неточным) оказался расчет по уравнению Соаве-Редлиха-Квонга (*SRK*).

2. Плотность насыщенного пара рассчитывается со средней погрешностью ниже 3 % по всем уравнениям состояния, кроме уравнения Симонз-Бехара (*RKSB*). Из рассмотренных веществ для двух – метана и азота – более точным оказалось уравнение *SRK*, для бензола – уравнение Вильсона-Редлиха-Квонга (*RKW*), для остальных – уравнение *PR*.

3. Плотность насыщенной жидкости рассчитывается наиболее точно по уравнению *PR*. Среднее относительное отклонение от экспериментальных значений колеблется от 5 % для *n*-гексана до 7,7 % для азота. По другим рассмотренным уравнениям состояния точность расчета плотности насыщенной жидкости значительно ниже, чем по уравнению *PR*.

4. При расчете теплот парообразования наименьшая погрешность, в среднем, достигается при применении уравнения состояния *PR*.

Таким образом, разработанные в 60-е и 70-е годы Вильсоном, Соаве, Д.Робинсоном и Пенгом двухкоэффициентные уравнения состояния Вандер-Ваальсового вида позволили существенно улучшить моделирование термических и калорических свойств веществ, входящих в состав природных смесей. Более точным среди этих уравнений является уравнение состояния Пенга-Робинсона. Наиболее эффективное применение уравнений состояния для моделирования фазового равновесия природных углеводородов может быть существенно при наличии матрицы коэффициентов парного взаимодействия компонентов смесей. В связи с этим А.И. Брусиловский (1980 г.) рассчитал значения этих коэффициентов для уравнения состояния Пенга-Робинсона. Расчеты проведены для 66 бинарных систем, состоящих из различных углеводородов и таких неуглеводородных веществ, как азот, диоксид углерода и сероводород.

Таблица 4.1

Среднеарифметические значения модулей относительных расхождений (%) расчетных и экспериментальных давлений насыщенного пара чистых веществ

№	Вещество	Уравнение состояния				
		RK	RKW	RKSB	SRK	PR
1.	Метан	7,71	5,47	10,88	1,90	1,56
2.	n-Гексан	27,48	1,08	17,96	2,22	1,08
3.	n-Октан	40,42	2,70	24,13	1,15	0,92
4.	Циклопентан	17,84	2,34	18,09	1,19	0,39
5.	Циклогексан	18,86	0,54	15,34	3,31	2,40
6.	Бензол	18,70	2,82	17,67	1,02	0,87
7.	Толуол	18,74	10,20	29,70	7,20	8,14
8.	Азот	2,83	4,69	11,14	0,68	0,27
9.	Диоксид углерода	4,16	1,93	9,58	0,63	0,62
10.	Сероводород	5,43	1,84	8,18	1,02	0,49
В среднем		16,22	3,36	16,27	2,03	1,67

Таблица 4.2

Среднеарифметические значения модулей относительных расхождений (%) расчетных и экспериментальных величин теплот парообразования и плотностей жидкости и пара на линии насыщения

№	Вещество	Расчет по уравнению состояния				
		RK	RKW	RKSB	SRK	PR
		Плотность насыщенной жидкости				
1.	Метан	11,63	7,68	19,45	6,93	6,14
2.	n-Гексан	56,30	14,77	24,56	19,31	5,00
3.	n-Октан	81,72	16,76	33,57	21,57	6,38
4.	Бензол	44,71	13,97	20,72	18,36	7,16
5.	Азот	10,38	8,95	18,00	8,07	7,74
6.	Сероводород	20,28	9,85	13,34	13,75	5,22
В среднем		37,50	12,00	21,61	14,66	6,27
		Плотность насыщенного пара				
1.	Метан	1,20	0,97	2,90	1,05	2,23
2.	n-Гексан	2,46	3,21	13,26	2,31	1,07

3.	<i>n</i> -Октан	3,56	4,52	16,90	3,96	2,13
4.	Бензол	7,28	3,47	5,88	4,24	6,28
5.	Азот	0,75	1,12	12,41	0,47	1,95
6.	Сероводород	1,85	4,64	6,25	3,49	1,25
В среднем		2,85	2,99	9,60	2,54	2,48
1.	Метан	Теплота парообразования				
		16,68	9,08	—	3,53	2,63
2.	<i>n</i> -Гексан	33,62	3,82	—	1,20	1,15
3.	<i>n</i> -Октан	45,61	5,26	—	3,14	2,77
4.	Бензол	33,76	7,36	—	9,63	8,86
5.	Толуол	30,86	11,25	—	6,66	6,93
6.	Циклопентан	26,20	4,16	—	2,61	2,19
7.	Циклогексан	27,87	3,26	—	6,21	5,82
8.	Азот	10,75	8,53	—	5,55	4,68
В среднем		28,17	6,59	—	4,82	4,38

Оценка точности моделирования парожидкостного равновесия с применением уравнения состояния Пенга-Робинсона проводилась как самими авторами уравнения, так и другими исследователями (Д.Катц и А.Фирузабади [47] и др.). Анализ показал, что точность расчета составов равновесных фаз по уравнениям *PR* и *SRK* практически одинакова.

Как следует из изложенного выше, главное преимущество уравнения *PR* перед уравнением *SRK* состоит в более точном расчете плотности жидкой фазы, а, следовательно, и ее объема. Наглядной иллюстрацией этому служат результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных автором изотерм парожидкостного равновесия (контактная конденсация) трех многокомпонентных систем, фазовое поведение которых экспериментально изучалось Л.Ярборо [80]. Составы смесей приведены в табл. 4.3, а зависимости объемной доли (насыщенности в %) выпавшей жидкой фазы от давления (изотермы контактной конденсации) – на рис. 4.3. Видно, что погрешность расчета насыщенности жидкой фазой для всех трех смесей значительно ниже при использовании уравнения состояния Пенга-Робинсона. Так, в точке максимальной конденсации относительное отклонение расчета от эксперимента при использовании уравнения *PR* составляет -4,3; -2,5; -2,1 %, а при использовании уравнения *SRK* – соответственно -21,7; -10,5 и -28,6 %.

Как отмечалось, в инженерной практике наряду с кубическими уравнениями состояния получили распространение многокоэффициентные уравнения вириального типа, в частности уравнение состояния Старлинга-Хана (*SH*) (4.2). Расчеты парожидкостного равновесия по этому уравнению требуют на порядок больше машинного времени ЭВМ, чем расчеты по кубическому уравнению состояния. Однако некоторые специалисты, использующие уравнение *SH*, считают, что затраченное на расчеты время окупается точностью получаемых результатов. Автором проведен сравнительный анализ точности расчетов парожидкостного равновесия многокомпонентных систем по уравнениям *PR* и *SH*. Расчеты проводились для тринадцати смесей, в том числе восьми трехкомпонентных и по одной – пяти-, шести-, семи-, десяти- и пятнадцатикомпонентной. Компонентная характеристика смесей представлена в табл. 4.4.

В среднем для всех рассмотренных систем относительное отклонение расчетных от экспериментальных данных по концентрации компонентов в жидкой фазе составляет для уравнения *SH* 5,2 %, а для уравнения *PR* 4,0 %. Расхождение между рассчитанными и определенными экспериментально составами паровой фазы равно, соответственно, 5,0 % и 4,2 %. Расчет составов жидкой и паровой фаз оказался более точным по уравнению *PR* для 11 из 13 систем.

Таблица 4.3

Составы многокомпонентных систем и результаты расчетов давления начала конденсации этих систем по уравнениям PR и SRK

Компонент	Мольная доля компонентов в смеси, % мол.		
	I	II	III
Азот			3,023
Диоксид углерода			2,998
Сероводород	9,66	10,28	2,973
Метан	72,20	72,23	72,400
Этан	4,82	4,82	4,533
Пропан	2,93	2,90	2,453
<i>n</i> -Пентан	4,64	4,40	5,132
<i>n</i> -Гексан	3,23	3,06	3,596
<i>n</i> -Декан	2,52	2,31	2,892
Всего	100,00	100,00	100,00
Способ определения	Давление начала конденсации, МПа		
	T=366,50 К	T=394,26 К	T=394,26 К
Эксперимент	20,40	18,47	20,40
SRK	21,23	18,89	21,75
PR	21,31	18,39	21,47
	Относительное отклонение расчета от эксперимента, %		
SRK	-4,1	-2,3	-6,6
PR	-4,5	0,5	-5,2

Таблица 4.4

Характеристика компонентного состава исследованных смесей

Компонент	Смесь												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Метан	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Этан	+				+				+	+	+	+	+
Пропан	+	+	+	+					+	+	+	+	+
<i>изо</i> -Бутан											+	+	+
<i>н</i> -Бутан		+				+	+		+		+		+
<i>изо</i> -Пентан												+	+
<i>н</i> -Пентан			+						+	+	+	+	+
<i>н</i> -Гексан										+			+
9-3-Метилпентан												+	
<i>н</i> -Гептан				+									+
10-2-Метилгексан												+	
<i>н</i> -Октан													+
<i>н</i> -Нонан													+
<i>н</i> -Декан						+				+			+
<i>н</i> -Ундекан													+
Азот											+	+	+
Диоксид углерода							+	+					+
Сероводород								+					

Примечание. Знак "+" обозначает наличие компонентов в смеси.

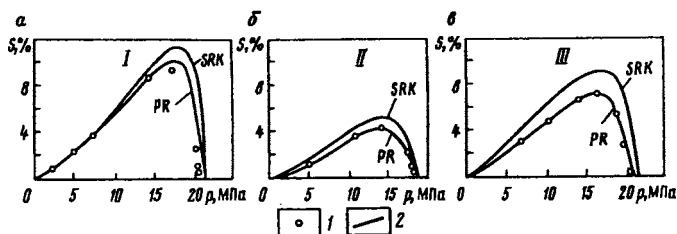


Рис. 4.3. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) изотермы контактной конденсации:

а, б, в - для смесей соответственно I (366,5 К), II (394,3 К), III (394,3 К)

Результаты описанных выше исследований, а также более поздние публикации [11] свидетельствуют о том, что современные модификации уравнения состояния Ван-дер-Ваальса обеспечивают не меньшую, а во многих случаях более высокую точность, чем более сложные модели, базирующиеся на уравнениях состояния типа *BWR*.

Проведенный анализ показал, что из опубликованных к концу 70-х годов уравнений состояния наиболее точным является уравнение состояния Пенга-Робинсона. Это кубическое уравнение состояния до сих пор является наиболее распространенным в мировой практике моделирования свойств природных газоконденсатонефтяных систем. Однако опыт использования данного уравнения состояния при давлениях, превышающих 30 МПа, а также для газоконденсатных смесей со значительным содержанием компонентов группы C_3+ высшие показывает, что как при расчете фазового состояния, так и при моделировании pVT -свойств паровой (газовой) и жидкой фаз искусственных (т.е. специально созданных для исследовательских целей) и природных смесей появляются значительные погрешности. Обычно плотность паровой (газовой) фазы завышается, а жидкой – занижается. Это является следствием того, что расчетная плотность доминирующих компонентов газовой фазы – метана, этана – при увеличении давления свыше 30 МПа монотонно завышается. При моделировании свойств жидкой фазы систем природных углеводородов особое значение приобретает точность, с которой уравнение состояния описывает свойства высококипящих углеводородов. Это влияет как на качество расчетов фазового равновесия, так и на вычисляемые значения плотности жидкой фазы. Расчеты показали, что уравнение состояния *PR* существенно занижает плотность высокомолекулярных *n*-алканов.

Модификация с шифт-параметром

С целью улучшить описание pVT -свойств как паровой (газовой), так и жидкой фаз, в 1982 г. Пенеле, Рэузи и Фризи [57] предложили исполь-

звать идею Мартина [52] о "расщеплении" расчета фазового равновесия и вычисления плотности фаз. В качестве объекта упомянутые исследователи взяли уравнение *SRK*. В 1988 г. этот же подход, но уже для уравнения *PR*, реализовали Явери и Юнгрен [44]. Главная идея здесь заключается в "поправке" рассчитанного по уравнению состояния мольного объема фазы $\bar{v}$ на величину параметра c , т.е. "правильный" мольный объем фазы $\tilde{v}$ рассчитывается следующим образом:

$$\tilde{v} = \bar{v} - c \quad (4.44)$$

Для смесей Пенеле с соавторами предложили вычислять параметр c по правилу аддитивности:

$$c = \sum_{i=1}^N c_i x_i, \quad (4.45)$$

где N – число компонентов фазы; x_i – мольная доля i -го компонента в фазе; c_i – значение параметра (константы) для чистого i -го компонента.

Покажем, что и после поправки мольного объема равновесных фаз на основе (4.44), (4.45) равенство летучестей i -го компонента в сосуществующих фазах сохраняется.

В соответствии с (2.214) для коэффициента летучести φ_i компонента смеси

$$\ln \varphi_i = \int_0^p \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp, \quad (4.46)$$

где $\bar{v}_i$ – парциальный мольный объем i -го компонента (см. (2.160)).

При парожидкостном равновесии соблюдается равенство летучестей компонента в сосуществующих фазах. Обозначим свойства этих фаз с помощью ' и ". Следовательно, на основе определения коэффициента летучести компонента смеси (2.199) можем записать:

$$x_i' \varphi_i'(T, p, x_1', \dots, x_N') = x_i'' \varphi_i''(T, p, x_1'', \dots, x_N'') \quad (i = 1, \dots, N) \quad (4.47)$$

Согласно (4.44), (4.45) для смеси с числом молей i -го компонента n_i выполняется равенство

$$\tilde{V} = V - \sum_{i=1}^N c_i n_i \quad (4.48)$$

Поэтому

$$\tilde{\bar{v}}_i = \left(\partial \tilde{V} / \partial n_i \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \bar{v}_i - c_i \quad (i = 1, \dots, N) \quad (4.49)$$

$$\ln \bar{\varphi}_i = \int_0^p \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp = \ln \varphi_i - \frac{c_i p}{RT} \quad (i=1, \dots, N) \quad (4.50)$$

При фазовом равновесии

$$x'_i \varphi'_i(T, p, x'_1, \dots, x'_N) = x''_i \varphi''_i(T, p, x''_1, \dots, x''_N) \quad (i=1, \dots, N)$$

или с учетом (4.50)

$$x'_i \varphi(T, p, x'_1, \dots, x'_N) \exp(-c_i p / RT) = \\ x''_i \varphi(T, p, x''_1, \dots, x''_N) \exp(-c_i p / RT),$$

что дает тот же результат, что равенство (4.47).

Таким образом, линейная поправка к объему фазы в соответствии с (4.44), (4.45) оставляет неизменным результат моделирования составов равновесных фаз. То есть, можно вначале рассчитать фазовое равновесие, а затем пересчитать (уточнить) значения мольных объемов фаз по (4.44), (4.45).

При использовании уравнения *PR* Явери и Юнгрен рекомендуют вычислять величину c_i при помощи так называемого "шифт-параметра" (т.е. изменяющегося параметра) s_i , который связан с c_i через коэффициент b_i , определяемый согласно (4.43) при подстановке критических давления и температуры соответствующего i -го компонента

$$c_i = s_i \cdot b_i \quad (4.51)$$

Явери и Юнгрен рассчитали значения s_i для различных веществ: для метана $s_i = -0,154$; для этана $s_i = -0,1002$; для пропана $s_i = -0,08501$; для изобутана $s_i = -0,07935$; для n -бутана $s_i = -0,06413$; для изопентана $s_i = -0,04350$; для n -пентана $s_i = -0,04183$; для n -гексана $s_i = -0,01478$.

Для углеводородов тяжелее n -гексана рекомендуется следующая зависимость:

$$s_i = 1 - d / M^e, \quad (4.52)$$

где M – молярная масса углеводорода.

Авторы модификации получили следующие значения констант, входящих в (4.52): для n -алканов $d = 2,258$, $e = 0,1823$; для ароматических углеводородов $d = 2,516$, $e = 0,2008$; для циклоалканов $d = 3,004$, $e = 0,2324$.

Модификация функции $\alpha(T)$

В 1986 г. Стрижек и Вера [72] получили значительные расхождения между экспериментально определенным и рассчитанным по уравнению *PR* давлением паров веществ с большим ацентрическим фактором. Поэтому ими было предложено использовать функцию $\alpha(T)$ в виде

$$\alpha = k_0 + k_1 (1 + T_r^{0,5}) (0,7 - T_r), \quad (4.53)$$

где

k_0, k_1 – коэффициенты, характеризующие вещество.

В 1990 г. О.В. Калашников и Ю.В. Иванов [11] предложили, для улучшения расчета упругости паров, применять следующую зависимость

$$\alpha = \left[1 + m (1 - T_r^n) \right]^2, \quad (4.54)$$

где

$$n = 0,5 + 10^{-3} \omega / [(0,8 + \omega) T_r^5];$$

$$m = 0,38214 + 1,4769\omega - 0,13449\omega^2.$$

4.6. Некоторые другие уравнения состояния

Основным направлением развития кубических уравнений состояния, начиная с 1979 г., было увеличение числа коэффициентов в члене, характеризующем действие сил притяжения.

Отметим работы, вызвавшие наиболее заметное внимание специалистов.

Уравнение Мартина

Американский ученый Мартин [52] исследовал общий вид кубического уравнения состояния в форме

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{\alpha(T) - \delta(T)/v}{(v + \beta)(v + \gamma)}, \quad (4.55)$$

и, в результате анализа критической изотермы, отдал предпочтение форме уравнения, которую Клаузиус предложил еще в 1880 г., но с той разницей, что в данной модификации коэффициент "а" зависит от температуры

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + c)^2} \quad (4.56)$$

Мартин предлагает использовать температурную зависимость следующего вида

$$a(T) = a_c T_r^{-n}, \quad (4.57)$$

где значение "n" для каждого вещества выбирается из критерия наилучшего соответствия наклону кривой приведенного давления пара в критической точке (коэффициенту Риделя).

В приведенном виде уравнение записывается так:

$$p_r = \frac{T_r}{z_c v_r - B} - \frac{0,4219}{T_r^n (z_c v_r + 0,125 - B)} \quad (4.58)$$

Для расчета величины "B" Мартин рекомендует следующие зависимости: если плотность в 2 и более раза превышает критическую, то

$$B = 0,857 \cdot z_c - 0,1674, \quad (4.59)$$

а для меньших значений плотности

$$B = 0,752 \cdot z_c - 0,152, \quad (4.60)$$

где z_c – z-фактор вещества в критической точке.

Иоффе [45] анализировал уравнение Мартина и установил, что оно применимо для некоторых бинарных систем, но не смесей вообще. Кроме того, он рекомендовал температурную функцию принимать в виде, предложенном Соаве.

Кьюбик [48] предложил в уравнении (4.56) параметры "a", "b", "c" вычислять следующим образом:

$$a = 27R^2T_c^2 (64p_c) (\alpha^{(0)} + \omega^{(1)}\alpha^{(1)}), \quad (4.61)$$

где

$$\alpha^{(0)} = -0,1514T_r + 0,7895 + 0,3314/T_r + 0,029/T_r^2 + 0,0015/T_r^7$$

$$\alpha^{(1)} = -0,237T_r - 0,7846/T_r + 1,0026/T_r^2 + 0,019/T_r^7$$

$$b = (0,082 - 0,0713\omega^{(1)}) RT_c / p_c$$

$$c = (0,043\gamma^{(0)} + 0,0713\omega^{(1)}\gamma^{(1)}) RT_c / p_c$$

$$\gamma^{(0)} = 4,275051 - 8,878889/T_r +$$

$$8,508932/T_r^2 - 3,481408/T_r^3 + 0,576312/T_r^4$$

$$\gamma^{(1)} = 12,856404 - 34,744125/T_r +$$

$$37,433095/T_r^2 - 18,059421/T_r^3 + 3,51405/T_r^4$$

$$\omega^{(1)} = 0,00756 + 0,90984\omega + 0,1622\omega^2 + 0,14549\omega^3.$$

При вычислении коэффициентов для смесей Кьюбик использовал классические правила (4.37), (4.38). В данной модификации условия в критической точке не соблюдаются, но проведенные Кьюбиком оценки показывают, что точность расчета парожидкостного равновесия такая же, как по уравнению состояния Пенга-Робинсона.

Уравнение Шмидта-Венцеля (SW)

Немецкие исследователи Шмидт и Венцель записали уравнение состояния в общем виде [65]

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2}. \quad (4.62)$$

Затем, приняв $w = -3 \cdot \omega$, $u = 1 + 3 \cdot \omega$, где ω – ацентрический фактор, авторы пришли к следующему уравнению

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (1+3\omega)bv - 3\omega b^2}. \quad (4.63)$$

Сопоставляя (4.63) с уравнениями (4.31) и (4.40), легко увидеть, что форма уравнения *SW* совпадает с формой уравнения *SRK* при $\omega = 0$ и с формой уравнения *PR* – при $\omega = 1/3$.

Коэффициенты "a" и "b" представлены в виде

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (4.64)$$

$$b = \Omega_b(\omega) RT_c / p_c \quad (4.65)$$

Входящая в (4.64) величина a_c вычисляется по формуле

$$a_c = \Omega_a(\omega) \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad (4.66)$$

а для $\Omega_a(\omega)$, $\Omega_b(\omega)$ используются следующие выражения

$$\Omega_a = \left[1 - \frac{(1 - \beta_c)}{3(1 + \beta_c \omega)} \right]^3, \quad (4.67)$$

$$\Omega_b = \frac{\beta_c}{3(1 + \beta_c \omega)}. \quad (4.68)$$

Используемое в выражениях (4.67) и (4.68) значение β_c определяется как наименьший положительный корень кубического уравнения

$$(6\omega + 1)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0. \quad (4.69)$$

Зависимости (4.67), (4.68) и (4.69) получены в результате применения условий в критической точке (4.7).

Температурная функция $\alpha(T_r, \omega)$ записывается в форме, предложенной Соаве (4.34), но при этом входящий в (4.34) коэффициент "m" здесь зависит не только от ацентрического фактора, но и от температуры:

$$m = \begin{cases} k_0 + (5T_r - 3k_0 - 1)^2 / 70, & T_r \leq 1 \\ k_0 + (4 - 3k_0) / 70, & T_r > 1 \end{cases}, \quad (4.70)$$

где

$$k_0 = 0,465 + 1,347 \cdot \omega - 0,528 \cdot \omega^2.$$

Уравнение Шмидта-Венцеля (*SW*) описывает кривые упругости паров многих веществ при давлении, превышающем 0,1 МПа, с той же точностью, что и уравнение Пенга-Робинсона, но точнее моделирует плотность насыщенной жидкой фазы.

Фирузабади [37, 38] сравнил результаты расчетов плотности и парожидкостного равновесия бинарных, тройных и многокомпонентных газоконденсатных и нефтяных систем по уравнениям состояния *PR* и *SW*. Уравнение *SW* более точно, чем уравнение *PR*, описывает плотность насыщенной жидкой фазы бинарных систем $CH_4 - nC_{10}H_{22}$ при 37,78 °С и $CH_4 - nC_{20}H_{42}$ при 40 °С. Кроме того, в работе [37] показано, что уравнение *SW* лучше, чем уравнение *PR*, рассчитывает *z*-фактор газоконденсатных смесей при давлениях выше 24 МПа. В той же работе представлены результаты расчетов парожидкостного равновесия тройной смеси метан - *n*-бутан - *n*-декан. Для этой смеси лучшие результаты дает уравнение *PR*. Очень близкие и точные результаты дают оба уравнения состояния при расчете плотности насыщенной нефти, в составе которой находится 60,31 % мол. CO_2 . Практически одинаковые, но оставляющие желать много лучшего, результаты дают уравнения *SW* и *PR* при сравнении расчетных и экспериментальных изотерм контактной конденсации газоконденсатных систем со значительным содержанием углеводородов группы C_5+ выше.

Последние модификации

В течение 80-х и 90-х годов XX века были опубликованы и другие кубические уравнения состояния. Можно отметить уравнение состояния Харменса-Кнаппа [42]

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + bcv + b^2(c-1)}, \quad (4.71)$$

а также уравнения состояния Хейена [43], Пателя и Тейя [54], Валдеррама и др. [75], имеющие одинаковую форму

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + c(v-b)}, \quad (4.72)$$

но различающиеся аппроксимациями для расчета коэффициентов Ω_a, Ω_b, m , входящих в формулы, аналогичные (4.67), (4.68), (4.34). Значения этих коэффициентов получены на основе данных о свойствах веществ на линии насыщения.

Т.Ахмед [24] провел исследование точности расчета парожидкостного равновесия и плотности фаз 10 газоконденсатных систем с использованием уравнений состояния Соаве-Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона, Шмидта-Венцеля, Кьюбика, Хейена, Пателя-Тейя. Сравнивались экспе-

риментальные и расчетные значения коэффициентов распределения компонентов смесей, мольных составов равновесных фаз, z - фактора (плотности, мольного объема). В результате анализа результатов проведенных расчетов автором сделаны следующие выводы:

- ✓ наиболее точные значения плотности жидкой фазы газоконденсатных систем дает уравнение Шмидта-Венцеля;
- ✓ z -фактор газовой фазы несколько более точно рассчитывается по уравнениям Шмидта-Венцеля и Пателя-Тейя;
- ✓ составы и количества равновесных фаз вычисляются более правильно с использованием уравнений Пенга-Робинсона, Шмидта-Венцеля и Пателя-Тейя.

Следует, однако, отметить, что и выделенные в [24] уравнения состояния, являясь относительно более точными, во многих случаях дают значительную погрешность при моделировании свойств природных смесей. Это касается давления начала конденсации, динамики выпадения жидкой фазы при расчете дифференциальной конденсации и т.д.

С целью повышения точности расчета pVT -свойств природных систем, Т.Ахмед [25] рекомендовал использовать уравнение состояния в виде (4.40), но для вычисления коэффициентов $a(T_c)$, b и $\alpha(T)$ метана, азота и C_{7+} им получены иные, чем Д.Робинсоном и Пенгом, зависимости. Для улучшения расчета плотности фракций группы C_{7+} использована зависимость Риази и Дауберта между молярной массой, нормальной температурой кипения и плотностью, а уравнение состояния использовалось как нелинейная регрессионная модель. В результате получено следующее выражение:

$$a(T_c) = \sum_{i=0}^3 (C_i D_i) + C_4 / D + \sum_{i=5}^6 (C_i \gamma^{i-4}) + C_7 / \gamma, \quad (4.73)$$

где $D = (M / \gamma)_{C_{7+}}$.

Аналогичная зависимость получена для расчета " b ".

Для вычисления $\alpha(T)$ используется следующая функция:

$$\alpha(T) = \left\{ 1 + m \left[1 - (520/T)^{0.5} \right] \right\}^2, \quad (4.74)$$

где

$$m = \left[D / (A_0 + A_1 D) \right] + A_2 M + A_3 M^2 + A_4 / M + A_5 \gamma + A_6 \gamma^2 A_7 / \gamma \quad (4.75)$$

В (4.73), (4.75) C_i , A_i – константы, значения которых приведены в [25].

При определении значений $a(T_c)$, b , m для метана и азота Т.Ахмедом обработано 100 значений z - фактора каждого компонента и в результате получены величины:

для азота $a(T_c) = 4569,3589$; $b = 0,4682582$; $m = -0,9796286$;

для метана $a(T_c) = 7709,708$; $b = 0,4674973$; $m = -0,549765$.

При расчете парожидкостного равновесия использованы следующие коэффициенты парного взаимодействия:

$C_{CO_2-N_2} = 0,12$; $C_{CO_2-углеводороды} = 0,10$; $C_{N_2-углеводороды} = 0,10$;

$C_{C_{H_4}-C_{7+}} = 0,00189 \left\{ \left[(T + 459,67) / 1,8 \right] - 0,297659 \right\}$,

где T – температура системы, K .

Описанная модификация уравнения состояния Пенга-Робинсона применена для расчета плотности смесей, моделирования процессов дифференциальной конденсации и разгазирования. Для оценки точности модели использованы данные, опубликованные Коутсом и Смартом [33]. Базируясь на результатах расчета плотности насыщенной жидкой фазы 26 смесей, Т.Ахмед делает вывод, что данное уравнение состояния является более точным, чем корреляции Стендинга-Катца [70] и Алани-Кеннеди [27]. Среднеарифметическое значение модуля относительного расхождения расчетных и экспериментальных значений составило 5,6 %. Наряду с удовлетворительными результатами моделирования свойств систем природных углеводородов, отмечены и значительные неточности. Так, при исследовании околокритической газоконденсатной смеси (C_{7+} 12,2 % мол.) модифицированное уравнение PR идентифицировало ее как нефтяную систему. Расчеты для летучих нефтей дали ошибки в определении объемного коэффициента до 8,4 % и газосодержания до 7,9 %. В заключение Т.Ахмед делает весьма спорный вывод о том, что разработанная им модификация уравнения PR исключает необходимость разбиения группы C_{7+} на фракции. Действительно, представление группы C_{7+} как единого компонента может слабо сказаться на точности расчета свойств смеси в однофазной области, но, безусловно, негативно отражается на прогнозировании динамики процессов дифференциальной конденсации смесей со значительным содержанием группы C_{5+} и выше и дифференциального разгазирования летучих нефтей.

Китайскими и датскими специалистами опубликована работа [41], посвященная применению трехпараметрического уравнения состояния Дю-Гюо и уравнения SRK с модификацией Пенеле, Рэузи и Фризи (4.44) для описания фазового состояния пластических флюидов китайских месторождений. Уравнение Дю-Гюо имеет вид

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+c)+c(v-b)}, \quad (4.76)$$

Применяя условия в критической точке (4.7) и вводя параметр z_c как z -фактор при p_c , T_c , авторы получили следующие зависимости для расчета коэффициентов уравнения состояния:

$$a(T) = \Omega_a \left[(RT_c)^2 / p_c \right] \alpha(T_r) \quad (4.77)$$

$$b = \Omega_b RT_c / p_c \quad (4.78)$$

$$c = \Omega_c RT_c / p_c, \quad (4.79)$$

где

$$\Omega_a = (1 + \Omega_b - z_c)^3 \quad (4.80)$$

$$\Omega_c = 0,5(1 + \Omega_b - 3z_c), \quad (4.81)$$

Здесь Ω_b – наименьший положительный корень уравнения

$$2\Omega_b^3 + (3 - 6z_c)\Omega_b^2 + (6C_c^2 - 3z_c + 1)\Omega_b - 2z_c^3 = 0. \quad (4.82)$$

Для температурной функции $\alpha(T_r)$ выбрана форма (4.34).

Значения параметров m и z_c получены обработкой результатов расчетов давления паров 46 веществ и плотности насыщенной жидкой фазы 25 веществ.

При расчете свойств смесей коэффициенты парного взаимодействия приравнивались к нулю. Для фракций группы C_{7+} значения p_c , T_c , ω рассчитывались на основе корреляций Кзетта [31], Сима-Дауберта [66], Эдмистера [34], Ли-Кеслера [50]. Эти корреляции и способ их применения описаны в главе 6.

Расчеты парожидкостного равновесия и pVT -свойств с применением уравнения состояния (4.76) ÷ (4.82) проведены для 7 газоконденсатных смесей и нефтяной системы. В газоконденсатных флюидах содержание C_{7+} равнялось от 2,5 до 4,4 % мол., диапазон пластовых температур – от 78,3 °С до 140 °С, давление начала конденсации – от 28,7 МПа до 42,6 МПа.

Наряду с высокой точностью в расчетах z -фактора газовой фазы, в некоторых случаях среднеарифметическая величина расхождения с экспериментальными данными составляла до 11,7 %, а для 4 из 7 газоконденсатных смесей динамика газоотдачи при расчете процесса дифференциальной конденсации расходилась с экспериментальными значениями более чем на 7,8 %.

Для пробы пластовой нефти оценивалась точность расчета давления насыщения p_s при температурах 80, 90, 100, 110 °С. Относительное рас-

хождение экспериментальных и расчетных значений p_s составило от 6,0 до 10,3 %, хотя абсолютные значения p_s были невелики и изменялись лишь от 9,48 до 10,96 МПа.

4.7. Уравнение состояния нефтей и природных газов на основе обобщенного вида кубического уравнения состояния

Введение

Развитие методов композиционного моделирования фильтрации многокомпонентных систем привело к использованию уравнений состояния Ван-дер-Ваальсового типа для описания термодинамических свойств природных смесей при пластовых давлениях. Наиболее широкое применение получило уравнение состояния Пенга-Робинсона (PR) [58]. В глубокопогруженных залежах пластовое давление достигает многих десятков МПа и значительно превышает те давления, для которых изначально проводилась апробация этого уравнения состояния.

Моделирование pVT -свойств компонентов нефтегазоконденсатных систем с применением уравнения состояния PR показывает, что при давлениях свыше 40 МПа весьма существенной становится погрешность в оценке, например, z -фактора метана, этана, пропана, n -бутана. С увеличением давления отклонение расчетных значений от экспериментальных монотонно возрастает. Высокой является погрешность при описании плотности жидкой фазы n -алканов тяжелее n -нонана. Погрешности описания pVT -свойств чистых веществ приводят к ошибкам в описании свойств смесей этих веществ, то есть нефтей и природных газов.

Для исправления указанных недостатков уравнения состояния при описании pVT -свойств пластовых углеводородных флюидов применяют подход, основанный на использовании шифт-параметра [44, 57], см. выше формулы (4.44) ÷ (4.52).

Автор данной монографии поставил задачу создания кубического уравнения состояния, описывающего pVT -свойства природных нефтегазовых смесей при давлениях до 100 МПа и температурах до 200 °С с достаточной для инженерных целей (подсчет запасов, проектирование разработки месторождений) точностью. Наряду с повышением точности моделирования pVT -свойств при высоких давлениях необходимо было, по крайней мере, не ухудшить описание pVT -свойств при давлениях до 20 МПа в диапазоне температур, соответствующих процессам промысловой обработки добываемого сырья.

Далее в данной главе описана методика и результаты решения изложенной выше проблемы на основе обобщенной формы кубического уравнения состояния.

Методика исследований состояла из четырех основных этапов:

1. Получение выражений для расчета теплофизических свойств веществ на основе принятой формы уравнения состояния.
2. Введение правил смешения при расчете коэффициентов уравнения состояния для смеси веществ и получение выражений для расчета теплофизических свойств смесей.
3. Определение значений параметров уравнения для чистых веществ.
4. Получение значений параметров (коэффициентов) парного взаимодействия компонентов смесей.

В параграфах 4.7.1., 4.7.2 и 4.7.3 в методических целях подробно рассматриваются способы расчета свойств чистых веществ и смесей при использовании уравнений состояния Ван-дер-Ваальсового типа.

4.7.1. Форма уравнения и его коэффициенты

Форма уравнения

Практически все уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа, нашедшие широкое применение в задачах проектирования разработки и эксплуатации месторождений природных углеводородов, а также при моделировании процессов химической технологии, являются частными формами четырехкоэффициентного уравнения состояния следующего вида

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c)(v+d)}, \quad (4.83)$$

где b, c, d – коэффициенты, постоянные для данного вещества; коэффициент a зависит от температуры ($a = a_c \varphi(T)$), где a_c – константа, φ – температурная функция, равная единице при критической температуре).

Уравнение состояния (4.83) можно записать также в кубическом относительно мольного объема виде:

$$\begin{aligned} v^3 + \left(c + d - b - \frac{RT}{p} \right) v^2 + \\ \left(\frac{a}{p} - bc + cd - bd - \frac{RTd}{p} - \frac{RTc}{p} \right) v - \\ \left(bcd + \frac{RTcd}{p} + \frac{ab}{p} \right) = 0. \end{aligned} \quad (4.84)$$

Введя обозначения

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bp}{RT}, \quad C = \frac{cp}{RT}, \quad (4.85)$$

$$D = \frac{dp}{RT}, \quad z = \frac{pv}{RT},$$

представим уравнение состояния относительно z -фактора (фактор сжимаемости) z :

$$z^3 + (C + D - B - 1)z^2 + (A - BC + CD - BD - D - C)z - (BCD + CD + AB) = 0. \quad (4.86)$$

Структура коэффициентов

Структуру коэффициентов уравнения состояния определим следующим образом:

$$a_c = \alpha R^2 T_c^2 / p_c, \quad (4.87)$$

$$b = \beta RT_c / p_c, \quad (4.88)$$

$$c = \sigma RT_c / p_c, \quad (4.89)$$

$$d = \delta RT_c / p_c. \quad (4.90)$$

Получим выражения для расчетов коэффициентов $\alpha, \beta, \sigma, \delta$ на основе того, что уравнение состояния должно удовлетворять классическим условиям в критической точке (4.7). Эквивалентом этих условий является то, что в критической точке все три корня кубического уравнения состояния равны между собой:

$$(v - v_c)^3 \equiv v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0. \quad (4.91)$$

Принимая в уравнении (4.84) $T = T_c$, $p = p_c$, приравниваем коэффициенты в левых частях выражений (4.84) и (4.91) при одинаковых степенях v :

$$c + d - b - \frac{RT_c}{p_c} = -3v_c, \quad (4.92)$$

$$\frac{a_c}{p_c} - bc + cd - bd - \frac{RT_c}{p_c} d - \frac{RT_c}{p_c} c = 3v_c^2, \quad (4.93)$$

$$bcd + \frac{RT_c}{p_c} cd + \frac{a_c b}{p_c} = v_c^3. \quad (4.94)$$

Перепишем выражения (4.92), (4.93), (4.94) с учетом уравнений (4.87) ÷ (4.90):

$$\sigma + \delta - \beta - 1 = -3z_c, \quad (4.95)$$

$$\alpha - \beta\sigma + \sigma\delta - \beta\delta - \delta - \sigma = 3z_c^2, \quad (4.96)$$

$$\beta\sigma\delta + \sigma\delta + \alpha\beta = z_c^3. \quad (4.97)$$

Обозначим $x = \sigma + \delta$, $y = \sigma\delta$. Перепишем выражения (4.95) ÷ (4.97):

$$x - \beta - 1 = -3z_c, \quad (4.98)$$

$$y - \beta x - x = 3z_c^2 - \alpha, \quad (4.99)$$

$$\beta y + y + \alpha\beta = z_c^3. \quad (4.100)$$

Выразим из уравнения (4.98) β , подставим полученное выражение в равенство (4.99) и выразим y , а затем из (4.100) с учетом выражений для β и y получим

$$\sigma + \delta = -2z_c + \alpha^{1/3}, \quad (4.101)$$

$$\sigma\delta = z_c^2 - z_c\alpha^{1/3} + \alpha^{2/3}(1 - \alpha^{1/3}). \quad (4.102)$$

Из уравнений (4.95), (4.101), (4.102) с учетом обозначения $\Omega_c = \alpha^{1/3}$ получаем окончательные выражения для расчета коэффициентов уравнения состояния

$$\alpha = \Omega_c^3, \quad (4.103)$$

$$\beta = Z_c^* + \Omega_c - 1, \quad (4.104)$$

$$\sigma = -Z_c^* + \Omega_c \left[0,5 + (\Omega_c - 0,75)^{1/2} \right], \quad (4.105)$$

$$\delta = -Z_c^* + \Omega_c \left[0,5 - (\Omega_c - 0,75)^{1/2} \right]. \quad (4.106)$$

Здесь Z_c^* , Ω_c – независимые параметры уравнения состояния. Их значения наряду с функцией $\varphi = \varphi(T)$ полностью определяют уравнение состояния чистого вещества. Следует отметить, при написании (4.104) ÷ (4.106) мы специально перешли от z_c к обозначению Z_c^* для того, чтобы подчеркнуть: Z_c^* – не истинное (экспериментальное) значение z -фактора (фактора сжимаемости) вещества в критической точке z_c , а параметр уравнения состояния, который в случае двухкоэффициентных уравнений (например, RK , SRK , PR) однозначно определяется заданной формой уравнения, а для трех- и четырехкоэффициентных уравнений подлежит определению (как, например, в трехкоэффициентных уравнениях состояния Юсдина и Мак Аулайфа [74], Пателя и Тейя [54], Валдер-

рама, Ремана и Кистернаса [75]. В частном случае Z_c^* можно принять равным экспериментальному значению z -фактора в критической точке, однако исследования показывают, что это отрицательно сказывается на точности прогнозирования pVT -свойств вещества в широком диапазоне термобарических условий.

Переход к известным уравнениям состояния

В табл. 4.5 приведены значения параметров Z_c^* , Ω_c и вид функции $\varphi = \varphi(T)$, приводящие обобщенное уравнение состояния (4.83) к уравнениям состояния Редлиха-Квонга (RK), Соаве-Редлиха-Квонга (SRK) и Пенга-Робинсона (PR).

Приведенная форма уравнения

Уравнение состояния (4.83) можно записать в приведенной форме. Для этого левую и правую части уравнения делим на критическое давление p_c , а также проводим в правой части элементарные алгебраические преобразования. В результате имеем

$$p_r = \frac{T_r}{Z_c^* v_r - \beta} - \frac{\alpha \varphi(T_r)}{(Z_c^* v_r + \sigma)(Z_c^* v_r + \delta)}, \quad (4.107)$$

где $p_r = p / p_c$; $T_r = T / T_c$; $v_r = v / v_c$.

Таблица 4.5

Значения параметров и вид температурных функций для двухкоэффициентных уравнений состояния

Уравнение состояния	Z_c^*	Ω_c	$\varphi = \varphi(T)$	ψ
RK	1/3	0,753307	$(T/T_c)^{-0,5}$	—
SRK	1/3	0,753307	$\left\{1 + \psi \left[1 - (T/T_c)^{0,5}\right]\right\}^2$	$0,48 +$ $1,57\omega -$ $0,176\omega^2$
PR	0,3074	0,770395	$\left\{1 + \psi \left[1 - (T/T_c)^{0,5}\right]\right\}^2$	$0,37464 +$ $1,57\omega -$ $0,26992\omega^2$

Таблица 4.6

Приведенная форма двухкоэффициентных уравнений состояния

Уравнение состояния	Приведенная форма
RK	$p_r = \frac{T_r}{(\nu_r - 1)/3 + 0,24668} - \frac{0,4275\varphi_{RK}}{[(\nu_r - 1)/3 + 0,08664][(\nu_r - 1)/3]}$
SRK	$p_r = \frac{T_r}{(\nu_r - 1)/3 + 0,24668} - \frac{0,4275\varphi_{SRK}}{[(\nu_r - 1)/3 + 0,08664][(\nu_r - 1)/3]}$
PR	$p_r = \frac{T_r}{0,3074(\nu_r - 1) + 0,229605} - \frac{0,457235\varphi_{PR}}{[0,3074(\nu_r - 1) + 0,495218][0,3074(\nu_r - 1) + 0,275177]}$

С учетом выражений (4.103) ÷ (4.106) уравнение состояния в приведенной форме принимает следующий вид

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c^* - (\nu_r - 1) - \Omega_c + 1} - \frac{\Omega_c^3 \varphi(T_r)}{\left\{ Z_c^* (\nu_r - 1) + \Omega_c \left[0,5 + (\Omega_c - 0,75)^{1,2} \right] \right\}} \times \frac{1}{\left\{ Z_c^* (\nu_r - 1) + \Omega_c \left[0,5 - (\Omega_c - 0,75)^{1,2} \right] \right\}}. \quad (4.108)$$

Представленные в табл. 4.6 уравнения состояния *RK*, *SRK*, *PR* в приведенной форме получены на основе уравнения (4.108) с использованием значений параметров Z_c^* , Ω_c (см. табл. 4.5).

Корни уравнения

Кубическое уравнение состояния имеет либо три действительных положительных корня (при $T_r < 1$), либо один действительный положительный корень (при $T_r > 1$). При $T_r = 1$ все три действительных корня равны между собой.

Обычно при моделировании pVT -свойств как газовой (паровой), так и жидкой фаз решают уравнение состояния в форме (4.86). Значения $z = pv/(RT)$ реальных газов и жидкостей во всем достигаемом на практике диапазоне термобарических условий находятся в интервале $0 < z < 2$. При наличии трех действительных корней газовой фазе соответствует наибольший, а жидкой фазе – наименьший. Значение среднего корня физического смысла не имеет.

С инженерной точки зрения одно из преимуществ кубических уравнений состояния перед многокоэффициентными уравнениями (типа *BWR* или Старлинга-Хана) заключается в возможности аналитического определения корней и, следовательно, экономии машинного времени ЭВМ при проведении трудоемких научно-исследовательских и проектных расчетов.

Корни кубического уравнения состояния определяются комбинированным методом, сочетающим применение формулы Кардано и тригонометрического решения. Соответствующий алгоритм приводится в справочниках.

4.7.2. Формулы для чистых веществ

Вириальные коэффициенты

Один из критериев работоспособности уравнения состояния реальных газов – правильное описание температурной зависимости второго вириального коэффициента. Данные о значениях второго вириального коэффициента имеются практически для всех газовых компонентов пластовых нефтегазоконденсатных систем в широком интервале температур. Напомним, что уравнение состояния в вириальной форме имеет вид

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots, \quad (4.109)$$

где B , C – соответственно второй и третий вириальные коэффициенты.

Представим уравнение состояния (4.83) в следующем виде:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{av}{RT(v+c)(v+d)}. \quad (4.110)$$

Разложив правую часть (4.110) в ряд по $1/v$ в окрестности 0, получим

$$z = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{v} + \frac{b^2 + \frac{a(c+d)}{RT}}{v^2} + \dots \quad (4.111)$$

Таким образом, второй вириальный коэффициент зависит только от коэффициентов a , b кубического уравнения состояния (4.83), а третий и более старшие вириальные коэффициенты являются уже функциями от всех коэффициентов уравнения состояния.

С учетом уравнений (4.87) ÷ (4.90), (4.103) ÷ (4.106) выражения для расчета второго B и третьего C вириальных коэффициентов на базе уравнения состояния (4.83) выглядят так:

$$B = b - \frac{a}{RT} = \frac{RT_c}{p_c} \left(Z_c^* + \Omega_c - 1 - \frac{\Omega_c^3 \varphi}{T_r} \right), \quad (4.112)$$

$$C = b^2 + \frac{a(c+d)}{RT} = \frac{R^2 T_c^2}{p_c^2} \left[(Z_c^* + \Omega_c - 1)^2 + (\Omega_c - 2Z_c^*) \frac{\Omega_c}{T_r} \right]. \quad (4.113)$$

В табл. 4.7 приведены выражения для расчета значений второго вириального коэффициента на основе уравнений состояния RK , SRK , PR . Они получены из формулы (4.112) с учетом данных табл. 4.5.

Таблица 4.7

Выражения для расчета значений 2-го вириального коэффициента

Уравнение состояния	Приведенная форма
RK	$B = \frac{RT_c}{P_c} (0,08664 - 0,42748T_r^{-1,5})$
SRK	$B = \frac{RT_c}{P_c} \left\{ 0,08664 - 0,42748T_r^{-1} \left[1 + \psi_{SRK} (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \right\}$
PR	$B = \frac{RT_c}{P_c} \left\{ 0,077796 - 0,457235T_r^{-1} \left[1 + \psi_{PR} (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \right\}$

Летучесть

Для расчета летучести чистого вещества с помощью уравнения состояния (4.83) воспользуемся известным термодинамическим выражением

$$RT \ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) d\bar{p}. \quad (4.114)$$

Отметим, что это равенство вытекает из (2.214), поскольку для чистого вещества $\bar{v} = v$ и $\varphi = f/p$.

Представив правую часть формулы (4.14) как $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\varepsilon}^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) d\bar{p}$

и проведя интегрирование по частям, получим

$$\int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) d\bar{p} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[v p - RT - \int_{v(\varepsilon)}^{v(p)} \bar{p} dv + RT \ln \frac{\varepsilon}{p} \right]. \quad (4.115)$$

Воспользуемся уравнением состояния (4.83), которое перепишем в виде

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{(c-d)(v+c)} - \frac{a}{(c-d)(v+d)}. \quad (4.116)$$

Подставив уравнение (4.116) в формулу (4.115), получим

$$RT \ln \frac{f}{p} = v p - RT - RT \ln(v-b) \Big|_{v(\varepsilon)}^{v(p)} + \frac{a}{(c-d)} \ln \frac{v+d}{v+c} \Big|_{v(\varepsilon)}^{v(p)} + RT \ln \frac{\varepsilon}{p}$$

Учитывая, что

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} RT \ln \{ \varepsilon [v(\varepsilon) - b] \} = RT \ln RT;$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{a}{(c-d)} \ln \frac{v(\varepsilon) + c}{v(\varepsilon) + d} = 0,$$

окончательно имеем

$$RT \ln \frac{f}{p} = v p - RT + RT \ln \frac{RT}{p(v-b)} - \frac{a}{(c-d)} \ln \left(\frac{v+c}{v+d} \right) \quad (4.117)$$

С учетом обозначений (4.85) равенство (4.117) можно записать в виде

$$\ln \frac{f}{p} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{(C - D)} \ln \left(\frac{z + C}{z + D} \right), \quad (4.118)$$

а в приведенной форме выражение для расчета логарифма коэффициента летучести выглядит следующим образом:

$$\ln \frac{f}{p} = z - 1 - \ln \left(z - \beta \frac{p_r}{T_r} \right) - \frac{\alpha}{(\sigma - \delta)} \frac{\varphi}{T_r} \ln \left(\frac{z + \sigma \frac{p_r}{T_r}}{z + \delta \frac{p_r}{T_r}} \right). \quad (4.119)$$

Выражения (табл. 4.8) для расчета значений коэффициента летучести чистого вещества на основе уравнений состояния *RK*, *SRK*, *PR* получены из формулы (4.119) с учетом уравнений (4.103) ÷ (4.106), а также значений параметров уравнений состояния Z_c^* , Ω_c (см. табл. 4.5).

Расчет давления насыщенного пара

Термодинамические свойства сосуществующих паровой и жидкой фаз чистого вещества можно вычислить на основе использования уравнения состояния и условий фазового равновесия

$$T' = T'' = T, \quad (4.120)$$

$$p' = p'' = p_s, \quad (4.121)$$

$$\varphi'(T, p_s) = \varphi''(T, p_s), \quad (4.122)$$

где T — температура; p — давление; $\varphi = f/p$ — коэффициент летучести; верхние индексы $'$, $''$ относятся соответственно к насыщенным жидкой и паровой фазам. Очевидно, что из условий (4.120) ÷ (4.122) вытекает зависимость

$$p_s = p_s(T). \quad (4.123)$$

Из выражений (4.114), (4.115), (4.122) следует, что

$$RT \left[\ln \varphi''(T, v'') - \ln \varphi'(T, v') \right] = p_s(v'' - v') - \int_{v'}^{v''} p(T, v) dv = 0. \quad (4.124)$$

Условие (4.124) эквивалентно правилу Максвелла, согласно которому давление насыщения и ортобарические объемы соответствуют равенству площадей *BDE* и *EFG* (см. рис. 4.1). Это является графической иллюстрацией равенства (4.124), полученного из классических условий фазового равновесия.

Опишем два метода расчета p_s .

Таблица 4.8

**Выражения для расчета значений коэффициента летучести
чистого вещества**

Уравнения состояния	Выражение
RK	$\exp \left\{ z - 1 - \ln \left(z - 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \right) - 4,934 \frac{\varphi_{RK}}{T_r} \ln \left[\frac{z + 0,08664 (p_r / T_r)}{z} \right] \right\}$
SRK	$\exp \left\{ z - 1 - \ln \left(z - 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \right) - 4,934 \frac{\varphi_{SRK}}{T_r} \ln \left[\frac{z + 0,08664 (p_r / T_r)}{z} \right] \right\}$
PR	$\exp \left\{ z - 1 - \ln \left(z - 0,07796 \frac{p_r}{T_r} \right) - 2,078 \frac{\varphi_{PR}}{T_r} \ln \left[\frac{z + 0,18782 (p_r / T_r)}{z - 0,03222 (p_r / T_r)} \right] \right\}$

Метод 1

Из уравнения состояния (4.83) и условия (4.124) следует, что

$$p_s(v'' - v') - \int_{v'}^{v''} \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c)(v+d)} \right] dv = 0.$$

После интегрирования имеем

$$F = p_s(v'' - v') - RT \ln \frac{v'' - b}{v' - b} + \frac{a}{c-d} \ln \left[\frac{(v' + c)(v'' + d)}{(v'' + c)(v' + d)} \right] = 0. \quad (4.125)$$

Таким образом, для получения значения p_s необходимо одним из стандартных методов (например, половинным делением) решить трансцендентное уравнение (4.125).

Метод 2

При температуре ниже критической уравнение состояния (4.83) описывает изотермическую зависимость $p = p(v)$ так, как это показано на рис. 4.4. График выполнен для уравнения состояния типа Редлиха-Квонга. Физический смысл зависимости $p = p(v)$ имеет лишь при значении аргумента $v > b$. В этой области имеются локальный минимум $p_{\min} = p(v_{\min})$ и локальный максимум $p_{\max} = p(v_{\max})$. Давление насыщения находится внутри интервала $(p_{\min}, p_{\max})$. Очевидно, что если $p_{\min} < 0$, то интервал сужается до $(0, p_{\max})$. Значения аргумента $v_{\min}$ и $v_{\max}$ находятся как два наибольших из четырех действительных корней уравнения

$$v^4 + C_3 v^3 + C_2 v^2 + C_1 v + C_0 = 0, \quad (4.126)$$

где

$$C_0 = c^2 d^2 - \frac{ab^2}{RT}(c-d);$$

$$C_1 = 2 \left[cd^2 + c^2 d - \frac{ab}{RT}(c+d-b) \right];$$

$$C_2 = c^2 + 4cd + d^2 + \frac{a}{RT}(4b-c-d);$$

$$C_3 = 2 \left(c + d - \frac{a}{RT} \right).$$

Корни уравнения (4.126) определяют значения аргумента ν , соответствующие четырем локальным экстремумам функции $p = p(\nu)$. Само уравнение (4.126) получено в результате применения условия $\left. \frac{\partial p}{\partial \nu} \right|_T = 0$ к уравнению (4.83).

Итак, алгоритм расчета давления насыщенного пара и ортобарических объемов чистого вещества следующий.

Алгоритм расчета

1. Рассчитываем коэффициенты a, b, c, d уравнения состояния (4.83).

2. Решаем уравнение (4.126) и находим среди четырех действительных корней два наибольших. Меньший из этих двух корней соответствует $\nu_{\min}$, а больший – $\nu_{\max}$ (см. рис. 4.4).

3. Из уравнения (4.4) находим $p_{\min} = p(\nu_{\min})$ и $p_{\max} = p(\nu_{\max})$. Если $p_{\min} \leq 0$, то принимаем $p_{\min} = 0,00001$.

4. Решаем уравнение (4.83) относительно ν при $p = p_{\min}$. Наибольший и наименьший положительные корни подставляем в формулу (4.125) вместо соответственно ν'' и ν' и вычисляем $F_{\min}$.

5. Решаем уравнение (4.83) относительно ν при $p = p_{\max}$. Вычисляем $F_{\max}$ аналогично предыдущему пункту.

6. Значения $F_{\max}$ и $F_{\min}$ обязательно имеют различные знаки. Фиксируем эти знаки для реализации метода “деления отрезка пополам”.

7. Для давления $p = 0,5(p_{\min} + p_{\max})$ решаем уравнение (4.83), а затем вычисляем значение F по формуле (4.125). Если $|F| < \varepsilon$, где ε – заданная точность при вычислении корня уравнения (4.125), то полагаем $p_s = p$ и задача решена. Если $|F| < \varepsilon$, то переходим к п. 8.

8. Если $\text{sign}(F) = \text{sign}(F(p_{\max}))$, то полагаем $p_{\max} = p$. Если $\text{sign}(F) = \text{sign}(F(p_{\min}))$, то полагаем $p_{\min} = p$. Возвращаемся к п. 7.

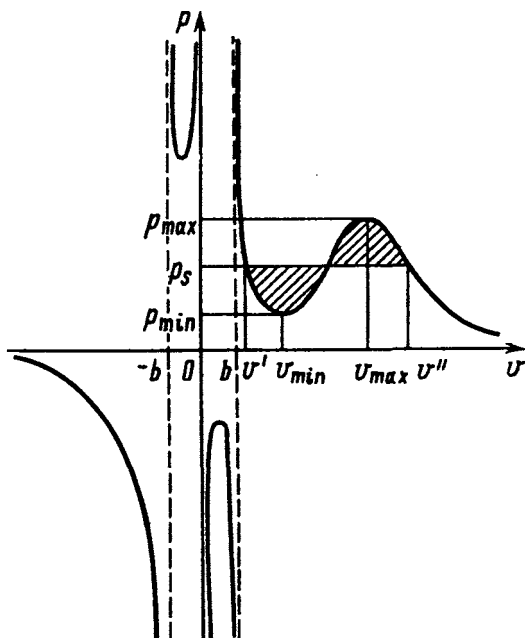


Рис. 4.4. Зависимость $p = p(v)$ согласно уравнению состояния типа Редлиха-Квонга при температуре ниже критической

Автором проведены расчеты для определения значений давления насыщенного пара, плотностей насыщенных паровой и жидкой фаз компонентов газоконденсатонефтяных систем – метана, этана, пропана, изобутана, н-бутана, н-пентана, н-гексана, н-гептана, н-октана (парафиновые углеводороды), бензола и толуола (ароматические углеводороды), азота, диоксида углерода и сероводорода. Данные сравнения результатов расчетов и экспериментальных значений приведены в табл. 4.1 и 4.2.

Энтальпия и теплота парообразования

Напомним, что при помощи уравнений состояния можно вычислить не абсолютное значение энтальпии, а ее отклонение от значения в идеально-газовом состоянии. Удобная форма для расчета отклонения энтальпии вещества $h_{p,T}$ при давлении p и температуре T от ее значения в

идеально-газовом состоянии h_r^θ при той же температуре T имеет вид, вытекающий из определения $h = u + p\nu$ и равенства (2.81):

$$h_{p,T} - h_r^\theta = p\nu - RT - \int_{\infty}^{\nu} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\nu} \right] d\nu \quad (4.127)$$

Из уравнения состояния (4.83), представленного в виде (4.116), получаем:

$$T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{\nu} = \frac{RT}{\nu - b} + \frac{T - \frac{da}{dT}}{(c-d)(\nu+c)} - \frac{T - \frac{da}{dT}}{(c-d)(\nu+d)}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} h_{p,T} - h_r^\theta &= p\nu - RT - \\ &\int_{\infty}^{\nu} \frac{RT}{\nu - b} d\nu - \frac{a}{(c-d)} \int_{\infty}^{\nu} \frac{d\nu}{(\nu+c)} + \frac{a}{(c-d)} \int_{\infty}^{\nu} \frac{d\nu}{(\nu+d)} + \int_{\infty}^{\nu} T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{\nu} d\nu = \\ &p\nu - RT - RT \ln(\nu - b) \Big|_{\infty}^{\nu} - \frac{a}{(c-d)} \ln \frac{\nu+c}{\nu+d} \Big|_{\infty}^{\nu} + \\ &RT \ln(\nu - b) \Big|_{\infty}^{\nu} + \frac{T \frac{da}{dT}}{(c-d)} \ln \frac{\nu+c}{\nu+d} \Big|_{\infty}^{\nu}. \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$h_{p,T} - h_r^\theta = p\nu - RT - \frac{a_c}{(c-d)} \left[\varphi(T) - T \frac{d\varphi}{dT} \right] \ln \left(\frac{\nu+c}{\nu+d} \right) \quad (4.128)$$

С учетом обозначений (4.85) выражение (4.128) можно переписать в виде:

$$h_{p,T} - h_r^\theta = RT \left\{ z - 1 - \frac{A_c}{C-D} \left[\varphi(T) - T \frac{d\varphi}{dT} \right] \ln \left(\frac{z+C}{z+D} \right) \right\} \quad (4.129)$$

или в форме

$$\frac{h_{p,T} - h_r^\theta}{RT} = \left\{ z - 1 - \frac{\alpha}{(\sigma - \delta) T_r} \left[\varphi(T_r) - T_r \frac{d\varphi}{dT_r} \right] \ln \left(\frac{z + \sigma \frac{p_r}{T_r}}{z + \delta \frac{p_r}{T_r}} \right) \right\}, \quad (4.130)$$

где α, σ, δ рассчитываются по формулам (4.103), (4.105), (4.106) при заданных параметрах уравнения состояния Z_c^*, Ω_c .

Приведенные в табл. 4.9 выражения для расчета значений отклонения энтальпии на основе различных уравнений состояния получены из равенства (4.130) с учетом данных табл. 4.5.

Отметим, что правая часть равенства (4.130) является функцией только p_r, T_r, ω , следовательно, выражение (4.130) – это приведенная форма, наглядно отражающая принцип соответственных состояний при расчете отклонения энтальпии.

Теплоту парообразования вещества r (см. табл. 4.2) при температуре T можно определить как разность значений энтальпии (или их отклонений от значений в идеально-газовом состоянии) насыщенных паровой и жидкой фаз этого вещества при данной температуре T :

$$r = h_r'' - h_r' = (h_r'' - h_r^\theta) - (h_r' - h_r^\theta). \quad (4.131)$$

Отклонение изобарной теплоемкости

Напомним, что в зависимости от вида процесса, связанного с передачей теплоты, различают изобарную c_p и изохорную c_v теплоемкости. Согласно (2.33), (2.32)

$$c_p = \left(\partial h / \partial T \right)_p, \quad c_v = \left(\partial u / \partial T \right)_v, \quad (4.132)$$

где u – внутренняя энергия.

Влияние давления на изменение теплоемкости определяется ее отклонением от значения c^θ в идеально-газовом состоянии вещества при той же температуре T .

Получим выражение для вычисления отклонения теплоемкости на основе уравнения состояния (4.83).

Из определения следует, что отклонение изобарной теплоемкости связано с отклонением энтальпии соотношением

$$\Delta c_p = c_p - c_p^\theta = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p - \frac{dh^\theta}{dT} = \left. \frac{\partial (h_{p,T} - h_r^\theta)}{\partial T} \right|_p. \quad (4.133)$$

Поскольку $h_{p,T} - h_r^\theta = \Delta h(p, T)$, $v = v(p, T)$, то

$$d\Delta h = \left. \frac{\partial \Delta h}{\partial v} \right|_T \left[\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dT \right] + \left. \frac{\partial \Delta h}{\partial T} \right|_v dT$$

Таблица 4.9

Выражения для расчета энтальпии на основе уравнений состояния

Уравнение состояния	Выражение
RK	$RT \left\{ z - 1 - \frac{4,934}{T_r} \left[\varphi_{RK} - T_r \frac{d\varphi_{RK}}{dT_r} \right] \ln \left(\frac{z + 0,08664 \frac{P_r}{T_r}}{z} \right) \right\}$
SRK	$RT \left\{ z - 1 - \frac{4,934}{T_r} \left[\varphi_{SRK} - T_r \frac{d\varphi_{SRK}}{dT_r} \right] \ln \left(\frac{z + 0,08664 \frac{P_r}{T_r}}{z} \right) \right\}$
PR	$RT \left\{ z - 1 - \frac{2,078}{T_r} \left[\varphi_{PR} - T_r \frac{d\varphi_{PR}}{dT_r} \right] \ln \left(\frac{z + 0,18782 \frac{P_r}{T_r}}{z - 0,03222 \frac{P_r}{T_r}} \right) \right\}$

и, полагая $p = const$, получаем

$$\left. \frac{\partial \Delta h}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial \Delta h}{\partial v} \right|_T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \Delta h}{\partial T} \right|_v.$$

Так как $\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = - \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T}$, то окончательное выражение для

расчета отклонения изобарной теплоемкости на базе уравнения состояния вида $p = p(v, T)$ выглядит следующим образом:

$$\Delta c_p = \left. \frac{\partial \Delta h}{\partial T} \right|_v - \left. \frac{\partial \Delta h}{\partial v} \right|_T \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T} \quad (4.134)$$

Применяя формулу (4.134) в совокупности с выражением (4.83) и (4.128), получаем формулу для расчета отклонения изобарной теплоемкости при использовании уравнения состояния (4.83)

$$\Delta c_p = \frac{a_c}{(c-d)} T \cdot \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left(\frac{v+c}{v+d} \right) - T \frac{\left(\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v \right)^2}{\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T} - R, \quad (4.135)$$

где

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a_c \frac{d\varphi}{dT}}{(v+c)(v+d)}; \quad (4.136)$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T = - \frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{a_c \varphi}{(c-d)} \left[\frac{1}{(v+c)^2} - \frac{1}{(v+d)^2} \right]. \quad (4.137)$$

В частности, для уравнений состояния типа Редлиха-Квонга ($c = b$, $d = 0$)

$$\Delta c_p = \frac{a_c}{b} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left(\frac{\nu + b}{\nu} \right) +$$

$$\frac{\left[\frac{R}{\nu - b} - \frac{a_c}{\nu(\nu + b)} \frac{d\varphi}{dT} \right]^2}{T \left\{ \frac{RT}{(\nu - b)^2} + \frac{a_c \varphi}{b} \left[\frac{1}{(\nu + b)^2} - \frac{1}{\nu^2} \right] \right\}} - R,$$

(4.138)

а для уравнения состояния Пенга-Робинсона

$$(c = (1 + \sqrt{2})b, \quad d = (1 - \sqrt{2})b)$$

$$\Delta c_p = \frac{a_c}{2\sqrt{2}b} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left(\frac{\nu + (1 + \sqrt{2})b}{\nu + (1 - \sqrt{2})b} \right) +$$

$$\frac{\left\{ \frac{R}{\nu - b} - \frac{a_c}{\left[\nu + (1 + \sqrt{2})b \right] \left[\nu + (1 - \sqrt{2})b \right]} \frac{d\varphi}{dT} \right\}^2}{T \left\{ \frac{RT}{(\nu - b)^2} - \frac{a_c \varphi}{2\sqrt{2}b} \left\{ \frac{1}{\left[\nu + (1 + \sqrt{2})b \right]^2} + \frac{1}{\left[\nu + (1 - \sqrt{2})b \right]^2} \right\} \right\}} - R$$

(4.139)

Отклонение изохорной теплоемкости

Изотермическое изменение c_v определяется из следующего равенства (см. п. 2.7)

$$\left. \frac{\partial c_v}{\partial \nu} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_\nu. \quad (4.140)$$

Интегрируя при $T = \text{const}$ от состояния ν_1 до состояния ν_2 , имеем:

$$C_{\nu_2} - C_{\nu_1} = T \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_\nu d\nu. \quad (4.141)$$

Состояние "2" определяем как состояние реального флюида при некотором давлении p и температуре T , а состояние "1" считаем идеальным газом при нулевом давлении и той же температуре T . Тогда на основе уравнений (4.83) и (4.141) получаем:

$$\begin{aligned}\Delta c_v &= -T \int_{\infty}^v \frac{a_c \frac{d^2 \varphi}{dT^2}}{(\nu+c)(\nu+d)} d\nu = \\ &= \frac{T a_c}{(c-d)} \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{(\nu+c)} - \frac{1}{(\nu+d)} \right) d\nu = \\ &= \frac{T a_c}{(c-d)} \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \frac{\nu+c}{\nu+d}.\end{aligned}\quad (4.142)$$

Для уравнений типа Редлиха-Квонга имеем

$$\Delta c_v = \frac{a_c}{b} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left(\frac{\nu+b}{\nu} \right), \quad (4.143)$$

а при использовании уравнения состояния Пенга-Робинсона

$$\Delta c_v = \frac{a_c}{2\sqrt{2}b} T \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left[\frac{\nu + (1+\sqrt{2})b}{\nu + (1-\sqrt{2})b} \right]. \quad (4.144)$$

С учетом обозначений (4.85) формулу (4.142) можно переписать так:

$$\Delta c_v = R \frac{A_c}{(C-D)} \frac{d^2 \varphi}{dT^2} \ln \left(\frac{z+C}{z+D} \right). \quad (4.145)$$

Отметим также, что согласно уравнениям (4.135) и (4.142) существует следующая связь между отклонениями изобарной и изохорной теплоемкостей:

$$\Delta c_p - \Delta c_v = -T \frac{(\partial p / \partial T)_v^2}{(\partial p / \partial \nu)_T} - R, \quad (4.146)$$

а поскольку $c_p^0 - c_v^0 = R$, то

$$c_p - c_v = -T \frac{(\partial p / \partial T)_v^2}{(\partial p / \partial \nu)_T}. \quad (4.147)$$

Энтропия

Известны термодинамические уравнения для расчета энтропии (см. (2.66), (2.64)):

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dp, \quad (4.148)$$

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv. \quad (4.149)$$

Из выражения (4.149) при $T = \text{const}$ получим $ds = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv$.

Отсюда

$$s_{p_2, T} - s_{p_1, T} = \int_{v_1}^{v_2} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv.$$

Примем $p_1 = 0, v_1 = \infty, p_2 = p, v_2 = v$.

Тогда $s_{p, T} - s_{p=0, T} = \int_{\infty}^v \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v dv$.

Поскольку $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v = \frac{R}{v-b} + \frac{da/dT}{(c-d)(v+c)} - \frac{da/dT}{(c-d)(v+d)}$, то

$$s_{p, T} = s_{p=0, T} + R \ln(v-b) - R \ln(v_{\infty}-b) + \frac{da}{dT} \frac{1}{(c-d)} \ln \left(\frac{v+c}{v+d} \right). \quad (4.150)$$

Примем за стандартное состояние идеальный газ при p_0 и T . Используя уравнение (4.148), можно записать для идеального газа в результате перехода от состояния (p_1, T_1) в состояние (p_2, T_2) :

$$s_2^{\theta} - s_1^{\theta} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^{\theta}}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Следовательно,

$$s_{p=0, T}^{\theta} - s_{p_0, T}^{\theta} = -R \ln \frac{p_{=0}}{p_0}.$$

Произведем ряд замен в последнем равенстве на основании следующих соотношений:

$$p_{=0}v_{=∞} = RT; \ln(v_{=∞} - b) = \ln\left(\frac{RT}{p_{=0}} - b\right).$$

Перепишем выражение (4.150)

$$s_{p,T} = s_{p_0,T}^{\theta} + R \ln[(v-b)p_0] - R \ln\left[\left(\frac{RT}{p_{=0}} - b\right)p_{=0}\right] +$$

$$\frac{da}{dT} \frac{1}{(c-d)} \ln\left(\frac{v+c}{v+d}\right)$$

и после упрощений получим

$$s_{p,T} - s_{p_0,T}^{\theta} = R \ln\left[\frac{(v-b)p_0}{RT}\right] + \frac{a_c}{(c-d)} \frac{d\varphi}{dT} \ln\left(\frac{v+c}{v+d}\right) \quad (4.151)$$

Или с учетом обозначений (4.85)

$$s_{p,T} - s_{p_0,T}^{\theta} = R \left[\ln(z-B) + \frac{A_c}{(C-D)} T \frac{d\varphi}{dT} \ln\left(\frac{z+C}{z+D}\right) + \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \right] \quad (4.152)$$

Выражение (4.152) можно представить также в виде

$$\frac{s_{p,T} - s_{p_0,T}^{\theta}}{R} = \ln\left(z - \beta \frac{p_r}{T_r}\right) + \frac{\alpha}{(\sigma - \delta)} \frac{1}{T_r} \left(T_r \frac{d\varphi}{dT_r}\right) \ln\left(\frac{z + \sigma \frac{p_r}{T_r}}{z + \delta \frac{p_r}{T_r}}\right) + \ln\left(\frac{p_{0,r}}{p_r}\right) \quad (4.153)$$

Отметим еще раз, что произведение $T_r \frac{d\varphi}{dT_r}$ является безразмерным,

и правая часть выражения (4.153) – это функция только p_r, T_r, ω , поэтому (4.153) является записью выражения для расчета отклонения энтропии в приведенной форме. Записанные в табл. 4.10 выражения для расчета значений отклонения энтропии при использовании различных уравнений состояния получены на основе (4.153) с учетом данных табл. 4.5.

Таблица 4.10

Выражения для расчета отклонения энтропии на основе уравнений состояния

Уравнение состояния	Выражение
RK	$R \left\{ \ln \left(z - 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \right) + \frac{4,934}{T_r} \left(T_r \frac{d\phi_{RK}}{dT_r} \right) \ln \left(\left(z + 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \right) / z \right) + \ln \left(\frac{p_{0,r}}{p_r} \right) \right\}$
SRK	$R \left\{ \ln \left(z - 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \right) + \frac{4,934}{T_r} \left(T_r \frac{d\phi_{SRK}}{dT_r} \right) \ln \left(\left(z + 0,08664 \frac{p_r}{T_r} \right) / z \right) + \ln \left(\frac{p_{0,r}}{p_r} \right) \right\}$
PR	$R \left\{ \ln \left(z - 0,077796 \frac{p_r}{T_r} \right) + \frac{2,078}{T_r} \left(T_r \frac{d\phi_{PR}}{dT_r} \right) \ln \left(\frac{z + 0,18782 \frac{p_r}{T_r}}{z - 0,03222 \frac{p_r}{T_r}} \right) + \ln \left(\frac{p_{0,r}}{p_r} \right) \right\}$

Эффект Джоуля-Томсона

По определению коэффициент Джоуля-Томсона

$$\varepsilon = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_h \quad (4.154)$$

Следовательно, $\varepsilon = - \frac{(\partial h / \partial p)_T}{(\partial h / \partial T)_p}$.

По определению $\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p = c_p$, а из основных дифференциальных

уравнений термодинамики следует, что $\left. \frac{\partial h}{\partial p} \right|_T = v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$.

В итоге получаем

$$\varepsilon = - \frac{1}{c_p} \left[v + T \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T} \right] \quad (4.155)$$

При использовании уравнения состояния (4.83) величину c_p вычисляют на основе выражения (4.135) с учетом соответствующего значения c_p^θ , а производные $(\partial p / \partial T)_v$ и $(\partial p / \partial v)_T$ рассчитывают соответственно по формулам (4.136) и (4.137).

Коэффициент адиабатического расширения

По определению коэффициент адиабатического расширения

$$\eta = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_s \quad (4.156)$$

Следовательно, $\eta = -(\partial s / \partial p)_T / (\partial s / \partial T)_p$. Поскольку

$$(\partial s / \partial p)_T = -(\partial v / \partial T)_p, \quad \text{а} \quad (\partial s / \partial T)_p = c_p / T, \quad \text{то}$$

$\eta = T(\partial v / \partial T)_p / c_p$. Окончательно

$$\eta = - \frac{T}{c_p} \cdot \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T} \quad (4.157)$$

Из сравнения (4.155) и (4.157) следует равенство

$$\eta = \varepsilon + (v / c_p) \quad (4.157a)$$

Другие свойства

В табл. 4.11 приведены формулы для расчета некоторых применяющихся в инженерной практике термодинамических свойств флюидов. Формулы основаны на использовании уравнения состояния вида $p = p(v, T)$.

Таблица 4.11

Формулы для вычисления термодинамических свойств веществ

Свойство	Обозначение	Формула
Изотермический коэффициент сжимаемости	β	$-\frac{1}{v} \frac{1}{(\partial p / \partial v)_T}$
Температурный коэффициент объемного расширения	α	$\frac{1}{v} \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial v)_T}$
Термический коэффициент давления	γ	$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big _v$
Показатель адиабаты (изознтропы)	k	$-\frac{v}{p} \frac{c_p}{c_v} \frac{\partial p}{\partial v} \Big _T$
Скорость звука	a	$\sqrt{-v^2 \frac{c_p}{c_v} (\partial p / \partial v)_T}$

Примечание. При использовании уравнения состояния (4.83) величины $\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v$, $\frac{\partial p}{\partial v} \Big|_T$, Δc_p , Δc_v вычисляются соответственно по формулам (4.136), (4.137), (4.135), (4.142).

4.7.3. Формулы для смесей

Вид уравнения и коэффициенты

Выше был рассмотрен принцип соответственных состояний для чистого вещества и получен обобщенный вид уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа в приведенной форме (4.107). Использование уравнений состояния Ван-дер-Ваальсового типа для смесей также основано на применении принципа соответственных состояний. При этом уравнения состояния смесей имеют тот же вид, что и для чистых веществ. Но если коэффициенты уравнения состояния чистого вещества определяются свойствами этого вещества, то коэффициенты уравнения состояния многокомпонентной системы определяются свойствами смеси, т.е. свойствами компонентов, образующих смесь, и долей каждого из них в смеси.

Идентичность вида уравнения состояния чистого вещества и смеси веществ означает, что pVT -соотношения смеси будут такими же, как у некоторого гипотетического чистого вещества, имеющего такие же значения коэффициентов уравнения состояния, как смесь. В этом заключается применимость принципа соответственных состояний к смесям.

Принцип соответственных состояний может выполняться для смесей только в гомогенной области, поскольку смесь в гетерогенном состоянии расслаивается на фазы (например, пар и жидкость), имеющие в общем случае разные составы. По этой причине не может быть такого даже гипотетического чистого вещества, поведение которого в гетерогенной области было бы таким же, как и поведение смеси. Таким образом, уравнение состояния многокомпонентной системы моделирует pVT -соотношения фазы заданного состава.

При использовании принципа соответственных состояний для смеси необходимо определить критические параметры гипотетического чистого вещества, эквивалентного смеси. Такие псевдокритические параметры весьма существенно отличаются от истинных критических параметров смеси.

Таким образом, при использовании уравнений состояния для многокомпонентных систем важнейшим моментом является то, по каким правилам вычисляются коэффициенты уравнения состояния. Теоретические основы разработаны лишь для коэффициентов вириального уравнения (4.109). Второй вириальный коэффициент представляется следующим образом

$$B_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j B_{ij}, \quad (4.158)$$

где N – число компонентов смеси; x_i – мольная доля i -го компонента в смеси.

Рассмотрим уравнение состояния Ван-дер-Ваальсового типа (4.83), второй вириальный коэффициент которого определяется по формуле (4.112). С учетом уравнения (4.158) второй вириальный коэффициент смеси

$$B_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j B_{ij} = b - \frac{a}{RT} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij}.$$

Следовательно, для N – компонентной системы

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij}, \quad (4.159)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (4.160)$$

где a_{ij} , b_{ij} – перекрестные коэффициенты.

Исходя из молекулярной теории газов, при вычислении перекрестных коэффициентов, отражающих взаимодействие молекул, используют среднее геометрическое правило смешения, а характеризующих собственный объем молекул – среднее арифметическое правило смешения:

$$a_{ij} = a_i^{0,5} a_j^{0,5}; \quad b_{ij} = 0,5(b_i + b_j). \quad (4.161)$$

Тогда получаем так называемые "правила Лоренца-Бертло":

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_i^{0,5} a_j^{0,5} = \left(\sum_{i=1}^N x_i a_i^{0,5} \right)^2, \quad (4.162)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N x_i b_i. \quad (4.163)$$

Очевидно, что при использовании уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа в обобщенной форме (4.83) коэффициенты c_m , d_m вычисляют аналогично выражению (4.163):

$$c_m = \sum_{i=1}^N x_i c_i, \quad (4.164)$$

$$d_m = \sum_{i=1}^N x_i d_i. \quad (4.165)$$

Отметим, что при использовании двухкоэффициентного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса с правилами (4.162), (4.163) псевдокритические давление и температуру определяют следующим образом.

Поскольку из выражений (4.87), (4.88), (4.162), (4.163) вытекает, что

$$\begin{aligned}\frac{T_{pc}^2}{P_{pc}} &= \left(\sum_{i=1}^N x_i \frac{T_{ci}}{\sqrt{P_{ci}}} \right)^2, \\ \frac{T_{pc}}{P_{pc}} &= \sum_{i=1}^N x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}}, \\ \text{то} \\ T_{pc} &= \frac{\left[\sum_{i=1}^N x_i (T_{ci} / \sqrt{P_{ci}}) \right]^2}{\sum_{i=1}^N x_i (T_{ci} / P_{ci})}, \\ P_{pc} &= \frac{\left[\sum_{i=1}^N x_i (T_{ci} / \sqrt{P_{ci}}) \right]^2}{\sum_{i=1}^N x_i (T_{ci} / P_{ci})}.\end{aligned}\tag{4.166}$$

Для уравнения состояния Редлиха-Квонга имеем следующие равенства:

$$\frac{T_{pc}^{2,5}}{P_{pc}} = \left(\sum_{i=1}^N x_i \frac{T_{ci}^{1,25}}{P_{ci}^{0,5}} \right)^2; \quad \frac{T_{pc}}{P_{pc}} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned}T_{pc} &= \frac{\left[\sum_{i=1}^N x_i (T_{ci}^{1,25} / P_{ci}^{0,5}) \right]^{4/3}}{\left[\sum_{i=1}^N x_i (T_{ci} / P_{ci}) \right]^{2/3}}, \\ P_{pc} &= \frac{\left[\sum_{i=1}^N x_i (T_{ci}^{1,25} / P_{ci}^{0,5}) \right]^{4/3}}{\left[\sum_{i=1}^N x_i (T_{ci} / P_{ci}) \right]^{5/3}}.\end{aligned}\tag{4.167}$$

Аналогичным путем можно получить псевдокритические давление и температуру, соответствующие другим уравнениям состояния при использовании правил (4.162) и (4.163).

Коэффициенты парного взаимодействия

Вернемся к правилам (4.159), (4.161). Перекрестный коэффициент a_{ij} , отражающий влияние взаимодействия молекул, представляет собой среднюю геометрическую величину коэффициентов чистых компонентов i и j смеси. Однако среднее геометрическое правило смешения в общем случае является приближенным. Поэтому при проведении инженерных расчетов в выражение, определяющее коэффициент a для смеси, вводят эмпирические коэффициенты c_{ij} , уточняющие влияние парного взаимодействия молекул компонентов i и j и получившие название коэффициентов парного взаимодействия. В этом случае перекрестный коэффициент

$$a_{ij} = (1 - c_{ij})(a_i a_j)^{0.5}. \quad (4.168)$$

Этот способ был предложен Зудкевичем и Иоффе [82]. Введение коэффициентов c_{ij} существенно повышает точность расчета парожидкостного равновесия с применением уравнения состояния.

Тройное взаимодействие и взаимодействие комбинаций более высокого порядка, как считается, обычно оказывает меньшее влияние, чем взаимодействие пар компонентов. Кроме того, причина неучета тройного взаимодействия в практических расчетах – отсутствие необходимых экспериментальных данных для получения соответствующих коэффициентов взаимодействия.

Таким образом, введение в уравнение состояния данных о бинарных взаимодействиях в дополнение к данным о чистых компонентах приводит к повышению точности инженерных расчетов при использовании уравнения состояния. Очевидно, что наибольший эффект от применения коэффициентов парного взаимодействия при расчете парожидкостного равновесия может быть достигнут в том случае, если значения этих коэффициентов определены для всех пар веществ, составляющих многокомпонентную систему.

Как известно, в состав природных смесей, кроме углеводородов различного строения, входят азот, углекислый газ и сероводород. В 1980 г. А.И. Брусиловским получены значения c_{ij} для всевозможных пар указанных веществ применительно к уравнению состояния Пенга-Робинсона. Оптимальным считалось такое значение c_{ij} , которое соответствует минимуму функционала

$$\Phi = \sum_{k=1}^N \left[(x_i^p - x_i^s)_k^2 + (y_i^p - y_i^s)_k^2 \right], \quad (4.169)$$

где N – число экспериментальных точек для исследуемой бинарной смеси компонентов i и j ; y_i , x_i – мольная доля i -го компонента в сосуществующих паровой и жидкой фазах. Индекс "р" соответствует расчетным зна-

чениям состава фаз, "э" — экспериментальным значениям. Необходимо было найти такое значение коэффициента c_{ij} , при котором данное уравнение состояния наилучшим образом в смысле метода наименьших квадратов описывает составы равновесных фаз бинарной смеси компонентов i и j .

Оптимальные значения коэффициентов c_{ij} определяли следующим образом. Для выбранной бинарной смеси рассчитывали ее парожидкостное равновесие, последовательно задавая значениями коэффициента c_{ij} от $-0,05$ до $0,2$ с шагом $0,005$. Затем по выражению (4.169) вычисляли функционал Φ для каждого из значений c_{ij} . Значение c_{ij} , при котором достигался минимум функционала Φ , являлось искомым оптимальным значением. В качестве примера рассмотрим зависимость $\Phi = \Phi(c_{ij})$ для бинарной смеси этан-сероводород (рис. 4.5). Минимуму функционала Φ для этой пары веществ соответствует значение c_{ij} , равное $0,085$.

Расчеты проводились по 1940 точкам 66 бинарных систем. Значения c_{ij} для каждой пары веществ были приняты постоянными.

Значения коэффициентов c_{ij} n -алканов тяжелее n -пентана с углекислым газом равны $0,115$, с этаном $0,02$, с пропаном $0,005$ и с n -бутаном $0,005$. Для пар n -алканов значения коэффициентов c_{ij} равны нулю, если каждый из n -алканов тяжелее n -бутана. Как видно из рис 4.6, для систем метан — n -алкан, сероводород — n -алкан и азот — n -алкан значения c_{ij} коррелируются с температурой кипения n -алканов. Это корреляционные зависимости имеют следующий вид:

для пары метан (i) — n -алкан (j)

$$c_{ij} = -0,02 + 0,00015T_{\text{кип } j}, \quad (4.170)$$

для пары азот (i) — n -алкан (j)

$$c_{ij} = 0,05 + 0,00017T_{\text{кип } j}, \quad (4.171)$$

для пары сероводород (i) — n -алкан (j)

$$c_{ij} = 0,106 - 0,00011T_{\text{кип } j}, \quad (4.172)$$

где $T_{\text{кип } j}$ — температура кипения n -алкана, К.

В табл. 4.12 приведены рассчитанные значения c_{ij} для азота, сероводорода диоксида углерода и n -алканов от метана до n -декана включительно. Обратим внимание, что $c_{ij} = c_{ji}$. Кроме того, $c_{ii} = 0$. Поэтому табл. 4.12 является полной для всевозможных бинарных смесей указанных веществ.

Автор исследовал влияние значений коэффициентов парного взаимодействия на точность расчета парожидкостного равновесия бинарных смесей. Для этого проведены два варианта расчетов. В первом варианте

коэффициентам взаимодействия присваивались значения, приведенные в табл. 4.12. Во втором варианте значения коэффициентов взаимодействия приравнивались к нулю, т.е. в расчетах использовалось обычное среднее геометрическое правило при вычислении коэффициентов уравнения состояния Пенга-Робинсона.

Результаты расчетов показали, что использование рассчитанных по критерию (4.169) значений коэффициентов парного взаимодействия позволяет существенно повысить точность расчетов парожидкостного равновесия бинарных смесей, в особенности, если они содержат сероводород, диоксид углерода и азот. Отклонение расчетного значения содержания сероводорода в жидкой фазе от экспериментального уменьшается в среднем с 28,5 до 6 %, а - в паровой фазе с 23,1 до 5 %.

Для диоксида углерода в жидкой фазе эти показатели составляют соответственно 67,1 и 4 %, а в паровой 16,9 и 3 %.

Для бинарных систем метана с некоторыми более тяжелыми углеводородами значения коэффициентов взаимодействия получены Д. Катцем и А. Фирузабади [47]. При определении значений коэффициентов взаимодействия критерием являлось достижение минимума функционала

$$\psi = \sum_{i=1}^N \left(p_{ик i}^p - p_{ик i}^э \right)^2, \text{ где } N - \text{общее число экспериментальных изотерм}$$

для бинарной смеси; $p_{ик i}^p$, $p_{ик i}^э$ - соответственно расчетное и экспериментальное значения давления начала конденсации бинарной смеси при температуре T_i .

Следует отметить, что значения c_{ij} , полученные автором для бинарных систем метана с углеводородами от *n*-бутана до *n*-декана, отличаются от значений парного взаимодействия, рассчитанных Д. Катцем и А. Фирузабади, максимум на 0,005, т.е. на величину принятого в расчетах шага дискретного изменения c_{ij} . Поэтому определенные по критерию (4.169) значения c_{ij} наилучшим образом описывают не только составы равновесных фаз, но и кривые точек росы.

В течение 80-х ÷ 90-х годов многими авторами уточнялись значения c_{ij} для уравнения состояния Пенга-Робинсона. В частности, величины коэффициентов парного взаимодействия получены Ольрихом, Плекке-ром, Кнаппом и Прауснитцем [53]. Эти значения весьма близки к данным табл. 4.12.

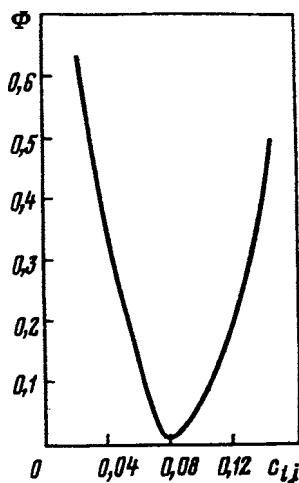


Рис. 4.5. Зависимость $\Phi = \Phi(c_{ij})$ для бинарной смеси этан-сероводород

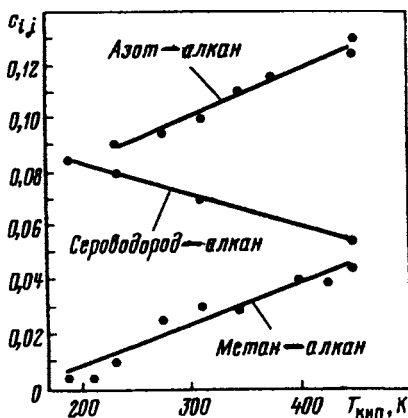


Рис. 4.6. Зависимости коэффициентов парного взаимодействия c_{ij} для систем метан-алкан, азот-алкан, сероводород-алкан от температуры кипения $T_{кип}$ алкана

Таблица 4.12

Значения коэффициентов парного взаимодействия c_{ij} в (4.168) для уравнения состояния Пенга-Робинсона

Компонент i	Компонент j						
	N_2	CO_2	H_2S	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$
N_2	0	0	0,130	0,025	0,010	0,090	0,095
CO_2		0	0,135	0,105	0,130	0,125	0,115
H_2S			0	0,070	0,085	0,080	0,075
CH_4				0	0,005	0,010	0,010
C_2H_6					0	0,005	0,010
C_3H_8						0	0
$n-C_4H_{10}$							0
$n-C_5H_{12}$	0,100	0,115	0,070	0,030	0,010	0,020	0,005
$n-C_6H_{14}$	0,110	0,115	0,070	0,030	0,020	0,005	0,005
$n-C_7H_{16}$	0,115	0,115	0,060	0,035	0,020	0,005	0,005
$n-C_8H_{18}$	0,120	0,115	0,060	0,040	0,020	0,005	0,005
$n-C_9H_{20}$	0,120	0,115	0,060	0,040	0,020	0,005	0,005
$n-C_{10}H_{22}$	0,125	0,115	0,055	0,045	0,020	0,005	0,005

Летучесть

При использовании уравнения состояния для расчета фазового равновесия (в частности, парожидкостного равновесия) применяют фундаментальное положение о равенстве летучестей компонентов смеси в сосуществующих равновесных фазах и строгие термодинамические соотношения для вычисления летучести i -го компонента смеси f_i (см. главу 2).

Получим формулу для расчета летучести i -го компонента смеси на основе обобщенной формы уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа (4.83).

Поскольку уравнение состояния имеет функциональную зависимость вида $p = p(v, T)$, то для достижения поставленной цели следует применить термодинамическое соотношение (2.209).

Запишем уравнение состояния (4.83) в форме (4.116) для $\sum_{k=1}^N n_k$ молей

N -компонентной смеси. С учетом правил (4.163) ÷ (4.165) расчета коэффициентов уравнения состояния имеем

$$p = \frac{RT \sum_{k=1}^N n_k}{V - b_m} + \frac{a_m}{(c_m - d_m)(V + c_m)} - \frac{a_m}{(c_m - d_m)(V + d_m)}, \quad (4.173)$$

где V – объем, занимаемый $\sum_{k=1}^N n_k$ молями смеси при давлении p и температуре T ;

$$b_m = \sum_{k=1}^N n_k b_k; \quad c_m = \sum_{k=1}^N n_k c_k; \quad d_m = \sum_{k=1}^N n_k d_k. \quad (4.174)$$

Из выражений (4.173), (4.174) следует, что

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial n_i} \right|_{T, V, n_{j \neq i}} &= \frac{RT}{V - b_m} + \frac{RT \sum_{k=1}^N n_k}{(V - b_m)^2} b_i + \frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_{j \neq i}}}{(c_m - d_m)(V + c_m)} - \\ &\frac{a_m [c_i (c_m - d_m) + (V + c_m)(c_i - d_i)]}{(c_m - d_m)^2 (V + c_m)^2} - \frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_{j \neq i}}}{(c_m - d_m)(V + d_m)} + \\ &\frac{a_m [d_i (c_m - d_m) + (V + d_m)(c_i - d_i)]}{(c_m - d_m)^2 (V + d_m)^2} \end{aligned} \quad (4.175)$$

и

$$\begin{aligned}
& \int_V^\infty \frac{\partial p}{\partial n_i} \bigg|_{T, V, n_{j \neq i}} dV = RT \ln(V - b_m) \bigg|_V^\infty - \\
& \frac{RT b_i \sum_{k=1}^N n_k}{(V - b_m)} \bigg|_V^\infty + \frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_{j \neq i}}}{(c_m - d_m)} \ln(V + c_m) \bigg|_V^\infty + \\
& \frac{a_m c_i}{(c_m - d_m)} \frac{1}{(V + c_m)} \bigg|_V^\infty - \frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \ln(V + c_m) \bigg|_V^\infty - \\
& \frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_{j \neq i}}}{(c_m - d_m)} \ln(V + d_m) \bigg|_V^\infty - \frac{a_m d_i}{(c_m - d_m)} \frac{1}{(V + d_m)} \bigg|_V^\infty + \\
& \frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \ln(V + d_m) \bigg|_V^\infty = RT \ln(V - b_m) \bigg|_V^\infty + \\
& \left[\frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_{j \neq i}}}{(c_m - d_m)} \ln \left(\frac{V + c_m}{V + d_m} \right) \right] \bigg|_V^\infty - \left[\frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \ln \left(\frac{V + c_m}{V + d_m} \right) \right] \bigg|_V^\infty - \\
& \frac{RT b_i \sum_{k=1}^N n_k}{(V - b_m)} \bigg|_V^\infty + \frac{a_m}{(c_m - d_m)} \left[\frac{c_i}{(V + c_m)} - \frac{d_i}{(V + d_m)} \right] \bigg|_V^\infty
\end{aligned}$$

Учтем, что $\lim_{V \rightarrow \infty} \ln \left(\frac{V + \text{const}_1}{V + \text{const}_2} \right) = 0$. Тогда

$$\begin{aligned}
& \int_V^{\infty} \frac{\partial p}{\partial n_i} \bigg|_{T, V, n_{j \neq i}} dV = RT \ln(V - b_m) \bigg|_V^{\infty} - \\
& \left[\frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_{j \neq i}}}{c_m - d_m} \ln \left(\frac{V + c_m}{V + d_m} \right) \right] + \\
& \frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \ln \left(\frac{V + c_m}{V + d_m} \right) + \frac{RT b_i \sum_{k=1}^N n_k}{V - b_m} - \\
& \frac{a_m}{(c_m - d_m)} \left[\frac{c_i}{(V + c_m)} - \frac{d_i}{(V + d_m)} \right]
\end{aligned} \tag{4.176}$$

Запишем равенство для логарифма летучести с учетом формул (2.209), (4.176) и пределов

$$\begin{aligned}
& \ln f_i = \ln n_i + \ln RT - \ln(V - b_m) - \\
& \frac{1}{RT} \left[\frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_{j \neq i}}}{c_m - d_m} - \frac{a_m (c_i - d_i)}{(c_m - d_m)^2} \right] \ln \left(\frac{V + c_m}{V + d_m} \right) + \\
& \frac{b_i \sum_{k=1}^N n_k}{V - b_m} - \frac{a_m}{RT (c_m - d_m)} \left[\frac{c_i}{(V + c_m)} - \frac{d_i}{(V + d_m)} \right].
\end{aligned} \tag{4.177}$$

Введя обозначения

$$z = \frac{pV}{RT \sum_{k=1}^N n_k}; \quad A_m = \frac{a_m p}{R^2 T^2}; \quad B_m = \frac{b_m p}{RT}; \quad C_m = \frac{c_m p}{RT};$$

$$D_m = \frac{d_m p}{RT}; \quad C_i = \frac{c_i p}{RT}; \quad D_i = \frac{d_i p}{RT},$$

получим

$$\ln f_i = \ln \left(\frac{n_i}{\sum_{k=1}^N n_k} p \right) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \left[\frac{(\partial a_m / \partial n_i)_{T, n_{j \neq i}}}{a_m} - \frac{(C_i - D_i)}{(C_m - D_m)} \right] \times$$

$$\ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \frac{B_i \sum_{k=1}^N n_k}{z - B_m} - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \times \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right).$$
(4.178)

Если коэффициент a_m вычисляется по правилу (4.159), то

$$\frac{\partial a}{\partial n_i} \bigg|_{T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N n_j n_k a_{jk} \right) = \sum_{j \neq i}^N n_j \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{k=1}^N n_k a_{jk} +$$
(4.179)

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(n_i \sum_{k=1}^N n_k a_{ik} \right) = \sum_{j \neq i}^N n_j a_{ji} + \sum_{k=1}^N n_k a_{ik} + n_i a_{ii} = 2 \sum_{j=1}^N n_j a_{ji}.$$

Окончательное выражение для расчета логарифма летучести i -го компонента получим, перейдя от числа молей к мольной доле

$x_i = n_i / \sum_{k=1}^N n_k$ и учтя равенство (4.179):

$$\ln f_i = \ln(x_i p) - \ln(z - B_m) -$$

$$\frac{A_m}{(C_m - D_m)} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) +$$
(4.180)

$$\frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{C_m - D_m} \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right).$$

В частности, для уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга

$$\left(C_m = B_m, \quad D_m = 0, \quad a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N n_i n_j a_{ij} \right) \text{ получаем:}$$

$$\ln f_i = \ln(x_i p) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{B_m} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(1 + \frac{B_m}{z} \right) +$$

$$\frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{B_m} \times \frac{B_i}{(z + B_m)}.$$

Учитывая, что $\frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{B_m} \times \frac{B_i}{(z + B_m)} = \frac{b_i}{b_m} \left(\frac{B_m}{z - B_m} - \frac{A_m}{z + B_m} \right)$ и то,

что из уравнения состояния следует равенство $z - 1 = \frac{B_m}{z - B_m} - \frac{A_m}{z + B_m}$,

несколько упростим выражение:

$$\ln f_i = \ln(x_i p) - \ln(z - B_m) + \frac{b_i}{b_m} (z - 1) -$$

$$\frac{A_m}{B_m} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(1 + \frac{B_m}{z} \right) \quad (4.181)$$

При использовании уравнения состояния Пенга-Робинсона (PR)

$$C_m = (1 + \sqrt{2}) B_m; \quad D_m = (1 - \sqrt{2}) B_m; \quad a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N n_i n_j a_{ij}, \text{ и}$$

из выражения (4.180) получаем:

$$\ln f_i = \ln(x_i p) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \times$$

$$\ln \left[\frac{z + (1 + \sqrt{2})B_m}{z + (1 - \sqrt{2})B_m} \right] + \frac{B_i}{z - B_m} -$$

$$\frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m} \left[\frac{(1 + \sqrt{2})B_i}{z + (1 + \sqrt{2})B_m} - \frac{(1 - \sqrt{2})B_i}{z + (1 - \sqrt{2})B_m} \right]. \quad (4.182)$$

Поскольку

$$\frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m} \left[\frac{(1 + \sqrt{2})B_i}{z + (1 + \sqrt{2})B_m} - \frac{(1 - \sqrt{2})B_i}{z + (1 - \sqrt{2})B_m} \right] = \frac{B_i}{B_m} z \frac{A_m}{(z^2 + 2B_m z - B_m^2)},$$

а из уравнения состояния PR следует, что

$$\frac{A_m}{(z^2 + 2B_m z - B_m^2)} = \left(\frac{RT}{v - b_m} - p \right) \frac{1}{p} = \frac{1}{z - B_m} - 1,$$

то

$$\frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m} \left[\frac{(1 + \sqrt{2})B_i}{z + (1 + \sqrt{2})B_m} - \frac{(1 - \sqrt{2})B_i}{z + (1 - \sqrt{2})B_m} \right] =$$

$$\frac{B_i}{z - B_m} - \frac{B_i}{B_m} z \left(\frac{1}{z - B_m} - 1 \right) = \frac{B_i}{B_m} (z - 1)$$

и, следовательно, после упрощения выражения (4.182) получаем:

$$\ln f_i = \ln(x_i p) - \ln(z - B_m) + \frac{b_i}{b_m} (z - 1) - \frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m} \times$$

$$\left(\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left[\frac{z + (1 + \sqrt{2})B_m}{z + (1 - \sqrt{2})B_m} \right]. \quad (4.183)$$

Энтальпия

Выше получена формула (4.129) для расчета отклонения энтальпии вещества при использовании уравнения состояния (4.83). В случае смеси веществ, находящейся в однофазном состоянии, выражение для расчета энтальпии принимает вид

$$h_{p,T} = \sum_{i=1}^N \dot{h}_{i,T}^{\theta} x_i + RT(z-1) - \left(\frac{a_m - T \frac{da_m}{dT}}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right), \quad (4.184)$$

где

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) x_i x_j (a_i a_j)^{0.5}; \quad (4.185)$$

$$a_i = a_{ci} \varphi_i(T); \quad a_{ci} = \alpha_i \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}; \quad \alpha_i = \Omega_{ci}^3 \text{ (см. формулу (4.103))};$$

$$\frac{da_m}{dT} = 0,5 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) x_i x_j (a_i a_j)^{-0.5} \left(\frac{da_i}{dT} a_j + a_i \frac{da_j}{dT} \right); \quad (4.186)$$

$$da_i / dT = a_{ci} d\varphi_i / dT. \quad (4.187)$$

Температурная функция $\varphi_i(T)$ имеет вид, принятый в уравнениях состояния Соаве-Редлиха-Квонга и Пенга-Робинсона (см. табл. 4.5), т.е.

$$\varphi_i(T) = \left\{ 1 + \psi_i \left[1 - (T/T_{ci})^{0.5} \right] \right\}^2;$$

$$\frac{d\varphi_i}{dT} = -\psi_i (T_{ci} T)^{-0.5} \left\{ 1 + \psi_i \left[1 - (T/T_{ci})^{0.5} \right] \right\},$$

где ψ_i — константа i -го компонента;

$$b_m = \sum_{i=1}^N x_i b_i; \quad c_m = \sum_{i=1}^N x_i c_i; \quad d_m = \sum_{i=1}^N x_i d_i; \quad C_m = \frac{c_m P}{RT}; \quad D_m = \frac{d_m P}{RT}; \quad (4.188)$$

$$b_i = \beta_i \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}; \quad c_i = \sigma_i \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}; \quad d_i = \delta_i \frac{RT_{ci}}{P_{ci}},$$

причем $\beta_i, \sigma_i, \delta_i$ вычисляются согласно выражениям (4.104) ÷ (4.106).

В двухкоэффициентных уравнениях состояния Соаве-Редлиха-Квонга и Пенга-Робинсона значения Z_c^* и Ω_c одинаковы для любых

компонентов (см. табл. 4.5) и, следовательно, $\alpha_i, \beta_i, \sigma_i, \delta_i$ также не отличаются для различных веществ.

Для расчета значений энтальпии i -го компонента в идеально-газовом состоянии $h_{i,T}^\theta$, входящей в выражение (4.184), можно воспользоваться корреляциями Пассута и Даннера [7, 55].

Энтальпия многофазной системы аддитивна и в случае, например, парожидкостного равновесия

$$h_m = h'F_L + h''F_V, \quad (4.189)$$

где h', h'' — соответственно молярная энтальпия жидкой и паровой фаз; F_L, F_V — молярные доли соответственно жидкой и паровой фаз смеси.

Теплоемкость

На основе формул (4.135) ÷ (4.137) имеем следующее выражение для расчета изобарной теплоемкости смеси веществ

$$c_p = c_p^\theta + \frac{T}{(c_m - d_m)} \frac{d^2 a_m}{dT^2} \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} - R, \quad (4.190)$$

где

$$\frac{\partial p}{\partial T} \bigg|_v = \frac{p}{T} \left[\frac{1}{(z - B_m)} - \frac{\frac{da_m}{dT}}{(z + C_m)(z + D_m)} \times \frac{1}{R} \right], \quad (4.191)$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} \bigg|_T = - \frac{p^2}{R^2 T^2} \left\{ \frac{RT}{(z - B_m)^2} + \frac{a_m}{(c_m - d_m)} \left[\frac{1}{(z + C_m)^2} - \frac{1}{(z + D_m)^2} \right] \right\}. \quad (4.192)$$

Поскольку c_p^θ обладает свойством аддитивности, то $c_p^\theta = \sum_{i=1}^N x_i c_{p_i}^\theta$.

Величины b_m, c_m, d_m, C_m, D_m рассчитываются по формулам (4.188), da_m/dT — в соответствии с выражением (4.186). Учитывая (4.186), получаем также:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 a_m}{dT^2} = 0,5 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) x_i x_j \times \\ \left\{ \left(\frac{a_j}{a_i} \right)^{0,5} \times \frac{d^2 a_i}{dT^2} + \left(\frac{a_i}{a_j} \right)^{0,5} \times \frac{d^2 a_j}{dT^2} + 0,5 \left(\frac{a_i}{a_j} \right)^{0,5} \times \right. \\ \left. \frac{da_i}{dT} \left[\frac{\frac{da_j}{dT} a_i - a_j \frac{da_i}{dT}}{a_i^2} \right] + 0,5 \left(\frac{a_i}{a_j} \right)^{0,5} \times \frac{da_j}{dT} \times \left[\frac{\frac{da_i}{dT} a_j - \frac{da_j}{dT} a_i}{a_j^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.193)$$

Изохорная теплоемкость c_v вычисляется на основе выражений (4.147), (4.190) ÷ (4.192), либо по эквивалентной формуле (см. выражение (4.145)):

$$c_v = \sum_{i=1}^N x_i c_{p_i}^\theta - R + \frac{d^2 a_m}{dT^2} T \frac{1}{(c_m - d_m)} \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right). \quad (4.194)$$

Энтропия

Формулу для расчета энтропии смеси веществ можно получить аналогично тому, как это было сделано для чистого вещества (см. (4.151) ÷ (4.153)). Соответствующее выражение имеет вид

$$\begin{aligned} s_{m p, T} = s_{m p_0, T}^\theta + R \ln(z - B_m) + \\ \frac{da_m}{dT} \frac{1}{(c_m - d_m)} \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + R \ln \left(\frac{p_0}{p} \right), \end{aligned} \quad (4.195)$$

где $B_m = \frac{b_m p}{RT}$; b_m , c_m , d_m , C_m , D_m , da_m/dT вычисляются так же, как при расчете энтальпии (см. формулы (4.186) ÷ (4.188)).

В п. 2.15 показан вывод выражения для расчета энтропии смеси веществ в идеально-газовом состоянии $s_{m p_0, T}^\theta$ при давлении p_0 и температуре T (формула (2.181)). Напомним, что в отличие от энтальпии и теплоемкости энтропия идеального газа зависит от давления.

Энтропия многофазной системы аддитивна по отношению к энтропии фаз, и в случае 2-фазного парожидкостного равновесия

$$s_m = s' F_L + s'' F_V, \quad (4.196)$$

где s', s'' – соответственно энтропия жидкой и паровой фаз;
 F_L, F_V – мольные доли соответственно жидкой и паровой фаз в смеси.

Эффект Джоуля-Томсона и другие свойства

Для расчета таких свойств смесей веществ, находящихся в однофазном состоянии, как коэффициент Джоуля-Томсона, коэффициент адиабатического расширения, изотермический коэффициент сжимаемости, коэффициент объемного расширения и т.п., справедливы формулы (4.155), (4.157) и выражения, приведенные в табл. 4.11. Входящие в них величины вычисляются по написанным ранее выражениям:

$$c_p - (4.190); \quad c_v - (4.194);$$

$$(\partial p / \partial T)_v - (4.191); (\partial p / \partial v)_T - (4.192).$$

4.7.4. Определение параметров уравнения состояния для чистых веществ

Оптимизируемые параметры

Структура коэффициентов уравнения состояния определяется выражениями (4.87) ÷ (4.90), (4.103) ÷ (4.106). Температурная функция $\phi(T)$ принимается в таком же виде, как в уравнениях состояния *SRK* и *PR* (табл. 4.5).

Метод расчета значений параметров уравнения для чистых веществ является основополагающим в данной задаче и, в основном, определяет возможности уравнения состояния при описании свойств веществ.

В соответствии с принятой формой уравнения состояния, структурой его коэффициентов и видом температурной зависимости, уравнение состояния для любого вещества полностью определяется значениями трех величин: Z_c^*, Ω_c, ψ . Следовательно, на данном этапе должна рассматриваться задача получения значений Z_c^*, Ω_c, ψ для каждого вещества – компонента природных нефтегазоконденсатных систем. Такими веществами являются метан, этан, пропан, *изо*-бутан, *н*-бутан, углеводороды группы C_5+ высшие, а также сероводород, диоксид углерода, азот. Для других компонентов, входящих в нефтегазоконденсатные системы в очень малых концентрациях (например, гелий, меркаптаны и др.), могут приниматься значения Z_c^*, Ω_c, ψ , соответствующие уравнению состояния *PR*:

$Z_c^* = 0,3074; \quad \Omega_c = 0,7703944;$
 $\psi = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$

Метод получения оптимальных значений параметров

Поскольку уравнение состояния является функциональной зависимостью между p , T и V , то главным критерием при определении значений параметров уравнения состояния должно быть наиболее точное описание pVT -свойств веществ.

О точности описания pVT -зависимости можно судить не только прямым сравнением расчетных и экспериментальных значений объемов (плотностей, z -фактора) при заданных p и T , но и косвенно – например, по результатам расчета летучести.

Из анализа зависимости (4.114) следует, что для точного расчета летучести вещества необходимо, чтобы уравнение состояния надежно описывало pVT -зависимость во всем диапазоне изменения давления от 0 до заданного p . Следовательно, если уравнение состояния точно описывает pVT -данные вещества при невысоких значениях давления, а также значения летучести при высоких значениях давления, то это может служить доказательством того, что и при повышенных давлениях уравнение состояния вещества достаточно точное. Аналогично, если уравнение состояния справедливо при высоких значениях давления, то точный расчет летучести свидетельствует о том, что и при невысоких давлениях pVT -зависимость описывается удовлетворительно.

Дополнительным критерием правильного описания pVT -свойств газовой фазы при невысоких давлениях (молярный объем газа не должен быть меньше удвоенного молярного объема вещества в критической точке) служит точность, с которой рассчитывается значение второго вириального коэффициента.

Высказанные соображения послужили основой постановки задачи об определении оптимальных значений параметров уравнения состояния Z_c^* , Ω_c , ψ для компонентов нефтегазоконденсатных смесей.

Оптимальными значениями Z_c^* , Ω_c , ψ для данного вещества считаются те, при которых достигается минимум функционала

$$F = W_1 \sum_{i=1}^{N_z} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{z_{ij}^p}{z_{ij}^s} \right)^2 + W_2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{f_{ij}^p}{f_{ij}^s} \right)^2 + W_3 \sum_{i=1}^{N_B} \left(1 - \frac{B_i^p}{B_{ij}^s} \right)^2, \quad (4.197)$$

где W_1 , W_2 , W_3 – весовые коэффициенты каждой составляющей функционала; N_z , N_f , N_B – число изотерм с экспериментальными данными по z -фактору, летучести и второму вириальному коэффициенту; M_i – число точек с разными значениями давления на i -й изотерме; z_{ij} , f_{ij} – соответ-

ственно z -фактор и летучесть вещества при давлении p_j и температуре T_i ; B_i — значение 2-го вириального коэффициента при температуре T_i ; индексы " p ", " z " обозначают соответственно расчетные и экспериментальные значения.

Для определения значений Z_c^*, Ω_c, ψ решается система из трех трансцендентных алгебраических уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial \psi} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial Z_c^*} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \Omega_c} = 0 \end{cases} \quad (4.198)$$

С учетом (4.197) система (4.198) переписывается следующим образом (индекс " p " опущен):

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= W_1 \sum_{i=1}^{N_t} \frac{1}{M_i} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \psi} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{Z_{ij}}{Z_j^2} \right) \frac{1}{Z_{ij}^2} \frac{\partial Z_{ij}}{\partial \varphi_i} + \\ &W_2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{M_i} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \psi} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{f_{ij}}{f_j^2} \right) \frac{1}{f_{ij}^2} \frac{\partial f_{ij}}{\partial \varphi_i} + \\ &W_3 \sum_{i=1}^{N_b} \left(1 - \frac{B_i}{B_i^2} \right) \frac{1}{B_i^2} \frac{\partial B_i}{\partial \varphi_i} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \psi} = 0 \quad ; \\ \Phi_2 &= W_1 \sum_{i=1}^{N_t} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{Z_{ij}}{Z_j^2} \right) \frac{1}{Z_{ij}^2} \frac{\partial Z_{ij}}{\partial Z_c^*} + W_2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{f_{ij}}{f_j^2} \right) \frac{1}{f_{ij}^2} \frac{\partial f_{ij}}{\partial Z_c^*} \\ &+ W_3 \sum_{i=1}^{N_b} \left(1 - \frac{B_i}{B_i^2} \right) \frac{1}{B_i^2} \frac{\partial B_i}{\partial Z_c^*} = 0 \quad ; \\ \Phi_3 &= W_1 \sum_{i=1}^{N_t} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{Z_{ij}}{Z_j^2} \right) \frac{1}{Z_{ij}^2} \frac{\partial Z_{ij}}{\partial \Omega_c} + W_2 \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^{M_i} \left(1 - \frac{f_{ij}}{f_j^2} \right) \frac{1}{f_{ij}^2} \frac{\partial f_{ij}}{\partial \Omega_c} \\ &+ W_3 \sum_{i=1}^{N_b} \left(1 - \frac{B_i}{B_i^2} \right) \frac{1}{B_i^2} \frac{\partial B_i}{\partial \Omega_c} = 0. \end{aligned}$$

Данная система имеет номер (4.199).

Система (4.199) решается методом Ньютона. Соответствующие производные $\left(\partial\Phi_i/\partial\psi, \partial\Phi_i/\partial Z_c^*, \partial\Phi_i/\partial\Omega_c\right)$ рассчитываются аналитически. Техника их вычисления является стандартной. Начальными приближениями для Z_c^*, Ω_c, ψ принимались их значения, соответствующие уравнению состояния PR .

Классификация веществ при расчете параметров

При определении значений параметров уравнения состояния экспериментальные значения свойств веществ брались в диапазоне температур от 220 К до 460 К. Вещества, входящие в состав природных углеводородных систем, классифицированы на три группы.

Группа 1 включает азот и метан. Их критическая температура меньше минимальной рассматриваемой температуры, и во всем диапазоне термобарических условий вещество находится в газовой фазе. При расчете параметров Z_c^*, Ω_c, ψ использовались экспериментальные данные по z , по f , по B . Группа 2 состоит из этана, пропана, *изо*-бутана, *н*-бутана, сероводорода и диоксида углерода. Критическая температура данных веществ находится внутри рассматриваемого температурного интервала. Поэтому температурная область разбита на две подобласти: $T < T_c$ и $T \geq T_c$. В первой при давлениях меньше упругости насыщенных паров вещество находится в газовой фазе, а при более высоких давлениях – в жидкой.

В данной подобласти в качестве экспериментальной базы для газовой фазы использовались, ввиду небольших значений давления, только данные по второму вириальному коэффициенту, а в случае их отсутствия (например, для сероводорода) – экспериментальные значения z -фактора. Для жидкой фазы использовались данные о ее плотности, которые пересчитывались в соответствующие значения z -фактора.

Во второй подобласти вещество при любых давлениях находится в газовой фазе, поэтому здесь подход аналогичен применяемому для вещества 1-й группы, т.е. используются экспериментальные данные и по Z , и по f , и по B . Однако следует отметить, что для веществ данной группы значения летучести, полученные по экспериментальным данным, были известны только для этана и диоксида углерода.

Группа 3 включает углеводороды с числом атомов углерода более четырех. Их критическая температура больше 460 К, поэтому данная группа веществ характеризуется так же, как вещества группы 2 при $T < T_c$. Ввиду отсутствия значений второго вириального коэффициента и летучести, низких величин упругости паров (а, следовательно, близости газовой фазы к идеально-газовому состоянию), для данной группы ве-

ществ использовались только экспериментальные pVT – данные в жидком состоянии.

В табл. 4.13 приведены величины весовых коэффициентов и источники экспериментальных данных о свойствах веществ, которые были использованы при вычислении значений параметров уравнения состояния

Расчет летучести по экспериментальным данным

Прежде, чем перейти к описанию результатов расчета оптимальных значений параметров уравнения состояния и анализу точности описания свойств чистых веществ по обобщенному уравнению состояния, остановимся на способе расчета летучести по экспериментальным данным. В таблицах термодинамических свойств веществ в большинстве случаев приводят энтальпию h и энтропию s , а не летучесть. Поскольку летучесть f определяется через химический потенциал

μ ($\mu_{p,T} - \mu_{p=1,T}^\theta = RT \ln f$), а химический потенциал, по определению, является парциальной (для чистого вещества – мольной) величиной изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии) Гиббса ($\mu_{p,T} = h_{p,T} - Ts_{p,T}$), то

$$f = \exp \left\{ \left[\Delta h_{p,T} - T \Delta s_{p,T} \right] / RT \right\}, \quad (4.200)$$

где $\Delta h_{p,T} = h_{p,T} - h_T^\theta$; $\Delta s_{p,T} = s_{p,T} - s_{p=1,T}^\theta$.

На практике при расчете летучести полагают, что при наиболее низком табулированном значении давления $p_{\min}$ состояние вещества подчиняется законам идеального газа и, с учетом соблюдения размерностей физических единиц, для расчета значений h , s используют следующие соотношения

$$\Delta h_{p,T} = (h_{p,T} - h_{p_{\min},T}) M, \quad (4.201)$$

$$\Delta s_{p,T} = (s_{p,T} - s_{p_{\min},T}) M - R \ln (p_{\min} / 1). \quad (4.202)$$

Здесь h измеряется в кДж/кг; Δh – кДж/кмоль; s – кДж/(кг·К); Δs – кДж/(кмоль·К); $R = 8,31441$ кДж/(кмоль·К); M – молярная масса вещества.

Таблица 4.13

Данные для вычисления значений параметров уравнения состояния

Группа веществ	Вещество	Значения весовых коэффициентов при вычислении функционала (4.197)			Литературные источники экспериментальных данных		
		W_1	W_2	W_3	z	f	B
1	<i>Азот</i>	0,4	0,5	0,1	[6]	[6]	[14]
	<i>Метан</i>	0,4	0,5	0,1	[19]	[19]	[14]
2	<i>Этан</i>	0,4	0,5	0,1	[20]	[20]	[14]
	<i>Пропан</i>	0,8	0	0,2	[6]	—	[14]
	<i>изо-Бутан</i>	0,8	0	0,2	[6]	—	[14]
	<i>н-Бутан</i>	0,8	0	0,2	[6]	—	[14]
	<i>Диоксид углерода</i>	0,4	0,5	0,1	[6]	[6]	[14]
	<i>Сероводород</i>	1	0	0	[63]		
3	<i>C₅+ высшие</i>	1	0	0	[6]	—	—

Рассмотрим, в качестве примера, расчет летучести метана при давлении 100 МПа и температуре 400 К. При этих условиях энтальпия метана равна 1753,8 кДж/кг, а энтропия 8,319 кДж/(кг·К). Минимальное табулированное значение давления 0,02 МПа. При этом давлении энтальпия составляет 1869,6 кДж/кг, энтропия 13,157 кДж/(кг·К). Молярная масса метана 16,042.

Следовательно,

$$\Delta h_{p,T} = (1753,8 - 1869,6)16,042 = -1857,6636;$$

$$\Delta s_{p,T} = (8,319 - 13,157)16,042 - 8,31441 \ln 0,02 = -45,085;$$

$$f = \exp[(-1857,6636 + 400 \cdot 45,085)/(8,31441 \cdot 400)] = 129,53;$$

$$[\Delta h_{p,T}] = [\text{кДж/кмоль}], [\Delta s_{p,T}] = [\text{кДж}/(\text{кмоль} \times \text{К})], [f] = [\text{МПа}].$$

Оптимальные значения параметров

В табл. 4.14 показаны рассчитанные оптимальные значения параметров уравнения состояния (4.83), (4.87) ÷ (4.90), (4.103) ÷ (4.106) для компонентов природных углеводородных систем, содержащих в том числе сероводород, диоксид углерода и азот.

Отличительная особенность нефтегазоконденсатных систем – присутствие в их составе множества углеводородов различного строения (парафиновых, нафтеновых, ароматических), каждый из которых имеет в молекуле более четырех атомов углерода. Совокупность этих углеводородов принято называть "группа C₅+ высшие".

Учитывая количество и разнообразие углеводородов данной группы, значения параметров уравнения состояния для этих веществ представлены не в виде табличных значений, а рассчитываются по универсальным корреляционным зависимостям. В этих зависимостях параметром, характеризующим индивидуальные свойства вещества, принят ацентрический фактор Питцера ω . Значения Z_c^* и ψ вычисляют следующим образом:

$$Z_c^* = 0,3357 - 0,0294\omega, \quad (4.203)$$

$$\psi = \begin{cases} 1,050 + 0,105\omega + 0,482\omega^2 & \omega < 0,4489 \\ 0,429 + 1,004\omega + 1,561\omega^2 & \omega \geq 0,4489 \end{cases} \quad (4.204)$$

Отметим, что при $\omega = 0,4489$ оба выражения в (4.204) дают значение ψ , равное 1,194.

Для парафиновых углеводородов от н-пентана до н-эйкозана оптимальные значения Ω_c составляют от 0,755 (для н-пентана) до 0,75 (для н-нонана и высших). На основе этих результатов значение Ω_c принято равным 0,75001 для всех веществ группы C₅+ высшие.

Таблица 4.14

**Значения параметров уравнения состояния для компонентов
нефтегазоконденсатных систем**

Вещество	Ω_c	Z_c^*	ψ
<i>Азот</i>	0,75001	0,34626	0,37182
<i>Диоксид углерода</i>	0,75282	0,31933	0,74212
<i>Сероводород</i>	0,78524	0,30418	0,38203
<i>Метан</i>	0,75630	0,33294	0,37447
<i>Этан</i>	0,77698	0,31274	0,49550
<i>Пропан</i>	0,76974	0,31508	0,53248
<i>изо-Бутан</i>	0,78017	0,30663	0,63875
<i>n-Бутан</i>	0,76921	0,31232	0,57594
<i>C₅+ высшие</i>	0,75001	см. (4.203)	см. (4.204)

Оценка точности уравнения для чистых веществ

В табл. 4.15 ÷ 4.19 и на рис. 4.7 ÷ 4.9 представлены результаты расчета плотности (z - фактора), летучести, второго вириального коэффициента, отклонения энтальпии веществ, входящих в состав нефтегазоконденсатных систем, по уравнению состояния с полученными выше параметрами (см. табл. 4.14 и зависимости (4.203, 4.204)), которое для краткости в таблицах и на рисунках обозначено как "предлагаемое", а также по уравнению состояния Пенга-Робинсона (PR). Анализ результатов расчетов позволяет сделать следующие выводы.

1. Для азота, сероводорода, диоксида углерода, углеводородов $CH_4 - C_4H_{10}$, а также для углеводородов различного строения группы C_5+ высшие (за исключением толуола и n -гексана при стандартных условиях) предлагаемое уравнение дает более близкие к экспериментальным данным значения свойств веществ.

2. Свойства сероводорода и диоксида углерода (табл. 4.15, рис. 4.7 а) при пластовых термобарических условиях достаточно точно описываются как новым уравнением, так и уравнением PR ; при условиях, соответствующих промышленной обработке добываемой продукции, преимущества нового уравнения становятся более заметными.

3. Свойства азота во всем диапазоне термобарических условий моделируются новым уравнением более точно (табл. 4.15, рис. 4.7 а).

4. Предлагаемое уравнение состояния описывает свойства метана при высоких давлениях (более 30 МПа) на порядок точнее уравнения PR

(табл. 4.16, рис. 4.8, 4.9). Это имеет принципиальное значение для описания pVT -свойств нефтегазоконденсатных смесей глубокопогруженных залежей.

5. Плотность жидкой фазы этана рассчитывается на порядок точнее, чем по уравнению PR . Точность расчета плотности газовой фазы при повышенных термобарических условиях в закритической области возрастает кратно (табл. 4.16).

6. Во всем диапазоне рассмотренных термобарических условий плотность жидкой фазы пропана, n -бутана, $изо$ -бутана рассчитывается точнее, чем по уравнению PR . При температурах до 350 К погрешности в расчете pVT -зависимостей снижаются, в среднем, в 4 раза (табл. 4.17).

7. В целом для углеводородов группы C_5+ высшие (табл. 4.18, 4.19) значительно повышается точность моделирования их плотности. Так, для $n-C_{13}H_{28}$ погрешность уменьшается, в среднем, в 6 раз, для $n-C_{20}H_{42}$ – в 7 раз. Что касается более легких парафиновых углеводородов группы C_5+ высшие, то pVT -свойства n -пентана описываются новым уравнением состояния заметно точнее, а погрешность в описании плотности $n-C_6H_{14}$, $n-C_7H_{16}$, $n-C_8H_{18}$ весьма близка и составляет, в среднем, 1,8 % для уравнения PR и 1,6 % для нового уравнения. Начиная с $n-C_9H_{20}$, преимущества использования нового уравнения состояния становятся несомненными.

Для всех исследованных нафтеновых углеводородов предлагаемое уравнение состояния является более точным, чем уравнение PR . Средняя погрешность в описании плотности вещества снижается с 4,1 % при использовании уравнения PR до 1,6 % при расчетах по новому уравнению.

Для ароматических углеводородов одинаково приемлемы как уравнение PR , так и предлагаемое уравнение состояния.

Таблица 4.15

**Сравнение расчетных и экспериментальных значений плотности и летучести
диоксида углерода, сероводорода и азота**

Вещество	Температура, К	Давление, МПа	Среднее арифметическое значение модуля относительного отклонения (%) при расчете по уравнению состояния			
			<i>PR</i>	Предлагаемое	<i>PR</i>	Предлагаемое
			Плотность		Летучесть	
Диоксид углерода	240	2-60	4,1	2,8	2,9	0,4
	260	2-60	4,5	3,1	3,1	0,6
	280	2-60	4,9	3,3	3,4	0,8
	300	2-60	5,30	4,5	4,2	1,4
	320	2-60	3,9	3,9	2,0	0,7
	340	2-60	3,3	3,1	2,0	0,8
	380	2-60	1,9	1,5	1,7	0,5
	420	2-60	1,1	0,9	1,0	0,4
	460	2-60	0,9	0,7	0,8	0,4

Сероводород	277,6	0,1-13,8	4,0	0,4	—	—
	310,9	0,1-34,5	3,5	0,3	—	—
	344,3	0,1-68,9	2,9	0,9	—	—
	377,6	0,1-68,9	2,7	2,0	—	—
	410,9	0,1-68,9	2,2	1,9	—	—
	444,3	0,1-68,9	1,7	1,7	—	—
Азот	220	2-20	6,9	0,5	8,2	0,9
	240	2-20	6,4	0,3	8,0	0,9
	260	2-20	6,1	0,2	7,6	0,7
	300	2-20	5,8	0,1	6,7	0,6
	320	10-90	7,7	0,3	9,8	0,9
	340	10-90	7,0	0,2	9,3	0,9
	375	10-90	6,6	0,05	8,9	0,8
	425	10-90	5,8	0,2	8,1	0,7
	475	10-90	5,1	0,3	7,3	0,6

Таблица 4.16

Сравнение расчетных и экспериментальных значений теплофизических свойств метана и этана

Вещество	Температура, К	Давление, МПа	Среднее арифметическое значение модуля относительного отклонения (%) при расчете по уравнению состояния					
			PR	Предлагаемое	PR	Предлагаемое	PR	Предлагаемое
			Плотность		Летучесть		Отклонение энтальпии*	
Метан	220	1-100	8,4	1,2	13,5	1,4	7,9	3,5
	240	1-100	8,1	0,9	12,3	1,0	8,1	3,2
	260	1-100	7,9	0,9	11,2	0,7	9,2	2,8
	280	1-100	7,1	0,8	10,2	0,5	9,9	2,1
	300	1-100	6,6	0,8	9,3	0,4	10,4	2,0
	320	1-100	6,2	0,7	8,7	0,4	10,7	2,2
	360	1-100	5,6	0,5	7,9	0,5	10,8	3,0
	400	1-100	5,1	0,4	6,8	0,5	10,7	4,2
	450	1-100	4,8	0,5	6,3	0,8	10,8	5,8

Этан	220	1-15	8,9	0,2	1,1	0,05	1,0	0,2
	240	1-15	8,0	0,3	1,0	0,1	0,8	0,3
	260	2-16	6,7	0,7	0,9	0,1	0,5	0,3
	280	4-18	5,1	1,5	1,4	0,2	0,8	0,4
	300	5-19	6,2	1,9	2,3	0,4	1,9	0,8
	320	1-80	6,8	2,5	7,2	1,4	3,3	1,7
	340	1-80	6,2	2,1	6,1	1,0	3,9	1,9
	360	1-80	5,5	1,7	5,8	0,9	4,1	2,1
	380	1-80	5,1	1,4	5,5	0,9	4,4	2,2
	400	1-80	4,8	1,3	5,1	0,8	4,8	2,4
	420	1-80	4,4	1,2	4,8	0,7	5,1	2,6
	440	1-80	4,2	1,1	4,5	0,6	5,3	2,7
	460	1-80	4,0	1,0	4,3	0,6	5,5	2,9

* Отклонение энтальпии $\Delta h = h_{p,T} - h_T^\theta$

Таблица 4.17

Сравнение расчетных и экспериментальных значений плотности пропана, изо- и н-бутана

Вещество	Температура, К	Давление, МПа	Среднее арифметическое значение модуля относительного отклонения (%) при расчете по уравнению состояния	
			PR	Предлагаемое
Пропан	240-300	1-20	5,8	1,5
	300-360	5-60	6,7	1,6
	380-480	5-60	4,5	2,2
изо-Бутан	293-343	2-20	5,8	0,4
	353-393	2-20	4,0	1,0
	423-473	2-9	3,3	2,6
н-Бутан	310,9	4-68	3,5	0,7
	377,6	4-68	3,8	1,9
	410,9	4-68	4,2	2,8
	477,6	4-68	3,9	2,8

Таблица 4.18

Сравнение расчетных и экспериментальных значений плотности углеводородов C_5+ и выше

Вещество	Температура, К	Давление, МПа	Среднее арифметическое значение модуля относительного отклонения (%) при расчете по уравнению состояния	
			PR	Предлагаемое
Парафиновые				
<i>n</i> -Пентан	293-393	1-20	3,55	0,99
<i>n</i> -Гексан	343-413	1-30	2,31	1,95
<i>n</i> -Гептан	303-473	5-100	1,06	1,02
<i>n</i> -Октан	373-473	2-20	1,98	1,81
<i>n</i> -Нонан	303-473	5-100	2,80	1,17
<i>n</i> -Декан	313-393	2-20	6,47	1,25
<i>n</i> -Тридекан	303-493	5-100	10,71	1,71
<i>n</i> -Гептадекан	323-473	5-100	19,70	1,78
<i>n</i> -Эйкозан	373-473	5-100	24,86	3,59

Нафтеновые				
Циклопентан	263-313	0,1	5,65	2,42
Метилциклопентан	263-313	0,1	4,11	1,84
Циклогексан	283-353	0,1	4,96	2
Метилциклогексан	383-443	0,13-0,5	3,26	0,68
Этилциклопентан	283-313	0,1	2,31	1,07
Ароматические				
Бензол	280-400	1-50	2,37	0,88
Толуол	273-383	0,1	0,53	1,90
о-Ксилол	298-473	0,1-40	1,07	1,05
м-Ксилол	293-473	0,1-40	1,90	1,82
п-Ксилол	323-423	0,1-40	1,89	1,78

Таблица 4.19

Сравнение расчетных и экспериментальных значений плотности углеводородов C_5+ выше при станд. условиях

Вещество	Плотность, г/см ³			Относительное отклонение (%) при расчете по уравнению состояния	
	Эксперимент	Расчет по ур-ю состояния			
		PR	Предлагаемое	PR	Предлагаемое
Парафиновые					
<i>n</i> -Пентан	0,626	0,647	0,630	-3,34	-0,65
<i>n</i> -Гексан	0,659	0,653	0,644	0,90	2,25
<i>n</i> -Гептан	0,684	0,675	0,677	1,32	1,07
<i>n</i> -Октан	0,703	0,675	0,687	3,94	2,31
<i>n</i> -Нонан	0,718	0,685	0,709	4,59	1,29
<i>n</i> -Декан	0,730	0,675	0,714	7,52	2,17
<i>n</i> -Тридекан	0,756	0,668	0,755	11,66	0,10
<i>n</i> -Гептадекан	0,778	0,626	0,763	19,54	1,91
<i>n</i> -Эйкозан (40° С)	0,775	0,596	0,780	23,05	-0,67

Нафтеновые					
Циклопентан	0,7454	0,7912	0,7648	-6,15	-2,60
Метилциклопентан	0,7476	0,7822	0,7637	-4,49	-2,02
Циклогексан	0,7786	0,8159	0,7932	-4,79	-1,87
Метилциклогексан	0,7740	0,7950	0,7768	-2,71	-0,36
Этилциклопентан	0,7665	0,7837	0,7745	-2,25	-1,04
Ароматические					
Бензол	0,885	0,900	0,875	-1,65	1,16
Толуол	0,867	0,864	0,849	0,39	2,05
о-Ксилол	0,880	0,864	0,863	1,83	1,81
м-Ксилол	0,864	0,837	0,840	3,13	2,81
п-Ксилол	0,861	0,830	0,831	3,60	3,46

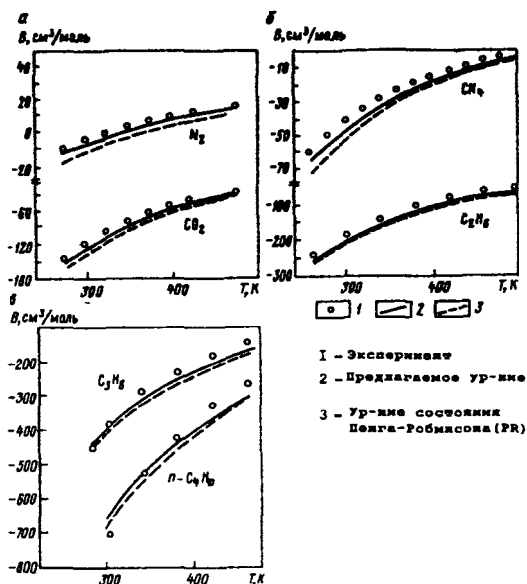


Рис. 4.7. Расчетные и опубликованные [14] значения второго вириального коэффициента B азота и диоксида углерода (а), метана и этана (б), пропана и и-бутана (в).

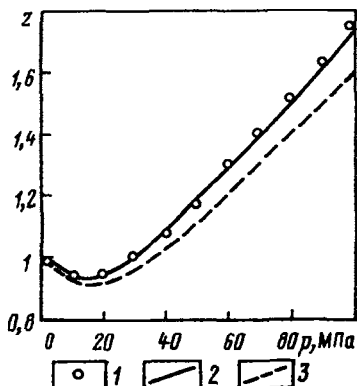


Рис. 4.8. Экспериментальные и расчетные значения z -фактора метана при 360 К: 1 - эксперимент; 2 - предлагаемое уравнение состояния; 3 - уравнение состояния Пенга-Робинсона (PR)

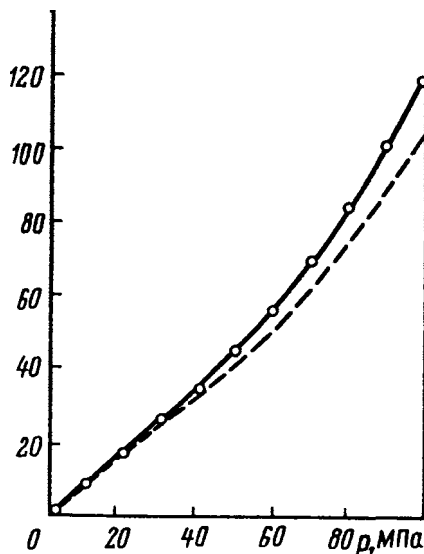


Рис. 4.9. Экспериментальные и расчетные значения летучести метана при температуре 360 К. Обозначения см. рис. 4.8

4.7.5. Определение параметров уравнения состояния для смесей

Параметры парного взаимодействия

Расчет значений параметров (коэффициентов) парного взаимодействия C_{ij} – завершающий этап в создании уравнения состояния, описывающего теплофизические свойства и фазовое равновесие систем природных углеводородов, а именно нефтегазоконденсатных смесей, в том числе содержащих неуглеводородные компоненты – азот, диоксид углерода и сероводород.

Метод определения C_{ij} по данным парожидкостного равновесия

Автор поставил задачу получить значения C_{ij} для нового уравнения состояния с учетом их зависимости от температуры. Коэффициент C_{ij} для каждой пары веществ i и j рассчитывался из условия наилучшего описания парожидкостного равновесия данной бинарной системы. Для фиксированной температуры определялось значение C_{ij} , при котором достигается минимум функционала

$$\Phi = W_1 \sum_{k=1}^N \left(1 - \frac{x_{i,k}^p}{x_{i,k}^э} \right)^2 + W_2 \sum_{k=1}^N \left(1 - \frac{y_{j,k}^p}{y_{j,k}^э} \right)^2, \quad (4.205)$$

где N – число экспериментальных точек для исследуемой бинарной смеси компонентов i и j при данной температуре; x_i, y_j – мольные доли компонентов i и j в сосуществующих жидкой и паровой фазах соответственно; индекс "р" соответствует расчетным значениям составов фаз, "э" – экспериментальным значениям; W_1, W_2 – весовые коэффициенты.

Результаты расчетов

Расчеты проведены для 89 бинарных систем, состоящих из углеводородных и неуглеводородных компонентов. В табл. 4.20 представлены сведения об использованных экспериментальных данных, а табл. 4.21 содержит список использованных литературных источников.

Необходимо отметить, что для систем, состоящих из азота либо метана с высококипящими углеводородами, концентрация последних в паровой фазе чрезвычайно мала, что сказывается на точности соответствующих экспериментальных данных. Поэтому для таких систем как опделение значений C_{ij} , так и оценка точности расчетов проводилась по экспериментальным данным о составах жидкой равновесной фазы. Это равносильно тому, что в функционале (4.205) принять $w_2 = 0$. Для смесей азот – цетан, диоксид углерода – *n*-нонадекан, метан – эйкозан и этан – эйкозан коэффициенты парного взаимодействия рассчитаны по критерию минимума отклонений расчетных величин давления насыщения от их экспериментальных значений для заданных составов равновесной жидкой фазы.

На рис. 4.10, 4.11 и 4.12 в качестве примеров показаны значения коэффициентов парного взаимодействия для 26 бинарных систем, состоящих из углеводородов различного строения, а также азота, диоксида углерода и сероводорода. На этих рисунках для некоторых систем (метан-этан, метан-пропан, метан-диоксид углерода, метан-сероводород, этан-азот, этан-диоксид углерода) представлены коэффициенты парного взаимодействия и при значениях температуры, находящихся за пределами термобарических условий двухфазного парожидкостного равновесия. Остановимся на методе получения этих значений C_{ij} , который излагается после таблицы 4.21.

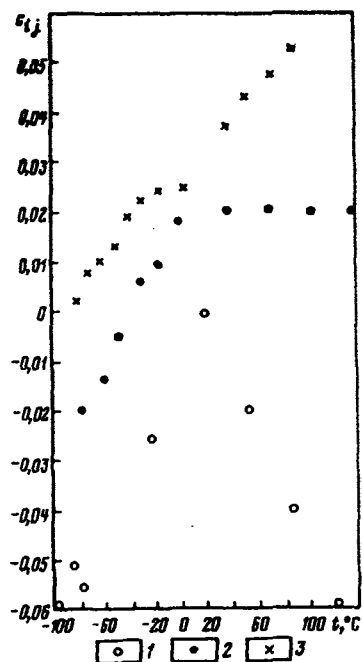


Рис. 4.10. Значения коэффициентов взаимодействия для бинарных смесей при различных температурах:
1) метан-этан; 2) этан-пропан; 3) метан- *n*-бутан.

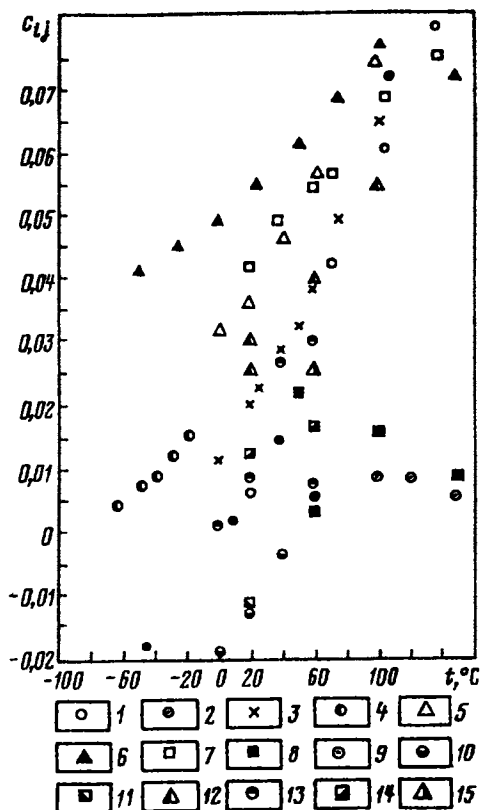


Рис. 4.11. Значения коэффициентов взаимодействия для бинарных смесей метана с углеводородами группы C_5 + выше при различных температурах

1) изо-пентаном	2) <i>n</i> -пентаном
3) <i>n</i> -гексаном	4) <i>n</i> -гептаном
5) <i>n</i> -октаном	6) <i>n</i> -нонаном
7) <i>n</i> -деканом	8) тридеканом
9) гексадеканом	10) циклогексаном
11) метилциклогексаном	12) декалином
13) бензолом	14) метаксилолом
15) 1-метилнафталином	

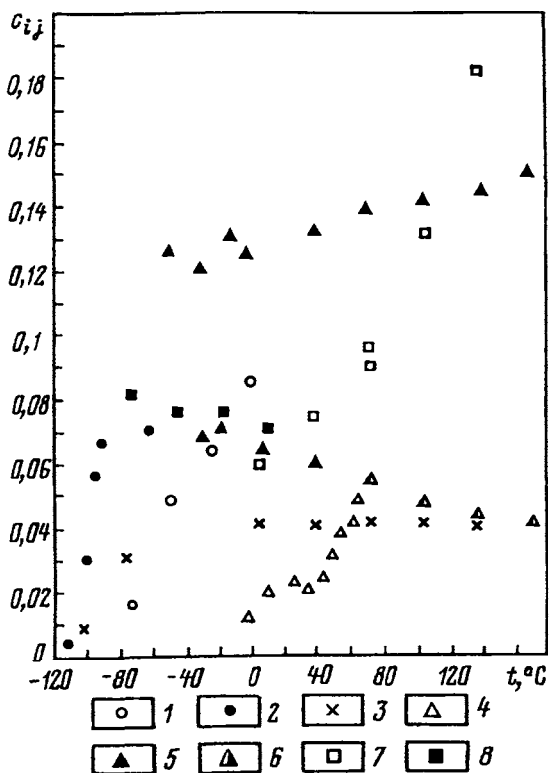


Рис. 4.12. Значения коэффициентов взаимодействия для бинарных смесей при различных температурах:

1) азот – диоксид углерода	2) азот – метан
3) азот – этан	4) диоксид углерода – сероводород
5) диоксид углерода – метан	6) диоксид углерода – этан
7) сероводород – метан	8) сероводород – этан

Таблица 4.20

**Сведения об использованных экспериментальных данных по парожидкостному равновесию
при расчете коэффициентов парного взаимодействия**

№	Бинарная система	Источник (см. табл. 4.21)	Количество точек	Температура, К		Давление, МПа	
				min	max	min	max
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
1.	<i>Азот-сероводород</i>	24, 49	57	200	344	2,6	20,7
2.	<i>Азот-диоксид углерода</i>	20, 115, 119	14	223	273	3,4	11,9
3.	<i>Азот-метан</i>	42, 77, 116	28	161	183	1,2	4,9
4.	<i>Азот-этан</i>	117	20	172	194	0,3	12,0
5.	<i>Азот-пропан</i>	6, 110, 78	20	233	273	1,0	4,0
6.	<i>Азот-изо-бутан</i>	51	25	255	311	0,4	20,0
7.	<i>Азот-н-бутан</i>	15, 97	31	233	400	4,0	23,0
8.	<i>Азот-изо-пентан</i>	65	34	278	378	1,4	20,8
9.	<i>Азот-н-пентан</i>	52	29	278	378	0,8	20,8
10.	<i>Азот-н-гексан</i>	103	45	311	444	3,4	34,5

11.	<i>Азот-н-гептан</i>	16	24	305	455	7,0	55,3
12.	<i>Азот-н-декан</i>	21	20	311	411	23,8	30,0
13.	<i>Азот-цетан</i>	14	35	323	593	5,0	49,0
14.	<i>Азот-бензол</i>	4	18	373	473	6,0	30,0
15.	<i>Сероводород-диоксид углерода</i>	114	87	225	363	0,7	8,2
16.	<i>Сероводород-метан</i>	89, 104	30	277	344	2,8	13,1
17.	<i>Сероводород-этан</i>	53, 100	10	283	283	1,5	3,0
18.	<i>Сероводород-пропан</i>	31, 62	36	218	339	0,1	2,7
19.	<i>Сероводород-изо-бутан</i>	99	15	311	378	0,7	6,1
20.	<i>Сероводород-н-бутан</i>	99	15	311	394	1,4	5,6
21.	<i>Сероводород-н-пентан</i>	90, 104	52	278	444	0,1	6,2
22.	<i>Сероводород-н-гептан</i>	73	49	311	477	0,2	9,4
23.	<i>Сероводород-н-декан</i>	91, 104	14	411	444	1,4	12,2
24.	<i>Сероводород-толуол</i>	73	28	311	477	0,2	11,4
25.	<i>Диоксид углерода-метан</i>	38, 40, 115	20	224	272	3,4	8,3

26.	<i>Диоксид углерода-этан</i>	37, 38, 45, 47, 71, 100	40	250	289	1,4	5,3
27.	<i>Диоксид углерода-пропан</i>	18, 92, 104, 108	24	244	311	0,8	6,1
28.	<i>Диоксид углерода- изо-бутан</i>	25, 118	44	250	394	0,7	5,5
29.	<i>Диоксид углерода- н-бутан</i>	37, 49, 100, 104	24	256	283	0,3	4,1
30.	<i>Диоксид углерода- изо-пентан</i>	26	20	278	378	1,1	5,3
31.	<i>Диоксид углерода- н-пентан</i>	27, 104	44	278	378	1,1	5,3
32.	<i>Диоксид углерода- н-гексан</i>	3, 76, 56, 414	43	298	473	0,4	11,0
33.	<i>Диоксид углерода- н-гептан</i>	50	45	311	394	0,9	13,1
34.	<i>Диоксид углерода- н-декан</i>	84, 104	19	411	511	6,8	13,6

35.	<i>Диоксид углерода- н-гексадекан</i>	3	24	398	473	5,0	28,7
36.	<i>Диоксид углерода- н-нонадекан</i>	44	35	313	315	0,9	7,9
37.	<i>Диоксид углерода-бензол</i>	76	17	298	313	0,9	7,5
38.	<i>Диоксид углерода-толуол</i>	74	33	311	477	0,3	15,1
39.	<i>Диоксид углерода- циклогексан</i>	4	19	473	533	1,3	12,8
40.	<i>Метан-этан</i>	32, 38, 121	37	172	250	0,2	5,6
41.	<i>Метан-пропан</i>	17, 93, 103, 120	70	195	344	0,7	8,3
42.	<i>Метан-изо-бутан</i>	2	25	311	378	1,0	9,0
43.	<i>Метан-н-бутан</i>	43, 48, 72, 98, 102, 103	64	160	361	0,7	11,0
44.	<i>Метан-изо-пентан</i>	19, 81	17	344	411	3,4	10,5
45.	<i>Метан-н-пентан</i>	1, 30, 36, 81, 103	36	198	378	0,7	13,8
46.	<i>Метан-н-гексан</i>	8, 30, 46, 67, 80, 109, 112	67	273	373	2,0	17,2

47.	<i>Метан-н-гептан</i>	30, 33, 63, 94	52	211	411	1,4	20,0
48.	<i>Метан-н-октан</i>	1, 8, 64	46	273	373	1,0	22,1
49.	<i>Метан-н-нонан</i>	113	53	223	423	1,0	28,4
50.	<i>Метан-н-декан</i>	8, 22, 83, 103, 107	46	293	411	1,0	31,0
51.	<i>Метан-тридекан</i>	8	33	323	423	1,0	44,0
52.	<i>Метан-гексадекан</i>	8, 9, 14	63	293	463	1,0	53,9
53.	<i>Метан-эйкозан</i>	82	12	313	313	0,5	6,0
54.	<i>Метан-циклогексан</i>	202, 207, 453	31	273	333	1,0	24,5
55.	<i>Метан-метилциклогексан</i>	8, 11, 34	96	200	333	1,0	24,5
56.	<i>Метан-декалин</i>	8, 10	38	293	423	7,3	49,0
57.	<i>Метан-бензол</i>	4, 8, 13, 41, 111	38	273	333	1,0	39,2
58.	<i>Метан-толуол</i>	4, 35, 41	94	200	378	0,7	35,4
59.	<i>Метан-ксилолы</i>	8, 11	26	293	333	1,0	46,6
60.	<i>Метан-цимол</i>	8, 10	34	333	423	1,0	44,1
61.	<i>Метан-1-метилнафталин</i>	8	27	293	333	1,0	53,9
62.	<i>Этан-пропан</i>	29, 39, 68, 69	58	200	355	0,1	4,8

63.	<i>Этан-изо-бутан</i>	7, 28	23	311	378	1,1	5,4
64.	<i>Этан-н-бутан</i>	4, 54, 66	37	303	364	0,9	5,8
65.	<i>Этан-н-пентан</i>	96	25	278	411	0,3	4,8
66.	<i>Этан-н-гексан</i>	75, 122	34	298	450	0,5	6,9
67.	<i>Этан-н-гептан</i>	55, 70	25	339	450	3,9	8,5
68.	<i>Этан-н-октан</i>	101	39	313	373	0,8	4,9
69.	<i>Этан-н-декан</i>	85	20	411	511	2,1	7,6
70.	<i>Этан-эйкозан</i>	82	12	333	333	0,5	6,0
71.	<i>Этан-циклогексан</i>	4, 59	44	233	533	0,7	8,7
72.	<i>Этан-бензол</i>	75	7	298	298	0,8	3,8
73.	<i>Пропан-н-бутан</i>	23, 56, 105	40	323	393	2,1	3,8
74.	<i>Пропан-изо-пентан</i>	4	20	298	373	0,5	3,6
75.	<i>Пропан-н-пентан</i>	56, 106	20	344	394	0,7	2,8
76.	<i>Пропан-н-гексан</i>	57	20	363	433	2,1	4,8
77.	<i>Пропан-н-гептан</i>	57	17	363	433	2,1	4,8
78.	<i>Пропан-н-октан</i>	60	20	363	473	2,4	4,8

79.	<i>Пропан-н-декан</i>	86, 87	20	411	511	1,4	5,5
80.	<i>Пропан-цетан</i>	5	30	293	333	0,1	2,0
81.	<i>Пропан-циклогексан</i>	5	30	293	333	0,1	2,0
82.	<i>Пропан-бензол</i>	4, 103	28	311	478	1,5	5,9
83.	<i>Пропан-толуол</i>	4, 5, 8	62	273	402	0,1	5,2
84.	<i>Пропан-метаксилол</i>	5	30	293	333	0,1	2,0
85.	<i>н-Бутан-н-пентан</i>	61	17	413	453	2,4	3,5
86.	<i>н-Бутан-н-гексан</i>	61	25	413	473	2,2	2,9
87.	<i>н-Бутан-н-гептан</i>	4	15	413	473	2,0	3,5
88.	<i>н-Бутан-н-октан</i>	60	19	423	498	2,1	4,1
89.	<i>н-Бутан-н-декан</i>	88	20	411	511	0,7	3,5

Таблица 4.21

Литературные источники экспериментальных данных по парожидкостному равновесию бинарных систем. Номера источников соответствуют ссылкам в табл. 4.20

№	Источник
1.	Великовский А.С., Степанова Г.С., Выборнова Я.И. Фазовые равновесия бинарных смесей метана с углеводородами нормального парафинового ряда // Газовая промышленность. - 1964. - № 2. - с. 1-6.
2.	Гальперин И.И., Зеликсон Г.М., Рапопорт Л.Л. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения. - М.: Госхимиздат. 1963. - с. 512.
3.	Губкина Г.Ф., Ненартович Т.Л., Скрипка В.Г. Определенне фазовых равновесий при повышенных температурах в системах н-гексана и н-гексадекана с двуокисью углерода // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. - 1985. - Вып. 7.- с. 17-20.
4.	Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. - М.: Наука, 1966. - 1426 с.
5.	Самарин А.А., Степанова Г.С. Фазовые равновесия бинарных смесей пропана с различными углеводородами // Переработка газа и газового конденсата. - М.: ВНИИЭгазпром, 1969, № 6, с. 12-16.
6.	Скрипка В.Г., Никитина И.Е., Губкина Г.Ф. и др. Исследование равновесных соотношений жидкость-пар в системе азот-пропан. // Реф. сб.: сер. Переработка газа и газового конденсата. - М.: ВНИИЭгазпром, 1970. - № 1. - с. 17-20.
7.	Скрипка В.Г., Никитина И.Е., Жданович Л.А. и др. // Газовая промышленность. - 1970. - № 12. - с. 35.
8.	Степанова Г.С. Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений. - М.: Недра, 1974. - 224 с.

9.	Степанова Г.С., Васильева М.И. Фазовые равновесия метана с высококипящими углеводородами // Реф. сб.: сер. Переработка газа и газового конденсата. М.: ВНИИЭгазпром, 1969. - № 4. - с. 16-22.
10.	Степанова Г.С., Васильева М.И. Фазовые равновесия бинарных смесей метана с высококипящими углеводородами // Газовое дело. - 1972. - № 3. - с. 23-26.
11.	Степанова Г.С., Великовский А.С. Фазовые равновесия смесей метана с углеводородами различного строения // Газовое дело. - 1969. - № 12. - с. 10-13.
12.	Степанова Г.С., Выборнова Я.И. Фазовые равновесия бинарных смесей метана с нафтеновыми и нормальными парафиновыми углеводородами // Газовое дело. - 1964. - № 10. - с. 9-12.
13.	Степанова Г.С., Выборнова Я.И., Великовский А.С. Фазовые равновесия смесей метана с различными углеводородами, входящими в состав конденсата // Газовое дело. - 1965. - № 9. - с. 3-7.
14.	Султанов Р.Г., Скрипка В.Г., Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в системах метан-цетан и азот-цетан при высоких температурах и давлениях // Науч.-техн. сб. по добыче нефти. ВНИИ. М.: Недра, 1971, вып. 40, с. 67-75.
15.	Akers W.W., Attwell L.L., Robinson J.A. Volumetric and phase behavior of nitrogen- hydrocarbon systems. Nitrogen - butane System // Ind. Eng. Chem. 1954. v. 46. № 12. pp. 2539-2546.
16.	Akers W.W., Kehn D.M., Kilgore C.H. Volumetric and Phase Behavior of Nitrogen-Hydrocarbon Systems. Nitrogen - n-heptane system // Ind. Eng. Chem. - 1954. v. 46. № 12. pp. 2536-2539.
17.	Akers W.W., Burns J.F., Fairchild W.R. Low temperature phase equilibria. Methane-propane system. Ind. Eng. Chem. - 1954. v. 46. № 12. - pp. 2531-2534.

18.	Akers W.W., Kelley R.E., Lipscomb T.G. Carbon dioxide - propane system // Ind. Eng. Chem. - 1954. v. 46. № 12. - pp. 2535-2536.
19.	Atick E.H., Johnson W.B., Dodge B.F. P-V-T-X relationships for the system; methane – isopentane // Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. - 1952. - v. 48. № 3. - pp. 65-72.
20.	Arai Y., Kaminishi G., Saito S. J. Chem. Eng. Jpn. 1971. p. 113.
21.	Azarnoosh A., Mcketta. Nitrogen – n-decane system in the two-phase region. J. of Chem. Eng. Data. - 1963. - v. 8. - № 4. - pp. 494-496.
22.	Beadorn J.M., Kohn J.P. Multiphase and volumetric equilibria of the methane – n-decane binary system at temperatures between –36 °C and 150 °C // J.Chem. Eng. Data. - 1967. - v. 12. - № 21. - p. 189.
23.	Beranek P., Wichterle I. Vapor - Liquid Equilibria in the propane-n-butane system at high pressures // Fluid phase equilibria. 1981, v. 6, pp. 279-282.
24.	Besserer G.J., Robinson D.B. Equilibrium phase properties of nitrogen - hydrogen sulfide system // J. Chem. and Eng. Data 1977. - v. 20. - № 2. – pp. 157-161.
25.	Besserer G.J., Robinson D.B. Equilibrium phase properties of i-butane-carbon dioxide system // J. Chem. and Eng. Data. - 1973. - v. 18. - № 3. – pp.298-301.
26.	Besserer G.J., Robinson D.B. Equilibrium phase Properties of isopentane - carbon dioxide system // J. Chem. and Eng. Data. - 1975. - v. 20. - № 1. - pp. 93-96.
27.	Besserer G.J., Robinson D.B. Equilibrium phase properties of n-pentane - carbon dioxide system // J. Chem. and Eng. Data. - 1973. v. 18. - № 4. - pp. 416-419.

28.	Besserer G.J., Robinson D.B. Equilibrium phase properties of i-butane - ethane system // J. Chem. and Eng. Data - 1973. - v. 18. - № 3. - pp. 301-304.
29.	Blanc C.J., Setler J.-C. Vapor - liquid equilibria for the ethane - propane system at low temperature // J. Chem. Eng. Data. - 1988. - v. 33. - № 2. - pp. 111-115.
30.	Bloomer E.N., Johnson C.A., Piercey A.G. Equilibria in two-phase systems methane - pentane, methane - hexane, methane - heptane // Canad. J. Res. - 1938. - v. 16. - pp. 319-328.
31.	Brewer J., Rodewald N., Kurata F. Phase equilibria of the propane-hydrogen sulfide system from the cricondentherm to the solid - liquid - vapor region // AIChE J. 1961. v. 7. № 1. - pp. 13-16.
32.	Brown G.G., Stuzman L.F. Equilibrium constants for nitrogen, methane and ethane at low temperatures // Chem. Eng. Progr. - 1949. - v. 45. - № 2. - p. 142.
33.	Chang H.L., Hurt L.J., Kobayashi R. Vapor-liquid equilibrium of light hydrocarbons at low temperatures and high pressures: the methane - n-heptane system // AIChE J. - 1966. - v. 6. - № 3. - pp. 1212-1216.
34.	Chang H.L., Kobayashi R. Vapor-liquid equilibria of the methane - methylcyclohexane system at low temperatures and high pressures // J. Chem. Eng. Data. - 1967. - v. 12. - № 4. - pp. 520-523.
35.	Chang H.L., Kobayashi R. Vapor-liquid equilibria of the methane - toluene systems at low temperatures and high pressures // J. Chem. Eng. Data. - 1967. - v. 12. - № 4. - pp. 517-519.
36.	Chu T.-C., Chen R.J.J., Chappelaar P.S., Kobayashi R. Vapor-liquid equilibrium of the methane - pentane system at low temperatures and high pressures // J. Chem. Eng. Data. - 1976. - v. 21. - № 1. - pp. 41-44.
37.	Clark A.Q., Stead K. Vapour + liquid phase equilibria of binary, ternary and quaternary mixtures of CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} and CO_2 // J. Chem. Thermodynamics. - 1988. - v. 20. - № 4. - pp. 413-428.

38.	Davalos J., Andersson W.R., Phelps R.E., Kidnay A.J. Liquid-vapor equilibria at 250.00 K for systems containing methane, ethane and carbon dioxide // J. Chem. and Eng. Data. - 1976. - v. 21. № 1. - pp. 81-83.
39.	Djordjevich L., Budenholzer R.A. Vapor-liquid equilibrium data for ethane - propane system at low temperatures // J. Chem. Eng. Data. - 1970. - v. 15. - № 1. - pp. 10-12.
40.	Donnelly H.G., Katz D.L. Phase equilibria in the carbon dioxide - methane system // Ind. Eng. Chem. - 1954. - v. 46. - № 3. - pp. 511-517.
41.	Elishlawi M., Spencer L.R. Equilibrium relations of two methane - aromatic binary systems at 150 °F // Ind. Eng. Chem. 1951. - v. 43. - № 8. - pp. 1811-1815.
42.	Ellington R.T., Eakin B.E., Parent J.D. et al. Vapor-liquid equilibria in the binary systems of methane, ethane and nitrogen // Thermodynamic and transport properties of gases, liquid and solids. N. - Y.: McGraw-Hill Book Co., 1959. - p. 180.
43.	Elliot D.G., Chen R.J.J., Chappellear P.S., Kobayashi R. Vapour-liquid equilibrium of methane - n-butane system at low temperatures and high pressures // J. Chem. Eng. Data. - 1974. - v. 19. - № 1. - pp. 72-77.
44.	Fall D.J., Fall J.L.m Luks K.D. Liquid-Liquid-Vapor immiscibility limits in carbon dioxide + n-paraffin mixtures // J. Chem. Eng. Data. - 1985. - v. 30. - № 1. - pp. 83-88.
45.	Gugnoni R.J., Eldridge J.W., Okay Y.C., Lee T.J. Carbon dioxide - ethane phase equilibrium and densities from experimental measurements and the B-W-R Equation. AIChE Journal, 1974. v. 20, № 2, pp. 354-362.
46.	Gunn R.D., Mcketta J.J., Ata N. Measurement and prediction of high - pressure phase equilibria with a dilute component in the gas phase: the methane - n-hexane system // AIChE Journal, 1974. - v. 20. - № 2. - pp. 347-352.
47.	Hamam S.E.M., Lu B.C.- Y. Vapor - Liquid equilibrium in the ethane - carbon dioxide system // Can. J. Chem. Eng. - 1974. - v. 52. - April. - pp. 283-286.

48.	Kahre L.C. Low-temperature K for methane – n-butane. // J. Chem. Eng. Data. - 1974. - v. 19. - № 1. - pp. 67-71.
49.	Kalra H., Krishnan T.R., Robinson D.B. Equilibrium phase properties of carbon dioxide – n-butane and nitrogen – hydrogen sulfide systems at subambient temperatures // J. Chem. and Eng. Data. - 1976. - v. 21. - № 2. - p. 222-225.
50.	Kalra H., Kubota H., Robinson D.B., Ng H.-J. Equilibrium phase properties of the carbon dioxide – n-heptane system // J. Chem. and Eng. Data. - 1978. - v. 23. - № 4. - pp. 318-321.
51.	Kalra H., Ng H.-J., Miranda R.D., Robinson D.B. Equilibrium phase properties of the nitrogen – isobutane system // J. Chem. and Eng. Data. - 1978. - v. 23. - № 4. - pp. 321-324.
52.	Kalra H., Kubota H., Robinson D.B., Besserer G.J. The equilibrium phase properties of the nitrogen – n-pentane system // J. Chem. and Eng. Data. - 1977. - v. 22. - № 2. - pp. 215-218.
53.	Kalra H., Robinson D.B., Krishnan T. The equilibrium phase properties of the ethane – hydrogen sulfide system at subambient temperature // J. Chem. and Eng. Sci. - 1977. - v. 22. - pp. 85-88.
54.	Kay W.B. Liquid – vapor equilibrium relations in binary systems. The ethane – n-butane system // Ind. Eng. Chem. - 1940. - v. 32. - № 3. - pp. 353-357.
55.	Kay W.B. Liquid – vapor phase equilibrium relations in the ethane – n-heptane system // Ind. Eng. Chem. - 1938. - v. 30. - № 4. - pp.459-465.
56.	Kay W.B. Vapor - liquid equilibrium relations of binary systems. The propane – n-alkane systems, n-butane and n-pentane // Ind. Chem. Eng. Data. - 1970. - v. 15. - № 1. - pp.46-52.
57.	Kay W.B. Vapor - liquid equilibrium relationships of binary systems. Propane – n-alkane systems: n-hexane and n-heptane // Ind. Chem. Eng. Data. - 1971. - v. 16. - № 2. - pp. 137-140.

58.	Kay W.B. Liquid -vapor equilibrium relationships in binary systems. Propane – n-alkane systems: n-hexane and n-heptane // Ind. Chem. Eng. Data. - 1971. - v. 16. - № 2. - pp. 137-140.
59.	Kay W.B., Albert R.E. Liquid – vapor equilibrium relations in the ethane – cyclonhexane system // Ind. Eng. Chem. - 1956. - v. 48. - № 3. - pp. 422-426.
60.	Kay W.B., Genco J., Fichtner D.A. Vapor-liquid equilibrium relationships of binary systems. Propane – n-octane and n-butane – n-octane // J. Chem. Eng. Data. - 1974. - v. 19. - № 3. - pp. 275-280.
61.	Kay W.B., Hoffman R.L., Oliver D. Vapor-liquid equilibrium relationships of binary systems. n-Butane – n-pentane and n-butane – n-hexane // J. Chem. Eng. Data. - 1975. - v. 20. - № 3. - pp.334-338.
62.	Kay W.B., Rambosek G.M. Liquid -vapor equilibrium relations in binary systems. Propane – hydrogen sulfide system // Ind. Eng. Chem. - 1953. - v. 45. - № 1. - pp. 221-226.
63.	Kohn J.P. Heterogeneous phase and volumetric behavior of the methane - n-heptane system at low temperatures // AIChE J. - 1961. - v. 7. - № 3. - p. 514.
64.	Kohn J.P., Bradish W.F. Multiphase and volumetric equilibria of methane – n-octane system at temperatures between – 110° and 150 °C // J. Chem. Eng. Data. - 1964. - v. 9. - № 1. - pp. 5-8.
65.	Krishnan T.B., Kalra H., Robinson D.B. The equilibrium phase properties of the nitrogen – isopentane system // J. Chem. and Eng. Data. - 1977. - v. 22. - № 3. - pp. 282-285.
66.	Lhotak V., Wichterle I. Vapor-liquid equilibria in the ethane – n-butane system at high pressures // Fluid Phase Equilibria. - 1981. - v. 6. - pp. 229-235.
67.	Lin Y.-N., Chen R.J., Chappealer P.S., Kobayashi R. Vapour-liquid equilibrium of methane – n-hexane system at low temperature J. Chem. Eng. Data, 1977, v.22, № 4, pp. 402-408.

68.	Matschke D.E., Thodos G.J. Vapor-liquid equilibria for the ethane – propane system // J. Chem. Eng. Data. - 1962. - v. 2. - № 4. - pp. 232-234.
69.	Mckay R.T., Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Volumetric and phase behavior of the ethane-propane system // Ind. Eng. Chem. - 1951. - v. 43. - p. 2112.
70.	Mehra V.S., Thodos G.J. Vapor-liquid equilibrium in the ethane – n-heptane system // J. Chem. Eng. Data. - 1965. - v. 10. - № 2. - p. 211.
71.	Mollerup J., Fredenslund A. Vapor-liquid equilibrium in ethylene + carbon dioxide and ethane + carbon dioxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. - 1974. - v. 70. - № 1. - p. 1653.
72.	Nederbargt G.V. Gas – liquid equilibria for the system methane – n-butane // Ind. Eng. Chem. - 1983. - v. 30. - № 5. - p. 587.
73.	Ng H.-J., Kalra H., Robinson D.B., Kubota H. Equilibrium phase properties of the toluene-hydrogen sulfide and n-heptane – hydrogen sulfide binary systems // J. Chem. Eng. Data. - 1980. - v. 25. - № 1. - pp. 51-55.
74.	Ng H.-J., Robinson D.B. Equilibrium phase properties of the toluene – carbon dioxide systems // J. Chem. Eng. Data. - 1978. - v. 23. - № 4. - pp. 325-327.
75.	Ohgaki K., Fuminiko S., Katayama T. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing ethane at high pressures // J. Chem. Eng. Data. - 1976. - v. 21. - № 2. - pp. 55-58.
76.	Ohgaki K., Katayama T. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures: methanol – carbon dioxide, n-hexane – carbon dioxide, and benzene - carbon dioxide systems // J. Chem. Eng. Data. - 1976. - v. 21. - № 1. - pp. 53-58.

77.	Parrish W.R., Hiza M.J. Liquid -vapor equilibria in the nitrogen – methane systems between 95 and 120 K // Adv. Cryog. Eng. - 1974. - v. 19. - pp. 300-308.
78.	Poon D.P.L., Lu B.C.-Y. Phase equilibria for systems containing nitrogen, methane and propane // Adv. Cryog. Eng. - N.-Y., London: 1974. - v. 19. - pp. 292-299.
79.	Poston R.S., Mcketta J.J. Vapour-liquid equilibrium in the n-hexane – nitrogen system // J. Chem. Eng. Data. - 1966. - v. 11. - № 3. - pp. 364-365.
80.	Poston R.S., Mcketta J.J. Vapour-liquid equilibrium in the methane - hexane system // J. Chem. Eng. Data. - 1966. - v. 11. - № 3. - pp. 362-364.
81.	Prodany N.W., Williams B. Vapour-liquid equilibria in methane – hydrocarbon systems // J. Chem. Eng. Data. - 1971. - v. 16. - № 1. - pp. 1-6.
82.	Puri S., Kohn J.P. Solid-liquid-vapor equilibrium in the methane – n-eicosane and ethane – n-eicosane binary systems // J. Chem. Eng. Data. - 1970. - v. 15. - № 3. - pp. 372-374.
83.	Reamer H.H., Olds R.H., Sage B.H., Lacey W.N. Methane-decane system // Ind. Eng. Chem. - 1942. - v. 34. - p. 1526.
84.	Reamer H.H., Sage B.H., Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the n-decane – carbon dioxide system // J. Chem. Eng. Data. - 1963. - v. 8. - № 4. - pp.508-513.
85.	Reamer H.H., Sage B.H., Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the ethane - n-decane system // J. Chem. Eng. Data. - 1962. - v. 7. - № 2. - pp. 161-168.
86.	Reamer H.H., Sage B.H., Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane - n-decane system // J. Chem. Eng. Data. - 1966. - v. 11. - № 1. - pp.17-24.

87.	Reamer H.H., Sage B.H., Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the propane - n-decane system // J. Chem. Eng. Data. - 1967. - v. 12. - № 1. - pp. 49-53.
88.	Reamer H.H., Sage B.H., Phase equilibria in hydrocarbon systems. Phase behavior in the n-butane - n-decane system // J. Chem. Eng. Data. - 1964. - v. 9. - № 1. - pp. 24-28.
89.	Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the methane-hydrogen sulfide system // Ind. Eng. Data. - 1951. - v. 43. - № 4. - pp. 976-981.
90.	Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of n-pentane-hydrogen system // Ind. Eng. Data. - 1953. - v. 45. - № 8. - pp. 1805-1809.
91.	Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of decane-hydrogen sulfide system // Ind. Eng. - 1953. - v. 45. - № 8. - pp. 1810-1812.
92.	Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Volumetric and phase behavior of the propane – carbon dioxide system // Ind. Eng. Chem. - 1951. - v. 43. - № 11. - pp. 2515-2520.
93.	Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon system: methane – propane // Ind. Eng. - 1950. - v. 42. - № 3. - p. 534.
94.	Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Volumetric and phase behavior of the methane – n-heptane system // J. Chem. Eng. Data. - 1956. - v. 1. - № 1. - p. 29.
95.	Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Volumetric and phase behavior of the methane –cyclohexane system // J. Chem. Eng. Data. - 1958. - v. 3. - № 2. - pp. 240-245.
96.	Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the ethane - n-pentane system // J. Chem. Eng. Data. - 1960, - v. 5. - № 1. - pp. 44-47.

97.	Roberts R.L., McKetta J.J. Vapor-liquid equilibrium in the n-butane – nitrogen system // AIChE Journal. - 1961. - v. 7. - № 1. - pp.173-174.
98.	Roberts R.L., Wang R.N., Azarnoosh A., McKetta J.J. Methane - n-butane system in two-phase region // J. Chem. Eng. Data. - 1962. - v. 7. - № 4. - p. 484.
99.	Robinson D.B., Hughes R.E., Sandercock J.A. Phase behavior of the n-butane – hydrogen sulfide system // Can. J. Chem. Eng. - 1964. - v. 42. - № 4. - pp. 143-146.
100.	Robinson D.B., Kalra H. The phase behavior of selected hydrocarbon – nonhydrocarbon systems // Proceedings of 53 Annual convention Gas Process. Assoc. – Denver, Colo. - 1974.- pp. 14-20.
101.	Rodrigues A.B., McCaffrey D.S., Kohn J.P. Heterogeneous phase and volumetric equilibrium in the ethane – n-octane system // J. Chem. Eng. Data. - 1968. - v. 13. - № 2. - pp. 164-168.
102.	Sage B.H., Hicks B.L., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon system methane – n-butane in two-phase region // Ind. Eng. Chem. - 1940. - v. 32. - p. 1085.
103.	Sage B.H., Lacey W.N. Thermodynamic properties of the lighter paraffin hydrocarbons and nitrogen. - N.-Y.: API., 1950. - 221 p.
104.	Sage B.H., Lacey W.N. Some properties of the lighter hydrocarbons, hydrogen sulfide and carbon dioxide. - N.-Y.: API, 1955. - 246 p.
105.	Sage B.H., Lacey W.N. The propane – n-butane system in the critical regions // Ind. Eng. Chem. - 1940. - v. 32. - p. 118.
106.	Sage B.H., Lacey W.N. The propane – n-pentane system // Ind. Eng. Chem. - 1940. - v. 32. - p. 992.
107.	Sage B.H., Lavender H.M., Lacey W.N. Methane – decane system // Ind. Eng. Chem. - 1940. - v. 32. - p. 743.

108.	Salan H.E.M., Lu B.C.-Y. Isothermal vapor-liquid equilibria in binary system propane – carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. - 1976. - v. 21. - № 2. - pp. 200-205.
109.	Schich E.P., Hoffman A.E., Mayfield F.D. Solubility of methane in n-hexane // Ind. Eng. Chem. - 1941. - v. 33. - № 5. - p. 688.
110.	Schindler D.L., Swift G.W., Kurata F. More low temperature V – L design data // Hydrocarbon Processing. - 1966. - v. 45. - № 11. - pp. 205-209.
111.	Shian C.D. Vapor- liquid equilibria for hydrocarbons // Refiner. - 1942. - v. 21. - № 5. - p. 64.
112.	Shim J., Kohn J.P. Multiphase and volumetric equilibria of methane – n-hexane binary system at temperatures between – 110° and 150 °C // J. Chem. Eng. Data. - 1962. - v. 7. - № 1. - pp. 3-8.
113.	Shipman L.M., Kohn J.P. Heterogeneous phase and volumetric equilibrium in the methane – n-nonane system // J. Chem. Eng. Data. - 1966. - v. 11. - № 2. - pp. 176-180.
114.	Sobocinski D.P., Kurata F. Heterogeneous phase equilibria of the hydrogen sulfide – carbon dioxide system // AIChE Journal. - 1959. - v. 5. - № 4. - pp. 545-551.
115.	Somait F.A., Kidnay A.J. Liquid-vapor equilibria at 270,00 K for systems containing nitrogen, methane, carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. - 1978. - v. 23. - № 4. - pp. 301-305.
116.	Stryjek R., Chappelaar P.S., Kobayashi R. Low – temperature vapor- liquid equilibria of nitrogen – methane system // J. Chem. Eng. Data. - 1974. - v. 19. - № 4. - pp. 334-339.
117.	Stryjek R., Chappelaar P.S., Kobayashi R. Low – temperature vapor- liquid equilibria of nitrogen – ethane system // J. Chem. Eng. Data. - 1974. - v. 19. - № 4. - pp. 340-343.

118.	Weber L.A. Vapor- liquid equilibria measurements for carbon dioxide with normal and isobutane from 250 to 280 K // Cryogenics. - 1985. - v. 25. - June. - pp. 338-342.
119.	Weber W., Zeck S., Knapp H. Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N ₂ , CO ₂ and CH ₃ OH // Fluid Phase Equilibria. - 1984. - v. 18. - pp. 253-278.
120.	Wichterle I., Kobayashi R. Vapor- liquid equilibrium of methane – propane system at low temperatures and high pressures // J. Chem. Eng. Data. - 1972. - v. 17. - № 1. - pp. 4-8.
121.	Wichterle I., Kobayashi R. Vapor- liquid equilibrium of methane – ethane system at low temperatures and high pressures // J. Chem. Eng. Data. - 1972. - v. 17. - № 1. - pp. 9-12.
122.	Zais E.J., Silberberg I.H. Vapor- liquid equilibria in the ethane – n-hexane system // J. Chem. Eng. Data. - 1970. - v. 15. - № 2. - pp. 253-256.

Метод определения C_{ij} по pVT -данным в гомогенной области

Методы расчета коэффициентов парного взаимодействия основаны, как правило, на использовании данных по фазовому равновесию бинарных систем. Но для систем, содержащих азот, метан, этан, диоксид углерода, температура, при которой возможно двухфазное парожидкостное равновесие и для которой рассчитываются значения C_{ij} , зачастую значительно меньше температуры моделирования парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, содержащих указанные вещества. Следовательно, приходится экстраполировать значения C_{ij} . Это, в свою очередь, может приводить к существенным ошибкам в их значениях.

Например, парожидкостное равновесие в системе азот-метан существует только при криогенных температурах, а значения C_{ij} , получаемые для этих условий, используют при моделировании фазового состояния природных систем при пластовых условиях, т.е. при температуре, достигающей до 100°C и выше. Напротив для систем, состоящих из бутанов и вышекипящих углеводородов, экспериментальные данные по парожидкостному равновесию, используемые в расчетах C_{ij} , соответствуют весьма высоким температурам, а полученные значения C_{ij} используются для моделирования технологических процессов при значительно более низких температурах.

Ниже излагается способ расчета коэффициентов парного взаимодействия компонентов 1 и 2 по pVT -данным их смесей в гомогенной области. Метод применим как для газообразных, так и для жидких смесей.

Значение коэффициента c_{12} определяется как то, при котором достигается минимум функционала

$$\Phi = \sum_{l=1}^M \sum_{k=1}^{N_l} \left[\left(1 - \frac{z_{1,l,k}^p}{z_{1,l,k}^s} \right)^2 + \left(1 - \frac{f_{1,l,k}^p}{f_{1,l,k}^s} \right)^2 + \left(1 - \frac{f_{2,l,k}^p}{f_{2,l,k}^s} \right)^2 \right], \quad (4.206)$$

где M – число смесей с различными мольными долями компонентов 1 и 2; N_l – число значений давления, для которых имеются экспериментальные значения z -фактора (или мольного объема v); $f_{1,l,k}$, $f_{2,l,k}$ – соответственно летучести компонентов 1 и 2 в их смеси с мольной долей компонента 1 $y_{1,l}$ при давлении p_k .

Отметим, что если в формуле (4.206) летучести заменить на коэффициенты летучести $\varphi_{i,l,k} = f_{i,l,k} / (y_{i,l} p_k)$ ($i = 1, 2$), то значение c_{12} не изменится.

Расчет летучести компонентов смеси по экспериментальным pVT -данным

Остановимся на расчете значения летучести компонента многокомпонентной системы по экспериментальным pVT -данным. Напомним фундаментальное термодинамическое выражение (см. (2.214)):

$$\varphi_i = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \right], \quad (4.207)$$

где $\varphi_i, \bar{v}_i$ – соответственно коэффициент летучести и парциальный мольный объем i -го компонента при давлении p .

Для любых $p_2 > p_1$ из выражения (4.207) следует:

$$\ln \varphi_{i,p_2} = \ln \varphi_{i,p_1} + \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (4.208)$$

Если при давлении p_1 смесь подчиняется законам идеальных газов, то

$$\int_0^{p_1} \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp = 0 \text{ и } \ln \varphi_{i,p_1} = 0.$$

Таким образом, последовательность расчетов летучести i -го компонента следующая.

1. Выбирается давление p_1 , при котором можно полагать, что смесь подчиняется законам идеальных газов. Для этого давления

$$\ln \varphi_{i,p_1} = 0 \quad (f_{i,p_1} = y_i p_1).$$

2. Для значений давления $p > p_1$ логарифм коэффициента летучести определяется по формуле (4.208) и затем уже рассчитывается значение летучести $f_i = y_i p \cdot \exp(\ln \varphi_{i,p})$.

В подинтегральном выражении (4.208) присутствует парциальный мольный объем i -го компонента $\bar{v}_i = \partial v / \partial n_i \big|_{p,T,n_{j \neq i}}$, где n_i – число молей i -го компонента. Для расчета парциальных мольных объемов компонентов 1 и 2 бинарных смесей справедливы следующие выражения

$$\bar{v}_1 = \frac{RT}{P} \left[z + (1 - y_1) \frac{\partial z}{\partial y_1} \right], \quad (4.209)$$

$$\bar{v}_2 = \frac{RT}{P} \left[z - y_1 \frac{\partial z}{\partial y_1} \right], \quad (4.210)$$

где z – фактор сжимаемости (z -фактор) смеси при давлении p и температуре T ; y_1 – мольная доля в смеси компонента 1.

Таким образом, имея экспериментальные данные о z -факторе бинарной смеси при различных давлениях и мольных долях компонентов, можно численным дифференцированием вычислить производную $\partial z / \partial y_1$ и получить значения $\bar{v}_1, \bar{v}_2$ для различных давлений, а затем использовать полученные величины при численном интегрировании согласно выражению (4.208).

Численное дифференцирование и интегрирование можно осуществлять, например, по соответствующим формулам Лагранжа.

Результаты расчетов C_{ij}

Изложенный подход реализован при расчете коэффициентов парного взаимодействия нескольких бинарных смесей. На рис. 4.13 показаны некоторые результаты расчетов по новому уравнению состояния и по уравнению состояния PR . Следует отметить, что были использованы экспериментальные pVT -данные до весьма высоких давлений. Как следует из изложенного выше, предлагаемое уравнение состояния более точно, чем уравнение PR , описывает свойства газов именно при высоких давлениях. Это подтверждают и результаты расчетов, приведенные на рис. 4.13.

На рис. 4.14 на примере системы CH_4-CO_2 показаны зависимости от значений коэффициента взаимодействия относительного отклонения z -фактора и летучестей. Как и для других систем, летучести компонентов значительно сильнее зависят от значений C_{ij} , чем z -фактор смеси. Отметим, что минимумы для отклонений f_1, f_2 и z от их экспериментальных значений достигаются при различных значениях C_{ij} .

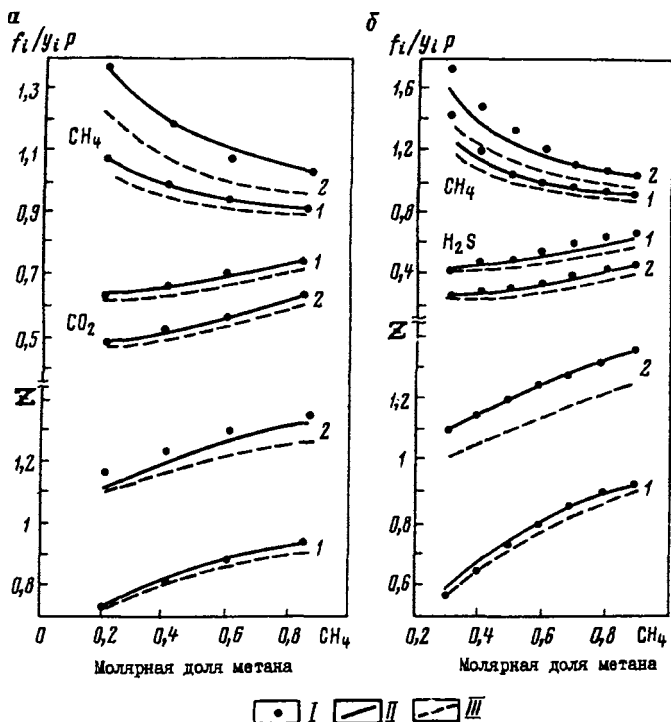


Рис. 4.13. Экспериментальные и рассчитанные значения z -фактора и коэффициента летучести компонентов в смесях $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ (а) и $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ (б) при температуре $104,4^\circ\text{C}$ и давлении p , МПа: 1) 20,7 ; 2) 68,9. I – эксперимент; II – предлагаемое уравнение состояния; III – уравнение состояния Пенга-Робинсона.

Зависимости коэффициентов парного взаимодействия от температуры. Анализ значений коэффициентов парного взаимодействия показывает их существенную зависимость от температуры для многих пар веществ. Практически для всех этих пар веществ значения C_{ij} могут быть удовлетворительно аппроксимированы линейной функцией, либо, более точно, полиномом второго порядка. Поскольку конечной целью построения уравнения состояния является описание свойств многокомпонентных систем при проектировании и анализе разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа, то автор стремился к разумному упрощению и единообразию температурных зависимостей. В связи с этим для инже-

нерных расчетов рекомендуется следующая общая форма зависимости коэффициента парного взаимодействия от температуры

$$c_{ij} = e_{ij} + g_{ij}t + h_{ij}t^2, \quad (4.211)$$

где t – температура, $^{\circ}\text{C}$; e_{ij} , g_{ij} , h_{ij} – константы.

Очевидно, что если $h_{ij} = 0$, то имеем линейную зависимость, а если также $g_{ij} = 0$, то значение c_{ij} не зависит от температуры (как, например, принято выше для системы азот-этан).

Значения e_{ij} , g_{ij} , h_{ij} , полученные в результате аппроксимации коэффициентов парного взаимодействия для 89 пар веществ, приведены в табл. 4.22.

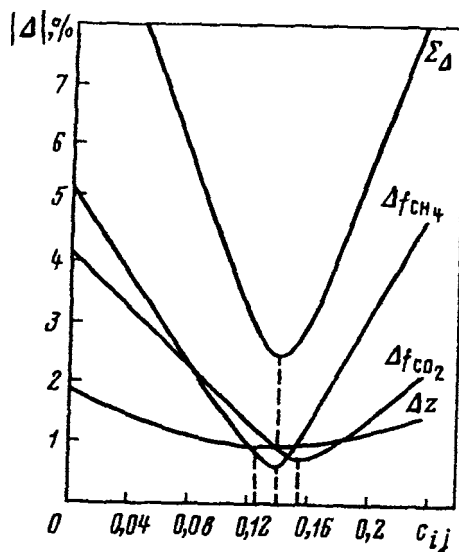


Рис. 4.14. Зависимость от коэффициента взаимодействия средних арифметических значений модуля относительного отклонения расчетных значений z -фактора смесей $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, летучестей CH_4 и CO_2 от их экспериментальных значений при температуре 104,4 $^{\circ}\text{C}$.

Σ_{Δ} = сумма относительных отклонений по z , f_{CH_4} , f_{CO_2} .

Таблица 4.22

**Значения коэффициентов полинома (4.211) для расчета
параметра бинарного взаимодействия**

№ №	Бинарная система	ϵ_{ij}	g_{ij}	h_{ij}
1.	Азот-сероводород	-0,060	2,060	0,659
2.	Азот-диоксид углерода	0,084	0,760	0
3.	Азот-метан	0,030	0	0
4.	Азот-этан	0,040	0	0
5.	Азот-пропан	0,131	0	0
6.	Азот-изо-бутан	-0,041	1,081	0
7.	Азот-н-бутан	0,105	0,771	0
8.	Азот-изо-пентан	0,104	1,202	0
9.	Азот-н-пентан	0,111	1,048	0
10.	Азот-н-гексан	0,155	0,990	0
11.	Азот-н-гептан	0,168	0,558	0
12.	Азот-н-декан	0,119	1,096	0
13.	Азот-цетан	0,138	0,920	0
14.	Азот-бензол	0,138	0,920	0
15.	Сероводород-диоксид углерода	0,012	0,453	0
16.	Сероводород-метан	0,059	0,089	0,578
17.	Сероводород-этан	0,070	-0,130	0
18.	Сероводород-пропан	0,057	0	0
19.	Сероводород-изо-бутан	0,035	0,225	0
20.	Сероводород-н-бутан	0,064	0,116	0
21.	Сероводород-н-пентан	-0,023	0,431	0,442
22.	Сероводород-н-гептан	-0,024	0,272	0,383

23.	Сероводород-н-декан	-0,029	-0,105	0,455
24.	Сероводород-толуол	-0,023	0,414	0,444
25.	Диоксид углерода-метан	0,127	0,137	0
26.	Диоксид углерода-этан	0,110	0	0
27.	Диоксид углерода-пропан	0,080	0,588	0
28.	Диоксид углерода-изо-бутан	0,054	0,418	0
29.	Диоксид углерода-н-бутан	0,095	0,383	0
30.	Диоксид углерода-изо-пентан	0,108	0,480	0
31.	Диоксид углерода-н-пентан	0,098	0,540	0
32.	Диоксид углерода-н-гексан	0,099	0,346	0
33.	Диоксид углерода-н-гептан	0,100	0,120	0
34.	Диоксид углерода-н-декан	0,109	0,201	0
35.	Диоксид углерода-н-гексадекан	0,102	0,300	0
36.	Диоксид углерода-н-нонадекан	0,102	0,300	0
37.	Диоксид углерода-бензол	0,105	0,283	0
38.	Диоксид углерода-толуол	0,097	0,361	0
39.	Диоксид углерода-циклогексан	0,104	0,255	0
40.	Метан-этан	-0,015	0,123	-0,41
41.	Метан-пропан	0,019	0,502	0

42.	Метан-изо-бутан	-0,065	1,081	0
43.	Метан-н-бутан	0,031	0,502	0
44.	Метан-изо-пентан	0,001	0,570	0
45.	Метан-н-пентан	0,001	0,604	0
46.	Метан-н-гексан	-0,004	0,599	0
47.	Метан-н-гептан	0,019	0,243	0
48.	Метан-н-октан	0,029	0,447	0
49.	Метан-н-нонан	0,051	0,233	0
50.	Метан-н-декан	0,037	0,280	0
51.	Метан-тридекан	0,029	-0,130	0
52.	Метан-гексадекан	0,008	-0,014	0
53.	Метан-эйкозан	-0,048	-0,237	0
54.	Метан-циклогексан	-0,021	0,420	0
55.	Метан-метилциклогексан	-0,020	0,375	0
56.	Метан-декалин	0,018	0,363	0
57.	Метан-бензол	0	0,050	0
58.	Метан-толуол	0,002	0,035	0
59.	Метан-ксилолы	0,010	0,100	0
60.	Метан-цимол	0,012	0,017	0
61.	Метан-1-метилнафталин	0,030	0,000	0
62.	Этан-пропан	-0,015	0,000	0
63.	Этан-изо-бутан	-0,025	0,302	0
64.	Этан-н-бутан	0,004	0,050	0
65.	Этан-н-пентан	-0,077	0,744	0
66.	Этан-н-гексан	-0,080	0,667	0
67.	Этан-н-гептан	-0,082	0,792	0
68.	Этан-н-октан	-0,055	0,378	0

69.	Этан-н-декан	-0,060	0,360	0
70.	Этан-эйкозан	-0,060	-0,310	0
71.	Этан-циклогексан	-0,060	0,807	0
72.	Этан-бензол	-0,060	0,808	0
73.	Пропан-н-бутан	-0,063	0,559	0
74.	Пропан-изо-пентан	-0,067	0,844	0
75.	Пропан-н-пентан	-0,074	0,900	0
76.	Пропан-н-гексан	-0,068	0,500	0
77.	Пропан-н-гептан	-0,069	0,500	0
78.	Пропан-н-октан	-0,070	0,500	0
79	Пропан-н-декан	-0,073	0,495	0
80	Пропан-цетан	-0,071	0,500	0
81	Пропан-циклогексан	-0,069	0,500	0
82	Пропан-бензол	-0,071	0,500	0
83	Пропан-толуол	-0,071	0,500	0
84	Пропан-метаксилол	-0,071	0,500	0
85	н-Бутан-н-пентан	0	0	0
86	н-Бутан-н-гексан	0	0	0
87	н-Бутан-н-гептан	0	0	0
88	н-Бутан-н-октан	0	0	0
89	н-Бутан-н-декан	0	0	0

Значения C_{ij} для фракций группы C_5 + высшие

В заключение данной темы остановимся на вопросах, связанных с расчетом значений коэффициентов парного взаимодействия при использовании уравнения состояния для описания фазового равновесия и свойств систем природных углеводородов.

Существенной особенностью является то, что реальная смесь, состоящая из многих десятков веществ, заменяется модельной системой (см. главу 6). Часто в модели пластовой смеси реальными компонентами являются метан, этан, пропан, *изо*- и *н*-бутан, а также неуглеводородные компоненты – азот, диоксид углерода, сероводород. Остальные углеводороды объединяются в группу C_5 + высшие, которая расчленяется на фракции. Методика разбивки на фракции излагаются в главе 6. Каждая фракция состоит из многих углеводородов различного строения и интегрально характеризуется начальной и конечной температурой выкипания при атмосферном давлении, плотностью при стандартных условиях (760 мм рт.ст., 20° С), молярной массой. В практике использования уравнений состояния в качестве параметра, характеризующего фракцию, широко используется ацентрический фактор. Метод его вычисления для фракций описан в главе 6. Кроме того, применяется также такой параметр, как характеристический фактор Ватсона, который по определению равен

$$K_w = \sqrt[3]{1,8T} / \rho_{15,5^\circ\text{C}}^{15,5^\circ\text{C}}, \quad (4.212)$$

где T – температура кипения, K ; $\rho_{15,5^\circ\text{C}}^{15,5^\circ\text{C}}$ – относительная плотность углеводорода (фракции). Характеристический фактор отражает как принадлежность углеводородов к определенной группе (метановой, нафтенной и ароматической), так и их строение. Более подробно о характеристическом факторе можно прочесть в монографии Г.С. Степановой [16].

На основе описанных выше результатов вычисления коэффициентов парного взаимодействия различных веществ с углеводородами, в молекуле которых содержится более 4-х атомов углерода, рекомендуется при расчете C_{ij} для пар компонентов, включающих фракции группы C_5 + высшие природных нефтегазоконденсатных систем, использовать правила, сформулированные в табл. 4.23. Здесь ацентрический и характеристический факторы относятся к фракции.

Поскольку коэффициенты парного взаимодействия пропана с углеводородами группы C_5 + высшие получены по данным о парожидкостном равновесии соответствующих бинарных систем для температур не ниже 50° С, при проведении инженерных расчетов для более низких темпера-

тур значения C_{ij} пропана с вышекипящими углеводородами рекомендуется принимать равными нулю. Значения C_{ij} изо- и *n*-бутана с вышекипящими углеводородами рассчитывались для температур, превышающих 140° С. Для этих условий абсолютные величины C_{ij} весьма близки к нулю, но экстраполяция соответствующих зависимостей в сторону меньших значений температуры может привести к неверным значениям C_{ij} , значительно отличающимся от нуля. Вследствие этого наиболее корректно полагать, что значения коэффициентов парного взаимодействия бутанов с вышекипящими углеводородами всегда равны нулю.

Отметим, что коэффициенты парного взаимодействия метана с *n*-алканами ведут себя нетривиально. Если фиксировать температуру, то для углеводородов до *n*-декана включительно наблюдается рост значений C_{ij} , а для более тяжелых углеводородов – их уменьшение. Это отражает зависимость коэффициента e_{ij} от ацентрического фактора, которая имеет максимум при $\omega = 0,509$ (ацентрический фактор *n*-C₁₀H₂₂ равен 0,490).

Приведенные в табл. 4.23 корреляционные зависимости $e_{ij} = e_{ij}(\omega)$, $g_{ij} = g_{ij}(\omega)$ получены на базе их значений для углеводородов от *n*-C₃H₂₂ до *n*-C₁₆H₃₄. Проверка надежности применения этих зависимостей для расчета коэффициентов парного взаимодействия метана с более тяжелыми углеводородами проведена для системы метан-эйкозан.

Аналогично проверены и зависимости для расчета C_{ij} систем этан-высокомолекулярный углеводород, которые получены на базе данных для *n*-алканов от *n*-C₅H₁₂ до *n*-C₁₀H₂₂. Для системы этан-эйкозан полученная по корреляции величина коэффициента парного взаимодействия для температуры 60° С полностью совпадает с его точным значением и равна –0,058. Точные значения C_{ij} для систем CH₄ – *n*-C₂₀H₄₂ при 40° С и C₂H₆ – *n*-C₂₀H₄₂ при 60° С получены на основе экспериментальных данных [82] (табл. 4.21) в диапазоне изменения мольной концентрации метана от 0 до 0,2677 и этана – от 0 до 0,7700. В этой же работе приведены замеренные величины плотности насыщенных жидких фаз. На рис. 4.15 а, 4.15 б представлены экспериментальные данные и результаты расчетов с использованием различных уравнений состояния, которые являются еще одним подтверждением весьма высокой точности описанного в разделах 4.7.4, 4.7.5 уравнения состояния.

Таблица 4.23

Данные для вычисления коэффициентов парного взаимодействия фракций группы C_5+ высшие с компонентами смеси

Компонент	Значения коэффициентов выражения (4.211)		
	e_{ij}	$g_{ij} \times 10^3$	$h_{ij} \times 10^5$
Азот	0,138	0,92	0
Дюоксид углерода	0,102	0,30	0
Сероводород	$-0,017-0,025\omega$	$0,99-2,24\omega$	$0,43+0,054\omega$
Метан			
$K_w \geq 12,4$	$-0,102 + 0,54\omega - 0,53\omega^2$	$0,96-1,32\omega$	0
$10,6 \leq K_w < 12,4$	То же	$0,75-1,54\omega$	0
$K_w < 10,6$	То же	$0,14-0,41\omega$	0
Этан	-0,060	$1,15-1,61\omega$	0
Пропан	-0,071	0,50	0
Бутаны	0	0	0
Фракция группы C_5+	0	0	0

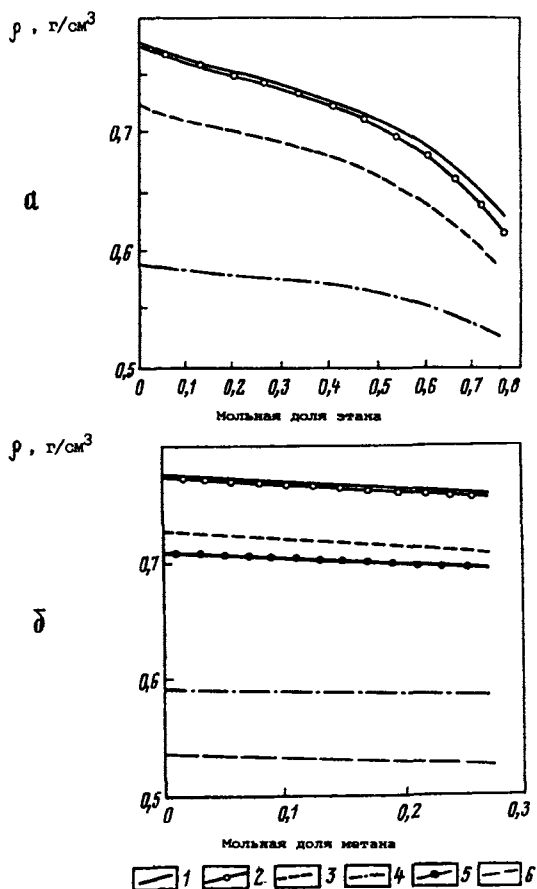


Рис. 4.15. Экспериментальные и рассчитанные значения плотности насыщенной жидкой фазы системы $\text{CH}_4\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ при 40°C (б) и системы $\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ при 60°C (а).

1 - эксперимент	2 - предлагаемое уравнение состояния
3 - уравнение PR с шифт-параметром	4 - уравнение PR
5 - Уравнение Шмидта-Венцеля	6 - уравнение SRK

В заключение главы об уравнениях состояния, нашедших применение в инженерной практике, следует сделать вывод, что в последние десятилетия сделан значительный шаг вперед при описании свойств многокомпонентных систем. Однако далеко не все резервы исчерпаны для повышения точности моделирования свойств газоконденсатных и нефтяных смесей в широком диапазоне изменения их компонентного состава и термобарических условий. Поэтому исследования, направленные на совершенствование методов расчета фазового состояния и физических свойств систем природных углеводородов, продолжают быть актуальными.

Список литературы к главе 4

1. Барсук С.Д. Расчет равновесия жидкость-пар в смесях легких углеводородов с азотом при низкой температуре и высоком давлении // Газовая промышленность. – 1973. – № 8, – с. 47-50.
2. Барсук С.Д., Беньяминович О.А. Исследование равновесия жидкость-пар в смесях азот-изобутан и метан-н-бутан при низких температурах // Разработка месторождений, промысловая и заводская обработка газа, транспорт газа. Тр. ВНИИГАЗа. – М.: 1974. вып. 1, ч. 2, с. 100-105.
3. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992. – 272 с.
4. Бенедикт М., Вебб Г., Рубин Л. Эмпирическое уравнение для выражения термодинамических свойств легких углеводородов и их смесей // Фазовые равновесия легких углеводородов. – М., Гостоптехиздат. 1958. с. 4-10.
5. Брусиловский А.И. Решение автомодельной задачи о нестационарной неизотермической фильтрации N-компонентной системы в пористой среде с фазовыми переходами. // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 1988. – № 11. – с. 45-49.
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам. – М., Химия, 1972. – 720 с.
7. Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. М., Недра. 1984. – 264 с.
8. Гуревич Г.Р., Ширковский А.И. Аналитические методы исследования парожидкостного состояния природных углеводородных газов // ОИ, сер.: Добыча. – М., ВНИИОЭНГ. – 1975. – 135 с.
9. Гуревич Г.Р., Ширковский А.И. Методы исследования фазового поведения природных углеводородных смесей // Разработка нефтяных и

газовых месторождений. Итоги науки и техники. – М., ВИНТИ АН СССР. 1978. – с. 5-62.

10. *Закиров С.Н., Сомов Б.Е., Гордон В.Я. и др.* Многомерная и многокомпонентная фильтрация: Справочное пособие. – М., Недра. 1988. – 335 с.

11. *Калашников О.В., Иванов Ю.В.* Инженерные расчетные модели технологических сред газопереработки. 1. Фазовое состояние жидкоств-пар // Химическая технология. – 1990. – № 6. с. 28-36.

12. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика: Учеб. для физ. спец. ВУЗов. – М.: Высш. шк., 1987.

13. *Намиот А.Ю.* Фазовые равновесия в добыче нефти. – М.: Недра, 1976. – 183 с.

14. *Намиот А.Ю.* Растворимость газов в воде: Справочное пособие. – М.: Недра. 1991. – 167 с.

15. *Рид Р., Прауснитц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия. 1982. – 592 с.

16. *Степанова Г.С.* Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений. – М.: Недра. 1974. – 224 с.

17. *Степанова Г.С.* Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа. – М.: Недра. 1983. – 191 с.

18. *Степанова Г.С., И.Ю. Зайцев, А.Г. Бурмистров.* Разработка сероводородсодержащих месторождений углеводородов. – М.: Недра. 1986. – 163 с.

19. *Термодинамические свойства метана:* ГСССД / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др. – М.: Издательство стандартов, 1979. – 348 с.

20. *Термодинамические свойства этана:* ГСССД / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др. – М.: Издательство стандартов, 1982. 304 с.

21. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989.

22. *Abbott M.M.* Cubic equations of state: an interpretative review. – Advances in Chemistry Series. – 1979. – № 182. – pp. 47-70.

23. *Abbott M.M.* Cubic equations of state. – AIChE Journal. 1973. – v. 19. – № 3. – pp. 596-601.

24. *Ahmed N.* Comparative study of eight equations of state for predicting hydrocarbon volumetric phase behavior // SPE Reservoir Engineering. 1988. – v. 3. – № 1. (February). – pp. 337-348.

25. *Ahmed T.* A practical equation of state // SPE Reservoir Engineering. – 1991. – v. 6. – № 1. (February). – pp. 137-146.

26. *Ahmed T.* Hydrocarbon Phase Behavior / Contributions in petroleum geology and engineering; v. 7. Gulf Publ. Co. Houston, TX. 1989.

27. *Alani G.H., Kennedy H.T.* Volumes of liquid hydrocarbons at high temperatures and pressures // Tr./ AIME. 1960. – v. 219. – № 9. – pp. 288-292/

28. *Anderko A.* Equation-of-state methods for the modeling of phase equilibria. – Fluid Phase Equilibria. 1990, v. 61, № 1-2, pp. 145-225.

29. *Bergman D.F., Tek M.R., Katz D.L.* Retrograde condensation in natural pipelines // Virginia: AGA, 1975. – 498 p.

30. *Bhagia N., Kennedy H.T.* On equation of state for condensate fluids // SPE Journal. – 1969. – v. 9. – № 3 – pp. 86-98.

31. *Cavett R.H.* Physical data for distillation calculation vapor-liquid equilibria // Proc. of the 27th Midyear meeting. API division of refining. – 1962. – v. 52. – p. 351-366.

32. *Coats K.H.* An equation-of-state compositional model // SPE Journal. – 1980. – October. – pp. 363-376.

33. *Coats K.H., Smart G.T.* Application of a regression-based EOS PVT Program to laboratory data // SPE Reservoir Engineering. – 1986. – № 2 (May). – pp. 277-299.

34. *Edmister W.C.* // Petroleum Refiner. – 1958. – v. 37. – № 4. p. 173.

35. *Edmister W.C.* Compressibility factors and fugacity coefficients from the Redlich-Kwong equation of state // Hydrocarbon Processing. – 1968. – v. 47. – № 9. – pp. 239-24.

36. *Evelein K.A., Moore R.G.* Prediction of phase equilibria in sour natural gas systems using the Soave-Redlich-Kwong equation of state // Ind. Eng. Chem. Process Design and Development. – 1979. – v. 18. – № 3. – p. 618-624.

37. *Firoozabadi A.* Reservoir-fluid phase behavior and volumetric prediction with equations of state // Journal of Petroleum Technology. – 1988. – April. – pp. 397-406.

38. *Firoozabadi A., Nutakki R., Wong T.W., Aziz K.* EOS predictions of compressibility and phase behavior in systems containing water, hydrocarbons, and CO₂ // SPE Reservoir Engineering. – 1988. – v. 3. – № 2 (May). – pp. 673-684.

39. *Firoozabadi A., Hekim Y., Katz D.L.* Reservoir depletions calculations for gas condensates using extended analyses in the Peng-Robinson equation-of-state // Can. J. Chem. Eng. 1978. – v. 56. № 5 (October). – pp. 610-616.

40. *Grabocki M.S., Daubert T.E.* A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbon systems // Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development. – 1978. – v. – № 4. – p. 443-454.

41. *Guo T.-M., Du L.-G., Pedersen K.S., Fredenslung A.* Application of the Du-Guo and SRK equations of state to predict the phase behavior of Chinese reservoir fluids // *SPE Reservoir Engineering*. – 1991. – № 3 (August). – pp. 379-388.
42. *Harmens A., Knapp H.* Three-parameter cubic equation of state for normal substances // *Ind. Eng. Fundamen.* – 1980. – v. 19. – pp. 291-294.
43. *Heyen G.* A cubic equation of state with extended range of application // *Chemical Engineering Thermodynamics*. – Ann Arbor Science. – Ann Arbor, MI. – pp. 175-185.
44. *Jhavery B.S., Youngren G.K.* Three-parameter modification of the Peng-Robinson of state to improve volumetric predictions // *SPE Reservoir Engineering*. – 1988. – v. 3. – № 3 (August). – pp. 1033-1040.
45. *Joffe G.* Vapour-Liquid equilibria and densities with the Martin equation of state // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* – 1981. – v. 20. – pp. 168-172.
46. *Joffe G., Schroeder G.M., Zudkevitch D.* Vapor-Liquid equilibria with the Redlich-Kwong equation of state // *AIChE J.* – 1970. – v. 16. – № 3. – pp. 496-498.
47. *Katz D.L., Firoozabadi A.* Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients // *Journal of Petroleum Technology*. 1978. July. p. 1649-1655.
48. *Kubic W.L. Jr.* A modification of the Martin equation of state for calculating vapor-liquid equilibria // *Fluid Phase Equilibria*. – 1982. –v. 9. – pp. 79-97.
49. *Lee C.M., D'Aliva S.G.* Caloulos de ponto de bolhs de misturas multicomponentes utilizando – se a equacdo de Soave // *Bol. tech. Petrobras*. – 1975. – v. 18. – № 3-4. – pp. 151-154.
50. *Lee B.I., Kesler M.G.* // *AIChE Journal*. – 1975. – v. 21. p.510.
51. *Mallen E.M., De Montanello S.O., Puron M.Y.T.A., Montalvo R.A.* Estudio de la ecuacion de estado de Soave-Redlich-Kwong // *Rev. Inst. Mex. petrole*. – 1975. – v. 7. – № 2. – pp. 44-57.
52. *Martin J.J.* Cubic equations of state – which ? // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* –1979. – v. 18. – pp. 81-97.
53. *Oellrich L., Ploecker U., Prausnitz J.M., Knapp H.* Equation-of-state methods for computing phase equilibria and enthalpies // *International Chemical Engineering*. – 1981. – № 1. – pp. 1-16.
54. *Patel N.C., Teja A.S.* A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures // *Chem. Eng. Sci.* –1982. – v. 37. – pp. 463-473.

55. *Passut A., Danner R.P.* Correlation of ideal gas enthalpy, heat capacity and entropy // *Industrial Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1972. – v. 11. – № 4. – pp. 543-546.

56. *Paunovich R., Jovanovic S., Mihajliv A.* Rapid computation of binary interaction coefficients of an equation of state for vapor-liquid equilibrium calculations. Application to the Redlich-Kwong-Soave equation of state // *Fluid Phase Equilibria.* – 1981. – v. 6. – pp. 141-142.

57. *Peneloux A., Rauzy E., Freze R.* A consistent volume correction for Redlich-Kwong-Soave volumes // *Fluid Phase equilibria.* 1982. – v. 8. – pp. 7-23.

58. *Peng D.Y., Robinson D.B.* A new two-constant equation of state // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1976. – v. 15. – pp. 59-64.

59. *Peng D.Y., Robinson D.B., Bishnoi P.R.* The use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state for predicting condensate fluid behavior // *Proc. of the 9th World Petroleum Congress.* – Panel Disc. – Tokyo. – 1975. – 16 May. – 18 p.

60. *Prausnitz J.H., Chue P.Z.* Computer calculations for high pressure vapor-liquid equilibria. – N.-Y.: Prentice-Hall Inc., 1968. – 239 p.

61. *Redlich O., Kwong J.N.S.* On the thermodynamics of solutions. 5. An equation of state fugacities of gaseous solutions. *Chem. Review.* 1949. – v. 44. – № 1. – pp. 233-244.

62. *Reid R.C., Prausnitz J.H., Poling B.E.* The Properties of Gases and Liquids. Fourth Edition. McGraw-Hill, Inc., 1987, 741 p.

63. *Sage B.H., Lacey W.N.* Some properties of the lighter hydrocarbons, hydrogen and carbon dioxide. – N.-Y.: API, 1955. – 246 p.

64. *Scamenca D.G., Tassios D.P.* An improved Redlich-Kwong equation of state in the supercritical region // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.* – 1971. – v. 10. – № 1. – pp. 59-64.

65. *Schmidt G., Wenzel H.* A modified Van der Waals equation of state // *Chem. Eng. Sci.* – 1980. – v. 35. – pp. 1503-1512.

66. *Sim W.J., Daubert T.E.* Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1980. – v. 19. – № 3. – pp. 386-393.

67. *Simonet R., Behar E.A.* A modified Redlich-Kwong equation of-state for accurately representing pure component data // *Chem. Eng. Sci.* – 1976. – v. – 31. – № 1. – pp. 37-43.

68. *Soave G.S.* Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state // *Chem. Eng. Sci.* – 1972. – v. 27. – pp. 1197-1203.

69. *Soave G.S.* Application of a cubic equation of state to vapor-liquid equilibria of systems containing polar compounds // Chem. E. Symposium Series. – 1979. – № 56. – pp. 1.2/1-1.2/16.

70. *Standing M.B., Katz D.L.* Density of crude oils saturated with natural gas // Tr./AIME. – 1942. – v. 146. – pp. 159-165.

71. *Starling K.E.* Fluid thermodynamics properties for light systems // Houston: Guld Publ. Co., 1973. – 270 p.

72. *Stryjek R., Vera J.H.* PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure components and mixtures // Canad. J. Chem. Eng. – 1986. – v. 64. – April. – pp. 334-340.

73. *Turek E.A. et al.* Phase equilibria in CO₂ – multicomponent hydrocarbon systems: experimental data and an improved prediction technique // SPE Journal. – 1984 (June). – pp. 308-324.

74. *Usdin E., McAuliffe J.C.* A one parameter family of equations of state // Chemical Engineering Science. – 1976. – № 5. – pp. 1077-1984.

75. *Valderrama J.O., Obaid-Ur-Rehman S., Cisternas L.A.* Application of a new cubic equation of state to hydrogen sulfide mixtures // Chem. Eng. Sci. – 1987. – v. 42. – № 12. – pp. 2935-2940.

76. *Vidal J.* Equations of state –reworking the old forms // Fluid Phase Equilibria. – 1983. – v. 13. – pp. 15-33.

77. *West E.H., Erbar J.H.* An evaluation of four methods of properties of light hydrocarbon systems // Petrolieri International. – 1974. – v. XXI. – № 4. – pp. 60-71.

78. *Wilson G.M.* Advances in Cryogenic Engineering. – 1964. – v. 9. – pp. 168-172.

79. *Wilson G.M.* Advances in Cryogenic Engineering. – 1966. – v. 11. – pp. 392-398.

80. *Yarborough L.* Vapor-Liquid equilibria data for multicomponent mixtures containing hydrocarbon and nonhydrocarbon components // Journal of Chem. Eng. Data. – 1972. – № 2. – pp. 129-133.

81. *Yarborough L.* Application of a generalized equation of state to petroleum reservoir fluids // Equations of state in engineering and research / Eds.: Chao K.C., Robinson R.L., Jr. Advances in Chemistry Series. – 182. – pp. 385-440. – ACS. – Washington. 1979.

82. *Zudkevitch D., Joffe J.* Correlation and prediction of vapor-liquid equilibria with the Redlich-Kwong equation of state // AIChE Journal. – 1970. – v. 16. № 1. – p. 112-119.

ГЛАВА 5.

ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

5.1. Введение

При проектировании разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа массообменные процессы в системе "пласт – скважина – промысловая обработка добываемой продукции" прогнозируются на основе моделирования фазового равновесия в многокомпонентных системах. Определенная условность принимаемых положений понятна, поскольку ни в залежах, ни в промысловом оборудовании состояние систем природных углеводородов не является в точности равновесным. Степень установления термодинамического равновесия зависит от множества взаимосвязанных факторов – длительности процесса, термобарических условий, компонентного состава и дисперсности системы, скорости диффузии компонентов, геологического строения пластов-коллекторов нефти и газа, состава нефте- и газомещающих пород, их фильности или фобности, размера пор, связанной со всем вышеперечисленным комплексом свойств скорости транспортировки вещества и т.д.

Результаты экспериментальных исследований, посвященных моделированию термодинамических свойств нефтей и природных газов в пористой среде, противоречивы. В части из них, опубликованных в 60-70-е гг., делаются выводы о существенном влиянии породы на давление насыщения нефтей, начало конденсации природных газов и динамике содержания конденсата в процессе отбора газовой фазы [8, 9, 26]. Однако принципиальным моментом являлось то, что эти исследования проводились на моделях, не содержащих остаточную воду, которая в естественных породах покрывает значительную часть поверхности пористой среды, в гидрофильных коллекторах занимает наиболее узкие поры и является "буфером" между нефтью, конденсатом или природным газом с одной стороны и пористой средой – с другой. Поэтому неудивительно, что во многих экспериментальных исследованиях, проводившихся с учетом содержания остаточной воды в моделируемом коллекторе, не получено значительного влияния пористой среды на свойства нефтяных, газовых и газоконденсатных систем [2, 3, 4, 10, 22, 23, 24, 25, 28, 39, 46, 49].

В связи с противоречивостью результатов экспериментальных исследований исключительно актуальными явились работы А.Ю. Намиота [14, 20], в которых наиболее существенные факторы, влияющие на фазовое состояние и термодинамические свойства систем природных углеводородов, проанализированы с позиций общих представлений физической химии о капиллярной конденсации, адсорбции, кинетике фазовых переходов. Выводы, вытекающие из этих исследований, перечисленных выше экспериментальных работ, а также визуальных наблюдений на микромоделях пористых сред [29, 30], подтвердили правомерность основных допущений, используемых при моделировании массообменных процессов, протекающих при разработке залежей нефти и газа:

- ✓ существование локального термодинамического равновесия между паровой и жидкой фазами;
- ✓ исключение воды из расчетов термодинамического равновесия при температурах ниже 150 °С (т.е. принятие водной фазы, если она присутствует, в качестве инертной).

Согласно сказанному, исследования pVT -свойств природных газов и пластовых нефтей (см. главы 7, 8) проводят без учета их контакта с пластовой водой. Однако для оценки влагосодержания природных газов при различных термобарических условиях требуется рассчитывать парожидкостное равновесие в многокомпонентных УВ системах, содержащих воду. Поэтому в данной главе рассмотрены постановки и алгоритмы решения соответствующих задач.

В инженерной практике проектирования разработки месторождений математическое моделирование фазового состояния систем природных углеводородов обычно включает решение следующих основных задач:

- ✓ определение составов и количественного соотношения равновесных паровой и жидкой фаз при заданных давлении, температуре и общем составе смеси;
- ✓ расчет давления начала конденсации (точки росы) в ретроградной области газовой фазы заданного состава при заданной температуре;
- ✓ вычисление давления насыщения (начала кипения) жидкой фазы заданного состава (например, пластовой нефти) при заданной температуре.

Применение уравнения состояния дает возможность решения данных задач в строгой постановке, на основе классического положения термодинамики многокомпонентных систем о равенстве химических

потенциалов (летучестей) каждого компонента смеси в сосуществующих фазах. Основные методы решения систем нелинейных алгебраических уравнений, описывающих рассматриваемые задачи – это широко применяющиеся в вычислительной практике метод последовательных приближений (ПП) и метод Ньютона (Н).

Прежде, чем приступить к описанию постановок и методов решения задач парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, напомним понятия "коэффициент распределения компонента смеси" и "уравнения фазовых концентраций".

5.2. Коэффициенты распределения компонентов двухфазной системы

Коэффициентом распределения или константой равновесия i -го компонента углеводородной смеси K_i называют отношение мольной доли этого компонента в паровой фазе y_i к его мольной доле в жидкой фазе x_i :

$$K_i \equiv y_i / x_i \quad (5.1)$$

Термин "коэффициент распределения" не получил широкого распространения. Значительно чаще используются термины "константа фазового равновесия" или "константа равновесия".

Пусть паровая фаза подчиняется законам идеальных газов, а жидкая фаза является идеальным раствором. Тогда выполняется закон Рауля (2.226):

$$y_i p = x_i p_{si}(T), \quad (5.2)$$

где y_i, x_i – мольная доля i -го компонента смеси в сосуществующих паровой и жидкой фазах соответственно; p – давление в паровой фазе; $p_{si}(T)$ – давление насыщенного пара чистого i -го вещества при температуре T .

Из (5.2) с учетом определения (5.1) получаем следующее выражение для коэффициента распределения i -го компонента:

$$K_i = p_{si}(T) / p, \quad (5.3)$$

т.е. при принятых предположениях коэффициент распределения зависит только от общего давления и давления насыщенного пара чистого i -го компонента при данной температуре. Если соблюдается закон Рауля (5.2), то на значении K_i не сказывается то, с какими веществами и в какой пропорции данный компонент образует смесь. Отсюда и возник прочно вошедший в употребление термин "константа равновесия". Этот

термин неудачен, так как паровая и жидкая фазы реальных систем не подчиняются закону Рауля, и значения коэффициентов распределения компонентов зависят не только от термобарических условий, но и от состава смеси.

Значения коэффициентов распределения, рассчитываемые с использованием выражения (5.3), называют идеальными константами равновесия. Они применяются как начальные приближения коэффициентов распределения при решении задач расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем. Например, если для упругости насыщенных паров использовать формулу

$$p_{Si} = \exp \left[5,373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{Ci}}{T} \right) \right] p_{Ci}, \quad (5.4)$$

то, подставив ее в уравнение (5.3) и зная такие характеристики веществ, как ацентрический фактор ω , критические температура T_C и давление p_C , можем рассчитать идеальные константы равновесия.

Очевидно, что давление насыщенного пара имеет физический смысл лишь при температуре ниже критической. Поэтому при $T > T_{Ci}$ значение p_{Si} надо рассматривать лишь как формальную экстраполяцию.

5.3. Уравнения фазовых концентраций двухфазных систем

Пусть N -компонентная смесь состава z_i разделилась на паровую фазу состава y_i и находящуюся с ней в равновесии жидкую фазу состава x_i . Мольная доля паровой фазы равна V , а жидкой фазы – L . Запишем уравнение материального баланса для i -го компонента смеси

$$z_i = y_i V + x_i L. \quad (5.5)$$

Поскольку $V + L = 1$, то заменим в уравнении (5.5) L на $(1 - V)$. Кроме того, учтем определение (5.1) и заменим y_i на произведение $K_i x_i$. Тогда из уравнения (5.5) получим

$$x_i = \frac{z_i}{V(K_i - 1) + 1} \quad (5.6)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{V(K_i - 1) + 1}. \quad (5.7)$$

Уравнения (5.6) и (5.7) называют уравнениями фазовых концентраций компонентов смеси. Они позволяют определить мольные доли компонентов в паровой и жидкой фазах смеси состава z_i при заданных значениях коэффициентов распределения K_i и известном значении мольной доли паровой фазы V .

Поскольку $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ и $\sum_{i=1}^N y_i = 1$, то $\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0$, и с учетом выражений (5.6) и (5.7) можно записать следующее уравнение для расчета мольной доли паровой фазы V смеси состава z_i при заданных значениях K_i :

$$F(V) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0. \quad (5.8)$$

Функция $F(V)$ является монотонно убывающей, поскольку

$$\frac{dF}{dV} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[V(K_i - 1) + 1]^2} < 0. \quad (5.9)$$

Это свойство функции $F(V)$ используется при решении задач расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем. В частности, в зависимости от значения корня функции $F(V)$ получают следующие критерии фазового состояния смеси состава z_i , соответствующие заданным коэффициентам распределения.

1. $V < 0$. Этот случай соответствует однофазному ненасыщенному жидкому состоянию. $F(0) < 0$ и, следовательно, необходимым критерием того, что при заданных значениях коэффициентов распределения смесь находится в ненасыщенном жидком состоянии, является выполнение условия

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i < 1. \quad (5.10)$$

2. $V = 0$. Этот случай соответствует насыщенному жидкому состоянию (точка кипения). $F(0) = 0$. Имеем следующее необходимое условие однофазного насыщенного жидкого состояния:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i = 1. \quad (5.11)$$

3. $0 < V < 1$. Этот случай соответствует двухфазному парожидкостному состоянию. $F(0) > 0$, $F(1) < 0$. Следовательно, необходимые условия двухфазного состояния имеют вид:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i > 1; \quad \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} > 1. \quad (5.12)$$

4. $V = 1$. Этот случай соответствует однофазному насыщенному паровому (газовому) состоянию (точка росы). $F(1) = 0$. Отсюда следует необходимое условие существования смеси в насыщенном паровом (газовом) состоянии

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} = 1. \quad (5.13)$$

5. $V > 1$. Этот случай соответствует однофазному ненасыщенному газовому состоянию. $F(1) > 0$. Отсюда вытекает необходимое условие существования смеси в ненасыщенном газовом состоянии

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} < 1. \quad (5.14)$$

Подчеркнем, что полученные критерии идентификации фазового состояния смеси являются необходимыми, но не достаточными. Критерии (5.11), (5.12), (5.13) являются достаточными только в том случае, если коэффициенты распределения соответствуют составам равновесных фаз, т.е. тем составам, при которых летучести каждого компонента в паровой и жидкой фазах равны. Неравенства (5.10) и (5.14) используются только как вспомогательные критерии в процессе решения задач расчета давления начала кипения и давления начала конденсации многокомпонентной системы методом последовательных приближений. Очевидно, что входящие в неравенства (5.10) и (5.14) значения коэффициентов распределения не могут соответствовать равновесным составам фаз, так как эти неравенства являются критериями однофазного ненасыщенного состояния смеси, т.е. того состояния, при котором фазовое равновесие невозможно.

5.4. Стабильность фазового состояния

5.4.1. Понятие и критерий стабильности фазы

Из классических положений термодинамики следует, что состояние системы при фиксированных температуре T и давлении p является стабильным, если не существует другого доступного состояния с более низким значением свободной энергии Гиббса (см. главу 2).

Анализом стабильности называется процедура, позволяющая определить, будет ли смесь заданного состава при определенных термобарических условиях (p, T) расслаиваться на две или более фазы. Эффективный подход к анализу стабильности предложил М. Михельсен в 1982 г.

Рассмотрим N – компонентную смесь, содержащую $n_1, n_2, \dots, n_N$ молей различных компонент. Если предположить, что смесь находится в однофазном состоянии, то свободная энергия Гиббса G_o этой смеси

$$G_o = G(n_1, n_2, \dots, n_N). \quad (5.15)$$

Общее число молей смеси $n = \sum_{i=1}^N n_i$.

Предположим, что смесь расслаивается на две фазы (I и II) с составом $(n_1 - \varepsilon_1, n_2 - \varepsilon_2, \dots, n_N - \varepsilon_N)$ и $(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N)$, причем ε_i ($i = 1, \dots, N$) являются малыми величинами.

Представим свободную энергию Гиббса фазы I с помощью ряда Тейлора, ограниченного первым членом разложения:

$$G_I = G_o - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left(\frac{\partial G_o}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}}. \quad (5.16)$$

В соответствии с определением химического потенциала i -го компонента смеси (2.134) $(\mu_i)_o \equiv (\partial G_o / \partial n_i)_{n_{j \neq i}}$, и (5.16) можно записать следующим образом:

$$G_I = G_o - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i (\mu_i)_o. \quad (5.17)$$

Свободная энергия Гиббса второй фазы

$$G_{II} = G(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N). \quad (5.18)$$

После разложения в ряд Тейлора и ограничившись первыми членами этого разложения, получаем с учетом определения химического потенциала i -го компонента смеси:

$$G_{II} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left(\frac{\partial G_o}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i (\mu_i)_{II}. \quad (5.19)$$

Изменение свободной энергии Гиббса N -компонентной смеси вследствие образования второй фазы равно:

$$\Delta G = G_I + G_{II} - G_o = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i ((\mu_i)_{II} - (\mu_i)_o) = \varepsilon \sum_{i=1}^N y_i [(\mu_i)_{II} - (\mu_i)_o] \quad (5.20)$$

где $\varepsilon = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$; y_i – мольная доля i -го компонента в фазе II ; индексы o и II относятся соответственно к однофазному состоянию и к фазе II .

Если $\Delta G \geq 0$ (т.е. $G_I + G_{II} \geq G_o$) для всех возможных значений компонентного состава фазы II , то исследуемая смесь при заданных (p, T) находится в однофазном состоянии.

В соответствии с (2.198), (2.199) химический потенциал μ_i может быть выражен следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i = \mu_i^o + RT (\ln x_i + \ln \varphi_i + \ln p), \quad (5.21)$$

где μ_i^o – химический потенциал i -го компонента при температуре T , давлении 1 и идеально-газовом состоянии; φ_i – коэффициент летучести i -го компонента; x_i – мольная доля i -го компонента в смеси; p – давление.

Равенство (5.20) может быть переписано с учетом (5.21):

$$\frac{\Delta G}{\varepsilon RT} = \sum_{i=1}^N y_i [\ln y_i + \ln (\varphi_i)_{II} - \ln x_i - \ln (\varphi_i)_o], \quad (5.22)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в исходной смеси.

Поскольку $(\varphi_i)_{II} = f_i(\bar{y})/(y_i p)$, $(\varphi_i)_o = f_i(\bar{x})/(x_i p)$, то критерий того, что исходная смесь состава $\bar{x} (i = 1, \dots, N)$ находится при заданных (p, T) в однофазном состоянии, имеет вид:

$$\sum_{i=1}^N y_i \ln \left[f_i(\bar{y}) / f_i(\bar{x}) \right] \geq 0 \quad (5.23)$$

для всех возможных составов фазы II $\bar{y}$.

Можно показать, что левая часть неравенства (5.23) равна в точке $\bar{y}$ безразмерному расстоянию $D_x^*(\bar{y})$ между поверхностью приведенной свободной энергии Гиббса $G^*(\bar{y}) = \frac{G(\bar{y})}{RT}$ и плоскостью $P_x^*(\bar{y})$, касательной к G^* в точке $\bar{x}$:

$$D_x^*(\bar{y}) = G^*(\bar{y}) - P_x^*(\bar{y}) = \sum_{i=1}^N y_i \ln \left[f_i(\bar{y}) / f_i(\bar{x}) \right]. \quad (5.24)$$

В соответствии с (5.23), (5.24) критерий стабильного состояния однофазной системы состава $\bar{x}$ может быть выражен следующим образом:

$$D_x^*(\bar{y}) \geq 0 \text{ для всех } \bar{y}. \quad (5.25)$$

В частности, $D_x^*(\bar{y})$ должно быть неотрицательным для любого чистого вещества – компонента смеси

$$\ln \left[f_i^0 / f_i(\bar{x}) \right] \geq 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (5.26)$$

где f_i^0 – летучесть чистого компонента i при p и T . Неравенство (5.26) показывает, что летучесть i -го компонента в смеси (растворе) должна быть меньше, чем летучесть этого компонента в чистом состоянии.

Проверка условия (5.25) для всех возможных $\bar{y}$ физически невозможна. Однако в работе Baker L.E., Pierce A.C., Luks K.D. (1982) доказывается, что достаточно протестировать (проверить) соблюдение условия (5.25) во всех стационарных точках, соответствующих $D_x^*(\bar{y})$. Множество стационарных точек состоит из локальных экстремумов функции $D_x^*(\bar{y})$ и, следовательно, каждая стационарная точка удовлетворяет условию

$$\left(\frac{\partial D_x^*}{\partial y_i} \right)_{y_j, j \neq i, r} = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (5.27)$$

С учетом (5.24) имеем

$$\left. \frac{\partial D_x^*(\bar{y})}{\partial y_i} \right|_{y_j, j \neq i, r} = \frac{\partial}{\partial y_i} \sum_{k=1}^N y_k \ln [f_k(\bar{y}) / f_k(\bar{x})] = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (5.28)$$

Так как $y_r = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^N y_j$, то

$$\left. \frac{\partial D_x^*(\bar{y})}{\partial y_i} \right|_{y_j, j \neq i, r} = \ln [f_i(\bar{y}) / f_i(\bar{x})] - \ln [f_r(\bar{y}) / f_r(\bar{x})] + \quad (5.29)$$

$$\sum_{k=1}^N y_k \frac{\partial}{\partial y_i} [\ln f_k(\bar{y})] - \sum_{k=1}^N y_k \frac{\partial}{\partial y_i} [\ln f_k(\bar{x})] = 0$$

Поскольку в состоянии равновесия $dG = 0$, а из уравнения Гиббса-Дюгема (2.152) при $P, T = \text{const}$ следует

$$dG = \sum_{i=1}^N y_i d\mu_i = RT \sum_{i=1}^N y_i d \ln f_i(\bar{y}) = 0, \quad \text{то}$$

$$\sum_{i=1}^N y_i d \ln f_i(\bar{y}) = 0. \quad \text{Следовательно,} \quad \sum_{k=1}^N y_k \frac{\partial}{\partial y_i} [\ln f_k(\bar{y})] = 0.$$

Кроме того,

$$\sum_{k=1}^N y_k \frac{\partial}{\partial y_i} [\ln f_k(\bar{x})] = 0, \quad \text{поэтому}$$

$$\left. \frac{\partial D_x^*(\bar{y})}{\partial y_i} \right|_{y_j, j \neq i, r} = \ln [f_i(\bar{y}) / f_i(\bar{x})] - \ln [f_r(\bar{y}) / f_r(\bar{x})], \quad (5.30)$$

$$i = 1, \dots, N; r \neq i$$

Так как r в (5.30) выбирается произвольно из множества $i = 1, \dots, N$; $r \neq i$, то

$$\ln \left[f_i(\bar{y}) / f_i(\bar{x}) \right] = \eta \quad i=1, \dots, N, \quad (5.31)$$

где η – постоянная, не зависящая от номера компонента. Подставляя (5.31) в (5.24), получаем в стационарной точке

$$D_x^* (\bar{y}) = \sum_{i=1}^N y_i \eta = \eta \quad (5.32)$$

Условие стационарности (5.31) может быть переписано в следующем виде.

По определению коэффициент летучести i -го компонента фазы состава $\bar{y}$:

$$\varphi_i(\bar{y}) \equiv f_i(\bar{y}) / (y_i p) \quad (5.33)$$

Отсюда следует равенство

$$\ln f_i(\bar{y}) = \ln \varphi_i(\bar{y}) + \ln y_i + \ln p \quad (5.34)$$

Следовательно, с учетом (5.31), (5.34) имеем

$$\ln \varphi_i(\bar{y}) + \ln y_i - \ln \varphi_i(\bar{x}) - \ln x_i = \eta, \quad i=1, \dots, N \quad (5.35)$$

Определим переменную Y_i следующим образом:

$$\ln Y_i \equiv \ln y_i - \eta, \quad (5.36)$$

т.е.

$$y_i \equiv Y_i e^\eta \quad (5.37)$$

Поскольку $\sum_{j=1}^N y_j = e^\eta \sum_{j=1}^N Y_j = 1$, то $\sum_{j=1}^N Y_j = e^{-\eta}$, и с учетом (5.37)

вытекает, что

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_{j=1}^N Y_j}, \quad i=1, \dots, N \quad (5.38)$$

а также следует равенство

$$-\ln \left[\sum_{j=1}^N Y_j \right] = \eta, \quad i=1, \dots, N \quad (5.39)$$

Напомним, что в соответствии с (5.25) для стабильного состояния системы состава $\bar{x}$ необходимо соблюдение неравенства $D_x^* (\bar{y}) \geq 0$.

Поскольку, согласно (5.32), в стационарной точке $D_x^* (\bar{y}) = \eta$, то с

учетом (5.39) получаем следующий критерий стабильного состояния фазы

$$\ln \left(\sum_{j=1}^N Y_j \right) \leq 0, \quad (5.40)$$

откуда следует, что при стабильном состоянии фазы

$$\sum_{j=1}^N Y_j \leq 1. \quad (5.41)$$

5.4.2. Метод проверки стабильности фазового состояния многокомпонентных систем

Уравнение (5.35), переписанное с учетом определения переменной Y_i (5.36), принимает вид

$$F_i \equiv \ln Y_i + \ln \varphi_i(\bar{y}) - \ln x_i - \ln \varphi_i(\bar{x}) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (5.42)$$

Из критерия стабильности (5.41) вытекает, что если решение системы уравнений (5.42) для $i = 1, \dots, N$ таково, что $\sum_{j=1}^N Y_j > 1$, то

смесь состава $\bar{x}$ при данных p и T нестабильна.

Введем следующее определение:

$$K_i \equiv Y_i / x_i \quad (5.43)$$

Перепишем уравнения (5.42) в следующем виде:

$$F_i \equiv \ln K_i + \ln \varphi_i(\bar{y}) - \ln \varphi_i(\bar{x}) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (5.44)$$

Система уравнений (5.44) может быть решена для переменных

$$\alpha_i = \ln K_i \quad i = 1, \dots, N \quad (5.45)$$

одним из методов решения систем нелинейных алгебраических уравнений.

Может, например, применяться метод последовательных приближений, не требующий обращения матрицы на каждом шаге итерации. Этот метод называется QNSS (Quasi-Newton Successive Substitution) и заключается в следующем.

Пусть $\bar{\alpha}^{(m)}$ – значение вектора $\bar{\alpha}$ на m -й итерации. Обозначим

$$\Delta \bar{\alpha}^{(m)} \equiv \bar{\alpha}^{(m+1)} - \bar{\alpha}^{(m)} \quad (5.46)$$

Итерационная процедура QNSS состоит в последовательном вычислении на каждом m -м шаге следующих выражений:

$$\Delta \bar{\alpha}^{(m)} = -\sigma^{(m)} \bar{F}^{(m)}, \quad (5.47)$$

где

$$\sigma^{(m)} = - \left[\Delta \bar{\alpha}^{(m-1)T} \bar{F}^{(m-1)} / \left(\Delta \bar{\alpha}^{(m-1)T} \Delta \bar{F}^{(m-1)} \right) \right] \sigma^{(m-1)} \quad (5.48)$$

$$\sigma^{(0)} = 1 \quad (5.49)$$

Алгоритм процедуры QNSS

1. Задают начальные значения:

$$\sigma^{(0)} = 1; \quad \alpha_i^{(0)} = \ln K_i^{(0)}; \quad y_i^{(0)} = \frac{x_i e^{\alpha_i^{(0)}}}{\sum_{j=1}^N x_j e^{\alpha_j^{(0)}}}, \quad i = \overline{1, N}$$

Счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Рассчитывают $\bar{F}^{(m)}$ по (5.44).

3. Проверяют выполнение неравенств $|F_i| \leq \epsilon$, $i = \overline{1, N}$. Если неравенство не выполняется хотя бы для одного $i \in \overline{1, N}$, то переходят к следующему пункту. В противном случае задача решена, т.е. решена система уравнений (5.44), и найденные значения $Y_i = x_i e^{\alpha_i}$ используются для проверки стабильности состояния смеси согласно (5.41).

4. Вычисляют $\sigma^{(m)}$. Если $m = 10n$, то $\sigma^{(m)} = 1$ ($n = 0, 1, \dots$). Если $m \neq 10n$, то $\sigma^{(m)} = \left[\Delta \bar{\alpha}^{(m-1)T} \bar{F}^{(m-1)} / \Delta \bar{\alpha}^{(m-1)T} \Delta \bar{F}^{(m-1)} \right] \sigma^{(m-1)}$, где $\Delta \bar{F}^{(m-1)} = \bar{F}^{(m)} - \bar{F}^{(m-1)}$. Если $\sigma^{(m)} < 0$, то $\sigma^{(m)} = |\sigma^{(m)}|$.

5. Рассчитывают $\Delta \bar{\alpha}^{(m)} = -\sigma^{(m)} \bar{F}^{(m)}$.

6. Находят $\bar{\alpha}^{(m+1)} = \bar{\alpha}^{(m)} + \Delta \bar{\alpha}^{(m)}$.

7. Вычисляют $y_i^{(m+1)} = \frac{x_i e^{\alpha_i^{(m+1)}}}{\sum_{j=1}^N x_j e^{\alpha_j^{(m+1)}}}$.

8. $m = m + 1$. Если $m \leq M$, то переходят к п.2.

Если $m > M$, то число итераций превысило предельное число M и расчет нужно начать заново с другими начальными приближениями для $K_i^{(o)}$.

При решении системы уравнений (5.44) важным является вопрос о начальных приближениях для $K_i^{(o)}$.

Рекомендуются следующие начальные приближения для расчета $K_i^{(o)}$ парожидкостных углеводородных смесей:

$$a) K_i^{(o)} = K_i^*, \quad (5.50)$$

если тестируемая смесь состава $\bar{x}$ подобна жидкости;

$$б) K_i^{(o)} = \frac{1}{K_i^*}, \quad (5.51)$$

если $\bar{x}$ подобна пару.

Здесь K_i^* – коэффициент распределения в соответствии с (5.3), (5.4):

$$\ln K_i^* = \ln \left(\frac{P_{Ci}}{P} \right) + 5,373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{Ci}}{T} \right) \quad (5.52)$$

5.5. Расчет 2-фазного равновесия пар-жидкость смеси заданного состава

5.5.1. Постановка задачи

Заданы давление p , температура T и компонентный мольный состав смеси $z_i (i = \overline{1, N})$. Требуется определить мольные доли V, L и составы паровой y_i и жидкой $x_i (i = \overline{1, N})$ фаз, на которые разделяется исходная смесь при заданных термобарических условиях. Таким образом, требуется определить значения $2N+2$ переменных. Соответствующая система $2N+2$ уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} f_{i,L} - f_{i,V} = 0, & i = \overline{1, N} \\ x_i L + y_i V - z_i = 0, & i = \overline{1, N} \\ \sum_{i=1}^N y_i - 1 = 0 \\ L + V = 1 \end{cases} \quad (5.53)$$

В системе (5.53) первые N уравнений описывают условия термодинамического равновесия – равенство летучестей компонентов в сосуществующих паровой и жидкой фазах. Следующие N уравнений описывают материальный баланс компонентов в фазах. Летучести компонентов в паровой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах рассчитываются на основе известных термодинамических соотношений с использованием уравнений состояния фаз.

В качестве уравнения состояния фаз будем использовать описанное в п. 4.7 обобщенное кубическое уравнение состояния.

5.5.2. Решение методом последовательных приближений

Алгоритм расчетов:

1. Задают исходную информацию: критическую температуру T_C и давление p_C , а также ацентрический фактор ω для каждого компонента рассматриваемой системы; состав смеси в мольных долях; рабочее давление p и температуру T .

2. Для каждого компонента смеси определяют значения параметров уравнения состояния Z_C^*, Ω_C, Ψ на основе табл. 4.14.

3. Рассчитывают значения коэффициентов уравнения состояния $\alpha, \beta, \sigma, \delta$ по (4.103) ÷ (4.106), а затем вычисляют величины a, b, c, d для каждого компонента смеси по выражениям (4.87), (4.32), (4.34), (4.88), (4.89), (4.90). В уравнении (4.34) вместо коэффициента m используют параметр Ψ .

4. Рассчитывают начальные приближения значений коэффициентов распределения компонентов смеси по формуле (5.3) с использованием выражения (5.4).

5. Решают уравнение фазовых концентраций (5.8) и определяют мольную долю паровой фазы.

6. Находят по выражению (5.7) мольные доли компонентов смеси в паровой фазе.

7. По составу паровой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния $a_m, b_m, c_m, d_m, A_m, B_m, C_m, D_m$ по формулам (4.159), (4.168), (4.163), (4.164), (4.165), (4.85). Коэффициенты B_i, C_i, D_i ($i = \overline{1, N}$) вычисляют по формуле (4.85).

8. Решают уравнение (4.86). Коэффициенту сверхсжимаемости (z -фактору) паровой фазы соответствует максимальный из положительных действительных корней.

9. По формуле (4.180) рассчитывают летучести компонентов в паровой фазе $f_{i,v}$ ($i = \overline{1, N}$).

10. Находят по формуле (5.6) мольные доли компонентов смеси в жидкой фазе.

11. По составу жидкой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния аналогично п. 7.

12. Решают уравнение (4.86). Z -фактору жидкой фазы соответствует минимальный из положительных действительных корней.

13. По формуле (4.180) рассчитывают летучести компонентов в жидкой фазе $f_{i,L}$ ($i = \overline{1, N}$).

14. Корректируют значения коэффициентов распределения по формуле

$$K_i^{(m)} = K_i^{(m-1)} f_{i,L} / f_{i,v}, \quad i = \overline{1, N}, \quad (5.54)$$

где m — номер итерации.

15. Проверяют неравенство

$$\left| (f_{i,L} / f_{i,v}) - 1 \right| > \epsilon, \quad i = \overline{1, N}, \quad (5.55)$$

где ϵ — точность соблюдения равенства летучестей (обычно $\epsilon = 10^{-5}$).

Если условие (5.55) соблюдается хотя бы для одного компонента, то возвращаются к п.5. В противном случае система (5.53) решена, и рассчитанные составы паровой y_i и жидкой x_i фаз являются равновесными.

Остановимся на особенностях, возникающих при решении уравнения (5.8) в процессе итерационного уточнения коэффициентов распределения по вышеописанному алгоритму.

В процессе итераций могут выполняться любые из критериев (5.10) ÷ (5.14). Однако выполнение одного из этих критериев на промежуточной итерации не означает, что смесь действительно находится в соответствующем фазовом состоянии. Возможны случаи, когда решение системы (5.53) показывает, что смесь находится в двухфазном равновесии ($0 < V < 1$), но в процессе итерации значение V

может быть как больше единицы, так и меньше нуля. Это возможно, в частности, из-за неточных начальных приближений коэффициентов распределения, входящих в уравнение (5.8). Часто такая ситуация возникает при расчете фазовых равновесий вблизи точек кипения или росы.

Проиллюстрируем сказанное на примере гипотетической бинарной смеси, фазовая диаграмма которой показана на рис. 5.1. Данный пример относится к случаю, когда смесь находится в двухфазной области, но из-за неточности начального приближения K_1, K_2 на первой итерации ее состояние идентифицируется как жидкое.

Так, пусть известно, что при давлении p_1 смесь A разделяется на паровую фазу состава G и жидкую фазу состава L . Требуется найти составы фаз, соответствующие смеси B при давлении $p_2 < p_1$. Если в качестве первого приближения коэффициентов распределения выбрать их значения в точке A , то в результате решения уравнения (5.8) получим $V < 0$ и можем прийти к ошибочному выводу о том, что смесь B находится в области жидкого состояния. На самом же деле в жидкой фазе находится смесь D того же состава, что и B , но при давлении p_1 .

При расчете парожидкостного равновесия методом последовательных приближений решение уравнения (5.8) на каждой итерации следует искать не на отрезке $0 \leq V \leq 1$, а в более широком интервале.

Выберем произвольный состав смеси $z_i (i = \overline{1, N})$, отличный от критического ($K_i \neq 1$), и предположим, что в смеси присутствуют не менее одного «легкого» ($K_i > 1$) и одного «тяжелого» ($K_i < 1$) компонентов. Заметим, что в противном случае фазовое равновесие невозможно, так как из $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ следует, что $\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N K_i x_i \neq 1$.

Рассмотрим поведение функции $F(V)$, стоящей в левой части уравнения (5.8), при всех возможных значениях параметров V . Эта функция имеет разрывы в точках $V_i = 1/(1 - K_i)$, которые показаны на рис. 5.2. Точки V_i^- соответствуют «легким» компонентам, а V_i^+ — «тяжелым». В интервалах между разрывами функция $F(V)$ монотонно

убывает, так как $dF/dV < 0$ (см. формулу (5.9)). Отрезок $(0; 1)$, на котором параметр V имеет физический смысл, лежит внутри интервала, границами которого являются точки V^- и V^+ :

$$V^- = \max V_i^- = 1/(1 - \max K_i) < 0, \quad (5.56)$$

$$V^+ = \min V_i^+ = 1/(1 - \min K_i) > 0. \quad (5.57)$$

Поскольку функция $F(V)$ внутри $(V^-; V^+)$ непрерывна и монотонна, то уравнение (5.8) в этом интервале имеет единственный корень V , возможно отрицательный или превышающий 1.

Расчет летучести можно проводить лишь в том случае, если вычисленные на каждой итерации составы фаз имеют физический смысл, т.е. $0 < x_i^{(m)} < 1$, $0 < y_i^{(m)} < 1$ (m — номер итерации). Покажем, что при вычислении составов фаз по уравнениям фазовых концентраций (5.6), (5.7) эти условия всегда выполняются. Для этого разделим числитель и знаменатель правой части выражения (5.6) на $(1 - K_i)$ и полученное выражение перепишем с учетом обозначения $V_i = 1/(1 - K_i)$. В результате получим следующее равенство:

$$x_i = z_i V_i / (V_i - V).$$

Если $K_i > 1$, то $V_i < 0$; $(V_i - V) < 0$, так как $V > V^-$. Если $K_i < 1$, то $V_i > 0$; $(V_i - V) > 0$, так как $V < V^+$. Следовательно, при любых значениях K_i (кроме $K_i = 1$, но этот случай особый) значение $x_i > 0$ ($i = \overline{1, N}$). Поскольку $K_i > 0$, то и значение $y_i = K_i x_i > 0$ ($i = \overline{1, N}$). Поскольку V является корнем уравнения

(5.8) и $\sum_{i=1}^N z_i = 1$, справедливы следующие равенства:

$$\sum_{i=1}^N x_i - 1 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{z_i}{V(K_i - 1) + 1} - z_i \right] = -V \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = \quad (5.58)$$

$$-VF(V) = 0$$

Из формул (5.58) и (5.5) следует, что $\sum_{i=1}^N y_i = 1$.

Таким образом, при расчете парожидкостного равновесия методом последовательных приближений на каждой итерации следует искать решение уравнения (5.8) не на отрезке $(0; 1)$, а в более широком интервале (V^-, V^+) . Вычисленные затем по формулам (5.6), (5.7) составы фаз на любой итерации имеют физический смысл. По ним могут быть определены летучести и продолжены итерации до достижения заданной точности.

Если давление превышает 30 МПа, а также в окологкритической области решение системы (5.53) описанным выше способом достигается не всегда. В этих случаях необходимо применение метода, обеспечивающего улучшенную сходимость. Достижению этой цели служит использование метода Ньютона с минимизацией числа переменных для уменьшения порядка системы уравнений.

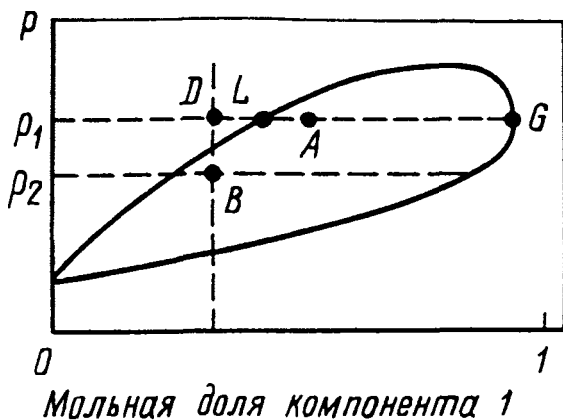


Рис. 5.1. Фазовая диаграмма бинарной смеси

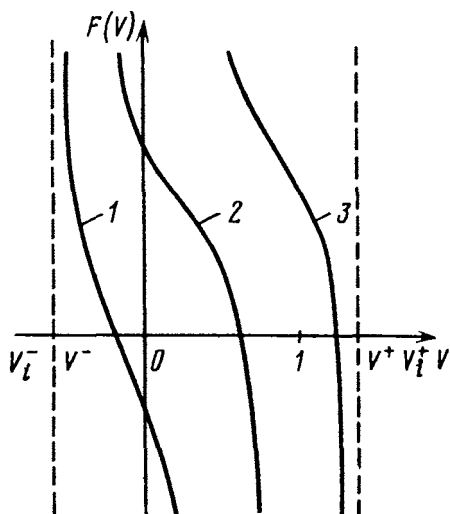


Рис. 5.2. График функции $F(V)$ в центральном интервале непрерывности. 1) жидкость; 2) двухфазное равновесие; 3) газ

5.5.3. Решение методом Ньютона

Систему из $(2N + 2)$ уравнений (5.53) сведем к системе N уравнений, исключив $(N + 2)$ линейных уравнения. Для этого выберем в качестве базовых (итерируемых) N неизвестных: V, y_i ($i = 2, \dots, N$). Остальные неизвестные выразим через них, используя последние $(N + 2)$ уравнения системы (5.53):

$$y_1 = 1 - \sum_{i=2}^N y_i; \quad L = 1 - V;$$

$$x_i = \frac{z_i - V + V \sum_{i=2}^N y_i}{L}, \quad x_i = (z_i - y_i V) / L, \quad i = 2, \dots, N \quad (5.59)$$

Кроме этого, заменим первые N уравнений на эквивалентные им уравнения

$$\ln f_{i,L} - \ln f_{i,V} = 0, \quad i = \overline{1, N}.$$

В результате этих преобразований задача расчета парожидкостного равновесия N — компонентной системы заключается в решении системы N трансцендентных уравнений, описывающих условия равенства летучести компонентов в паровой и жидкой фазах:

$$\Phi_i(y_2, \dots, y_N, V) = \ln f_{i,L}(p, T, x_1, \dots, x_N) - \ln f_{i,V}(p, T, y_1, \dots, y_N) = 0, \quad (5.60)$$

$$i = \overline{1, N}$$

Реализация метода Ньютона (H) заключается в итерационной процедуре решения системы (5.60) на основе ее линеаризации. Последовательное уточнение искомых значений базовых неизвестных осуществляется на каждом шаге решением системы линейных алгебраических уравнений:

$$JS = F, \quad (5.61)$$

где

$$J = \begin{Bmatrix} \frac{\partial \Phi_1}{\partial V} & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \Phi_N}{\partial V} & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_N} \end{Bmatrix}; \quad S = \begin{Bmatrix} V^{(m+1)} - V^{(m)} \\ y_2^{(m+1)} - y_2^{(m)} \\ \dots \\ y_N^{(m+1)} - y_N^{(m)} \end{Bmatrix}; \quad F = \begin{Bmatrix} -\Phi_1^{(m)} \\ -\Phi_2^{(m)} \\ \dots \\ -\Phi_N^{(m)} \end{Bmatrix}.$$

Элементы матрицы J вычисляют следующим образом:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} = \frac{V}{L} \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_1} - \frac{V}{L} \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_j} + \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial y_1} - \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial y_j}, \quad (5.62)$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial V} = -\frac{1}{L} \sum_{k=1}^N \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_k} (y_k - x_k). \quad (5.63)$$

В выражениях (5.62), (5.63) $i = \overline{1, N}$; $j = \overline{2, N}$.

Входящие в формулы (5.62), (5.63) производные имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_j} &= \frac{\delta_{ij}}{x_j} - \frac{1}{(z - B_m)} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} - B_j \right) \left(1 + \frac{B_i}{z - B_m} \right) - \\ M_L &\left\{ \left(\frac{2 \sum_{k=1}^N x_k a_{jk}}{a_m} - \frac{c_j - d_j}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right) \right\} \\ &- \frac{A_m}{C_m - D_m} Q_i, \end{aligned} \quad (5.64)$$

где

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j; \\ 1, & i = j; \end{cases}$$

$$M_L = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{A_m}{C_m - D_m} \right) = \left(\frac{1}{C_m - D_m} \right) \left[\frac{2p}{R^2 T^2} \times \sum_{k=1}^N x_k a_{jk} - \left(\frac{A_m}{C_m - D_m} \right) (C_j - D_j) \right];$$

$$\begin{aligned}
Q_L = & \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\frac{2 \sum_{k=1}^N x_k a_{ik}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right) \right] = \\
& \left[\frac{2a_{ij}}{a_m} - \frac{4 \left(\sum_{k=1}^N x_k a_{ik} \right) \left(\sum_{k=1}^N x_k a_{jk} \right)}{a_m^2} + \frac{(c_i - d_i)(c_j - d_j)}{(c_m - d_m)^2} \right] \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \\
& \left(\frac{2 \sum_{k=1}^N x_k a_{ik}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \left[\frac{1}{(z + C_m)} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} + C_j \right) - \frac{1}{(z + D_m)} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} + D_j \right) \right] - \\
& \frac{C_i}{(z + C_m)^2} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} + C_j \right) + \frac{D_i}{(z + D_m)^2} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} + D_j \right).
\end{aligned}$$

Входящая в M_L, Q_L производная $\partial z / \partial x_j$ рассчитывается на основе уравнения (4.86). Обозначим функцию в левой части уравнения (4.86) F . Тогда

$$\frac{\partial z}{\partial x_j} = - \frac{\partial F / \partial x_j}{\partial F / \partial z}, \quad (5.65)$$

где

$$\frac{\partial F}{\partial z} = 3z^2 + 2z(C_m + D_m - B_m - 1) + \quad (5.66)$$

$$(A_m - B_m C_m + C_m D_m - B_m D_m - D_m - C_m);$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial x_j} = & \frac{p}{RT} \left[(c_j + d_j - b_j) z^2 + \left(\frac{2}{RT} \sum_{k=1}^N x_k a_{kj} - C_m b_j - B_m c_j + D_m c_j + \right. \right. \\
& C_m d_j - D_m b_j - B_m d_j - d_j - c_j) z - C_m D_m b_j - B_m D_m c_j - \\
& \left. \left. B_m C_m d_j - D_m c_j - C_m d_j - A_m b_j - \frac{2B_m}{RT} \sum_{k=1}^N x_k a_{kj} \right] \right] \quad (5.67)
\end{aligned}$$

В выражениях (5.64) ÷ (5.67) z -фактор z и коэффициенты $A_m, B_m, C_m, D_m, c_m, d_m$ вычисляют по составу жидкой фазы. Нижний индекс " m " означает, что это коэффициент для смеси.

Производные $\partial \ln f_{i,V} / \partial y_j$ определяют по аналогичным формулам, но коэффициенты уравнения состояния и коэффициент сжимаемости (z -фактор) рассчитывают по составу паровой фазы.

Алгоритм расчета

1. Задают начальные значения $V^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_N^{(0)}$, счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Определяют $y_i^{(m)} = 1 - \sum_{i=2}^N y_i^{(m)}$; $x_i^{(m)} = (z_i - y_i^{(m)} V^{(m)}) / (1 - V^{(m)})$,

где $i = \overline{1, N}$.

3. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для паровой и жидкой фаз по формулам (4.159), (4.168), (4.163), (4.164), (4.165), (4.85). Коэффициенты B_i, C_i, D_i рассчитывают по выражению (4.85).

4. Рассчитывают z -фактор паровой и жидкой фаз последовательным решением уравнения (4.86) и выбором, соответственно, максимального и минимального из положительных действительных корней.

5. Определяют летучести компонентов в паровой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах по формуле (4.180).

6. Проверяют выполнение неравенств (5.55). Если условие (5.55) выполняется хотя бы для одного компонента, то переходят к следующему пункту. В противном случае задача решена, и найденные составы фаз являются равновесными.

7. Вычисляют элементы матрицы J и вектора F .

8. Решают методом Гаусса систему (5.61) и определяют вектор S .

9. Рассчитывают следующее приближение переменных:

$$V^{(m+1)} = V^{(m)} + s_1; \quad y_2^{(m+1)} = y_2^{(m)} + s_2, \dots, y_N^{(m+1)} = y_N^{(m)} + s_N.$$

10. $m = m + 1$. Переходят к п. 2.

В заключение следует сказать об особенностях применения методов последовательных приближений (ПП) и Ньютона (Н) при решении задачи расчета парожидкостного равновесия многокомпонентной системы.

Метод ПП является весьма экономичным в области давлений, не превышающих 0,8 от давления начала кипения и начала конденсации и,

хотя число итераций больше, чем при использовании метода H , но они менее трудоемки (не требуется вычисления элементов матриц и решения системы алгебраических уравнений) и требуют меньших затрат времени ЭВМ. В области, близкой к переходу из двухфазного в однофазное состояние, сходимость метода $ПП$ ухудшается, особенно в окрестности критической точки. Метод H отличается быстрой сходимостью практически во всем диапазоне термобарических условий, включая критическую область. Но при этом требуется задавать начальные значения переменных $V^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_N^{(0)}$, которые должны быть весьма близки к искомому решению. Вследствие этого можно рекомендовать алгоритм, согласно которому первые N итераций (например, N — число компонентов смеси) делаются по методу $ПП$ и, если решение за эти итерации не достигается, то поиск решения продолжается методом H .

5.5.4. Решение методом QNSS (Quasi-Newton Successive Substitution)

Если тестирование по алгоритму, приведенному в подразделе 5.4.2, показало, что смесь не находится в однофазном состоянии, то решается задача расчета парожидкостного равновесия.

Изложим еще один метод расчета 2-фазного равновесия парожидкость многокомпонентных систем, основанный на применении процедуры QNSS (Quasi-Newton Successive Substitution).

Решается система $(N + 1)$ нелинейных алгебраических уравнений, выражающая условия двухфазного парожидкостного равновесия смеси состава z_i , $i = 1, \dots, N$.

$$F_i = \alpha_i + \ln \varphi_i(\bar{y}) - \ln \varphi_i(\bar{x}) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (5.68)$$

$$F_{N+1} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} \quad (5.69)$$

Здесь $\alpha_i \equiv \ln K_i$, где $K_i \equiv y_i / x_i$ — коэффициент распределения i -го компонента смеси; φ_i — коэффициент летучести i -го компонента фазы:

$$\varphi_i(\bar{y}) = f_i(\bar{y}) / (y_i p); \quad \varphi_i(\bar{x}) = f_i(\bar{x}) / (x_i p).$$

Здесь f_i — летучесть i -го компонента фазы.

Алгоритм решения

1. Задают начальные значения:

$\sigma^{(0)} = 1$; $\alpha_i^{(0)} = \ln K_i$, причем K_i принимаются равными тем, которые получены в результате проверки стабильности фазового состояния исходной смеси состава z_i , $i = 1, \dots, N$ (см. подраздел 5.4.2).

Счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Решается, относительно мольной доли паровой фазы V , уравнение материального баланса

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V (K_i - 1)} = 0. \quad (5.70)$$

3. Рассчитывают мольные составы паровой y_i и жидкой x_i фаз по уравнениям фазовых концентраций

$$y_i = z_i K_i / [1 + V (K_i - 1)] \quad (5.71)$$

$$x_i = z_i / [1 + V (K_i - 1)] \quad (5.72)$$

4. Рассчитывают $\bar{F}^{(m)}$ по (5.68).

5. Проверяют выполнение неравенств $|F_i| \leq \varepsilon$, $i = 1, \dots, N$. Если неравенство не выполняется хотя бы для одного $i \in \overline{1, N}$, то переходят к следующему пункту. В противном случае задача решена, т.е. решена система уравнений (5.68, 5.69) и найденные значения y_i и x_i соответствуют составам паровой и жидкой фаз, а V — мольной доле паровой фазы.

6. Вычисляют $\sigma^{(m)}$. Если $m = 10n$, то $\sigma^{(m)} = 1$ ($n = 0, 1, \dots$).

Если $m \neq 10n$, то $\sigma^{(m)} = - \left[\Delta \bar{\alpha}^{-(m-1)T} \bar{F}^{(m-1)} / \Delta \bar{\alpha}^{-(m-1)T} \Delta \bar{F}^{(m-1)} \right] \sigma^{(m-1)}$,

где $\Delta \bar{F}^{(m-1)} = \bar{F}^{(m)} - \bar{F}^{(m-1)}$.

7. Рассчитывают $\Delta \bar{\alpha}^{(m)} = -\sigma^{(m)} \bar{F}^{(m)}$.

8. Находят $\bar{\alpha}^{-(m+1)} = \bar{\alpha}^{-(m)} + \Delta \bar{\alpha}^{(m)}$.

9. $m = m + 1$. Если $m \leq M$, то переходят к п. 2.

Если $m > M$, то число итераций превысило предельное, и расчет нужно провести с иными начальными приближениями для $K_i^{(0)}$.

5.6. Расчет давления начала конденсации смеси заданного состава

5.6.1. Постановка задачи

В данной задаче заданными являются температура T и мольный состав N -компонентной смеси $z_1, \dots, z_N$. Требуется определить давление, при котором из данной смеси, находящейся в газовом состоянии, выделится первая капля жидкости. Поскольку масса жидкой фазы в точке начала конденсации бесконечно мала по сравнению с массой смеси, то начало конденсации определяется как равновесное парожидкостное состояние, при котором состав паровой фазы равен заданному составу смеси. В соответствии с этим состояние смеси описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} f_{i,L} - f_{i,V} = 0, & i = \overline{1, N}, \\ \sum_{i=1}^N x_i - 1 = 0, \end{cases} \quad (5.73)$$

где $f_{i,L}, f_{i,V}$ – летучести i -го компонента в равновесных жидкой и паровой фазах; x_i – мольная доля i -го компонента в равновесной жидкой фазе.

Решение системы (5.73), состоящей из $(N+1)$ уравнений, позволяет определить значения $(N+1)$ неизвестных $p, x_1, \dots, x_N$. Здесь p – искомое значение давления начала конденсации; $x_i (i = \overline{1, N})$ – состав первой капли равновесной жидкой фазы.

5.6.2. Решение методом последовательных приближений

Алгоритм поиска давления начала конденсации основан на использовании критериев фазового состояния (5.12) – (5.14) и учете того, что состав паровой фазы известен и равен составу смеси. В процессе итерационного решения системы (5.73) эти критерии позволяют на каждой итерации определить, какому фазовому состоянию соответствуют текущие значения коэффициентов распределения компонентов смеси.

Поскольку в рассматриваемой задаче смесь не может находиться в жидком состоянии, то достаточно на каждой итерации рассчитывать

значение $S = \sum_{i=1}^N z_i / K_i$ и сравнивать его с 1. Так как по условию задачи

$$y_i = z_i, \quad (i = \overline{1, N}), \text{ то эта сумма преобразуется в } \sum_{i=1}^N x_i.$$

Таким образом, если $\sum_{i=1}^N x_i^{(m)} > 1$ (m – номер итерации), то,

согласно критерию (5.12), текущие коэффициенты распределения соответствуют двухфазному состоянию и, следовательно, искомое давление выше, чем давление на данной итерации.

Если $\sum_{i=1}^N x_i^{(m)} < 1$, то, согласно (5.14), текущие значения

коэффициентов распределения соответствуют однофазному состоянию, и искомое давление начала конденсации в ретроградной области ниже, чем давление на данной итерации.

Если же $\sum_{i=1}^N x_i^{(m)} = 1$ и при этом соблюдается равенство летучестей

компонентов в паровой и жидкой фазах, то текущее давление является искомым давлением начала конденсации.

Как и при решении задачи о парожидкостном равновесии, на каждой итерации значения коэффициентов распределения уточняются по схеме $K_i^{(m+1)} = K_i^{(m)} f_{i,L} / f_{i,V}$. Однако, поскольку состав паровой фазы постоянен, то это эквивалентно уточнению состава жидкой фазы: $x_i^{(m+1)} = x_i^{(m)} f_{i,V} / f_{i,L} (i = \overline{1, N})$.

Алгоритм расчетов

1. Задают исходную информацию: критические температуру T_c и давление p_c , а также ацентрический фактор ω для каждого компонента рассматриваемой системы; состав смеси в мольных долях; температуру T ; начальное приближение давления начала конденсации $p^{(0)}$.

2. Для каждого компонента смеси определяют значения параметров уравнения состояния Z_C^*, Ω_C, ψ на основе табл. 4.14.

3. Рассчитывают значения коэффициентов уравнения состояния a, b, c, d для каждого компонента смеси по выражениям (4.87), (4.32), (4.34), (4.88), (4.89), (4.90). В формуле (4.34) вместо коэффициента m используют параметр ψ .

4. По составу исходной смеси вычисляют значения коэффициентов уравнения состояния a_m, b_m, c_m, d_m по формулам (4.159), (4.168), (4.163), (4.164), (4.165).

5. Рассчитывают начальные приближения значений коэффициентов распределения компонентов смеси $K_i^{(0)}$ по формуле (5.3) с использованием выражения (5.4).

6. Счетчик числа итераций $m = 0$.

7. Вычисляют начальные приближения мольных долей компонентов в равновесной жидкой фазе

$$x_i^{(0)} = \frac{\left(z_i / K_i^{(0)} \right)}{\sum_{j=1}^N z_j / K_j^{(0)}}, \quad i = \overline{1, N}.$$

8. По составу жидкой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния $a_m, b_m, c_m, d_m, A_m, B_m, C_m, D_m$ по формулам (4.159), (4.168), (4.163), (4.164), (4.165), (4.85).

9. Рассчитывают z -фактор жидкой фазы по уравнению (4.86). Ему соответствует наименьший из положительных действительных корней.

10. По формуле (4.180) рассчитывают летучести компонентов в жидкой фазе.

11. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для паровой фазы A_m, B_m, C_m, D_m по формулам (4.85).

12. Рассчитывают коэффициент сверхсжимаемости (z -фактор) паровой фазы по уравнению (4.86). Ему соответствует наибольший из положительных действительных корней.

13. По формуле (4.180) вычисляют летучести компонентов в паровой фазе.

14. Корректируют значения мольных долей компонентов в жидкой фазе

$$x_i^{(m+1)} = x_i^{(m)} \left(f_{i,V} / f_{i,L} \right) S^{(m)}, \quad \left(i = \overline{1, N} \right),$$

$$\text{где } S^{(m)} = \sum_{j=1}^N x_j^{(m)} \left(f_{j,V} / f_{j,L} \right).$$

15. $m = m + 1$.

16. Если $\left| 1 - S^{(m-1)} \right| < 0,1$, то идут к п. 19.

17. Если $S^{(m-1)} > 1$, то $p^{(m)} = 1,1 p^{(m-1)}$.

Если $S^{(m-1)} < 1$, то $p^{(m)} = 0,9 p^{(m-1)}$.

18. Идут к п. 20.

19. $p^{(m)} = p^{(m-1)} S^{(m-1)}$.

20. Если $m = M$, то процедура прекращается (M — предельное число итераций).

21. Если $\left| p^{(m)} - p^{(m-1)} \right| > \varepsilon_1$, то идут к п. 8 (обычно достаточно $\varepsilon_1 = 0,01$ МПа).

22. Если $\left| 1 - (f_{i,L} / f_{i,V}) \right| > \varepsilon_2$, то идут к п. 8 ($i = \overline{1, N}$) (обычно $\varepsilon_2 = 0,00001$).

23. Задача решена. Давление начала конденсации равно $p^{(m)}$.

5.6.3. Решение методом Ньютона

Из последнего уравнения системы (5.73) выразим $x_1 = 1 - \sum_{i=2}^N x_i$ и уменьшим ее порядок на единицу. Базовыми (итерируемыми) неизвестными являются $p, x_2, \dots, x_N$.

Заменим первые N уравнений на эквивалентные им уравнения

$$\ln f_{i,L} - \ln f_{i,V} = 0, \quad i = \overline{1, N}.$$

В результате этих преобразований задача расчета давления начала конденсации N – компонентной смеси при заданной температуре T сводится к решению системы N трансцендентных уравнений, описывающих условие термодинамического равновесия – равенство летучестей компонентов в паровой и жидкой фазах

$$\Phi_i(p, x_2, \dots, x_N) = \ln f_{i,L}(p, T, x_1, \dots, x_N) - \ln f_{i,V}(p, T, z_1, \dots, z_N), \quad (5.74)$$

$$i = \overline{1, N}.$$

Последовательное уточнение искомых значений итерируемых переменных осуществляется решением на каждом шаге системы линейных алгебраических уравнений, полученной линеаризацией системы (5.74). С учетом обозначений, принятых в (5.61), имеем:

$$J = \begin{Bmatrix} \frac{\partial \Phi_1}{\partial P} & \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_1}{\partial x_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \Phi_N}{\partial P} & \frac{\partial \Phi_N}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_N}{\partial x_N} \end{Bmatrix}; \quad S = \begin{Bmatrix} P^{(m+1)} - P^{(m)} \\ x_2^{(m+1)} - x_2^{(m)} \\ \dots \\ x_N^{(m+1)} - x_N^{(m)} \end{Bmatrix}; \quad F = \begin{Bmatrix} -\Phi_1^{(m)} \\ -\Phi_2^{(m)} \\ \dots \\ -\Phi_N^{(m)} \end{Bmatrix}.$$

Элементы матрицы J вычисляют следующим образом:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial P} = \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial P} - \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial P}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (5.75)$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_j} - \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_1}, \quad i = 1, \dots, N; \quad j = 2, \dots, N. \quad (5.76)$$

Входящие в выражение (5.76) производные $\partial \ln f_{i,L} / \partial x_j$ вычисляют по уравнению (5.64). Производные выражения (5.75) определяют по следующей формуле:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial p} = & \frac{1}{p} - \frac{1}{(z - B_m)} \left\{ \left(\frac{\partial z}{\partial p} - \frac{b_m}{RT} \right) \left[1 + \frac{B_i}{z - B_m} \right] - \frac{b_i}{RT} \right\} - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \times \\ & \left\{ \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \times \left(\frac{\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{c_m}{RT}}{z + C_m} - \frac{\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{d_m}{RT}}{z + D_m} \right) + \frac{1}{(z + C_m)^2} \times \right. \\ & \left. \left[\frac{c_i}{RT} (z + C_m) - C_i \left(\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{c_m}{RT} \right) \right] - \frac{1}{(z + D_m)^2} \left[\frac{d_i}{RT} (z + D_m) - D_i \left(\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{d_m}{RT} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.77)$$

Входящая в формулу (5.77) производная $\partial z / \partial p$ рассчитывается на основе уравнения (4.86). Обозначив функцию в левой части уравнения (4.86) F , получим

$$\frac{\partial z}{\partial p} = - \frac{\partial F / \partial p}{\partial F / \partial z}, \quad (5.78)$$

где $\partial F / \partial z$ вычисляется по выражению (5.66), а $\partial F / \partial p$ рассчитывается следующим образом:

$$\frac{\partial F}{\partial p} = \frac{1}{p} \left[(C_m + D_m - B_m) z^2 + (A_m - 2B_m C_m + 2C_m D_m - 2B_m D_m - D_m - C_m) z - (3B_m C_m D_m + 2C_m D_m + 2A_m B_m) \right] \quad (5.79)$$

В формулах (5.77), (5.79) z -фактор z и коэффициенты уравнения состояния для смеси рассчитывают по составу жидкой фазы.

Производные $\partial \ln f_{iV} / \partial p$ вычисляют по аналогичным формулам, но коэффициенты уравнения состояния для смеси и z -фактор рассчитывают по составу паровой фазы.

Алгоритм расчетов

1. Задают начальные значения $P^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_N^{(0)}$, счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Определяют $x_1^{(m)} = 1 - \sum_{i=2}^N x_i^{(m)}$.

3. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для паровой и жидкой фаз по формулам (4.159), (4.168), (4.163), (4.164), (4.165), (4.85). Коэффициенты B_i, C_i, D_i рассчитывают по выражению (4.85).

4. Рассчитывают z -фактор паровой и жидкой фаз последовательным решением уравнения (4.86) и выбором, соответственно, максимального и минимального из положительных действительных корней.

5. Определяют летучести компонентов в паровой f_{iV} и жидкой f_{iL} фазах по формуле (4.180).

6. Проверяют выполнение неравенств (5.55). Если (5.55) выполняется хотя бы для одного компонента, то переходят к следующему пункту. В противном случае задача решена, и значение переменной P является давлением начала конденсации смеси.

7. Вычисляют элементы матрицы J и вектора F .

8. Решают систему типа (5.61) и определяют вектор S .

9. Рассчитывают следующее приближение переменных:

$$P^{(m+1)} = P^{(m)} + S_1; \quad x_2^{(m+1)} = x_2^{(m)} + S_2; \dots; \quad x_N^{(m+1)} = x_N^{(m)} + S_N.$$

10. Переходят к п. 2.

5.7. Расчет давления начала кипения

5.7.1. Постановка задачи

В данной задаче заданными являются температура T и мольный состав N -компонентой смеси $z_1, \dots, z_N$. Требуется определить давление, при котором из данной смеси, находящейся в жидком состоянии, выделится первый пузырек пара. Поскольку масса паровой фазы в точке начала кипения бесконечно мала по сравнению с массой смеси, то начало кипения определяется как равновесное парожидкостное состояние, при котором состав жидкой фазы равен заданному составу смеси. В соответствии с этим состояние смеси описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} f_{i,L} - f_{i,V} = 0, & i = \overline{1, N}, \\ \sum_{i=1}^N y_i - 1 = 0, \end{cases} \quad (5.80)$$

где $f_{i,L}, f_{i,V}$ – летучести i -го компонента в равновесных жидкой и паровой фазах; y_i – мольная доля i -го компонента в равновесной паровой фазе.

Решение системы (5.80), состоящей из $(N+1)$ уравнений, позволяет определить значения $(N+1)$ неизвестных $p, y_1, \dots, y_N$ (p – искомое значение давления начала конденсации, $y_i (i = \overline{1, N})$ – состав первого пузырька равновесной паровой фазы).

5.7.2. Решение методом последовательных приближений

Алгоритм расчета давления начала кипения основан на использовании критериев фазового состояния (5.10) ÷ (5.12) и учете того, что состав жидкой фазы известен и равен составу смеси. В процессе итерационного решения системы (5.80) эти критерии позволяют на каждой итерации определить, какому фазовому состоянию соответствуют текущие значения коэффициентов распределения компонентов смеси.

Поскольку в данной задаче смесь не может находиться в газовом состоянии, то достаточно на каждой итерации рассчитывать значение

$S = \sum_{i=1}^N z_i K_i$ и сравнивать его с 1. Так как по условию задачи

$$x_i = z_i \quad (i = \overline{1, N}), \text{ то эта сумма преобразуется в } \sum_{i=1}^N y_i.$$

Таким образом, если $\sum_{i=1}^N y_i^{(m)} > 1$ (m – номер итерации), то,

согласно критерию (5.12), текущие коэффициенты распределения соответствуют двухфазному состоянию и, следовательно, искомое давление выше, чем давление на данной итерации.

Если $\sum_{i=1}^N y_i^{(m)} < 1$, то, согласно (5.10), текущие значения

коэффициентов распределения соответствуют однофазному жидкому состоянию, и искомое давление ниже давления на данной итерации.

Если же $\sum_{i=1}^N y_i^{(m)} = 1$ и при этом соблюдается равенство летучестей

компонентов в паровой и жидкой фазах, то текущее давление является искомым давлением начала кипения.

На каждой итерации значения коэффициентов распределения уточняются по схеме $K_i^{(m+1)} = K_i^{(m)} f_{i,L} / f_{i,V}$. Поскольку состав жидкой фазы постоянен, то это эквивалентно уточнению состава паровой фазы.

Алгоритм расчетов

1. Задают исходные данные: критические температуру T_C и давление p_C , а также ацентрический фактор ω для каждого компонента смеси; состав смеси в мольных долях; температуру T ; начальное приближение давления начала конденсации $p^{(0)}$.

П.п. 2-6 совпадают с алгоритмом расчета методом последовательных приближений давления начала конденсации (далее ДНК).

7. Вычисляют начальные приближения мольных долей компонентов в равновесной паровой фазе

$$y_i^{(0)} = \frac{z_i K_i^{(0)}}{\sum_{j=1}^N z_j K_j^{(0)}}, \quad i = \overline{1, N}.$$

8. По составу паровой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния $a_m, b_m, c_m, d_m, A_m, B_m, C_m, D_m$ по формулам (4.159), (4.168), (4.163), (4.164), (4.165), (4.85).

9. Рассчитывают коэффициент сверхсжимаемости (z -фактор) паровой фазы по уравнению (4.86). Ему соответствует наибольший из положительных действительных корней.

10. По формуле (4.180) рассчитывают летучести компонентов в паровой фазе $f_{i,V} (i = \overline{1, N})$.

11. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для жидкой фазы A_m, B_m, C_m, D_m согласно (4.85).

12. Рассчитывают z -фактор жидкой фазы по уравнению (4.86). Ему соответствует наименьший из положительных действительных корней.

13. По формуле (4.180) вычисляют летучести компонентов в жидкой фазе.

14. Корректируют значения мольных долей компонентов в паровой фазе

$$y_i^{(m+1)} = y_i^{(m)} (f_{i,V} / f_{i,L}) / S^{(m)}, \quad (i = \overline{1, N}),$$

$$\text{где } S^{(m)} = \sum_{j=1}^N y_j^{(m)} (f_{j,V} / f_{j,L}).$$

П.п. 15-22 аналогичны соответствующим пунктам в алгоритме расчета ДНК.

23. Задача решена. Давление начала конденсации равно $p^{(m)}$.

5.7.3. Решение методом Ньютона

Из последнего уравнения системы (5.80) выразим $y_1 = 1 - \sum_{i=2}^N y_i$ и

уменьшим ее порядок на единицу. Базовыми (итерационными) неизвестными являются $p, y_2, \dots, y_N$.

Заменим первые N уравнений на эквивалентные им уравнения

$$\ln f_{i,L} - \ln f_{i,V} = 0, \quad i = \overline{1, N}.$$

В результате этих преобразований задача расчета давления начала кипения N -компонентной смеси при заданной температуре T сводится к решению системы N трансцендентных уравнений, описывающих условия термодинамического равновесия – равенство летучестей компонентов в паровой и жидкой фазах:

$$\Phi_i(P, y_2, \dots, y_N) = \ln f_{i,L}(P, T, z_1, \dots, z_N) - \ln f_{i,V}(P, T, y_1, \dots, y_N) = 0, \quad (5.81)$$

$$i = \overline{1, N}.$$

Последовательное уточнение искомых значений итерируемых переменных осуществляется решением на каждом шаге системы линейных алгебраических уравнений, полученной линеаризацией системы (5.81). С учетом обозначений, принятых в (5.61), имеем:

$$J = \left\{ \begin{array}{c} \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_2} \dots \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_N} \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial \Phi_N}{\partial p} \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_2} \dots \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_N} \end{array} \right\}; \quad S = \left\{ \begin{array}{c} p^{(m+1)} - p^{(m)} \\ y_2^{(m+1)} - y_2^{(m)} \\ \dots \dots \dots \\ y_N^{(m+1)} - y_N^{(m)} \end{array} \right\}; \quad F = \left\{ \begin{array}{c} -\Phi_1^{(m)} \\ -\Phi_2^{(m)} \\ \dots \dots \dots \\ -\Phi_N^{(m)} \end{array} \right\}.$$

Элементы матрицы $\mathbf{J}$ имеют вид: $\frac{\partial \Phi}{\partial p}$ – согласно (5.75),

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} = \frac{\partial \ln f_{i,v}}{\partial y_1} - \frac{\partial \ln f_{i,v}}{\partial y_j}, \quad i = 1, \dots, N; \quad j = 2, \dots, N. \quad (5.82)$$

Входящие в выражение (5.75) производные $\partial \ln f_{i,L} / \partial p$ вычисляются по формуле (5.77). Аналогично рассчитывают производные $\partial \ln f_{i,V} / \partial p$, но коэффициенты уравнения состояния для смеси определяют по составу паровой фазы.

Производные $\partial \ln f_{i,v} / \partial y_k$ ($k = \overline{1, N}$) в формуле (5.82) рассчитывают по выражениям, аналогичным (5.64), но вместо мольной доли x_j используется мольная доля y_j ($j = \overline{1, N}$), а коэффициенты уравнения состояния для смеси вычисляют по составу паровой фазы.

Алгоритм расчетов

1. Задают начальные значения $p^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_N^{(0)}$, счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Определяют $y_1^{(m)} = 1 - \sum_{i=2}^N y_i^{(m)}$.

П.п. 3-8 совпадают с алгоритмом расчета методом Ньютона давления начала конденсации.

9. Рассчитывают следующее приближение переменных:

$$p^{(m+1)} = p^{(m)} + S_1; \quad y_2^{(m+1)} = y_2^{(m)} + S_2; \dots; y_N^{(m+1)} = y_N^{(m)} + S_N.$$

10. Переходят к п. 2.

5.8. Подход к решению задач многофазного равновесия

В инженерной практике могут возникать случаи, когда исследуемая многокомпонентная система при заданных термобарических условиях расслаивается на паровую и несколько жидких фаз (в данном исследовании не рассматриваются проблемы фазового равновесия с твердым телом).

Для того, чтобы быть уверенным в правильном физическом решении задачи фазового равновесия, следует последовательно исследовать стабильность каждой из полученных фаз. Для этого может применяться метод, изложенный в п. 5.4. Предположим, что проведен расчет 2-фазного равновесия. Далее осуществляется анализ стабильности каждой из фаз. Если оказывается, что хотя бы одна из фаз нестабильна (т.е. должна расслаиваться), то решается задача 3-фазного равновесия и т.д. до тех пор, пока в результате решения все фазы исходной многокомпонентной системы окажутся в стабильном состоянии.

Введем понятие коэффициента распределения i -го компонента между фазами m и J :

$$K_{im} \equiv y_{im} / y_{iJ} \quad (5.83)$$

Для системы, состоящей из J фаз, получим систему J уравнений для вычисления мольной доли каждой фазы F_m ($m = 1, \dots, J$).

Выберем фазу с номером J в качестве опорной. Поскольку сумма концентраций всех компонентов в любой фазе равна 1, то выполняются равенства:

$$\sum_{i=1}^N (y_{im} - y_{iJ}) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, J-1. \quad (5.84)$$

Здесь y_{im} , y_{iJ} — мольная концентрация (доля) компонента i в фазах m и J .

Для каждого компонента смеси выполняется уравнение материального баланса, связывающее мольную долю этого компонента в смеси z_i , его концентрации в сосуществующих фазах y_{im} ($m = 1, \dots, J$) и доли фаз F_m :

$$z_i = \sum_{m=1}^{J-1} y_{im} F_m + y_{iJ} \left(1 - \sum_{m=1}^{J-1} F_m \right), \quad i = \overline{1, N} \quad (5.85)$$

Из (5.85) следует, что

$$\frac{z_i}{y_{iJ}} = 1 + \sum_{m=1}^{J-1} \left(\frac{y_{im}}{y_{iJ}} - 1 \right) F_m, \quad (5.86)$$

а с учетом определения (5.83) из (5.86) получаем:

$$\frac{z_i}{y_{iJ}} = 1 + \sum_{m=1}^{J-1} (K_{im} - 1) F_m. \quad (5.87)$$

Преобразуем (5.84) следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N (y_{im} - y_{iJ}) &= \sum_{i=1}^N y_{iJ} \left(\frac{y_{im}}{y_{iJ}} - 1 \right) = \sum_{i=1}^N y_{iJ} (K_{im} - 1) = \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_{im} - 1)}{z_i / y_{iJ}}. \end{aligned} \quad (5.88)$$

С учетом (5.87) получаем из (5.88) искомые уравнения:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_{im} - 1)}{1 + \sum_{M=1}^{J-1} (K_{iM} - 1) F_M} = 0, \quad m = 1, 2, \dots, J-1 \quad (5.89)$$

При известном суммарном составе смеси z_i ($i = \overline{1, N}$) и значениях коэффициентов распределения K_{im} ($i = \overline{1, N}; m = 1, \dots, J-1$) решением системы $(J-1)$ нелинейных алгебраических уравнений (5.89) определяются значения мольных долей фаз F_M , $M = 1, \dots, J-1$.

Затем рассчитывается мольная доля фазы J $F_J = 1 - \sum_{m=1}^{J-1} F_m$. Для решения системы уравнений (5.89) можно использовать, например, метод Ньютона.

Затем рассчитываются мольные составы равновесных фаз:

$$y_{im} = \frac{z_i K_{im}}{1 + \sum_{M=1}^{J-1} (K_{iM} - 1) F_M} \quad (m = 1, 2, \dots, J-1) \quad (5.90)$$

$$y_{ij} = \frac{z_i}{1 + \sum_{M=1}^{J-1} (K_{iM} - 1) F_M}, \quad (5.91)$$

где y_{im} и y_{ij} – мольные доли i -го компонента в фазах m и J соответственно.

Далее вычисляются летучести компонентов сосуществующих фаз и оцениваются новые значения коэффициентов распределения компонентов смеси:

$$\ln K_{im} = \ln \varphi_{im} - \ln \varphi_{ij} \quad (5.92)$$

$$K_{im}^{(n)} = K_{im}^{(n-1)} \cdot f_{im} / f_{ij}. \quad (5.93)$$

В (5.92) $\varphi_{im}, \varphi_{ij}$ – соответственно коэффициенты летучести i -го компонента в фазе m ($\varphi_{im} \equiv f_{im} / (y_{im} p)$) и в фазе J ($\varphi_{ij} \equiv f_{ij} / (y_{ij} p)$). Здесь и в (5.93) f_{im}, f_{ij} – соответственно летучести компонента i в фазах m и J .

Описанная процедура уточнения коэффициентов распределения компонентов смеси проводится до достижения заданной точности.

Отметим, что при решении задач многофазного равновесия метод Ньютона не всегда приводит к искомому решению. Поэтому исследователи рекомендуют применять и другие методы, например метод минимизации энергии Гиббса (M. Michelsen, A. Firoozabadi и др.).

5.9. Задачи и алгоритмы расчета парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах, содержащих воду

5.9.1. Влагосодержание природных газов. Его оценка методом Бюкачека и поправки на соленость и относительную плотность газа

Природные газы контактируют в пласте с остаточной водой коллекторов, а также краевыми и подстилающими водами. Вследствие этого газы в пласте содержат то или иное количество паров воды. Концентрация водяных паров в газе зависит от давления, температуры, состава газа.

При определенном давлении и температуре в единице объема газа может содержаться определенное максимальное количество воды. Газ при этом будет насыщен водяными парами. Соответствующее

количество паров воды в газе называется влагосодержанием. В термодинамике влагосодержание определяется соотношением $d = m_{H_2O} / m_{с.г.}$. Здесь m_{H_2O} – масса воды или водяного пара; $m_{с.г.}$ – масса сухого газа. В инженерной практике используют величину влагосодержания W , выражаемую в $г/м^3$ (или $кг/1000 м^3$). Влагосодержание W рассчитывается как частное от деления массы водяных паров на приведенный к стандартным условиям объем сухого газа, в котором содержатся эти пары воды. С повышением температуры влагосодержание газа возрастает. Повышение давления способствует снижению содержания воды в газе.

Соли, растворенные в минерализованной пластовой воде (рассоле), понижают парциальное давление паров воды в газовой фазе, и поэтому влагосодержание газа, находящегося в равновесии с рассолом, уменьшается с ростом концентрации солей в воде. D. Katz с соавторами в 1959 г. опубликовали следующее соотношение:

$$\frac{y_{w(рассол)}}{y_{w(вода)}^0} \approx \frac{P_{w(рассол)}}{P_{w(вода)}^0} = 1 - 0,02865 c_{sw}^{1,44}, \quad (5.94)$$

где y_w^0, y_w – соответственно мольная доля воды в газовой фазе, равновесной с чистой водой и рассолом (минерализованной водной фазой); p_w, p_w^0 – соответственно упругость паров рассола и чистой воды; c_{sw} – моляльность рассола (число $г$ -молей соли на 1 $кг$ чистой воды).

И в настоящее время для оценки влагосодержания природных газов используют метод, предложенный Бюкачеком в 1955 г. В соответствии с этим методом, влагосодержание природного газа, имеющего относительную плотность $\bar{\rho} = 0,6$ (напомним, что $\bar{\rho} = \rho / \rho_{воздуха}$) и находящегося в равновесии с пресной жидкой водой, рассчитывается по формуле:

$$W_{0,6} = \left\{ \frac{P_{S,H_2O}(t)}{P} \cdot 47482 + 10^{-\frac{1713,3}{t+273,15} + 6,694} \right\} 0,016, \quad (5.95)$$

где P_{S,H_2O} – давление насыщенного пара H_2O при рабочей температуре t ; P – рабочее давление; t – рабочая температура, $^{\circ}C$. Обратим внимание, что размерности давления упругости паров воды P_{S,H_2O} и рабочего давления P должны быть одинаковыми.

По формуле (5.95) влагосодержание рассчитывается в $г/м^3$ ($кг/1000 м^3$). Считается, что на основе (5.94) можно оценить влагосодержание

метанового газа при давлениях до 69 МПа и температурах до 238 °С с погрешностью, не превышающей 5 %.

В таблице 5.1 представлены значения давления насыщенного пара пресной воды в зависимости от температуры.

Отметим еще раз, что влагосодержание газа, находящегося в равновесии с рассолом, уменьшается с ростом концентрации солей в воде.

Увеличение относительной плотности газа (или молекулярной массы) также приводит к уменьшению его влагосодержания.

Для природных газов применяют следующую формулу, позволяющую оценить влияние минерализации контактирующей с газовой фазой воды и отличие относительной плотности газа от 0,6:

$$W = W_{0,6} c_s c_p, \quad (5.96)$$

где $W_{0,6}$ – влагосодержание газа с относительной плотностью 0,6, контактирующего с пресной водой; c_s – поправка на соленость воды; c_p – поправка на отклонение относительной плотности данного газа от 0,6.

Ранее использовали графические зависимости для оценки величин c_s, c_p . В настоящее время рекомендуются следующие выражения, которые удобно использовать в инженерных расчетах.

Если соленость S минерализованной воды задается в % весовых, то

$$c_s = \frac{W_{\text{рассол}}}{W_{\text{чистая вода}}} = 1 - 0,00492 \cdot S - 0,00017672 \cdot S^2, \quad (5.97)$$

а если соленость задана в г/м³ (мг/л), то

$$c_s = 1 - (2,222 \cdot 10^{-6}) S \quad (5.98)$$

Корреляции (5.97), (5.98) получены для легких углеводородных газов.

Для поправки c_p имеется следующая зависимость:

$$c_p = 10^{-7} t^2 - 1,1 \cdot 10^{-3} t \bar{\rho} - 0,079 \bar{\rho}^2 + 0,73 \cdot 10^{-3} t + 0,156 \bar{\rho} + 0,927, \quad (5.99)$$

где t – температура, °С; $\bar{\rho}$ – относительная плотность газа по воздуху.

Таблица 5.1

Давление насыщенного пара воды в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	p_{S,H_2O} (бар)	$t, ^\circ\text{C}$	p_{S,H_2O} (бар)	$t, ^\circ\text{C}$	p_{S,H_2O} (бар)	$t, ^\circ\text{C}$	p_{S,H_2O} (бар)
-40	$0,1275 \cdot 10^{-3}$	30	0,04241	76	0,4019	122	2,1144
-35	$0,2256 \cdot 10^{-3}$	32	0,04753	78	0,4365	124	2,2502
-30	$0,3727 \cdot 10^{-3}$	34	0,05318	80	0,4736	126	2,3932
-25	$0,6276 \cdot 10^{-3}$	36	0,05940	82	0,5133	128	2,5434
-20	$0,1027 \cdot 10^{-2}$	38	0,06624	84	0,5558	130	2,7011
-15	$0,1648 \cdot 10^{-2}$	40	0,07375	86	0,6011	132	2,8668
-10	$0,2599 \cdot 10^{-2}$	42	0,08198	88	0,6495	134	3,041
-5	$0,4805 \cdot 10^{-2}$	44	0,09101	90	0,7011	136	3,322
0	$0,6108 \cdot 10^{-2}$	46	0,10088	92	0,7560	138	3,414
2	$0,7054 \cdot 10^{-2}$	48	0,11163	94	0,8145	140	3,614
4	$0,8129 \cdot 10^{-2}$	50	0,12335	96	0,8767	142	3,823
6	$0,9347 \cdot 10^{-2}$	52	0,13612	98	0,9429	144	4,042
8	0,010721	54	0,15001	100	1,01325	146	4,271
10	0,012271	56	0,1651	102	1,0876	148	4,510
12	0,014016	58	0,18146	104	1,1665	150	4,760
14	0,015974	60	0,19917	106	1,2504	152	5,020
16	0,01817	62	0,21840	108	1,3390	154	5,293
18	0,02062	64	0,2391	110	1,4326	156	5,576
20	0,02337	66	0,2615	112	1,5316	158	5,872
22	0,02643	68	0,2856	114	1,6361	160	6,180
24	0,02982	70	0,3117	116	1,7464	162	6,502
26	0,03360	72	0,3396	118	1,8628	164	6,836
28	0,03779	74	0,3696	120	1,9854	166	7,183

168	7,545	178	9,574	188	12,011	198	14,910
170	7,920	180	10,027	190	12,553	200	15,551
172	8,311	182	10,497	192	13,112		
174	8,716	184	10,984	194	13,692		
176	9,137	186	11,488	196	14,291		

Наличие в составе газовых смесей диоксида углерода (CO_2) и сероводорода (H_2S) весьма значительно влияет на повышение их влагосодержания при контакте с водной фазой. Если содержание сероводорода в природном газе превышает 20 % мол., то влагосодержание оценивают по правилу аддитивности:

$$W = y_{HC} W_{HC} + y_{CO_2} W_{CO_2} + y_{H_2S} W_{H_2S} \quad (5.100)$$

где $y_{HC}, y_{CO_2}, y_{H_2S}$ – соответственно мольные доли в газовой смеси углеводородных компонентов, диоксида углерода и сероводорода; $W_{HC}, W_{CO_2}, W_{H_2S}$ – соответственно влагосодержание углеводородной части газовой смеси, диоксида углерода и сероводорода.

Значения W_{CO_2}, W_{H_2S} определяются из графиков, приводимых в специальной литературе (например, в "Руководстве по исследованию скважин". М.: Наука, 1995, с. 70. Авт.: А.И. Гриценко, З.С. Алиев, О.М. Ермилов, В.В. Ремизов, Г.А. Зотов).

В заключение данного подраздела отметим следующее:

1. Хотя пластовая вода минерализована, но вода, растворенная в природных газах, не содержит солей, то есть является чистой водой.

2. На смену рассмотренным выше эмпирическим методам оценки влагосодержания природных газов приходят методы, использующие уравнения состояния. Соответствующие постановки термодинамических задач рассматриваются в следующих подразделах.

5.9.2. Модификация уравнения состояния Пенга-Робинсона для многокомпонентных систем, содержащих минерализованную водную фазу

На основании результатов работы Soreide и Whitson (1992 г.) можно сделать вывод, что кубические уравнения состояния весьма эффективны для моделирования фазового равновесия в системах природный газ / минерализованная водная фаза (рассол).

Soreide и Whitson рекомендуют при использовании уравнения состояния Пенга-Робинсона (4.40) для многокомпонентных систем, содержащих воду, следующие модификации.

1. Коэффициент a для воды

$$a_{H_2O} = \left(0,457235 \cdot R^2 T_C^2 / p_C \right) \cdot \alpha_{H_2O}, \quad (5.101)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T_C, p_C – критические температура и давление чистой воды;

$$\alpha_{H_2O} = \left\{ 1 + 0,453 \left[1 - T_{r,H_2O} \left(1 - 0,0103 c_{sw}^{1,1} \right) + 0,0034 \left(T_{r,H_2O}^{-3} - 1 \right) \right] \right\} \quad (5.102)$$

где $T_{r,H_2O} = (T / T_{C,H_2O})$ – приведенная температура чистой воды; c_{sw} – моляльность водного раствора, равная числу z -молей соли ($NaCl$) на 1 кг чистой воды.

Применение выражения (5.102) при расчете коэффициента a_{H_2O} по (5.101) позволяет с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона вычислять давление насыщенного пара H_2O с погрешностью не более 0,2 % в диапазоне температур от 15 °C до 325 °C. Упругость паров водного раствора $NaCl$ (т.е. минерализованной воды) также моделируется с высокой точностью. Сравнение сделано с данными, опубликованными Haas (Geological Survey Bulletin (1976), 1421 – A and – B).

2. В водной (aqueous) и неводной (углеводородной, hydrocarbon) фазах применяются различные наборы коэффициентов парного взаимодействия между водой (рассолом) и другими компонентами фазы.

В неводной (nonaqueous, NA) фазе коэффициент a уравнения состояния (4.40) вычисляется следующим образом:

$$a_{NA} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j \left(a_{i,j} \right)^{0,5} \left(1 - K_{ij,NA} \right). \quad (5.103)$$

В водной (aqueous, AQ) фазе коэффициент a уравнения состояния (4.40) рассчитывается так:

$$a_{AQ} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_{i,AQ} x_{j,AQ} \left(a_{i,j} \right)^{0,5} \left(1 - K_{ij,AQ} \right). \quad (5.104)$$

В таблицах 5.2, 5.3 показаны правила расчета коэффициентов парного взаимодействия $K_{ij,NA}$ и $K_{ij,AQ}$.

Таблица 5.2

Коэффициенты парного взаимодействия между водой/рассолом и другими компонентами водной фазы многокомпонентной системы

Неводный компонент	Коэффициент парного взаимодействия с водой/рассолом $K_{ij,AQ}$
Углеводород ^{*)}	$(1 + a_0 c_{sw}) A_0 + (1 + a_1 c_{sw}) A_1 T_{ri} + (1 + a_2 c_{sw}) A_2 T_{ri}^2$ где T_{ri} – приведенная температура углеводорода; $a_0 = 0,017407; a_1 = 0,033516; a_2 = 0,011478;$ $A_0 = 1,112 - 1,7369\omega_i^{-0,1}; A_1 = 1,1001 + 0,83\omega_i;$ $A_2 = -0,15742 - 1,0988\omega_i; i = \text{углеводород}.$
Азот (N_2)	$-1,70235(1 + 0,025587c_{sw}^{0,75}) +$ $0,44338(1 + 0,08126c_{sw}^{0,75})T_{r,N_2}$
Дюксид углерода (CO_2)	$-0,31092(1 + 0,15587c_{sw}^{0,75}) +$ $0,2358(1 + 0,17837c_{sw}^{0,98})T_{r,CO_2} -$ $21,2566 \exp(-6,7222T_{r,CO_2} - c_{sw})$
Сероводород (H_2S)	$-0,20441 + 0,23426T_{r,H_2S}$

^{*)} Используемые значения ацентрического фактора ω : для метана 0,0108; для этана 0,0998; для пропана 0,1517; для бутанов 0,1931.

Таблица 5.3

Коэффициенты парного взаимодействия между водой и другими компонентами неводных фаз (в том числе в природных газах)

Неводный компонент	Коэффициент парного взаимодействия с водой $K_{ij,NA}$
Метан (CH_4)	0,4850
Этан (C_2H_6)	0,4920
Пропан (C_3H_8)	0,5525
Бутаны (C_4H_{10})	0,5091
C_{5+}	0,5000
Азот (N_2)	0,4778
Диоксид углерода (CO_2)	0,1896
Сероводород (H_2S)	$0,19031 - 0,05965 \cdot T_{r,H_2S}$

Отметим, что в неводной фазе коэффициенты парного взаимодействия между водой и другими компонентами, за исключением сероводорода, являются константами и не зависят от минерализации равновесной водной фазы. Коэффициент парного взаимодействия сероводорода с водой линейно зависит от приведенной температуры H_2S ($T_{r,H_2S} = T / T_{CH_2S}$).

В следующих подразделах рассмотрим постановки различных задач расчета парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах, содержащих воду.

5.9.3. Двухфазное равновесие газ – водный раствор

Примечание: в рассматриваемой системе $(N+1)$ компонентов, причем 1-й компонент – вода. В водной фазе растворяются L веществ: компоненты 2, ..., $L+1$. При этом $L \leq N$. Следовательно, водная фаза состоит из $(L+1)$ компонентов, а равновесная с ней "влажная" газовая фаза – из $(N+1)$ компонентов (включая воду).

Случай 1

Дано:

- компонентный состав газовой фазы на безводной (сухой) основе $y_{i,dry} (i = 2, \dots, N+1)$;
- давление p ;
- температура T .

Определить:

- мольную долю сухого газа во "влажной" газовой фазе y_{dry} ;
- мольный компонентный состав пластовой минерализованной водной фазы $x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}$.
- мольный компонентный состав влажной газовой фазы $y_1, \dots, y_{N+1}$.

Двухфазное равновесие газ – водный раствор описывает следующая система уравнений:

$$\begin{cases} f_{i,g} - f_{i,w} = 0, & i = 1, \dots, L+1 \\ y_i - y_{i,dry} \cdot y_{dry} = 0, & i = 2, \dots, N+1 \\ y_1 + y_{dry} - 1 = 0 \\ \sum_{i=1}^{L+1} x_{i,w} - 1 = 0 \end{cases} \quad (5.105)$$

Здесь $f_{i,g}, f_{i,w}$ – соответственно летучесть i -го компонента в газовой и водной фазах.

Система (5.105) состоит из $(N + L + 3)$ уравнений и содержит то же число неизвестных: $y_1, \dots, y_{N+1}, x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}, y_{dry}$.

Система (5.105), как и системы уравнений в следующих подразделах, эффективно решаются одним из методов решения систем нелинейных алгебраических уравнений, например, методом Ньютона. Выражения для летучестей компонентов фаз определяются выбранным уравнением состояния (см. главу 4, а также предыдущий подраздел 5.9.2).

Случай 2

Дано:

- суммарный состав смеси $z_i, i = 1, \dots, N + 1$ (включая воду, которая является первым компонентом);
- давление p ;
- температура T .

Определить:

- компонентный состав газовой фазы $y_1, \dots, y_{N+1}$;
- компонентный состав водной фазы $x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w} \quad (L \leq N)$;
- мольные доли фаз F_V, F_W .

Двухфазное равновесие газ – водный раствор описывает следующая система уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{ll} f_{i,g} - f_{i,w} = 0, & i = 1, \dots, L + 1 \\ z_i - y_i F_V - x_{i,w} F_W = 0, & i = 1, \dots, L + 1 \\ z_i - y_i F_V = 0 & i = L + 2, \dots, N + 1 \\ F_V + F_W - 1 = 0 \\ \sum_{i=1}^{L+1} x_{i,w} - 1 = 0 \end{array} \right. \quad (5.106)$$

Здесь $f_{i,g}, f_{i,w}$ – соответственно летучесть i -го компонента в газовой и водной фазах.

Система (5.106) состоит из $(L + N + 4)$ уравнений и содержит такое же число неизвестных: $y_1, \dots, y_{N+1}, x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}, F_V, F_W$.

5.9.4. Двухфазное равновесие углеводородная (УВ) жидкость (нефть) – водный раствор

Примечание: в рассматриваемой системе $(N+1)$ компонентов, причем 1-й компонент – вода. В водной фазе растворяются L веществ: компоненты 2, ..., $L+1$. При этом $L \leq N$. Следовательно, водная фаза состоит из $(L+1)$ компонентов. В УВ жидкой фазе не растворяется вода, поэтому УВ жидкая фаза состоит из N компонентов: 2, ..., $N+1$.

Случай 1

Дано:

- мольный компонентный состав УВ жидкой фазы $x_{i,0} (i = 2, \dots, N+1)$;
- давление p ;
- температура T .

Определить:

- мольный компонентный состав пластовой минерализованной водной фазы $x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}$.

Двухфазное равновесие УВ жидкость – водный раствор описывает следующая система уравнений:

$$\begin{cases} f_{i,0} - f_{i,w} = 0, & i = 2, \dots, L+1 \\ \sum_{i=1}^{L+1} x_{i,w} - 1 = 0 \end{cases} \quad (5.107)$$

Здесь $f_{i,0}, f_{i,w}$ – соответственно летучесть i -го компонента в УВ жидкой ("нефтяной") и водной фазах.

Система (5.107) состоит из $(L+1)$ уравнений и содержит то же число неизвестных: $x_1, \dots, x_{L+1}$.

Случай 2

Дано:

- суммарный состав смеси $z_i, i = 1, \dots, N+1$ (включая воду, которая является первым компонентом);
- давление p ;
- температура T .

Определить:

- компонентный состав УВ жидкой фазы $x_{2,0}, \dots, x_{N+1,0}$;
- компонентный состав водной фазы $x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}$.
- мольные доли фаз F_O, F_W .

Двухфазное равновесие УВ жидкость – водный раствор описывает следующая система уравнений:

$$\begin{cases} f_{i,0} - f_{i,w} = 0, & i = 2, \dots, L+1 \\ z_1 - x_{1,w} F_W = 0, \\ z_i - x_{i,0} F_O - x_{i,w} F_W = 0 & i = 2, \dots, L+1 \\ z_i - x_{i,0} F_O = 0 & i = L+2, \dots, N+1 \\ F_O + F_W - 1 = 0 \\ \sum_{i=1}^{L+1} x_{i,w} - 1 = 0 \end{cases} \quad (5.108)$$

Здесь $f_{i,0}, f_{i,w}$ – соответственно летучесть i -го компонента в УВ жидкой ("нефтяной") и водной фазах.

Система (5.108) состоит из $(L+N+3)$ уравнений и содержит такое же число неизвестных: $x_{2,0}, \dots, x_{N+1,0}, x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}, F_O, F_W$.

5.9.5. Давление начала ретроградной углеводородной (УВ) конденсации в системе природная газоконденсатная смесь – водный раствор

Примечание: в рассматриваемой системе $(N+1)$ компонентов, причем 1-й компонент – вода. В газовой фазе растворяются все $(N+1)$ веществ. В водной фазе растворяются L веществ: компоненты 2, ..., $L+1$. При этом $L \leq N$. Следовательно, водная фаза состоит из

$(L+1)$ компонентов. В конденсирующейся УВ жидкой фазе не растворяется вода, поэтому УВ жидкая фаза состоит из N компонентов: 2, ..., $N+1$.

Дано:

- суммарный мольный компонентный состав смеси $z_i, i = 1, \dots, N+1$ (включая воду, которая является первым компонентом);
- температура T .

Определить:

- давление начала ретроградной УВ конденсации p_S ;
компонентный мольный состав сосуществующих фаз:
- газовой $y_1, \dots, y_{N+1}$;
- УВ жидкой $x_{2,0}, \dots, x_{N+1,0}$;
- водной $x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}$;
- мольную долю сосуществующих фаз F_V, F_W .

Трехфазное равновесие газ – УВ жидкость – водный раствор описывает в данной задаче следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} f_{i,g} - f_{i,w} &= 0, & i &= 1, \dots, L+1 \\ f_{i,g} - f_{i,0} &= 0 & i &= 2, \dots, N+1 \\ z_i - y_i F_V - x_{i,w} F_W &= 0, & i &= 1, \dots, L+1 \\ z_i - y_i F_V &= 0 & i &= L+2, \dots, N+1 \\ F_V + F_W - 1 &= 0 \end{aligned} \quad (5.109)$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} y_i - 1 = 0$$

$$\sum_{i=2}^{N+1} x_{i,0} - 1 = 0$$

Здесь $f_{i,g}, f_{i,0}, f_{i,w}$ – соответственно летучесть i -го компонента в газовой, УВ жидкой и водной фазах.

Система (5.109) состоит из $(2N + L + 5)$ уравнений и содержит такое же число неизвестных:

$$p_S, y_1, \dots, y_{N+1}, x_{2,0}, \dots, x_{N+1,0}, x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}, F_V, F_W.$$

5.9.6. Давление начала разгазирования в системе УВ жидкая фаза – водный раствор

Примечание: в рассматриваемой системе $(N+1)$ компонентов, причем 1-й компонент – вода. В водной фазе растворяются L веществ: компоненты 2, ..., $L+1$. При этом $L \leq N$. В УВ жидкой фазе не растворяется вода, поэтому УВ жидкая фаза состоит из N компонентов: 2, ..., $N+1$. В образующейся газовой фазе растворяются все $(N+1)$ компонентов рассматриваемой системы.

Дано:

- суммарный мольный компонентный состав смеси $z_i, i = 1, \dots, N+1$ (включая воду, которая является первым компонентом);
- температура T .

Определить:

- давление начала разгазирования p_S ;
- мольный состав газовой фазы $y_1, \dots, y_{N+1}$;
- мольный состав УВ жидкой фазы $x_{2,0}, \dots, x_{N+1,0}$;
- мольный состав водной фазы $x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}$;
- мольную долю сосуществующих фаз F_O, F_W .

Трехфазное равновесие газ – УВ жидкость – водный раствор описывает в данной задаче следующая система уравнений (5.110):

$$f_{i,g} - f_{i,w} = 0 \quad i = 1, \dots, L+1$$

$$f_{i,g} - f_{i,0} = 0 \quad i = 2, \dots, N+1$$

$$z_1 - x_{1,w} F_W = 0$$

$$z_i - x_{i,0} F_O - x_{i,w} F_W = 0 \quad i = 2, \dots, L+1$$

$$z_i - x_{i,0} F_O = 0 \quad i = L+2, \dots, N+1$$

$$F_O + F_W - 1 = 0$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} y_i - 1 = 0$$

$$\sum_{i=2}^{N+1} x_{i,0} - 1 = 0$$

Здесь $f_{i,g}, f_{i,0}, f_{i,w}$ – соответственно летучесть i -го компонента в газовой, УВ жидкой и водной фазах.

Система (5.110) состоит из $(2N + L + 5)$ уравнений и содержит такое же число неизвестных:

$$P_S, y_1, \dots, y_{N+1}, x_{2,0}, \dots, x_{N+1,0}, x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}, F_O, F_W.$$

5.9.7. Трехфазное равновесие газ – УВ жидкая фаза – водный раствор в системе заданного состава

Примечание: в рассматриваемой системе $(N + 1)$ компонентов, причем 1-й компонент – вода. В водной фазе растворяются L веществ: компоненты 2, ..., $L + 1$. При этом $L \leq N$. В равновесной газовой (паровой) фазе присутствуют все $(N + 1)$ компонентов рассматриваемой системы. Для УВ жидкой фазы рассмотрим 2 случая: в первом случае вода не растворяется в этой фазе, и поэтому фаза состоит из N компонентов: 2, ..., $N + 1$; во втором случае УВ жидкая фаза состоит из всех $(N + 1)$ компонентов системы.

Дано:

- суммарный мольный компонентный состав смеси $z_i, i = 1, \dots, N + 1$ (включая воду, которая является первым компонентом);
- давление p ;
- температура T .

Случай 1 (вода не растворяется в УВ жидкой фазе)

Определить:

- мольный состав газовой фазы $y_1, \dots, y_{N+1}$;
- мольный состав УВ жидкой фазы $x_{2,0}, \dots, x_{N+1,0}$;
- мольный состав водной фазы $x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}$;
- мольную долю сосуществующих фаз F_V, F_O, F_W .

Трехфазное равновесие газ – УВ жидкость – водный раствор описывает в данной задаче следующая система уравнений:

$$\begin{aligned}
 f_{i,g} - f_{i,w} &= 0, & i &= 1, \dots, L+1 \\
 f_{i,g} - f_{i,0} &= 0 & i &= 2, \dots, N+1 \\
 z_1 - y_1 F_V - x_{1,w} F_W &= 0 \\
 z_i - y_i F_V - x_{i,0} F_O - x_{i,w} F_W &= 0 & i &= 2, \dots, L+1 \\
 z_i - y_i F_V - x_{i,0} F_O &= 0 & i &= L+2, \dots, N+1 \\
 F_V + F_O + F_W - 1 &= 0 \\
 \sum_{i=1}^{N+1} y_i - 1 &= 0 \\
 \sum_{i=1}^{L+1} x_{i,w} - 1 &= 0
 \end{aligned} \tag{5.111}$$

Здесь $f_{i,g}, f_{i,0}, f_{i,w}$ – соответственно летучесть i -го компонента в газовой, УВ жидкой и водной фазах.

Система (5.111) состоит из $(2N + L + 5)$ уравнений и содержит такое же число неизвестных:

$$y_1, \dots, y_{N+1}, x_{2,0}, \dots, x_{N+1,0}, x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}, F_V, F_O, F_W.$$

Случай 2 (вода растворяется в УВ жидкой фазе)

Определить:

- мольный состав газовой фазы $y_1, \dots, y_{N+1}$;
- мольный состав УВ жидкой фазы $x_{1,0}, \dots, x_{N+1,0}$;
- мольный состав водной фазы $x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}$;
- мольную долю сосуществующих фаз F_V, F_O, F_W .

Трехфазное равновесие газ – УВ жидкость – водный раствор описывает в данной задаче следующая система уравнений:

$$\begin{aligned}
f_{i,g} - f_{i,w} &= 0, & i &= 1, \dots, L+1 \\
f_{i,g} - f_{i,0} &= 0 & i &= 1, \dots, N+1 \\
z_i - y_i F_V - x_{i,0} F_O - x_{i,w} F_W &= 0 & i &= 1, \dots, L+1 \\
z_i - y_i F_V - x_{i,0} F_O &= 0 & i &= L+2, \dots, N+1 \\
F_V + F_O + F_W - 1 &= 0 \\
\sum_{i=1}^{N+1} y_i - 1 &= 0 \\
\sum_{i=1}^{L+1} x_{i,w} - 1 &= 0
\end{aligned} \tag{5.112}$$

Система (5.112) состоит из $(2N + L + 6)$ уравнений и содержит такое же число неизвестных:

$$y_1, \dots, y_{N+1}, x_{1,0}, \dots, x_{N+1,0}, x_{1,w}, \dots, x_{L+1,w}, F_V, F_O, F_W.$$

Список литературы к главе 5

1. Брусиловский А.И. Методы расчета равновесия пар-жидкость // Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992, гл. 4, с.121-141.
2. Бузинов С.Н., Макеев Б.В., Николаев В.А и др. Испарение жидких углеводородов в пористой среде // ЭИ. Сер. Геология, бурение и разработка газовых месторождений. М., ВНИИЭгазпром. – 1977. – вып. 16. – с. 25-28.
3. Бузинов С.Н., Николаев В.А., Тер-Саркисов Р.М. О влиянии пористой среды на фазовые переходы газоконденсатных смесей // Нефтепромысловое дело. – 1974. – № 1. – с. 12-15.
4. Великовский А.С., Козловцева З.И., Юшкин В.В. Влияние пористой среды на потери конденсата в пласте // Газовая промышленность. – 1971. – № 2. – с. 5-8.
5. Гриценко А.И., Алиев З.С., Ермилов О.М., Ремизов В.В., Зотов Г.А. Руководство по исследованию скважин. М.: Наука, 1995, с. 64-71.
6. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин. Под ред. Г.А. Зотова, З.С. Алиева. М.: Недра, 1980, с. 36-40.
7. Королев А.В. Моделирование фазовых равновесий многокомпонентных систем с использованием уравнений состояния // Тр. ВНИИ. – 1984. – вып. 87. – с. 78-88.

8. Мамед-заде А.М., Рафибейли Н.М. О влиянии вещественного состава пористой среды на давление насыщения газожидкостной системы // Азерб. нефтяное хозяйство. – 1970. – № 10. – с. 37-38.

9. Мамед-заде А.М., Рафибейли Н.М. Изменения давления насыщения газожидкостной системы в зависимости от количества содержания глин в пористой среде // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 1970. – № 11. – с. 35-37.

10. Мискевич В.Е. Влияние пористой среды на фазовые превращения газоконденсатных систем // Проблемы нефти и газа Тюмени. – 1980. – вып. 47. – с. 47-51.

11. Муркес М.Н. Расчет фазовых равновесий при численном решении задач фильтрации многокомпонентных смесей в процессах разработки углеводородных залежей // Сб. научн. тр. Всесоюзн. нефтегаз. НИИ. – М.: 1985. вып. 91. – с. 32-37.

12. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: Справочное пособие. М.: Недра, 1991.

13. Намиот А.Ю., Бондарева М.М. Растворимость газов в воде под давлением. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 147 с.

14. Намиот А.Ю. Различие свойств нефти в пределах нефтеносной залежи // Исследования в области физики пласта. Тр. ВНИИ. – 1954. – Вып. 3. – с. 41-60.

15. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. М.: Недра, 1976.

16. Намиот А.Ю. Влияние капиллярных сил на фазовые равновесия в коллекторах нефтяных и газовых залежей // Теория и практика добычи нефти. Ежегодник ВНИИ. – М.: Недра, 1971. – с. 158-165.

17. Намиот А.Ю. Влияние остаточной воды на давление насыщения пластовой нефти // НТС по добыче нефти. – М.: Недра, 1971. – вып. 38. – с. 60-63.

18. Намиот А.Ю. Об одной причине несоответствия между давлением (температурой) фазового перехода в пласте и в пластовой пробе // Тр. ВНИИ. 1976. – Вып. 52. – с. 91-96.

19. Намиот А.Ю. Адсорбция компонентов газа на поверхности коллекторов газовых залежей // Разработка нефтяных месторождений и гидродинамика пласта. Тр. ВНИИ. – 1974. – Вып. 9. – с. 60-70.

20. Намиот А.Ю. Влияние коллектора на давление насыщения нефтей // Проблемы разработки нефтяных и нефтегазовых месторождений. Тр. ВНИИ. – 1983. – Вып. 83. – с. 18-24.

21. Намиот А.Ю. Расчеты фазовых равновесий в нефтегазовых системах // Справочное руководство по проектированию разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Проектирование разработки. – М.: Недра, 1983. – с. 30-60.

22. *Николаев В.А., Бузинов С.Н., Тер-Саркисов Р.М. и др.* Влияние пород коллектора на некоторые термодинамические характеристики газоконденсатных систем // ЭИ. Геология, бурение и разработка газовых месторождений. – М., ВНИИЭгазпром. – 1976. – вып. 2. – с. 18-21.

23. *Пешкин М.А., Тер-Саркисов Р.М., Славская М.Ю.* Роль сорбционных процессов в разработке газовых месторождений // Газовая промышленность. – 1979. – № 9. с. 32-34.

24. *Пешкин М.А., Тер-Саркисов Р.М., Славская М.Ю.* Изменение компонентного состава газа истощающихся месторождений // Газовая промышленность. – 1981. – № 11. – с. 30-31.

25. *Тер-Саркисов Р.М., Николаев В.А., Саркисов В.Г.* Изучение свойств газоконденсатных смесей в пористой среде в закритической области давлений // Реф. сб.: Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: ВНИИЭгазпром, 1978, № 8, с. 34-38.

26. *Требин Ф.А., Задора Г.И.* Экспериментальное изучение влияния пористой среды на фазовые превращения газоконденсатных систем // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 1968. – № 8. – с. 37-41.

27. *Baker L.E., Pierce A.C., Luks K.D.* Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria // SPEJ, 1982, v. 22, pp. 731-742.

28. *Clark C.R.* Adsorption and desorption of light paraffinic hydrocarbons in dry water-saturated sand-clay packs: studies to determine the effect of these phenomena on the PVT behaviour of natural gases and gas condensates in the reservoir. – PhD Thesis, U. of Kansas, Lawrence, Kan. – 1969. – 48 p.

29. *Danesh A., Krinis D., Henderson G.D., Peden J.M.* Visual investigation of retrograde phenomena and gas condensate flow in porous media // Revue de l'institut francais du petrole. 1990. – vol. 45. – № 1. – pp. 79-87.

30. *Danesh A., Henderson G.D., Peden J.M.* Experimental investigation of critical condensate saturation and its dependence on interstitial water saturation in water- wet rocks // SPE Reservoir Engineering. – August 1991. – pp. 336-342.

31. *Firoozabadi A.* Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. McGraw-Hill, 1999.

32. *Fussell D.D., Yanosik J.L.* An iterative sequence for phase equilibrium calculations incorporating the Redlich-Kwong equation-of-state // SPE Journal. – 1978. – June. – pp. 173-182.

33. *Fussell L.T.* A Technique for calculating multiphase equilibria // SPE Journal. – 1979. – August – pp. 203-210.

34. *McCain Jr. W.D.* Reservoir–Fluid Property Correlations – State of the Art // SPE Reservoir Engineering. – 1991, May, pp. 266-272.

35. *Michelsen M.L.* Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures // *Fluid Phase Equilibria*, 4, 1980, pp.1-10.
36. *Michelsen M.L.* The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability // *Fluid Phase Equilibria*, 9, 1982 a, pp. 1-19.
37. *Michelsen M.L.* The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation // *Fluid Phase Equilibria*, 9, 1982 b, pp. 21-40.
38. *Murray W.* Methods for Unconstrained Optimization. Academic Press, London, 1972.
39. *Oxford C.E.*, *Huntington R.* Vaporization of hydrocarbons from an unconsolidated sand // *Tr. AIME*, v. 198, 1953. – p. 318-322.
40. *Pedersen K.S.*, *Fredenslund Aa.*, *Thomassen P.* Properties of Oils and Natural Gases. – Houston, Texas: Gulf Publishing Co. – 1989.
41. *Pedersen K.S.*, *Thomassen P.*, *Fredenslund Aa.* Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1984. – v. 23. – № 1. pp. 163-170.
42. *Pedersen K.S.*, *Thomassen P.*, *Fredenslund Aa.* Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 2. Flash and PVT calculations with the SRK equation of state // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1984. – v. 23. – № 3. pp. 556-573.
43. *Pedersen K.S.*, *Thomassen P.*, *Fredenslund Aa.* Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculations procedures using the SRK equation of state // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1985. – v. 24. – № 4. pp. 948-954.
44. *Peng D.Y.*, *Robinson D.B.* Two and three phase equilibrium calculations for coal gasification and relate processes // *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*, ACS Symposium Series 133 (1980).
45. *Peng D.Y.*, *Robinson D.B.* A new two-constant equation of state // *Ind. Eng. Chem. Fund.* (1976), v. 15, № 1, pp. 59-64.
46. *Sigmund P.M.*, *Dranchuk P.M.*, *Morrow N.R.* Retrograde condensation in porous media // *SPE Journal*. – 1973. – № 2. pp. 93-104.
47. *Soreide I.*, *Whitson C.H.* Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂ and H₂S with pure water and NaCl brine // *Fluid Phase Equilibria* (1992), v. 77, pp. 217-240.
48. *Whitson C.H.*, *Brulé M.R.* Phase Behavior. SPE Monograph Series. Richardson, Texas, 2000.
49. *Weinaug C.F.*, *Cordell J.C.* Revaporization of butane and pentane from sand // *Tr. AIME*, v. 179, 1949, pp. 303-312.

ГЛАВА 6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТОВЫХ УВ СМЕСЕЙ

6.1. Классификация залежей по фазовому состоянию и свойствам пластовых флюидов

По исходному фазовому состоянию пластовых смесей залежи делятся на одно- и двухфазные.

В однофазных залежах содержатся либо только сухой газ (газовая залежь), либо газоконденсатная смесь (газоконденсатная залежь), либо пластовая нефть (нефтяная залежь).

В двухфазных залежах могут одновременно находиться газоконденсатная смесь и нефть. Обычно газоконденсатная смесь образует "газовую шапку" над нефтяной частью залежи.

Двухфазные залежи делятся на несколько видов:

- газонефтяные и газоконденсатнонефтяные, в которых основная часть залежи нефтяная, а газовая шапка занимает меньший объем;
- нефтегазовые и нефтегазоконденсатные, в которых газовая шапка по объему превышает нефтяную часть системы.

Пластовую смесь можно условно "расчленить" на две составляющие: первая – группа компонентов C_5 + высшие (далее C_{5+}), вторая – совокупность компонентов, каждый из которых в чистом виде при стандартных условиях (0,1 МПа и 20 °С) является газом. Эта группа компонентов называется растворенным газом. Она состоит в основном из метана, этана, пропана и бутанов. В значительных количествах могут присутствовать также диоксид углерода, сероводород, азот.

Для характеристики количества растворенного в нефти газа применяют понятие "газосодержание". Определим потенциальное газосодержание как отношение объема, занимаемого в стандартных условиях группой "газовых" компонентов, к массе компонентов группы C_{5+} . При этом определении единицей газосодержания является м³/т. Принимая, что в стандартных условиях 1 моль растворенного газа занимает объем 0,02404 м³, газосодержание можно рассчитать следующим образом:

$$G_1 = \frac{(1 - z_{C_{5+}}) 24040}{z_{C_{5+}} M_{C_{5+}}}, \quad (6.1)$$

где $z_{C_{5+}}$, $M_{C_{5+}}$ – соответственно мольная доля в составе пластовой нефти и молярная масса группы C_{5+} , г/моль.

Если объем, занимаемый растворенным газом, относить не к массе компонентов группы C_{5+} , а к объему, занимаемому ими в тех же стандартных условиях, то единицей газосодержания будет $\text{м}^3/\text{м}^3$, т.е.

$$\Gamma_2 = \Gamma_1 \rho_{C_{5+}}, \quad (6.2)$$

где $\rho_{C_{5+}}$ – плотность группы C_{5+} в стандартных условиях, $\text{г}/\text{см}^3$.

Газосодержание пластовых нефтей изменяется от долей единицы до нескольких сотен $\text{м}^3/\text{т}$, что в значительной степени определяет большой диапазон изменения давления насыщения от нескольких единиц до 60 МПа и более.

Природные газы подразделяются на три группы [12].

1. Газы, добываемые из чисто газовых месторождений. Они представляют собой "сухой" газ, практически не содержащий углеводородов группы C_{5+} .

2. Газы, добываемые из газоконденсатных месторождений. Пластовые УВ смеси называют газоконденсатными, если природные газы содержат углеводороды группы C_{5+} в таком количестве, что при изотермическом снижении давления в пласте происходит конденсация жидкой фазы.

В пластовых условиях они состоят из смеси газовых компонентов и растворенной в ней смеси углеводородов группы C_{5+} . При приведении к стандартным условиям газоконденсатная смесь сепарируется на "сухой" газ и стабильный конденсат (далее – конденсат), в основном состоящий из углеводородов группы C_{5+} и содержащий небольшое количество растворенных "газовых" компонентов.

Для характеристики количества растворенных в газоконденсатной смеси углеводородов группы C_{5+} применяют понятие "потенциальное содержание группы C_{5+} ". В предположении, что 1 моль газоконденсатной смеси при стандартных условиях занимает объем $0,02404 \text{ м}^3$, потенциальное содержание C_{5+} рассчитывают по формуле

$$P_1 = z_{C_{5+}} M_{C_{5+}} / 0,02404, \quad (6.3)$$

где P_1 рассчитывается в $\text{г}/\text{м}^3$ пластового газа; $z_{C_{5+}}$ – мольная доля C_{5+} в составе газоконденсатной смеси; $M_{C_{5+}}$ – молярная масса группы C_{5+} , $\text{г}/\text{моль}$.

Если использовать не массу группы C_{5+} , а ее объем при стандартных условиях, то, разделив P_1 на $\rho_{C_{5+}}$, получим потенциальное содержание C_{5+} в $\text{см}^3/\text{м}^3$ пластового газа.

В инженерной практике используют и понятие "потенциальное содержание C_{5+} на сухой газ". Оно физически более обосновано и отличается тем, что массу (или объем в стандартных условиях) группы

C_{5+} относят к объему в стандартных условиях только части пластовой смеси, не содержащей компонентов группы C_{5+} :

$$P_2 = z_{C_{5+}} M_{C_{5+}} / [0,02404 / (1 - z_{C_{5+}})], \quad (6.4)$$

где P_2 рассчитывается в г/м^3 сухого газа.

Потенциальное содержание C_{5+} в газоконденсатной смеси – такая же важная в инженерной практике характеристика, как и газосодержание нефти. Сравнение формул (6.1) и (6.4) показывает, что потенциальное содержание на "сухой" газ – как бы "перевернутое" газосодержание.

Потенциальное содержание группы C_{5+} газоконденсатных смесей может принимать значения от единиц до сотен г/м^3 , что является одним из основных факторов, определяющих диапазон изменения давления начала конденсации от единиц до десятков МПа.

3. Газы, дегазирующиеся при промысловой сепарации добываемой пластовой нефти, называются нефтяными. По своим свойствам они близки к газам, добываемым из газоконденсатных месторождений и содержат, помимо метана, значительное количество этана, пропана, бутанов и некоторое количество легкокипящих углеводородов группы C_{5+} .

Примеры составов и свойств природных газов приведены в работах [2, 4, 12] и в главе 1.

Согласно исследованиям Г.Ф. Требина и др. [11] молекулярная масса и плотность углеводородных систем непрерывно и плавно изменяются от природных газов, содержащих практически один метан, до твердых углеводородов (окозеритов), состоящих из сложных высокомолекулярных соединений. Авторы работы [11] предложили классифицировать залежи по физико-химическим характеристикам смесей природных углеводородов в пластовых условиях (табл. 6.1).

Для газовой смеси пластовая температура значительно превышает не только критическую температуру, но и критическую точку. Следовательно, при любых значениях давления в пласте эта смесь находится в газовом состоянии.

При увеличении мольного содержания в пластовой смеси пропана и бутанов примерно до 15 % ширина петли фазовой диаграммы увеличивается, но пластовая температура, в основном, по-прежнему остается выше критической. Однако на поверхности в специальном промысловом оборудовании можно создать условия, при которых температура смеси будет ниже критической, и смесь перейдет в парожидкостное состояние. В результате из добываемого газа извлекают такие ценные вещества, как пропан, бутаны и компоненты группы C_{5+} , количество которых в пластовой смеси данного типа обычно не превышает 1 % мол.

Таблица 6.1

**Классификация залежей по свойствам пластовых смесей
(по Г.Ф. Требину, Н.В. Чарыгину, Т.М. Обуховой)**

Класс	Залежь	Плотность при пластовых условиях, г/см ³	Молекулярная масса
I	Газовая	$< 0,225 \div 0,25$	< 20
II	Газоконденсатная	$0,225 \div 0,45$	$20 \div 40$
III	Нефтяная переходного состояния	$0,425 \div 0,65$	$35 \div 80$
IV	Нефтяная	$0,625 \div 0,9$	$75 \div 275$
V	Тяжелой нефти и твердых углеводородов	$> 0,875$	> 225

Для газоконденсатной смеси пластовая температура больше критической, но меньше критической температуры. При начальном пластовом давлении смесь находится в газовом состоянии. Но при снижении давления ниже давления начала конденсации смесь переходит в двухфазное парожидкостное состояние. Доля жидкой фазы растет вплоть до достижения давления максимальной конденсации. При дальнейшем снижении давления жидкая фаза испаряется. Однако немаловажно то, что наиболее интенсивное испарение должно происходить при низких давлениях, которые не достигаются при разработке месторождений. Кроме того, в пористой среде испарению выпавшей жидкой фазы могут препятствовать силы взаимодействия с поверхностью породы.

Выпадение жидкой фазы вследствие ретроградных явлений – основная проблема разработки газоконденсатных залежей. Вследствие ретроградной конденсации в пласте безвозвратно теряются значительные запасы таких ценных компонентов, как углеводороды группы C_{5+} . Чем выше содержание компонентов группы C_{5+} в пластовой смеси, тем больше их потери при разработке залежи. Это объясняется тем, что с увеличением содержания C_{5+} критическая температура приближается к пластовой и, следовательно, при снижении давления ниже давления начала конденсации выпадение жидкой фазы происходит все более интенсивно.

Залежи нефтяного переходного состояния иначе можно назвать залежами летучих нефтей (зарубежный термин "volatile oil"). Они характеризуются значительным содержанием в пластовой нефти газообразных и легкокипящих углеводородов и высокими значениями пластовых давлений и температур. Критическая температура летучей нефти ненамного выше пластовой температуры. В околокритической зоне двухфазной области фазовой диаграммы линии равного объемного содержания жидкой фазы (изоплеры) располагаются близко друг к другу. Это объясняет то, что при снижении давления ниже давления начала кипения происходит бурное разгазирование пластовой смеси, что резко уменьшает нефтеотдачу при разработке залежей летучих нефтей на естественном режиме.

Данные табл. 6.1 показывают, что четких границ между свойствами пластовых флюидов залежей соседних классов не существует. Приведенные диапазоны изменения плотности и молекулярной массы отражают имеющуюся статистику, и граничные значения свойств смесей перекрывают друг друга. Это особенно показательно при разграничении газоконденсатных залежей и нефтяных залежей переходного состояния (летучих нефтей). В зависимости от температуры в залежи одна и та же пластовая смесь может в одном случае идентифицироваться как газоконденсатная, а в другом (при более низкой пластовой температуре) – как летучая нефть. Это наглядно иллюстрирует фазовая диаграмма пластовой смеси горизонта В-196 Анастасьевского месторождения (рис. 6.1), рассчитанная на основе описанного в гл. 4 обобщенного кубического уравнения состояния. Мольный состав смеси (%) следующий: азот – 2,69; диоксид углерода – 3,31; метан – 60,95; этан – 10,89; пропан – 6,66; бутаны – 2,84; группа C_{5+} – 12,66. Молекулярная масса C_{5+} равна 170. Рассчитанное по формуле (6.4) потенциальное содержание группы C_{5+} равно 1025 г/м^3 сухого газа (потенциальное газосодержание, определенное по формуле (6.1), составило $976 \text{ м}^3/\text{т}$).

Пластовая смесь моделировалась системой из 15 компонентов, причем группа C_{5+} представлена 9 компонентами-фракциями в соответствии с данными фракционной разгонки и описанной ниже методикой составления модели пластовой смеси при использовании уравнения состояния. Расчетная критическая температура смеси равна 92°C , критическое давление – 50,3 МПа. Поскольку пластовая температура (120°C) выше критической, то исследуемую систему можно идентифицировать как газоконденсатную с давлением начала конденсации 49,1 МПа. Если бы пластовая температура была менее 92°C (что вполне возможно), то пластовая смесь идентифицировалась бы как летучая нефть.

Американский исследователь Ч. Кронквист провел анализ пластовых смесей различных типов в зависимости от их газосодержания

[7]. Газосодержание, как критерий соотношения в пластовой смеси газообразных компонентов и углеводородов группы C_{5+} , рассчитывалось не только для нефтей, но и для газоконденсатных систем и даже газовых смесей с очень малым содержанием углеводородов группы C_{5+} .

Ч. Кронквист отмечает, что в диапазоне газосодержания $270 \div 620 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ни по значению газосодержания, ни по плотности стабилизированной жидкой фазы добываемого сырья нельзя судить, в каком фазовом состоянии находится система природных углеводородов в пластовых условиях. Например, были случаи, когда товарная жидкая смесь с плотностью $720 \text{ кг}/\text{м}^3$ соответствовала нефтяной системе, а с плотностью $880 \text{ кг}/\text{м}^3$ – газоконденсатной смеси.

Цвет стабильной жидкой фазы также не является однозначной характеристикой типа пластовой смеси. Так, известны случаи, когда конденсат имел черный цвет, что обычно характерно для нефтей. На основе анализа значительного количества экспериментальных исследований Ч. Кронквист полагает, что молярное содержание в пластовой смеси компонентов группы C_{7+} , равное 11 %, можно считать условной границей раздела между газоконденсатными системами и летучими нефтями.

Ф. Мозес отмечает, что составы околоскритических нефтей (т.е. летучих нефтей) обычно характеризуются молярным содержанием C_{7+} от 12,5 до 20 % и очень значительным количеством этана (до 40 %) [21]. Пластовые флюиды, содержащие более 12,5 % C_{7+} , в залежи в основном являются жидкой фазой. Те, что содержат менее 12,5 %, в основном находятся в газовом состоянии. Однако известны случаи, когда пластовая смесь, содержащая лишь около 10 % C_{7+} , являлась летучей нефтью, а смесь с 15,5 % C_{7+} – газоконденсатной системой. В первом случае плотность группы C_{7+} была аномально высокой, а во втором – очень низкой. По оценкам Ф. Мозеса, газосодержание летучих нефтей находится в диапазоне от 360 до $540 \text{ м}^3/\text{м}^3$, а газоконденсатных смесей – от 540 до $27000 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Плотность стабильной жидкости в случае летучих нефтей обычно (но не всегда) более $0,83 \text{ г}/\text{см}^3$, а – стабильного конденсата $0,74 \div 0,83 \text{ г}/\text{см}^3$. Напомним также и сведения, приведенные в п.1.1. главы 1: плотность особо легких нефтей (класс "0") не превышает $0,83 \text{ г}/\text{см}^3$.

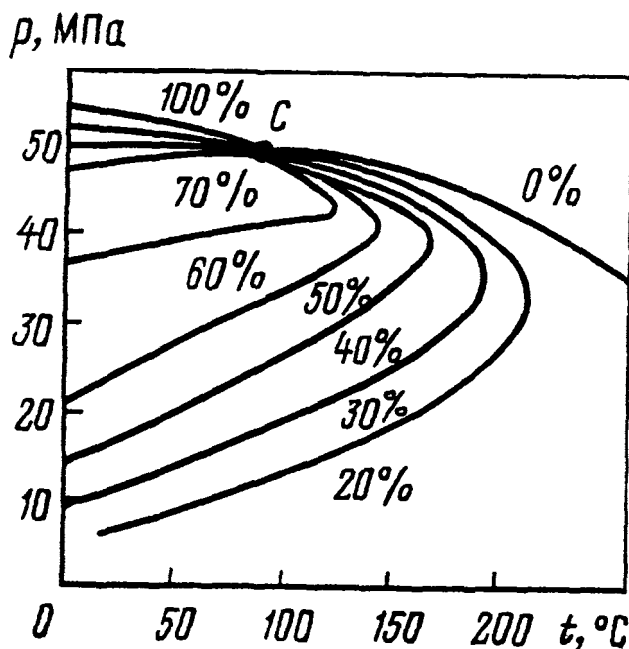


Рис. 6.1. Фазовая диаграмма пластовой смеси с изоплерами.
С — критическая точка

6.2. Понятие модели пластовой смеси

При использовании уравнения состояния для моделирования фазового равновесия и теплофизических свойств многокомпонентной системы необходимы следующие данные, характеризующие эту смесь: мольный компонентный состав; свойства каждого компонента — критические давление и температура, ацентрический фактор; коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов.

Поскольку нефтяные и газоконденсатные смеси — это сложнейшие системы, состоящие из большого числа углеводородов различного строения и неуглеводородных компонентов, то в расчетах фазового состояния используют модели пластовых смесей. Обычно в моделях

реальными компонентами являются N_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, $n-C_4H_{10}$.

Группа вышекипящих углеводородов C_{5+} расчленяется на фракции, каждая из которых рассматривается как компонент системы. Такой подход позволяет оперировать с разумным количеством компонентов смеси практически без потери точности в описании фазового равновесия системы и теплофизических свойств фаз. Поскольку более тяжелые углеводороды менее интенсивно испаряются в паровую фазу, то состав и свойства группы C_{5+} в равновесных фазах при парожидкостном равновесии существенно различаются (за исключением окологритической области). Расчленение группы C_{5+} на фракции позволяет решить эту проблему и правильно описывать как количественное соотношение между паровой и жидкой фазами, так и их составы и физические свойства.

Мольная доля компонентов – фракций в составе пластовой смеси определяется на основе данных стандартных лабораторных физико-химических исследований. Однако методически порядок лабораторных исследований газоконденсатных и нефтяных систем различен, поэтому сначала рассмотрим газоконденсатную систему, а затем – нефтяную.

6.3. Моделирование газоконденсатных систем

Состав пластовой газоконденсатной системы получают в результате проведения промысловых исследований скважин на газоконденсатность и последующих лабораторных физико-химических исследований отобранных проб сырого конденсата и газа сепарации. Методика определения состава пластовой газоконденсатной смеси (пластового газа) подробно описана в инструкциях. В итоге имеются следующие данные:

- ✓ мольный состав пластового газа Z_i , включающий доли неуглеводородных компонентов, углеводородов до пентанов включительно и группы C_6+ высшие;
- ✓ потенциальное содержание группы C_{5+} в пластовом газе $П_{C_5+}$;
- ✓ компонентный состав газов сепарации $y_i^{гс}$, дегазации $y_i^{гд}$ и дебутанизации $y_i^{гдб}$, а также количество z -молей этих газов $n^{гс}$, $n^{гд}$, $n^{гдб}$, приходящееся на 1000 z -молей газа сепарации;
- ✓ плотность при стандартных условиях и молекулярная масса дебутанизированного конденсата (ДБК);
- ✓ результаты определения фракционного состава дебутанизированного конденсата (выделяются каждые 10 % об. ДБК) и, если имеются, данные исследования ДБК по истинным температурам кипения (ИТК, выделяются фракции через 10 °С) с определением плотности при стандартных условиях и молекулярной массы выкипающих фракций.

Расчеты для определения мольной доли фракций – компонентов в составе группы C_{5+} пластового газа проводятся в следующей последовательности:

1. Выделяют N фракций ДБК. В принципе разбивка на фракции ДБК может быть произвольной. Главное, чтобы были известны или могли быть определены плотность при стандартных условиях, молекулярная масса и средняя температура кипения фракции. Обычно это фракции, соответствующие каждому 10 % об. выкипания. Последняя фракция, как правило, соответствует невыкипающему остатку. Потери (обычно около 2 % об.) добавляют к первой, наиболее летучей фракции.

2. Обозначим $(\rho_4^{20})_i$ плотность i -й фракции при 20 °С и 0,101325

МПа, отнесенную к плотности дистиллированной воды при тех же условиях. Эта величина безразмерная и численно равна плотности фракции в г/см³.

Если не известны плотность $(\rho_4^{20})_i$ и молекулярная масса M_i выделенных 1, ..., $N-1$ фракций, то их определяют либо по данным разгонки по ИТК (где определяется ρ_4^{20} и M каждой 10-градусной фракции и, следовательно, можно рассчитать соответствующие величины для каждой выделенной в п.1 фракции с учетом температуры начала и конца ее кипения, либо, в случае отсутствия экспериментальных данных, следующим образом.

В 1978 г. А.Фирузабади и Д.Катц опубликовали результаты исследования свойств конденсатов и дегазированных нефтей нескольких десятков месторождений [18]. В России подобные исследования проведены во ВНИПИгаздобыче. Анализ 59 ДБК подтвердил, что при отсутствии экспериментальных данных плотность и молекулярную массу фракции группы C_{5+} пластовой смеси можно принять в соответствии со значениями, приведенными в табл. 6.2 (здесь плотность фракции при стандартных условиях 20 °С и 0,101325 МПа, выраженная в г/см³, численно равна ρ_4^{20}). Отметим, что данные табл. 6.2 используются в широко известном вычислительном комплексе Eclipse.

Содержащиеся в табл. 6.2 фракции образуют так называемую SCN – группу (аббревиатура от Standard Carbon Number, т.е. фракции со стандартными номерами углерода). Пределы выкипания фракций выбраны таким образом, что верхний предел в каждом интервале равен температуре кипения + 0,5 °С n -алкана с тем же количеством атомов углерода, что и в обозначении фракции. Таким образом,

$$0,5^\circ\text{C} + t_{\text{кип}} \left[n - C_{n-1} H_{2(n-1)+2} \right] < t_{\text{кип}} \text{ фракции } C_n \leq \\ 0,5^\circ\text{C} + t_{\text{кип}} \left[n - C_n H_{2n+2} \right].$$

Плотность фракций может быть определена интерполяцией табличных значений в соответствии со средней температурой кипения.

Плотность последней фракции $(\rho_4^{20})_N$ можно рассчитать по известной плотности ДБК в целом и значениям плотности остальных фракций $(\rho_4^{20})_i, i = 1, N-1$. Соответствующее выражение получается следующим образом.

Полагаем, что для смеси фракций справедлив закон Амага, т.е. $V = \sum_{i=1}^N V_i$. Тогда выполняется равенство $\frac{1}{(\rho_4^{20})_{\text{ДБК}}} = \sum_{i=1}^N \frac{g_i}{(\rho_4^{20})_i}$.

Учитывая связь между массовой g_i и объемной V_i долями i -той фракции

$$g_i = V_i (\rho_4^{20})_i / \left[\sum_{j=1}^N V_j (\rho_4^{20})_j \right], \quad (6.5)$$

имеем следующую зависимость: $(\rho_4^{20})_{ДБК} = \sum_{i=1}^N V_i (\rho_4^{20})_i$.

Отсюда получаем выражение для расчета величины $(\rho_4^{20})_N$:

$$(\rho_4^{20})_N = \frac{(\rho_4^{20})_{ДБК} - \sum_{i=1}^{N-1} V_i (\rho_4^{20})_i}{V_N}. \quad (6.6)$$

Приведенные в табл. 6.2 значения молярной массы фракций хорошо согласуются с величинами, получаемыми по классической номограмме Смита-Ватсона, устанавливающей связь между плотностью, температурой кипения и молярной массой углеводородных фракций [8]. Данная номограмма аппроксимирована несколькими авторами. Сравнение результатов расчетов с данными номограммы и табл. 6.2 позволяет рекомендовать для расчета молярной массы фракций следующие зависимости:

$$\text{при } \rho_4^{20} \leq 0,9 \quad M = 5,805 \cdot 10^{-5} \left[T_b^{2,3776} / (\rho_{15,5}^{15,5})^{0,9371} \right] \quad (6.7)$$

$$\text{при } \rho_4^{20} > 0,9 \quad M = 2,452 \cdot 10^{-7} \left[T_b^{3,2156} / (\rho_{15,5}^{15,5})^{0,9371} \right] \quad (6.8)$$

Таблица 6.2

Свойства фракций группы C₅₊ природных углеводородных систем

Углеводородная фракция	Пределы выкипания, °C		Средняя температура кипения, °C	Плотность при станд. условиях, г/см ³	Молярная масса, г/моль
	от	до			
C ₅	Начало кип.	36,5	32	0,634	72,2
C ₆	36,5	69,2	63,9	0,685	84
C ₇	69,2	98,9	91,9	0,722	96
C ₈	98,9	126,1	116,7	0,745	107
C ₉	126,1	151,3	142,2	0,764	121
C ₁₀	151,3	174,6	165,8	0,778	134
C ₁₁	174,6	196,4	187,2	0,789	147
C ₁₂	196,4	216,8	208,3	0,800	161
C ₁₃	216,8	235,9	227,2	0,811	175
C ₁₄	235,9	253,9	246,4	0,822	190
C ₁₅	253,9	271,1	266	0,832	206

C ₁₆	271,1	287,3	283	0,839	222
C ₁₇	287,3	303	300	0,847	237
C ₁₈	303	317	313	0,852	251
C ₁₉	317	331	325	0,857	263
C ₂₀	331	344	338	0,862	275
C ₂₁	344	357	351	0,867	291
C ₂₂	357	369	363	0,872	305
C ₂₃	369	381	375	0,877	318
C ₂₄	381	392	386	0,881	331
C ₂₅	392	402	397	0,885	345
C ₂₆	402	413	408	0,889	359
C ₂₇	413	423	419	0,893	374
C ₂₈	423	432	429	0,896	388
C ₂₉	432	441	438	0,899	402
C ₃₀	441	450	446	0,902	416

Корреляция (6.7) предложена Симом и Даубертом в 1980 г. [32], а выражение (6.8) – Педерсеном, Томассеном и Фреденслундом в 1984 г. [23]. В (6.7), (6.8) T_b – средняя температура кипения фракции, K ; $\rho_{15,5}^{15,5}$ – плотность фракции при 15,5 °C (60 °F, стандарт SPE), отнесенная к плотности дистиллированной воды при 15,5 °C. Существует линейная зависимость между ρ_4^{20} и $\rho_{15,5}^{15,5}$ фракции:

$$\rho_{15,5}^{15,5} = 0,99345 \cdot \rho_4^{20} + 0,00907. \quad (6.9)$$

Молярная масса последней фракции устанавливается следующим образом.

По определению $M_{ДБК} = \sum_{i=1}^N x_i M_i$, где $M_{ДБК}$ – молярная масса

ДБК; x_i – мольная доля i -ой фракции; N – число фракций ДБК.

Поскольку $x_i = \left[(\rho_4^{20})_i V_i / M_i \right] / \sum_{j=1}^N (\rho_4^{20})_j V_j / M_j$, то,

подставляя в предыдущую формулу, получаем

$$M_{ДБК} = \frac{\sum_{i=1}^N (\rho_4^{20})_i V_i}{\sum_{j=1}^N (\rho_4^{20})_j V_j / M_j} = \frac{\sum_{i=1}^N (\rho_4^{20})_i V_i}{\sum_{j=1}^N \rho_j V_j / M_j} = \frac{(\rho_4^{20})_{ДБК}}{\sum_{j=1}^{N-1} (\rho_4^{20})_j V_j / M_j + (\rho_4^{20})_N V_N / M_N}$$

и окончательно

$$M_N = \frac{(\rho_4^{20})_N V_N}{\frac{\rho_{ДБК}}{M_{ДБК}} - \sum_{i=1}^{N-1} (\rho_4^{20})_i V_i / M_i}. \quad (6.10)$$

Для оценки средней температуры кипения (K) последней фракции воспользуемся, в зависимости от плотности, одним из выражений (6.7), (6.8):

$$(\rho_4^{20})_N \leq 0,9 \quad T_b = 60,5 \cdot M^{0,4206} (\rho_{15,5}^{15,5})_N^{0,3941} \quad (6.11)$$

$$\left(\rho_4^{20}\right)_N > 0,9 \quad T_b = 113,7 \cdot M^{0,311} \left(\rho_{15,5}^{15,5}\right)_N^{0,2914} \quad (6.12)$$

3. Вычислим мольную долю каждой фракции в ДБК

$$x_i^{ДБК} = \frac{\left(\rho_4^{20}\right)_i V_i / M_i}{\sum_{j=1}^N \left(\rho_4^{20}\right)_j V_j / M_j} \quad (6.13)$$

Таким образом, известны свойства каждой фракции ДБК (плотность ρ_4^{20} , молярная масса и средняя температура кипения) и его мольный фракционный состав.

4. Выделим в отдельную фракцию ту часть углеводородов группы C_{5+} пластовой смеси, которая перешла в газы сепарации, дегазации и дебутанизации. Рассчитаем характеристики этой фракции: молярную массу $M_{C_{5+}}^r$, плотность $\left(\rho_4^{20}\right)_{C_{5+}}^r$, среднюю температуру кипения.

Молярная масса вычисляется по составу и количеству газов сепарации, дегазации и дебутанизации:

$$M_{C_{5+}}^r = \frac{M_{C_{5+}}^{ГС} \cdot n_{C_{5+}}^{ГС} + M_{C_{5+}}^{ГД} \cdot n_{C_{5+}}^{ГД} + M_{C_{5+}}^{ГДБ} \cdot n_{C_{5+}}^{ГДБ}}{n_{C_{5+}}^{ГС} + n_{C_{5+}}^{ГД} + n_{C_{5+}}^{ГДБ}}, \quad (6.14)$$

где $n_{C_{5+}}^{ГС}$; $n_{C_{5+}}^{ГД}$; $n_{C_{5+}}^{ГДБ}$ – соответственно число молей компонентов группы C_{5+} в газах сепарации, дегазации и дебутанизации, приходящееся на 1000 молей газа сепарации. Если не известен компонентный состав, то в соответствии с инструкцией по исследованию на газоконденсатность [4], с приемлемой точностью молярную массу группы C_{5+} в газах дегазации и дебутанизации можно принять равной 80 г/моль. Величину $M_{C_{5+}}^{ГС}$, при отсутствии газохроматографических данных, можно приблизительно установить по зависимости молярной массы C_{5+} в сепарированном газе от температуры сепарации

$$M_{C_{5+}}^{ГС} = 78,44 - 34,63 \cdot (T/100) + 12,86 \cdot (T/100)^2, \quad (6.15)$$

где T – температура сепарации, K .

Плотность данной фракции определяется либо с учетом компонентного состава, либо по зависимости Крэга, применяемой для смесей жидких углеводородов

$$\rho_{15,5}^{15,5} = \frac{1,03 \cdot M_{C_{5+}}^r}{44,3 + M_{C_{5+}}^r} \quad (6.16)$$

Переход к ρ_4^{20} осуществляется, в соответствии с (6.9), по формуле $\rho_4^{20} = 1,0066 \cdot \rho_{15,5}^{15,5} - 0,00913$. Средняя температура кипения устанавливается согласно (6.11).

5. Определим молярную массу группы C_{5+} пластовой смеси по известному значению ее потенциального содержания $\Pi_{C_{5+}}$ (г/м³ пластового газа) и мольной доле в пластовой смеси $z_{C_{5+}}$ (% мол.):

$$M_{C_{5+}} = \frac{\Pi_{C_{5+}} \cdot 2,404}{z_{C_{5+}}} \quad (6.17)$$

Так как группа C_{5+} пластовой смеси состоит из ДБК и компонентов, перешедших в газы сепарации, дегазации и дебутанизации, то

$M_{C_{5+}} = x_{\text{ДБК}} \cdot M_{\text{ДБК}} + x_{C_{5+}}^{\Gamma} \cdot M_{C_{5+}}^{\Gamma}$ и, поскольку $x_{\text{ДБК}} + x_{C_{5+}}^{\Gamma} = 1$, мольная доля ДБК в группе C_{5+} пластовой смеси равна

$$x_{\text{ДБК}} = \frac{M_{C_{5+}} + M_{C_{5+}}^{\Gamma}}{M_{\text{ДБК}} - M_{C_{5+}}^{\Gamma}}. \quad (6.18)$$

6. Завершающий этап – расчет мольной доли каждой фракции в пластовой смеси. Всего имеется $(N+1)$ фракций: фракция, характеризующая смесь компонентов группы C_{5+} , которые перешли в газы сепарации, дегазации и дебутанизации, а также N фракций ДБК. Поскольку мольная доля группы C_{5+} в пластовой смеси равна $z_{C_{5+}}$, то мольная доля первой фракции

$$z^{\Gamma} = z_{C_{5+}} \cdot (1 - x_{\text{ДБК}}), \quad (6.19)$$

а мольная доля каждой из N фракций ДБК

$$z_i^{\text{ДБК}} = z_{C_{5+}} \cdot x_{\text{ДБК}} \cdot x_i^{\text{ДБК}} \quad (6.20)$$

6.4. Моделирование нефтяных систем

Состав пластовой нефти определяют в результате исследования глубинной пробы или специально приготовленной рекомбинированной пробы.

Представительные глубинные пробы можно получить в скважинах, работающих на установившемся режиме превышения забойного давления над давлением насыщения нефти.

Если пластовое давление равно давлению насыщения нефти, то глубинная проба нефти не является представительной вследствие дегазации УВ жидкой фазы при ее фильтрации к скважине. В этом случае

состав пластовой нефти определяют на основе составления материального баланса (рекомбинации) газового и жидкого потоков добываемой смеси.

Ниже рассмотрены варианты составления моделей пластовой нефти как при получении глубинной пробы, так и при наличии данных о сепарации добываемой смеси.

6.4.1. Моделирование пластовой нефти на основе данных исследования глубинной пробы

Пробу пластовой нефти подвергают однократной сепарации в лаборатории при стандартных условиях 20 °С и 0,101325 МПа (так называемая стандартная сепарация). Замеряют объем выделившегося газа и массу дегазированной нефти. Вычисляют газосодержание – отношение объема выделившегося газа к массе нефти. Далее определяют компонентный состав газа (% мол.) и характеристики дегазированной нефти: плотность при стандартных условиях, молярную массу, фракционный и компонентный состав.

На основе данных, полученных при лабораторных физико-химических исследованиях, рассчитывают мольный компонентный состав пластовой нефти. Напомним, что мольная доля компонента – это концентрация, выраженная отношением числа молей этого компонента к общему числу молей всех компонентов.

Число молей i -го компонента в газе, выделившемся при стандартной сепарации и приходящемся на 1 т дегазированной нефти, $n_{i,г} = y_i \Gamma / 0,02404$. Здесь y_i – мольная доля i -го компонента в газе; Γ – газосодержание, м³/т; 0,02404 м³ – объем 1 моля газа при 20 °С и 0,101325 МПа.

Число молей i -го компонента в $n_{дн}$ молях дегазированной нефти $n_{i,дн} = x_i n_{дн}$. Так как $n_{дн} = 10^6 / M_{дн}$, то мольная доля i -го компонента в пластовой нефти

$$z_i = \frac{n_{i,г} + n_{i,дн}}{n_{г} + n_{дн}} = \frac{(y_i \Gamma / 0,02404) + (x_i 10^6 / M_{дн})}{(\Gamma / 0,02404) + (10^6 / M_{дн})} = \frac{y_i \Gamma + x_i (24040 / M_{дн})}{\Gamma + (24040 / M_{дн})} \quad (6.21)$$

Здесь $M_{дн}$ – молярная масса дегазированной нефти, г/моль.

Таким образом, для расчета мольного компонентного состава пластовой нефти по (6.21) необходимо знать, в дополнение к имеющимся данным, мольную долю i -го компонента в дегазированной нефти.

В зависимости от имеющихся данных исследования дегазированной нефти можно получить различные модели пластовой нефти. Поэтому рассмотрим 2 варианта.

В первом из них представлены результаты исследования фракционной разгонки дегазированной нефти в % об., а во втором – в % мас. Подчеркнем, что в обоих рассматриваемых вариантах итоговая модель пластовой нефти будет состоять из "газовых" компонентов до бутанов включительно и компонентов-фракций группы C_{5+} .

Модель 1

Даны результаты исследования фракционного состава дегазированной нефти в % об., ее плотность при стандартных условиях и молярная масса.

При разбиении на фракции дегазированной нефти полностью сохраняются описанный выше (п. 6.3) методический подход и формулы (6.5 ÷ 6.13), применяемые при расчленении на фракции дебутанизированного конденсата.

В отдельный компонент модели пластовой нефти выделяется смесь углеводородов C_{5+} , содержащаяся в газе стандартной сепарации. Молярная масса этой фракции

$$M_{C_{5+}, Г} = \frac{\sum_{i=1}^k y_i M_i}{y_{C_{5+}}}, \quad (6.22)$$

где $y_{C_{5+}}$ – мольная доля компонентов группы C_{5+} в газе стандартной сепарации; y_i , M_i – соответственно мольная доля и молярная масса i -го компонента группы C_{5+} в газе стандартной сепарации; k – общее число выделенных компонентов группы C_{5+} в газе стандартной сепарации.

Плотность данного компонента модели пластовой нефти вычисляется либо по формуле (6.16) с учетом (6.9) для перехода к принятым в России стандартным условиям, либо по аддитивности на основе компонентного состава, плотности и молярной массы каждого компонента группы C_{5+} . Средняя температура кипения рассчитывается по выражению (6.11).

В результате, при разбиении группы C_{5+} модели пластовой нефти образуются $(N + 1)$ компонентов: рассмотренная выше фракция,

характеризующая группу C_{5+} в газе стандартной сепарации, а также N фракций дегазированной нефти.

Искомый мольный состав модели пластовой нефти рассчитывается по формуле (6.21). Отметим, что для "газовых" компонентов (до бутанов включительно) и первого компонента группы C_{5+} модели пластовой нефти их доля в дегазированной нефти x_i равна 0, а для компонентов — фракций дегазированной нефти значения y_i равны 0.

Модель 2

Даны результаты исследования фракционного состава (% мас.) жидкой УВ фазы после стандартной сепарации, ее плотность и молярная масса. В отличие от примера, представленного в табл. 6.3, известна массовая доля (%) газовых компонентов, растворенных в жидкой УВ фазе стандартной сепарации. Часто приводятся и результаты измерения плотности и молярной массы отдельных выкипающих фракций. В табл. 6.4, 6.5 приведены примеры представления результатов лабораторных исследований. Модель пластовой нефти будет состоять из "газовых" компонентов до бутанов включительно и фракций группы C_{5+} , соответствующих сепарированной нефти. Количество фракций группы C_{5+} может варьироваться. Например, с целью уменьшения числа компонентов модели несколько "соседних" фракций могут объединяться. В этом случае плотность укрупненной фракции рассчитывается по аддитивности на основе значений плотности и доли в смеси объединяющихся мелких фракций. Молярная масса укрупненной фракции также вычисляется на основе ее значений для объединяющихся фракций и их доли в сепарированной нефти. Средняя температура кипения новой фракции рассчитывается затем, например, по формуле, следующей из (6.7):

$$T_b = \left[\frac{10^5}{5,805} \cdot M \cdot (0,99345 \rho_4^{20} + 0,00907)^{0,9371} \right]^{-2,3776} \quad (6.23)$$

Здесь T_b измеряется в градусах Кельвина. Напомним, что ρ_4^{20} — это безразмерная величина, определяемая отношением плотности УВ жидкости при стандартных условиях (20 °C и 0,101325 МПа) к плотности дистиллированной воды при тех же термобарических условиях. Величина ρ_4^{20} численно равна плотности исследуемой УВ жидкости в г/см³.

Для того, чтобы рассчитать состав пластовой нефти по формуле (6.21), необходимо знать мольный компонентный состав рекомбинируемых газовой и УВ жидкой фаз стандартной сепарации.

Сначала вычисляем значение мольной доли каждого из «газовых» компонентов смеси (т.е. до бутанов включительно) в жидкой фазе $x_{i, \text{нд}}$ с использованием закона Рауля (5.2) и выражения (5.4) для упругости насыщенных паров p_{si} вещества:

$$x_{i, \text{нд}} = y_i p / p_{si}(T), \quad (6.24)$$

где T – рабочая температура.

Затем производится переход от мольных долей к массовым с учетом пропорциональной коррекции полученных значений для того, чтобы их сумма по всем «газовым» компонентам равнялась известной из лабораторных исследований величине g_{1+C_4}

$$g_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^{C_4} x_j M_j} \cdot g_{1+C_4} \quad (6.25)$$

Полагаем, что модель пластовой нефти состоит из N компонентов (включая и «газовые», массовая доля каждого из которых в сепарированной нефти уже известна). Для всех компонентов, кроме последнего (C_{N+}), известны молярная масса и плотность ρ_4^{20} . При этом значения «кажушейся» плотности ρ_4^{20} «газовых» компонентов, растворенных в сепарированной УВ жидкой фазе, принимаются следующими: для метана 0,26; для этана 0,35; для пропана 0,50; для изобутана 0,56; для н-бутана 0,58.

Напомним, что при отсутствии экспериментальных значений молярной массы и плотности ρ_4^{20} УВ фракций соответствующие значения можно оценить по данным, содержащимся в табл. 6.2.

Молярная масса последней фракции сепарированной нефти вычисляется следующим образом:

$$M_N = \frac{g_N}{\frac{1}{M_{CH}} - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{g_i}{M_i}}, \quad (6.26)$$

где M_{CH} – молярная масса сепарированной нефти; g_i – массовая доля i -го компонента N – компонентной модели сепарированной нефти.

Таблица 6.3

**Результаты лабораторного исследования фракционного состава
сепарированной нефти (% объемн.)**

Начало кипения, °С	Температура, °С				
48	100	120	160	180	200
Отгоняется в % объемн.	13	19	30	34	39
Температура, °С	220	240	260	280	300
Отгоняется в % объемн.	43	48	52	56	61

Таблица 6.4

**Результаты лабораторного исследования фракционного состава
сепарированной нефти (% мас.)**

Температурные пределы отбора фракции, °С	Выход на нефть, % мас.	Плотность при стандартных условиях, кг/м ³	Молярная масса, г/моль
C ₁ – C ₄ ^{*)}	5,6		
НК ^{**) – 60}	8,7	640,9	
60 – 95	12,9	698,7	
95 – 122	10,9	726,8	
122 – 150	7,4	740,4	
150 – 200	15,2	760,8	
200 – 250	13,5	813,3	169
250 – 300	10,3	828,4	186
300 – 350	6,3	841,5	202
350 – 400	4,8		248

^{*)} "газовые" компоненты до бутанов включительно

^{**)} начало кипения.

Таблица 6.5

Результаты лабораторного исследования разгонки нефти по истинным температурам кипения (ИТК) и характеристики фракций

Интервал температур кипения, °С	Массовая доля, %	Плотность при стандартных условиях, кг/м ³	Молярная масса, г/моль
Газ по C ₄	2,12	—	—
28 – 75	2,26	640	—
75 – 100	2,36	680	—
100 – 112	2,36	710	108
112 – 128	2,42	720	—
128 – 140	2,50	740	—
140 – 156	5,29	755	142
156 – 166	2,61	770	—
166 – 180	2,61	780	168
180 – 194	2,74	800	—
194 – 212	2,85	810	—
212 – 230	2,80	820	190
230 – 250	2,74	825	—
250 – 270	2,74	830	—
270 – 300	5,54	840	232
300 – 321	2,85	850	—
321 – 340	2,74	856	278
340 – 360	2,80	860	—
360 – 378	2,92	870	—
378 – 400	2,92	880	330
400 – 418	2,85	885	—
418 – 435	2,92	890	—
435 – 480	5,81	905	425
Остаток	30,25	—	—

Плотность последней фракции сепарированной нефти в предположении справедливости закона Амага рассчитывается так:

$$\left(\rho_4^{20}\right)_N = \frac{g_N}{\frac{1}{\left(\rho_4^{20}\right)_{CH}} - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{g_i}{\left(\rho_4^{20}\right)_i}} \quad (6.27)$$

Мольная доля в сепарированной нефти i -го компонента модели пластовой нефти вычисляется с учетом того, что известны массовые доли всех компонентов в сепарированной нефти и их молярная масса:

$$x_i = \frac{g_i / M_i}{\sum_{j=1}^N g_j / M_j}, \quad i = 1, \dots, N \quad (6.28)$$

Теперь нужно идентифицировать содержание фракций – компонентов модели пластовой нефти в группе C_{5+} газа стандартной сепарации. Для этого используется равенство (6.24), а полученные значения мольных долей компонентов группы C_{5+} нормируются с учетом того, что их сумма должна быть равной величине, полученной в результате хроматографического анализа газа стандартной сепарации:

$$y_i = \frac{x_i p_{si}}{\sum_{C_{5+}} x_j p_{sj}} \cdot y_{C_{5+}} \quad (6.29)$$

Итак, имеются все необходимые данные для расчета мольного состава модели пластовой нефти по формуле (6.21).

6.4.2. Моделирование пластовой нефти на основе рекомбинации газовой и жидкой фаз при двухступенчатом разделении добываемой смеси

Получим модель пластовой нефти в результате покомпонентного материального баланса разделяющихся фаз добываемой УВ продукции.

Пусть из скважины добываемая многокомпонентная система поступает в сепаратор первой ступени, в котором поддерживаются давление P_1 и температура T_1 .

На выходе из сепаратора отбираются пробы газовой фазы и насыщенной УВ жидкой фазы, и измеряется их расход за одинаковый отрезок времени.

Затем полученная проба газированной УВ жидкой фазы подвергается однократному разгазированию в лаборатории при

термобарических условиях окружающей среды p_o, T_o , близких к условиям стандартной сепарации (20 °C, 0,101 МПа). Измеряются объем, плотность, молекулярная масса и исследуется компонентный состав газовой и жидкой фаз, полученных в результате однократного разгазирования.

Проводится хроматографический анализ пробы газовой фазы, отобранной из сепаратора первой ступени.

Полученные данные используются для расчета компонентного состава поступающей из скважины пластовой смеси.

В табл. 6.6 представлен пример данных, использованных для получения состава пластовой УВ смеси на основе результатов отбора проб на платформе морского месторождения (данные взяты из монографии K.S. Pedersen, Aa. Fredenslund, P. Thomassen "Properties of Oils and Natural Gases").

Отметим, что в табл. 6.6 $C_5, \dots, C_9$ – это фракции, температурные интервалы выкипания которых приведены в табл. 6.2.

Имеются также следующие результаты измерений:

- ✓ отношение газ / УВ жидкость в сепараторе первой ступени
- ✓ $GOR_1 = 442 \text{ ст.м}^3/\text{м}^3$ сепарированной УВ жидкости;
- ✓ отношение газ / УВ жидкость при стандартной сепарации в лаборатории $GOR_L = 36,9 \text{ ст.м}^3/\text{м}^3$ сепарированной УВ жидкости (STO);
- ✓ объемный коэффициент УВ жидкости при стандартной сепарации в лаборатории $b = 1,165 \text{ м}^3$ жидкости сепарации первой ступени / м^3 УВ жидкости после стандартной сепарации (STO);
- ✓ молярная масса УВ жидкости после стандартной сепарации $M_{STO} = 160,4 \text{ г/моль}$;
- ✓ плотность УВ жидкости после стандартной сепарации $\rho_{STO} = 860 \text{ кг/м}^3$.

Таблица 6.6

**Результаты хроматографического и фракционного анализа
углеводородных фаз,
полученных при двухступенчатом разделении добываемой смеси**

Компонент (или фракция)	Жидкая УВ фаза после стандартной сепарации (STO), % мол.	Газовая УВ фаза после стандартной сепарации, % мол.	Газовая УВ фаза после сепарации 1-й ступени, % мол.
N₂	0.00	0.20	0.66
CO₂	0.00	3.96	5.65
CH₄	0.00	24.86	68.81
C₂H₆	0.20	20.40	12.86
C₃H₈	2.14	28.42	7.94
<i>i</i>-C₄H₁₀	1.10	4.78	0.94
<i>n</i>-C₄H₁₀	4.25	10.95	1.96
C₅	7.00	4.74	0.76
C₆	6.66	1.05	0.22
C₇	11.90	0.54	0.15
C₈	13.14	0.10	0.05
C₉	7.73	0.00	0.00
C₁₀₊	45.88	0.00	0.00
Всего	100.00	100.00	100.00

Основой для рекомбинации выбирается 1 м³ УВ жидкой фазы, полученной после стандартной сепарации (STO). Рассчитывается количество молей каждого компонента (в том числе фракций C₅ ÷ C₉, остатка C₁₀₊) в этом 1 ст. м³ УВ жидкой фазы. Мольный объем идеального газа при атмосферном давлении 0,101325 МПа и 20 °С (стандартные условия) равен 0,02404 м³. Общее число молей газа, соответствующее 1 ст. м³ УВ жидкой фазы, может быть рассчитано следующим образом:

$$N_{GAS} = GOR / (0,02404 \times T / 293,15), \quad (6.30)$$

где T – температура окружающей среды (градусы Кельвина), при которой измеряется объем (м^3) газовой фазы GOR (от gas/oil ratio), приходящийся на 1 м^3 УВ жидкой фазы стандартной сепарации. Отметим, что значение GOR в рассматриваемом примере зависит от стадии расчетов и может быть равным как GOR_1 , так и GOR_L .

Зная количество молей газа и его компонентный состав, можно вычислить количество молей каждого компонента в обеих газовых смесях (т.е. при сепарации первой ступени и при дегазации насыщенной УВ жидкой фазы в лаборатории), приходящееся на 1 м^3 дегазированной УВ жидкости (STO).

Наконец, после сложения числа молей каждого компонента во всех потоках и последующего деления на общее количество молей всех компонентов во всех потоках, определяется искомый мольный состав добытой пластовой УВ смеси.

Рассмотрим пример рекомбинации УВ жидкой фазы стандартной сепарации, газовой фазы стандартной сепарации и газовой фазы после сепарации первой ступени на промысле (или морской платформе). Исходные данные приведены выше.

Вначале вычислим число молей в каждом потоке. Как отмечено ранее, базовой величиной является 1 м^3 УВ жидкой фазы стандартной сепарации (далее STO от “stock tank oil”).

Количество молей STO = $860000 \text{ г} / (160,4 \text{ г/моль}) = 5362$ молей.

Количество молей газа, выделившегося из УВ жидкой фазы при однократном разгазировании в лабораторин:

$$N_{\text{GAS,LAB}} = 36,9 \text{ м}^3 / (0,02404 \times 293,15 / 293,15) = 1535 \text{ молей.}$$

Объем газа (ст. м^3), выделившийся в сепараторе первой ступени и приходящийся на 1 м^3 STO:

$$V_{\text{GAS,SEP}} = 442 \times 1,165 = 514,9 \text{ ст.м}^3$$

Количество молей газа в $V_{\text{GAS,SEP}}$

$$N_{\text{GAS,SEP}} = 514,9 \text{ м}^3 / (0,02404 \times 293,15 / 293,15) = 21418 \text{ молей}$$

Общее число молей пластовой УВ смеси, приходящееся на 1 м^3 STO:

$$N_{\text{RES}} = 5362 + 1535 + 21418 = 28315 \text{ молей}$$

Число молей любого i -го компонента в каждом потоке можем вычислить умножением мольной доли этого компонента в рассматриваемом потоке на число молей потока. Количество молей i -го компонента в пластовой УВ смеси рассчитывается суммированием числа молей этого компонента по всем потокам.

Например, число молей пропана в пластовой смеси, приходящееся на 1 м^3 STO:

$$N_{C_3H_8} = (0,0214 \times 5362) + (0,2842 \times 1535) + (0,0794 \times 21418) = 2251,5$$

И, наконец, рассчитывается мольный компонентный состав пластовой смеси. Мольная доля i -го компонента вычисляется делением количества молей этого компонента на сумму молей всех компонентов пластовой смеси.

Результаты расчетов по изложенной методике показаны в табл. 6.7.

В следующем параграфе изложены способы расчленения на фракции группы C_{N+} , которые используются при отсутствии данных хроматографии или фракционного анализа этой группы компонентов пластовой УВ смеси.

Таблица 6.7

Количество молей каждого компонента в сепарационных потоках и результирующий состав пластовой УВ смеси

Компонент (или фракция)	Жидкая УВ фаза после стандартной сепарации (STO)	Газовая фаза после стандартной сепарации	Газовая УВ фаза после сепарации 1 ступени	Пластовая УВ смесь	
				число молей	% мол.
N_2	0	3,1	141,4	144,5	0,51
CO_2	0	60,8	1210,1	1270,9	4,49
CH_4	0	381,6	14737,7	15119,3	53,40
C_2H_6	10,7	313,1	2754,4	3078,2	10,87
C_3H_8	114,7	436,2	1700,6	2251,5	7,95
iC_4H_{10}	59,0	73,4	201,3	333,7	1,18
nC_4H_{10}	227,9	168,1	419,8	815,8	2,88
C_5	375,3	72,8	162,8	610,9	2,16
C_6	357,1	16,1	47,1	420,3	1,48
C_7	638,1	8,3	32,1	678,5	2,40
C_8	704,6	1,5	10,7	716,8	2,53
C_9	414,5	0	0	414,5	1,46
C_{10+}	2460,1	0	0	2460,1	8,69
Всего	5362,0	1535,0	21418,0	28315,0	100,0

6.5. Методы разбиения на фракции группы C_{N+}

Пусть известны молярная доля в смеси группы C_{N+} z_{N+} и ее молярная масса M_{N+} и плотность $(\rho_{15,5}^{15,5})_{N+}$.

Требуется разбить группу C_{N+} на фракции.

Метод 1

Автором метода является Куртис Витсон (C. Whitson) [33], который известен как крупный специалист в области моделирования pVT -свойств и фазовых превращений природных углеводородных систем.

Предполагается, что вероятностная плотность распределения фракций в группе C_{N+} определяется трехпараметрической гамма-функцией

$$p(M) = \frac{(M - \eta) \exp[(M - \eta) / \beta]}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)}, \quad (6.31)$$

где M – молярная масса, г/моль; α, β, η – параметры, определяющие распределение; Γ – гамма-функция.

Значение α дает кривизну распределения, величина η равна наименьшему возможному значению молярной массы фракции-компонента в группе C_{N+} . Параметр β определяется из равенства

$$\beta = (M_{N+} - \eta) / \alpha \quad (6.32)$$

Накопленная функция распределения вероятностей непрерывной случайной величины X $P(X \leq x)$ есть интеграл $p(X)$ от η до x :

$$P(X \leq x) = \int_{\eta}^x p(x) dx = e^{-y} \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{y^{\alpha+j}}{\Gamma(\alpha+j+1)} \right], \quad (6.33)$$

где $y = (x - \eta) / \beta$.

Молярная доля в группе C_{N+} фракции i , имеющей молярную массу в границах $[M_{i-1}, M_i]$, определяется интегралом функции $p(M)$ от M_{i-1} до M_i :

$$f_i = \int_{M_{i-1}}^{M_i} p(M) dM = P(M \leq M_i) - P(M \leq M_{i-1}) \quad (6.34)$$

Поэтому молярная доля в смеси i -го компонента-фракции z_i равна

$$z_i = z_{N+} f_i, \quad (6.35)$$

где z_{N+} – молярная доля в смеси группы C_{N+} .

Получим выражение для расчета средней молярной массы фракции-компонента i $\overline{M}_i$ (напомним, что $M_{i-1} < \overline{M}_i < M_i$). Так как

$$M_{N+} = \frac{\sum_i z_i M_i}{z_{N+}} = \sum f_i \overline{M}_i, \quad (6.36)$$

$$\sum_i [P(M \leq M_i, \alpha) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha)] =$$

$$\sum_i [P(M \leq M_i, \alpha + 1) - P(M \leq M_{i+1}, \alpha + 1)] = 1$$

(т.к. сумма вероятностей всех фракций равна 1 независимо от значения параметра α), то на основе равенства (6.32) получаем:

$$\sum_i f_i \overline{M}_i = \eta \sum_i [P(M \leq M_i, \alpha) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha)] +$$

$$\alpha \beta \sum_i [P(M \leq M_i, \alpha + 1) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha + 1)] \quad (6.37)$$

Из (6.37) следует, что

$$f_i \overline{M}_i = \eta [P(M \leq M_i, \alpha) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha)] +$$

$$\alpha \beta [P(M \leq M_i, \alpha + 1) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha + 1)].$$

Поскольку, согласно (6.34), $f_i = P(M \leq M_i, \alpha) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha)$, то

$$\overline{M}_i = \eta + \alpha \beta \frac{P(M \leq M_i, \alpha + 1) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha + 1)}{P(M \leq M_i, \alpha) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha)}. \quad (6.38)$$

Отметим, что в формуле (6.38) используется значение β , соответствующее равенству (6.32). В отсутствие других данных можно предположить, что $\alpha = 1$. Как отмечено выше, значение η равно минимальному возможному значению молярной массы фракции-компонента в группе C_{N+} . С. Whitson рекомендует для группы C_{7+} принимать значение $\eta = 92$. Для группы фракций C_{N+} используют следующее выражение:

$$\eta = 14N - 6, \quad (6.39)$$

где N равно номеру первой SCN (standard carbon number) фракции в группе фракций (см. табл. 6.2, в частном случае $N = 7$).

В практических расчетах используют равенство

$$P(X \leq x) = \frac{e^{-y} y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{y^j}{(\alpha + j)!} \quad (6.40)$$

Суммирование в (6.40) производится до тех пор, пока

$$\sum_{j+1} - \sum_j < 10^{-6}.$$

Помимо знания мольной доли фракций-компонентов группы C_{N+} в смеси и их молярной массы, при практических расчетах необходимо знать для каждой фракции-компонента плотность ρ_4^{20} и среднюю температуру кипения T_b .

Используем для этого характеристический фактор Ватсона

$$K_w \equiv (1,8T_b)^{1/3} / \rho_{15,5}^{15,5}, \quad (6.41)$$

где T_b – температура кипения, K ; напомним, что между ρ_4^{20} и $\rho_{15,5}^{15,5}$ существует линейная зависимость (6.9).

Из корреляций Сима-Дауберта для молярной массы (см. далее параграф 6.7) получаем:

$$T_b = 60,5 \cdot M^{0,421} \cdot (\rho_{15,5}^{15,5})^{0,394} \quad (6.42)$$

Следовательно, для группы фракций C_{N+} из (6.41), (6.42):

$$K_{w,N+} = 4,78 \times M_{N+}^{0,14} (\rho_{15,5}^{15,5})_{N+}^{-0,869} \quad (6.43)$$

Значение характеристического фактора предполагается неизменным для всех фракций группы C_{N+} и равным величине, рассчитанной по (6.43).

Тогда для всех фракций, кроме последней,

$$(\rho_{15,5}^{15,5})_i = 6,05 \times K_{w,N+}^{-1,1507} M_i^{0,161} \quad (6.44)$$

Другим способом оценки плотности фракций является использование данных табл. 6.2.

Пусть группа C_{N+} разбита на L фракций.

Для последней фракции группы C_{N+} из закона Амага следует:

$$(\rho_{15,5}^{15,5})_L = \frac{f_L M_L}{\frac{M_{N+}}{(\rho_{15,5}^{15,5})_{N+}} - \sum_{j=1}^{L-1} \frac{f_j M_j}{(\rho_{15,5}^{15,5})_j}}, \quad (6.45)$$

где суммирование в знаменателе ведется от первой до предпоследней фракции группы C_{N+} .

Средняя температура кипения фракций группы C_{N+} оценивается из равенства (6.42).

Метод 2

В основе метода лежит предположение о том, что мольная доля в пластовой смеси компонентов группы C_{N+} подчиняется следующей закономерности:

$$\ln z_i = A + B \times C_{N+,i}, \quad (6.46)$$

где z_i — мольная доля в пластовой смеси i -го компонента; $C_{N+,i}$ — число атомов углерода в SCN — группе, соответствующей рассматриваемой фракции группы C_{N+} .

Закономерность (6.46) использовали L.Yarborough (1978), K.S. Pedersen [22, 23] и др.

Если заменить число атомов углерода на молярную массу соответствующей фракции, то закономерность принимает вид:

$$\ln z_i = A + B \times M_i, \quad (6.47)$$

Значения коэффициентов A , B могут быть определены из системы двух уравнений, описывающих условия равенства заданным величинам мольной доли группы фракций z_{N+} и ее молярной массы M_{N+} :

$$\begin{cases} \sum_{i=N+1}^{N+L} z_i = z_{N+} \\ \frac{1}{z_{N+}} \sum_{i=N+1}^{N+L} z_i M_i = M_{N+} \end{cases} \quad (6.48)$$

Здесь L равно числу фракций, на которые разбивается группа C_{N+} ; M_{N+} — заданная величина молярной массы группы C_{N+} ; M_i — заданная молярная масса i -й фракции. Отметим, что значения M_i могут соответствовать, например, данным табл. 6.2.

Величины плотности и средней температуры кипения фракции группы C_{N+} можно вычислить так, как это описано выше в данном подразделе (см. формулы (6.41) ÷ (6.45)).

6.6. Расчет параметров фракций-компонент модели пластовой смеси

Для применения уравнения состояния при прогнозировании фазового состояния и теплофизических свойств многокомпонентных систем необходимо знать критическое давление p_C , критическую температуру T_C и ацентрический фактор ω каждого компонента. Любая

фракция группы C_{5+} нефтегазоконденсатной системы содержит не один углеводород, а их совокупность. Поскольку фракция – это условный компонент модели пластовой смеси, то и необходимые для моделирования природной системы величины критического давления, критической температуры и ацентрического фактора фракции являются условными. Очевидно, что значения T_C , p_C , ω фракций должны подчиняться закономерностям, присущим углеводородам группы C_{5+} . К известным свойствам каждой фракции, определяемым в процессе разбивки группы C_{5+} по результатам лабораторных физико-химических исследований, можно отнести среднюю температуру кипения T_b , плотность ρ_4^{20} (за рубежом $\rho_{15,5}^{15,5}$) и молекулярную массу M . Поэтому параллельно с совершенствованием уравнений состояния развивались методы расчета значений T_C , p_C , ω фракций групп C_{5+} , основанные на знании их реальных физических свойств – T_b , $\rho_4^{20}(\rho_{15,5}^{15,5})$, M . Практически все методы основаны на использовании корреляционных выражений, полученных аппроксимацией значений T_C , p_C , ω углеводородов с числом атомов углерода 5 и больше от соответствующих величин T_b , $\rho_4^{20}(\rho_{15,5}^{15,5})$.

Ниже описаны способы расчета T_C , p_C , ω фракций углеводородов, нашедшие наиболее широкое применение в инженерной практике при моделировании как процессов разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа, так и – процессов химической технологии.

Критическая температура

В 1964 г. Кэвett предложил вычислять T_C фракций следующим образом [14]

$$T_C = (768,0712 + 1,71337T - 0,10834 \cdot 10^{-1} T^2 + 0,3889 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,892158 \cdot 10^{-2} T \cdot A + 0,53095 \cdot 10^{-3} T^2 \cdot A + 0,32712 \cdot 10^{-7} T^2 \cdot A^2) / 1,8, \quad (6.49)$$

где

$$T_C - K; \quad T = 1,8 \cdot T_b - 459,67; \quad T_b - K; \quad A = 141,5 / \rho_{15,5}^{15,5} - 131,5.$$

В 1976 г. Кеслер и Ли опубликовали корреляцию [19]

$$T_C = [341,7 + 811 \cdot \rho_{15,5}^{15,5} + (0,04244 + 0,1174 \cdot \rho_{15,5}^{15,5})T +$$

$$\left(0,04669 - 3,2623 \cdot \rho_{15,5}^{15,5}\right) \cdot 10^5 / T \Big] / 1,8 \quad (6.50)$$

где $T_C - K$; $T = 1,8 \cdot T_b$; $T_b - K$.

В 1980 г. Дауберт и Сим, взяв предложенную в 1959 г. Нокзем форму аппроксимации, получили следующую зависимость [32]

$$T_C = \left[\exp \left(4,2009 \cdot T_b^{0,08615} \cdot \left(\rho_{15,5}^{15,5} \right)^{0,04614} \right) \right] / 1,8, \quad (6.51)$$

где $T_C - K$; $T_b - K$.

Расчеты значений T_C для фракций, свойства которых представлены в табл. 6.2, показали, что все корреляции дают практически одинаковые результаты, поэтому в инженерных расчетах можно пользоваться любой из них.

Критическое давление

Наиболее известные выражения для расчета p_C получены теми же авторами и опубликованы в тех же работах, которые содержали отмеченные выше формулы для вычисления T_C :

а) Кэветт, 1964 г. [14]:

$$p_C = \exp \left\{ 2,30259 \cdot \left[2,829041 + \left(0,9412011 \cdot 10^{-3} - 0,3047475 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,20876 \cdot 10^{-4} \cdot AT + 0,15141 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left(0,110479 \cdot 10^{-7} + 0,139496 \cdot 10^{-9} \cdot A \right) AT^2 - 0,482716 \cdot 10^{-7} \cdot A^2 T \right] \right\} 0,006895, \quad (6.52)$$

где

$$p_C - \text{МПа}; T = 1,8 \cdot T_b - 459,67; T_b - K; A = 141 / \rho_{15,5}^{15,5} - 131,5$$

б) Кеслер и Ли, 1976 г. [19]:

$$p_C = \exp \left[8,3634 - 0,0566 / \rho - \left(0,24244 + 2,2898 / \rho + 0,11857 / \rho^2 \right) \cdot 10^{-3} \cdot T + \right. \\ \left. \left(1,4685 + 3,648 / \rho + 0,47227 / \rho^2 \right) \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - \right. \\ \left. \left(0,42019 + 1,6977 / \rho^2 \right) 10^{-10} \cdot T^3 \right] \cdot 0,006895, \quad (6.53)$$

где $p_C - \text{МПа}$; $T = 1,8 \cdot T_b$; $T_b - K$; $\rho = \rho_{15,5}^{15,5}$.

в) Дауберт и Сим, 1980 г. [32]:

$$p_C = 6,1483 \cdot 10^6 T_b^{-2,3177} \rho^{2,485}, \quad (6.54)$$

где p_C – МПа; T_b – К; $\rho = \rho_{15,5}^{15,5}$.

Использование той или иной корреляции для расчета p_C фракций группы C_{5+} нефтегазоконденсатных смесей весьма сильно влияет на результаты прогнозирования их фазового состояния при высоких давлениях. В отдельных работах отдается предпочтение конкретным выражениям. Так, в 1978 г. Катц и Фирузабadi [18], в 1984 г. Педерсен, Томассен и Фреденслунд [23] рекомендовали для расчета T_C и p_C пользоваться выражениями Кэветта. В то же время Витсон в 1984 г. [34] на основании многочисленных расчетов для газоконденсатных и нефтяных систем пришел к выводу, что ни одна из корреляций не имеет преимуществ. Использование любой из них часто приводит к существенному различию экспериментальных и расчетных значений давления начала кипения нефтяных смесей. Опыт автора подтверждает это. Кроме того, весьма важным является то, что возникают значительные трудности с идентификацией типа пластовой смеси. Так, например, использование уравнения состояния Пенга-Робинсона в сочетании с расчетом p_C фракций по корреляции Кэветта (6.52) приводило к тому, что газоконденсатные системы с концентрацией группы C_{5+} более 8 % мол., но менее 10 % мол., неправильно идентифицировались как нефтяные.

Негативный опыт моделирования фазового состояния природных нефтегазоконденсатных систем с использованием различных корреляций при расчете p_C фракций группы C_{5+} привел к созданию иных подходов для их вычисления.

Рекомендуемый автором метод определения величины p_C фракций группы C_{5+} природных углеводородных систем излагается ниже, после материала о способах расчета ацентрического фактора.

Ацентрический фактор

Определение ацентрического фактора дано в главе 4 при описании принципа соответственных состояний (см. формулу (4.19)). Фактор ацентричности широко используется в качестве параметра, характеризующего сложность молекулы как в отношении ее геометрии, так и – полярности. Значения фактора ацентричности для многих веществ даны в справочниках [10, 28].

В соответствии с определением ацентрического фактора для вычисления его значения нужно знать T_C , p_C и давление насыщенного пара p_S при $T_r = T/T_C = 0,7$.

В 1958 г. Эдмистер [15], а в 1975 г. Кеслер и Ли [20] получили выражения для расчета ω , основанные на использовании разных корреляций для давления паров.

При получении формулы расчета ω Эдмистером была использована корреляция для давления паров в виде

$$\lg p_s = A + B/T, \quad (6.55)$$

где A, B – константы. Зависимость (6.55) вытекает из уравнения Клаузиуса-Клапейрона при некоторых предположениях.

Значения A и B можно получить, если иметь две пары значений (T, P) на линии насыщения. Эдмистер использовал значения в критической точке (T_c, p_c) и в нормальной точке кипения ($T_b; p_b = 0,1 \text{ МПа}$). В результате было получено широко известное выражение

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{T_b}{(T_c - T_b)} \cdot \lg p_c^* - 1 \quad (6.56)$$

где $p_c^* = p_c / (0,1 \text{ МПа})$; p_c измеряется в МПа.

При фракционной разгонке дебутанизированного конденсата или дегазированной нефти конец кипения при атмосферном давлении, как правило, не превышает 360 °С. При разгонке по Энглеру невыкипевшую часть определяют как "остаток" и более не исследуют, а при разгонке по ИТК этот "остаток" исследуется, но выкипание проводится при давлении ниже атмосферного. Поэтому каждая фракция характеризуется не только температурными пределами выкипания, но и соответствующим давлением. Это, в свою очередь, делает неправомерным вычисление ацентрического фактора такой фракции по выражению (6.56), потому что оно выведено в предположении, что используются данные по нормальной точке кипения ($P_b = 0,1 \text{ МПа}$). Более общим является выражение

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{T_b}{(T_c - T_b)} \cdot \lg \frac{p_c}{p_b} - 1, \quad (6.57)$$

где в нормальной точке кипения $p_b = 0,1 \text{ МПа}$, а в остальных случаях это – давление, соответствующее температуре кипения T_b . Очевидно, что использование выражения (6.56) для фракций, характеризующихся $P_b < 0,1 \text{ МПа}$, приводит к занижению значений ацентрического фактора.

Ли и Кеслер в качестве корреляции для давления насыщенных паров взяли разложение Питцера

$$\lg P_{sr} = f^{(0)}(T_r) + \omega \cdot f^{(1)}(T_r) \quad (6.58)$$

и аппроксимировали значения $f^{(0)}, f^{(1)}$ в следующей форме:

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \cdot \ln T_r + 0,169347 \cdot T_r^6 \quad (6.59)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \cdot \ln T_r + 0,43577 \cdot T_r^6 \quad (6.60)$$

Равенства (6.58), (6.59), (6.60) удовлетворяют определению фактора ацентричности, поскольку при $T_r = 0,7$ $f^{(0)} = f^{(1)} = -2,3026 = -\ln 10$. При $T_r = T_b/T_C = 0,7$ из формул (6.58), (6.59), (6.60) вытекает выражение для расчета ацентрического фактора:

$$\omega = \frac{\ln p_{br} - 5,92714 + 6,09648/T_{br} + 1,28862 \cdot \ln T_{br} - 0,169347 T_{br}^6}{15,2518 - 15,6875/T_{br} - 13,4721 \cdot \ln T_{br} + 0,43577 \cdot T_{br}^2} \quad (6.61)$$

где $p_{br} = p_s(T = T_b)/p_C$.

В 1976 г. Кеслер и Ли [19] уточнили корреляцию для ω при $T_{br} > 0,8$ (т.е. для высококипящих фракций, состоящих из углеводородов C_{20+}):

$$\omega = -7,904 + 0,1352 \cdot K_w - 0,007465 \cdot K_w^2 + 8,359 \cdot T_{br} + (1,408 - 0,01063 \cdot K_w)/T_{br}, \quad (6.62)$$

где $K_w = (1,8 \cdot T_b)^{1/3} / \rho_{15,5}^{15,5}$ – характеристический фактор Ватсона, T_b – в градусах Кельвина. Этот параметр часто используют в аппроксимациях различных свойств фракций группы C_{5+} природных систем, поскольку он отражает принадлежность углеводородов к метановой, нафтеновой или ароматической группе и косвенно указывает на строение углеводородов и их смешанный характер: метано-нафтенный или метано-ароматический и т.д.

Очевидно, что точность расчета ацентрического фактора полностью определяется точностью аппроксимации давления насыщенных паров. Учитывая определенную условность разбиения группы C_{5+} природных систем на фракции, точность расчета ω по формулам (6.57) и (6.61), (6.62) можно считать равнозначной и вполне удовлетворительной.

Отметим, что в течение ряда лет некоторыми специалистами развивался подход к расчету T_C, p_C и ω фракций, основанный на учете

их группового состава. Следует выделить работы, выполненные Бергманом, Теком и Д.Катцем [13], Эрбаром и Мэддоксом [17], Пенгом и Д.Робинсоном [27]. Основной идеей в этих исследованиях было то, что критические давление и температура, а также ацентрический фактор рассчитывались для каждой из групп углеводородов, входящих во фракцию – парафиновых, нафтеновых, ароматических (*PNA* – анализ), а соответствующее свойство для фракции в целом вычислялось по аддитивности пропорционально мольной доле каждой группы углеводородов. Данный подход весьма подробно описан в [3]. Однако в дальнейшем это направление не получило развития по нескольким причинам. Во-первых, групповой состав фракций экспериментально определяют далеко не всегда. Во-вторых, весьма условно принятое положение об аддитивности свойств пропорционально их мольным долям (почему, например, не массовым?). В третьих, соответствующие аппроксимации для расчета $\rho_{15,5}^{15,5}$, T_C , P_C , ω каждой группы углеводородов получены по данным только до C_{11} , а экстраполяция зависимостей дает неудовлетворительные результаты (например, величина $\rho_{15,5}^{15,5}$ уменьшается с увеличением температуры кипения T_b). Применение данного подхода не улучшило результатов прогнозирования фазового состояния нефтегазоконденсатных систем при пластовых давлениях, превышающих 25 МПа. Эту проблему решил описанный ниже метод расчета критического давления фракций группы C_{5+} , апробированный как на газоконденсатных, так и на нефтяных системах.

Эффективный метод расчета критического давления и ацентрического фактора фракций группы C_{5+}

Идея альтернативного подхода к расчету критического давления фракции состоит в том, чтобы использовать имеющиеся данные о ее плотности при стандартных условиях ρ_{sc} и молярной массе M применительно к конкретному уравнению состояния. Иными словами, плотность фракции, рассчитываемая по уравнению состояния при $p_{sc} = 0,101325 \text{ МПа}$ и $T_{sc} = 293,1 \text{ К}$ (или $288,6 \text{ К}$ по стандартам *SPE*), должна быть равна ее экспериментальному значению.

Это означает, что для расчета только двух из трех величин – T_C , p_C , ω – должны применяться описанные выше эмпирические выражения, а значение третьей величины определяется из уравнения состояния. Корреляция Эдмистера и Ли-Кеслера для ацентрического фактора весьма точно описывает значение этого параметра для всех групп углеводородов. Из двух оставшихся величин – T_C и p_C –

значение последней наиболее сильно влияет на вычисляемую по уравнению состояния плотность фракции, поскольку для рассматриваемых термобарических условий $\partial p / \partial p_c$ на два порядка превышает $\partial p / \partial T_c$. Кроме того, корреляция для расчета p_c фракций получены на основе данных для углеводородов до C_{20} , и их экстраполяция менее надежна, чем применение соответствующих выражений для T_c .

В соответствии с изложенным, для расчета T_c используется одна из корреляций (6.49) ÷ (6.51), а ацентрический фактор вычисляется по формуле (6.57). Однако расчет по формуле (6.57) предполагает, что известно значение p_c . При традиционном подходе к расчету p_c по корреляции, например, по формуле (6.52) расчет T_c , p_c и ω осуществляется последовательно. В рекомендуемом подходе T_c по-прежнему рассчитывается по корреляции (автор использует выражение Кзетта (6.49), а значения p_c и ω вычисляются из системы двух алгебраических уравнений:

1. Уравнение состояния (4.83) при $p_c, T_{sc}, \nu = M / \rho_{sc}$

$$p_{sc} - \frac{RT_{sc}}{(\nu - b)} + \frac{a}{(\nu + c)(\nu + d)} = 0, \quad (6.63)$$

где a, b, c, d определены в главе 4.

2. Выражение для расчета ацентрического фактора

$$\omega - \frac{3}{7} \cdot \frac{T_b}{(T_c - T_b)} \cdot \lg \frac{p_c}{p_b} + 1 = 0. \quad (6.64)$$

В результате решения системы уравнений (6.63), (6.64) определяются значения p_c, ω фракции группы C_{3+} . В итерационной процедуре начальное приближение значения p_c задается, например, по корреляции Кзетта (6.52).

В заключение отметим важный момент, касающийся величины p_c фракции группы C_{3+} . При любых термобарических условиях для уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа должно выполняться неравенство $(\nu - b) > 0$. Учитывая структуру параметра "b" (см. (4.88)), получаем следующее неравенство

$$p_C > \beta \cdot R \cdot T_C \cdot \rho, \quad (6.65)$$

где $\rho = 1/\nu$ – мольная плотность вещества. В частности, для любой фракции должно выполняться неравенство

$$p_C > p^*, \quad (6.66)$$

где $p^* = \beta \cdot R \cdot T_C \cdot \rho_C$. Здесь ρ_{SC} – мольная плотность при стандартных условиях.

При невыполнении условия (6.66) расчет по уравнению состояния теряет физический смысл. Значение P_C , получаемое в результате совместного решения уравнений (6.63) и (6.64), адаптировано к применяемому уравнению состояния, и при этом контролируется выполнение неравенства (6.66). Если же величина P_C рассчитывается по какой-либо корреляции, то выполнение неравенства (6.66) не гарантировано. В особенности это касается высококипящих фракций с большой плотностью. Поскольку свойства этих фракций оказывают огромное влияние на результаты прогнозирования фазового состояния природных систем, то становятся еще более очевидными достоинства изложенного подхода к расчету критического давления фракций группы C_{3+} .

Список литературы к главе 6

1. Брусиловский А.И. Фазовое равновесие в залежах нефти и газа / Глава 5 в книге: О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, М.Ю. Захаров. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992, с. 142-198.
2. Гриценко А.И., Островская Т.Д., Юшкин В.В. Углеводородные конденсаты месторождений природного газа. – М.: Недра, 1983.
3. Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. М.: Недра, 1984.
4. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин / Под редакцией Г.А. Зотова, З.С. Алиева – М.: Недра, 1980.
5. Исследование газоконденсатных месторождений на газоконденсатность / Глава 7 в книге: Руководство по исследованию скважин. М.: Наука, 1995.
6. Исследование газоконденсатных месторождений на газоконденсатность / Глава 7 в книге: Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин. – М.: Недра, 1980.

7. *Кронвист Ч.* Оценка и разработка пластов с летучей нефтью // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1979. – № 4. – с. 21-32.

8. *Намиот А.Ю.* Расчеты фазовых равновесий в нефтегазовых смесях / Глава 2 в книге: Справочное руководство по проектированию разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Проектирование разработки. М.: Недра, 1983, с.30-59.

9. *Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем / А.И. Гриценко, И.А. Гриценко, В.В. Юшкин, Т.Д. Островская.* – М.: Недра, 1995.

10. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982.

11. *Требин Г.Ф., Чарыгин Н.В., Обухова Т.М.* Нефти месторождений Советского Союза. – М.: Недра, 1974.

12. *Ширковский А.И.* Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: Недра, 1987. – 309 с.

13. *Bergman D.F., Tek M.R., Katz D.L.* Retrograde condensation in natural pipelines / Virginia: AGA, 1975.

14. *Cavett R.H.* Physical data for distillation calculation vapor-liquid equilibria // Proc. 27th Midyear meeting, API Division of refining, San-Francisco, CA. May 15, 1964.

15. *Edmister W.C.* // Petroleum Refiner. – 1958, v. 37, № 4, p. 173.

16. *Edmister W.C.* Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Vol. 2, Houston, Gulf Publishing Co., 1988.

17. *Erbar J.H., Maddox R.N.* C₆ + fractions need special attention // Oil and Gas Journal. – 1981. – Feb. 16. – p. 116-118.

18. *Katz D.L., Firoozabadi A.* Predicting phase behavior of condensate / crude-oil systems using methane interaction coefficients // Journal of Petroleum Technology. 1978. July. pp. 1649-1655.

19. *Kesler M.G., Lee B.J.* Improve prediction of enthalpy of fractions // Hydrocarbon Processing. 1976. v. 55. № 3. p. 153- 158.

20. *Lee B.I., Kesler M.G.* // AIChE Journal. – 1975, v. 21, p. 510.

21. *Moses P.L.* Engineering applications of phase behavior of crude oil and condensate systems // Journal of Petroleum Technology. 1986. – July. – pp. 715-723.

22. *Pedersen K.S., Thomassen P., Fredenslund Aa.* Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984, v. 23, № 1, pp. 163-170.

23. *Pedersen K.S., Thomassen P., Fredenslund Aa.* Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 2. Flash and PVT calculations with the SRK equation of state // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1984, v. 23, № 3, pp.566-573.

24. *Pedersen K.S.*, Thomassen P., Fredenslund Aa. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculations procedures using the SRK equation of state // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*— 1985, v. 24, № 4, pp. 948-954.

25. *Pedersen K.S.*, Fredenslund Aa, Thomassen P. Properties of Oils and Natural Gases. — Houston, Texas: Gulf Publishing Co. — 1989.

26. *Peng D.Y.*, Robinson D.B. A rigorous method for predicting the critical properties of multicomponent system from an equation of state // *AIChE Journal*. — 1977. — № 2. — pp. 137-144.

27. *Peng D.Y.*, Robinson D.B. The characterization of C_7+ or undefined fraction for equation of state treatment // *Proc. of 56 Annual Convention GPA*. — Dallas, Texas, 1977. — March 21-23.

28. *Reid R.C.*, Prausnitz J. M., Poling B.E. The properties of gases and liquids. Fourth Edition. McGraw-Hill, Inc. 1987.

29. *Riazi M.R.*, Daubert T.E. Prediction of the composition of petroleum fractions // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v.19, 1980, pp. 289-294.

30. *Riazi M.R.*, Daubert T.E. Simplify property predictions // *Hydrocarbon Processing*. — 1980, № 3. — p. 115-116.

31. *Riazi M.R.*, Daubert T.E. Characterization Parameter for Petroleum Fractions // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 1987, v.26, № 4.

32. *Sim W.J.*, Daubert T.E. Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* — 1980, v. 19. № 3, pp. 386-393.

33. *Whitson C.H.* Characterizing hydrocarbon plus fractions // *SPE Journal*. — 1983. — August. — pp. 683-694.

34. *Whitson C.H.* Effect of C_7+ properties on equation-of-state predictions // *SPE Journal*. — 1984. —December. — pp. 685-696.

35. *Whitson C.H.*, Brule M.R. Phase Behavior. SPE Monograph Series. Richardson, Texas, 2000.

ГЛАВА 7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

7.1. Введение

Экспериментальные исследования проб пластовых газов, газоконденсатных и нефтяных систем и математическое моделирование их свойств проводят с целью получения информации, необходимой для подсчета запасов этих флюидов в залежах, проектирования процессов разработки и эксплуатации месторождений.

Экспериментальные исследования фазового состояния и pVT -соотношений природных газов и нефтей проводят на специальных установках высокого давления. В таких установках исследуемая смесь находится в камере (сосуде), наличие поршней позволяет изменять объем системы и давление в ней. Схемы установок и методики проведения экспериментальных исследований газовых и газоконденсатных смесей описаны в работах [3, 5, 6, 7, 8, 10, 19], а пластовых нефтей в работах [16, 19].

Все более широкое применение при проектировании и анализе разработки месторождений природных углеводородов получают композиционные модели, основанные на теории многокомпонентной фильтрации и описывающие изменение давления, составов и свойств пластовых флюидов при разработке месторождений с учетом реального расположения сетки добывающих и нагнетательных скважин в неоднородных по коллекторским свойствам залежах. В композиционных моделях фазовое состояние пластовых смесей рассчитывается не на базе корреляций, полученных по данным экспериментальных исследований, а с применением уравнений состояния. Очевидно, что чем точнее уравнение состояния моделирует свойства пластовых флюидов, тем более надежными оказываются результаты проектирования разработки месторождений. Использование уравнений состояния находит все более широкое применение в современных гидротермодинамических моделях, описывающих неизоэнтальпические процессы притока пластовых смесей к добывающим скважинам и их движение к земной поверхности, обработку добываемого сырья и транспортировку продукции в трубопроводах.

Наличие надежных уравнений состояния не означает, что снижается необходимость в проведении экспериментальных исследований

газоконденсатных и нефтяных систем. Наоборот, именно комплексное использование данных экспериментальных исследований и математического моделирования позволяет получать и анализировать надежную информацию о свойствах систем природных углеводородов в широком диапазоне их компонентного состава и термобарических условий.

Ниже описаны результаты экспериментальных исследований и математического моделирования свойств газовых, газоконденсатных и нефтяных систем. Математическое моделирование осуществлялось на базе специально созданного комплекса программ для персональных компьютеров. Расчет фазового состояния и теплофизических свойств фаз проводился на основе описанного в главе 4 обобщенного кубического уравнения состояния. Для краткости оно обозначается как «новое уравнение». Поскольку в отечественной и зарубежной практике моделирования свойств систем природных углеводородов наиболее распространено уравнение Пенга-Робинсона (PR , формула (4.40)), то приводятся результаты моделирования экспериментальных исследований, как с применением нового уравнения состояния, так и с использованием уравнения PR .

7.2. Z -фактор (коэффициент сверхсжимаемости). Объемный коэффициент газа

При оценке запасов и проектировании разработки и эксплуатации месторождений природных газов используют z -фактор (коэффициент сверхсжимаемости) $z = pV / (NRT)$.

Для "сухих" природных газов, не содержащих компоненты группы C_{5+} , экспериментальное определение величины z при давлении p и температуре T заключается в замере объема V сжатого газа в камере при указанных термобарических параметрах, а также замере объема газа при стандартных условиях $V_0 (p_0 = 0,1 \text{ МПа и } T_0 = 20^\circ \text{C})$. Считается, что при стандартных условиях газ подчиняется законам идеальных газов, для которых $z = 1$. Поэтому величина z , соответствующая давлению p и температуре T , определяется так:

$$z = pVT_0 / (p_0V_0T). \quad (7.1)$$

При наличии в природном газе компонентов группы C_{5+} требуется другой подход, поскольку при стандартных условиях смесь разделяется на две фазы – газовую и жидкую (стабильный конденсат). В этом случае

значение коэффициента z смеси при давлении p и температуре T может рассчитываться следующим образом:

$$z = pV / (NRT), \quad (7.2)$$

где V – объем, занимаемый при давлении p и температуре T N молями смеси. Число молей смеси можно вычислить двумя способами:

1. $N = m / M$, где m – масса смеси; M – молярная масса смеси, рассчитываемая по компонентному составу.

2. $N = (V_L \rho_L / M_L) + (V_G / 24,04)$, где V_L, V_G – объемы загруженных в установку соответственно жидкой фазы (конденсата) и газа при стандартных условиях, л; ρ_L, M_L – соответственно плотность (г/л) при стандартных условиях и молярная масса загруженной жидкой фазы. Здесь делается допущение, что один моль газа при стандартных условиях занимает 24,04 л.

В табл. 7.1 представлены значения z двух многокомпонентных систем – газов сепарации Астраханского месторождения, рассчитанные на основе экспериментальных данных и с применением уравнений состояния. Составы смесей приведены в таблице 7.2. Особенностью экспериментов является, во-первых, значительное содержание в составе исследуемых газов сероводорода и диоксида углерода и, во-вторых, очень широкий диапазон рабочих давлений, максимальное значение которых достигает 68,9 МПа. В работе [10] отмечается, что погрешность экспериментальных данных составляет 2-3 %. Данные таблицы 7.1 показывают, что расчет z -фактора по предлагаемому в п. 4.7 уравнению состояния не выходит за рамки погрешности экспериментов. Высокая точность моделирования коэффициента сверхсжимаемости для условий подъемника газоконденсатных скважин подтверждается в работе [13].

В задачах проектирования разработки месторождений природных углеводородов используется понятие объемного коэффициента газа:

$$b_G = V_{г пл} / V_{г ст} \quad (7.3)$$

Из уравнения состояния реальных газов следует, что

$$b_G = z T_{ст} / (z_{ст} T_{ст} p), \quad (7.4)$$

где индексы “СТ” и “ПЛ” обозначают стандартные и пластовые условия соответственно.

7.3. Контактная конденсация

Рассмотрим случай, когда в процессе фазовых превращений система является закрытой, и масса смеси сохраняется постоянной, а следовательно, не меняется состав смеси. Давление смеси меняется лишь за счет изменения объема емкости, в которую помещена данная смесь.

Изменение соотношения между фазами и переход компонентов смеси из одной фазы в другую в этом случае называется, в зависимости от направления процесса, контактной конденсацией (для газоконденсатных смесей) или контактным испарением (разгазированием для нефтяных систем).

На рис. 7.1 показана схема проведения экспериментального исследования контактного процесса.

Один из результатов экспериментальных исследований – зависимость от давления величины S_L , равной отношению объема жидкой фазы, сконденсировавшейся в сосуде высокого давления V_L , к объему этой газоконденсатной смеси в ретроградной точке росы V_S .

Объем смеси в точке росы $V_S = Nz_S RT / p_S$, где N – число молей смеси, z_S – z -фактор в ретроградной точке росы; p_S – давление начала конденсации в ретроградной области.

Объем жидкой фазы смеси при давлении $p < p_S$ $V_{LP} = L_p Nz_{LP} RT / p$, где L_p, z_{LP} – соответственно мольная доля и z -фактор жидкой фазы при давлении p . Следовательно,

$$S_L = V_{LP} / V_S = \frac{p_S}{p} \cdot \frac{z_{LP}}{z_S} L. \quad (7.5)$$

На рис. 7.2 показаны результаты экспериментального и теоретического моделирования рассматриваемого процесса для тяжелой газоконденсатной системы следующего состава (% мол.): азот – 0,12; диоксид углерода – 2,49; метан – 76,43; этан – 7,46; пропан – 3,12; *изо*-бутан – 0,59; *н*-бутан – 1,21; *изо*-пентан – 0,50; *н*-пентан – 0,59; C_6 – 0,79; группа C_{7+} – 6,7 [20, смесь С]. Группа C_{7+} разбита на 14 фракций, доля которых в смеси (% мол.) следующая:

1: 0,950	2: 1,080	3: 0,780	4: 0,592	5: 0,467	6: 0,345	7: 0,375
8: 0,304	9: 0,237	10: 0,208	11: 0,220	12: 0,169	13: 0,14	14: 0,833

Свойства фракций группы C_{7+} приведены в табл. 7.3. Значения критической температуры T_c рассчитывались по выражению (6.49), критического давления p_c и ацентрического фактора ω – совместным решением системы уравнений (6.63) и (6.64).

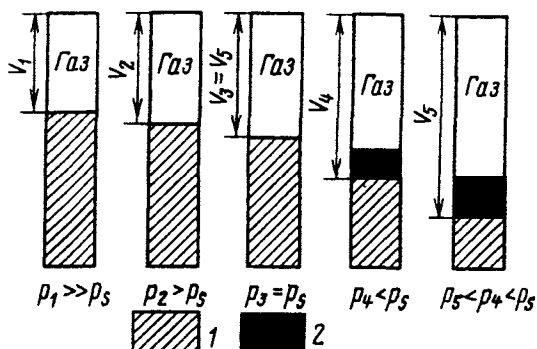


Рис. 7.1. Схематическое представление экспериментальных исследований контактной конденсации газоконденсатной системы.

- 1) рабочая жидкость (ртуть или жидкометаллический сплав);
2) конденсат; p_s - давление начала конденсации

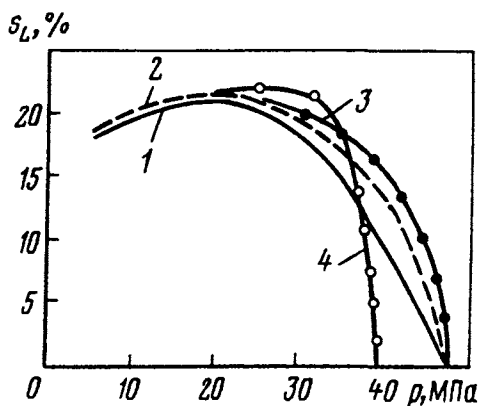


Рис. 7.2. Зависимость объемной доли жидкой фазы $S_L = V_L/V_S$ от давления по результатам моделирования контактной конденсации

24- компонентной системы [20, 21] при температуре 129 °C:

- 1) эксперимент; 2) предлагаемое уравнение состояния ;
3) уравнение PR + предлагаемый метод расчета p_c фракций ;
4) уравнение PR + расчет p_c фракций по Кзевтту

Сравнение экспериментальных и расчетных данных моделирования процесса контактной конденсации показывает, что применение предложенного выше способа определения критического давления фракций группы C_{5+} (в том числе C_{7+}) природных систем позволяет качественно улучшить результаты расчетов с применением уравнения состояния PR , а использование предлагаемого уравнения состояния дает возможность еще более точно описывать контактную конденсацию сложных углеводородных систем при высоких давлениях.

Контактная конденсация соответствует процессам сепарации (разделения) газовой и жидкой фаз добываемого сырья на промысле.

С целью определения оптимальных термобарических условий сепарации газоконденсатных смесей проводят исследования с помощью специальных передвижных установок. Схемы таких установок описаны в работах [3, 5, 6, 7, 8, 10]. На основе таких исследований строят изобары и изотермы конденсации, которые зависят от состава добываемой продукции. Примеры изобар и изотерм приведены на рис. 7.3. Каждая изотерма конденсации имеет максимум, соответствующий давлению, при котором выделяется наибольшее количество жидкой фазы q_k .

Сопоставление промысловых и расчетных показателей сепарации добываемой смеси является одним из критериев достоверности математического моделирования парожидкостного разделения систем природных углеводородов. Как правило, с учетом точности промысловых замеров и принятых допущений о равновесности процесса сепарации вполне допустимым является расхождение расчетных и замеренных значений конденсатогазового фактора до 5 %.

В процессе разработки газоконденсатных месторождений при падении пластового давления ниже давления начала конденсации происходит выпадение жидкой фазы, и состав добываемой смеси существенно меняется. Следовательно, становятся другими и оптимальные условия промысловой сепарации. При проектировании разработки и эксплуатации месторождений динамику технологических показателей с учетом изменения состава и свойств добываемого сырья можно прогнозировать на основе математического моделирования соответствующих процессов с учетом фазовых превращений пластовой и добываемой смесей.

Ниже рассмотрен наиболее распространенный способ прогнозирования состава и свойств добываемого сырья при разработке газоконденсатных залежей.

Таблица 7.1

Сравнение рассчитанных по уравнениям состояния и экспериментальных значений z-фактора газовых смесей

Давле- ние, МПа	Экспе- римент	Предлагаемое уравнение		Уравнение PR	
		Z	$\left(1 - \frac{z_p}{z_g}\right) 100$	Z	$\left(1 - \frac{z_p}{z_g}\right) 100$
С м е с ь А, температура 298 К					
8,04	0,727	0,719	1,1	0,712	2,1
9,96	0,668	0,662	0,9	0,656	1,8
13,98	0,598	0,602	-0,7	0,589	1,5
16,86	0,601	0,607	-1,0	0,585	2,7
19,67	0,628	0,630	-0,3	0,601	4,3
24,57	0,690	0,689	0,1	0,649	5,9
34,60	0,847	0,832	1,8	0,774	8,6
46,92	1,042	1,014	2,7	0,936	10,2
53,82	1,148	1,115	2,9	1,027	10,5
64,62	1,311	1,272	3,4	1,169	10,8
Среднее (по модулю) расхождение			1,5	–	5,8
С м е с ь А, температура 313 К					
8,86	0,741	0,751	1,3	0,743	-0,3
11,78	0,690	0,693	-0,4	0,684	0,7
14,96	0,652	0,664	-1,8	0,650	0,3
18,72	0,657	0,669	-1,8	0,647	1,5
23,86	0,704	0,712	-1,1	0,678	3,7
34,20	0,844	0,840	0,5	0,787	6,8
44,42	0,994	0,979	1,5	0,910	8,5
53,47	1,127	1,104	2,0	1,021	9,4
63,04	1,265	1,235	2,4	1,139	10,0
Среднее (по модулю) расхождение			1,3		4,2

С м е с ь В, температура 315 К					
8,78	0,755	0,739	2,1	0,733	2,9
9,78	0,730	0,715	2,1	0,709	2,9
14,57	0,658	0,652	0,9	0,639	2,9
17,60	0,653	0,653	0,0	0,634	2,9
19,60	0,664	0,666	0,3	0,641	3,5
30,40	0,789	0,789	0,0	0,742	6,0
39,30	0,924	0,912	1,3	0,849	8,1
49,00	1,072	1,049	2,1	0,971	9,4
68,90	1,370	1,328	3,1	1,221	10,9
Среднее (по модулю) расхождение			1,3	–	5,5

Таблица 7.2

Составы газов сепарации Астраханского месторождения

Компонент	Мольная доля в смеси, %	
	А	В
Азот	0,75	0,77
Диоксид углерода	12,59	16,30
Сероводорода	22,89	20,70
Метан	59,09	59,16
Этан	2,51	2,00
Пропан	1,06	0,86
изо-Бутан	0,20	0,05
н-Бутан	0,43	0,09
изо-Пентан	0,14	0,04
н-Пентан	0,14	0,03
Гексаны	0,14	–
Гептаны	0,06	–

Таблица 7.3

Мольная доля в пластовой смеси (%) и свойства фракций группы C_{7+} тяжелой газоконденсатной системы С

Фракция	Средняя температура кипения, °С	Плотность _{15,5} $\rho_{15,5}$	Молярная масса, г/моль	T_c , °С	P_c , МПа	ω
1	91,9	0,726	95	267,8	3,114	0,323
2	116,7	0,747	106	295,9	2,931	0,363
3	142,2	0,769	116	325,0	2,813	0,406
4	165,8	0,781	133	349,7	2,543	0,432
5	187,2	0,778	152	368,0	2,233	0,465
6	208,3	0,785	164	388,4	2,094	0,507
7	227,2	0,802	179	409,5	1,994	0,522
8	246,4	0,815	193	429,5	1,899	0,548
9	266,0	0,817	209	446,3	1,756	0,588
10	283,0	0,824	218	462,3	1,695	0,627
11	300,0	0,825	239	476,3	1,552	0,652
12	313,0	0,831	250	488,3	1,497	0,676
13	325,0	0,841	264	500,7	1,447	0,685
14	407,0	0,873	377	573,2	1,071	0,802

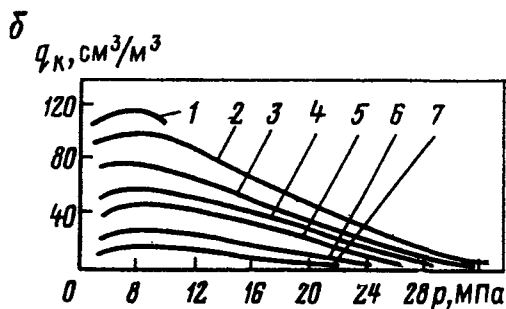
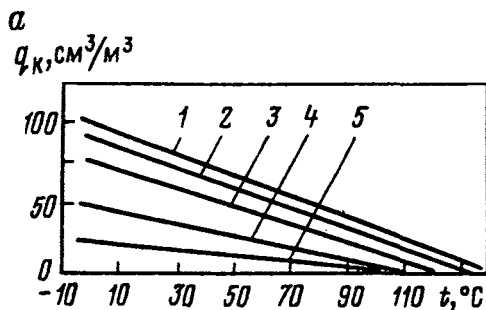


Рис. 7.3.а. Изобары конденсации добываемой пластовой смеси (МПа)	Рис.7.3.б. Изотермы конденсации добываемой пластовой смеси (°C)
1) 7,5	1) -10
2) 10,0	2) +10
3) 15,0	3) +30
4) 20,0	4) +50
5) 25,0	5) +70
	6) +90
	7) +110

7.4. Дифференциальная конденсация

При проектировании разработки газоконденсатных месторождений проводят комплексное физическое и математическое моделирование процесса дифференциальной конденсации пластовых смесей. В результате этих исследований получают величину давления начала конденсации, прогнозные данные о динамике выпадения и последующего испарения жидкой фазы при уменьшении давления, составе и свойствах добываемой смеси, коэффициентах конденсато- и компонентоотдачи.

В основе данного процесса лежит предположение о том, что выпадающая в пласте жидкая фаза (так называемый нестабильный, или сырой, конденсат) неподвижна, а из пласта отбирают только газовую фазу. Поэтому в процессе дифференциальной конденсации многокомпонентной системы снижение давления происходит за счет отбора газовой фазы смеси при сохранении постоянными температуры и объема, занимаемого смесью. Вследствие этого непрерывно меняются не только давление, но и состав смеси.

7.4.1. Постановка задачи

Процесс изотермической дифференциальной конденсации (и разгазирования) в точной постановке описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} [\rho_V (1-s) y_i + \rho_L s x_i] = -Q(t) y_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (7.6)$$

где ρ_V, ρ_L – мольные плотности соответственно газовой (паровой) и жидкой равновесных фаз; s – объемная насыщенность жидкой фазой; y_i, x_i – мольные доли i -го компонента, соответственно, в газовой и жидкой равновесных фазах; $Q(t)$ – отбор в молях газовой фазы из единицы объема смеси в единицу времени; N – число компонентов смеси; t – время.

Согласно правилу фаз Гиббса, состояние термодинамического равновесия двухфазной N – компонентной системы, находящейся под воздействием одного внешнего интенсивного параметра, определяется значениями $(N-1)$ независимых переменных. Поэтому при выполнении локального термодинамического равновесия система (7.6) замыкается соотношениями для плотностей и мольных долей компонентов в фазах:

$$\begin{aligned}\rho_V &= \rho_V(y_1, \dots, y_{N-2}, p); \quad \rho_L = \rho_L(y_1, \dots, y_{N-2}, p); \\ y_{N-1} &= y_{N-1}(y_1, \dots, y_{N-2}, p); \quad y_N = y_N(y_1, \dots, y_{N-2}, p); \\ x_i &= x_i(y_1, \dots, y_{N-2}, p); \quad i = 1, \dots, N.\end{aligned}\quad (7.7)$$

Система (7.6), состоящая из N уравнений, содержит N неизвестных: $y_1, \dots, y_{N-2}, p, s$. Следовательно, система замкнута.

7.4.2. Решение в точной постановке

Ниже излагается способ расчета процесса дифференциальной конденсации [2], сочетающий метод получения зависимостей (7.7) на основе уравнения состояния многокомпонентной системы с интегрированием системы уравнений (7.6).

Перепишем левую часть уравнений системы (7.6)

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}[\rho_V(1-s)y_i + \rho_L s x_i] &= (1-s)y_i \frac{d\rho_V}{dt} - \rho_V y_i \frac{ds}{dt} + \rho_V(1-s) \frac{dy_i}{dt} \\ &+ s x_i \frac{d\rho_L}{dt} + \rho_L x_i \frac{ds}{dt} + \rho_L s \frac{dx_i}{dt}, \quad i = \overline{1, N}\end{aligned}\quad (7.8)$$

С учетом замыкающих соотношений (7.7) производные, входящие в (7.8), принимают вид:

$$\frac{d\rho_V}{dt} = \frac{\partial \rho_V}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \sum_{j=1}^{N-2} \frac{\partial \rho_V}{\partial y_j} \frac{dy_j}{dt} \quad (7.9)$$

$$\frac{d\rho_L}{dt} = \frac{\partial \rho_L}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \sum_{j=1}^{N-2} \frac{\partial \rho_L}{\partial y_j} \frac{dy_j}{dt} \quad (7.10)$$

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{\partial y_i}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \sum_{j=1}^{N-2} \frac{\partial y_i}{\partial y_j} \frac{dy_j}{dt}, \quad i = N-1, N \quad (7.11)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial x_i}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \sum_{j=1}^{N-2} \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \frac{dy_j}{dt}, \quad i = \overline{1, N}. \quad (7.12)$$

Необходимо принять во внимание, что

$$\frac{\partial y_i}{\partial y_j} = \delta_{i,j} \text{ при } i, j = \overline{1, N-2} \text{ и } \frac{\partial y_i}{\partial p} = 0 \text{ при } i = \overline{1, N-2}.$$

Здесь $\delta_{i,j}$ – символ Кронекера

($\delta_{i,j} = 1$ при $i = j$; $\delta_{i,j} = 0$ при $i \neq j$).

С учетом (7.7) ÷ (7.12) и сделанных выше замечаний система N обыкновенных дифференциальных уравнений (7.6) для расчета функций $p(t), s(t), y_1(t), \dots, y_{N-2}(t)$ принимает вид:

$$\sum_{j=1}^{N-2} a_{i,j} \frac{dy_j}{dt} + a_{i,N-1} \frac{dp}{dt} + a_{i,N} \frac{ds}{dt} = -Q(t) y_i, \quad i = 1, \dots, N. \quad (7.13)$$

Начальные условия для решения задачи Коши следующие:

$$t = 0, p = p_0, s = s_0, y_i = y_{i0}, i = 1, \dots, N-2.$$

Система (7.13) может быть представлена как нормальная система N -го порядка:

$$\begin{pmatrix} \frac{dy_1}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dy_{N-2}}{dt} \\ \frac{dp}{dt} \\ \frac{ds}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,N} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{N,1} & \dots & a_{N,N} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} -Q(t) y_1 \\ \vdots \\ -Q(t) y_N \end{pmatrix} \quad (7.14)$$

Элементы матрицы $a_{i,j}$ ($i, j = \overline{1, N}$) имеют вид:

$$a_{i,N} = \rho_L x_i - \rho_V y_i, \quad i = \overline{1, N};$$

$$a_{i,N-1} = \frac{\partial \rho_V}{\partial p} (1-s) y_i + \frac{\partial \rho_L}{\partial p} s x_i + \frac{\partial x_i}{\partial p} s \rho_L, \quad i = \overline{1, N-2};$$

Переменные $x_1, \dots, x_n$ зависимые, $x_{n+1}, \dots, x_m$ — независимые.

Требуется найти $\left. \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right|_{x_{k \neq j}; j, k=n+1, \dots, m}$ $i=1, \dots, n$

Перепишем (7.15) в виде:

$$\begin{cases} F_1[x_1(x_{n+1}, \dots, x_m), \dots, x_n(x_{n+1}, \dots, x_m), x_{n+1}, \dots, x_m] = 0 \\ \dots \dots \dots \\ F_n[x_1(x_{n+1}, \dots, x_m), \dots, x_n(x_{n+1}, \dots, x_m), x_{n+1}, \dots, x_m] = 0 \end{cases} \quad (7.16)$$

Продифференцируем все функции системы (7.16):

$$\begin{cases} dF_1 = \frac{\partial F_1}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial F_1}{\partial x_n} dx_n + \frac{\partial F_1}{\partial x_{n+1}} dx_{n+1} + \dots + \frac{\partial F_1}{\partial x_m} dx_m = 0 \\ \dots \dots \dots \\ dF_n = \frac{\partial F_n}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial x_n} dx_n + \frac{\partial F_n}{\partial x_{n+1}} dx_{n+1} + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial x_m} dx_m = 0 \end{cases} \quad (7.17)$$

Отметим, что

$$dx_1 = \frac{\partial x_1}{\partial x_{n+1}} dx_{n+1} + \dots + \frac{\partial x_1}{\partial x_m} dx_m, \quad \dots \dots \dots \quad (7.18)$$

$$dx_n = \frac{\partial x_n}{\partial x_{n+1}} dx_{n+1} + \dots + \frac{\partial x_n}{\partial x_m} dx_m,$$

$$\frac{dx_i}{dx_j} = \delta_{i,j}; \quad i, j = n+1, \dots, m. \quad (7.19)$$

Переписав систему (7.17) с учетом (7.18) и разделив обе части каждого уравнения на dx_j ($n+1 \leq j \leq m$), с учетом (7.19) получаем:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial F_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x_j} + \dots + \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \frac{\partial x_n}{\partial x_j} + \frac{\partial F_1}{\partial x_j} = 0 \\ & \dots\dots\dots \\ & \frac{\partial F_n}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x_j} + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \frac{\partial x_n}{\partial x_j} + \frac{\partial F_n}{\partial x_j} = 0. \end{aligned} \right. \quad (7.20)$$

Последовательное решение $(m-n)$ раз системы линейных алгебраических уравнений (7.20) дает искомые значения частных производных $\left(\partial x_i / \partial x_j\right) \Big|_{x_{k \neq j}; k, j=1, \dots, m; i=n+1, \dots, n}$.

Изложенная процедура применяется для расчета значений частных производных $N+4$ зависимых переменных $\rho_V, \rho_L, y_{N-1}, y_N, x_1, \dots, x_N$ по независимым переменным $p, y_1, \dots, y_{N-2}$. Система уравнений типа (7.15) имеет вид:

$$F_i = f_i^V(p, \rho_V, y_1, \dots, y_N) - f_i^L(p, \rho_L, x_1, \dots, x_N) = 0$$

$$(i = \overline{1, N})$$

$$F_{N+1} = F(p, \rho_V, y_1, \dots, y_N) = 0$$

$$F_{N+2} = F(p, \rho_l, x_1, \dots, x_N) = 0 \quad (7.21)$$

$$F_{N+3} = \sum_{k=1}^N y_k - 1 = 0.$$

$$F_{N+4} = \sum_{k=1}^N x_k - 1 = 0$$

Первые N уравнений системы (7.21) описывают условия термодинамического равновесия – равенство летучестей каждого компонента смеси в сосуществующих паровой и жидкой фазах. Затем следуют уравнения состояния паровой и жидкой фаз и замыкающие соотношения для молярных долей компонентов.

Таким образом, имеется способ вычисления правой части нормальной системы N -го порядка (7.14). Это позволяет, используя стандартную процедуру (например, метод Рунге-Кутты), получать решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений (7.6), описывающих процесс изотермической дифференциальной конденсации (и разгазирования) в точной постановке.

Отметим что, точность расчета дифференциальной конденсации повышается при использовании более совершенного уравнения состояния.

7.4.3. Приближенное моделирование

В практике математического моделирования дифференциальной конденсации получили распространение приближенные методы, основанные на применении материально-балансовых соотношений [2, 14, 17].

При сравнении приближенных методов расчета дифференциальной конденсации эталонным может считаться описанное выше практически точное решение, получаемое в результате интегрирования системы дифференциальных уравнений (7.6). Естественно, что для корректного сравнения различных методов должно использоваться одно и то же уравнение состояния. Подчеркнем еще раз, что чем точнее уравнение состояния описывает фазовое равновесие в системах природных углеводородов и плотности газовой (паровой) и жидкой фаз, тем ближе результаты математического моделирования и экспериментальных исследований рассматриваемого процесса.

Методики экспериментальных исследований процесса дифференциальной конденсации, применяемые в России, описаны в работах [3, 5, 6, 7, 8, 10]. Исследования по дифференциальной конденсации пробы пластового газа проводятся при неизменном объеме рабочей камеры с темпом выпуска газовой фазы 15-20 % в час от объема загруженного газа. Этапы фиксации давления в установке высокого давления (бомбе pVT) устанавливаются из расчета получения 6-8 точек для построения кривой дифференциальной конденсации. По окончании каждого этапа снижения давления газоконденсатная смесь перемешивается и затем отстаивается до постоянства объема жидкой фазы (так называемого "сырого конденсата").

Существует и иная методика исследования дифференциальной конденсации [19, 22, 23]. Она заключается не в непрерывном выпуске газовой фазы, а в поэтапном его отборе. На каждом этапе сначала снижение давления осуществляется за счет увеличения объема рабочей камеры, установления фазового равновесия и последующего выпуска газовой фазы при фиксированном давлении до тех пор, пока объем рабочей камеры не станет равным первоначальному. Затем происходит очередное снижение давления и т.д. Данный процесс называется за рубежом "constant volume depletion" (рис. 7.4).

Математическое моделирование описанного процесса осуществляется следующим образом.

Введем обозначения: N – число молей; p – давление; V – объем; F – мольная доля фазы; M – молярная масса; ρ – плотность фазы; $z = z$ – фактор; z_i, y_i, x_i – мольная доля i -го компонента в смеси, паровой (газовой) и жидкой фазах соответственно. Нижние индексы "m", "V", "L" идентифицируют соответственно смесь в целом, паровую (газовую) и жидкую фазы. Верхний индекс "0" определяет значения переменных при начальных условиях; "j" – значения переменных в конце j -го этапа снижения давления.

Опишем порядок расчетов на $(j+1)$ -м этапе снижения давления.

1. Рассчитываем парожидкостное равновесие смеси состава $z_i^{(j)}$ ($i = 1, \dots, n$) при давлении $p^{(j+1)}$.

2. Вычисляем число молей жидкой фазы

$$N_L^{(j+1)} = N^{(j)} F_L \quad (7.22)$$

3. Определяем объем, занимаемый жидкой фазой

$$V_L^{(j+1)} = N_L^{(j+1)} M_L^{(j+1)} / \rho_L^{(j+1)} \quad (7.23)$$

4. Рассчитываем объем, который займет паровая фаза в конце $(j+1)$ -го этапа (после выпуска газа)

$$V_V^{(j+1)} = V_m^{(0)} - V_L^{(j+1)} \quad (7.24)$$

5. Вычисляем число молей паровой фазы в конце $(j+1)$ -го этапа

$$N_V^{(j+1)} = V_V^{(j+1)} \rho_V^{(j+1)} / (z_V^{(j+1)} RT) \quad (7.25)$$

6. Определяем число молей смеси в конце $(j+1)$ -го этапа

$$N_m^{(j+1)} = N_V^{(j+1)} + N_L^{(j+1)} \quad (7.26)$$

7. Рассчитываем мольный состав смеси, оставшейся в бомбе pVT в конце $(j+1)$ -го этапа

$$z_i^{(j+1)} = \frac{N_V^{(j+1)} y_i + N_L^{(j+1)} x_i}{N_m^{(j+1)}} \quad (7.27)$$

На основе результатов дифференциальной конденсации получают информацию, используемую при проектировании разработки и эксплуатации месторождений: зависимости физико-химических свойств пластового газа и ретроградной УВ жидкой фазы; динамику потенциального содержания конденсата (C_{5+}) в пластовом газе при

снижении пластового давления; коэффициент извлечения конденсата из пласта и др.

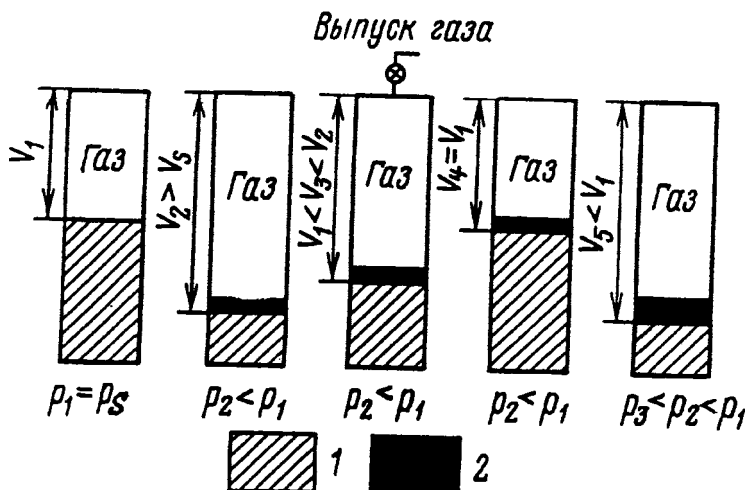


Рис. 7.4. Схематическое представление ступенчатого уменьшения давления в рабочей камере pVT -установки при моделировании процесса дифференциальной конденсации. Усл. обозн. см. 7.1.

Для более подробного ознакомления с инженерной практикой применения результатов дифференциальной конденсации полезно прочитать методическое руководство [11].

На рис. 7.5 показаны результаты экспериментального исследования (данные Прикаспийского отделения НВНИИГГ) и теоретического моделирования дифференциальной конденсации пластовой смеси следующего мольного состава (%): $N_2 - 0,63$; $CO_2 - 14,86$; $H_2S - 21,24$; $CH_4 - 56,11$; $C_2H_6 - 1,75$; $C_3H_8 - 0,89$; $i-C_4H_{10} - 0,21$; $n-C_4H_{10} - 0,45$; $C_5H_{12} + \text{высшие} - 3,86$. В соответствии с изложенной в главе 6 методикой группа C_{3+} разбита на 11 фракций. Их доля в смеси (% мол.) равна:

1: 1,0977	2: 0,501	3: 0,381	4: 0,3491	5: 0,3148	6: 0,2815
7: 0,2508	8: 0,2239	9: 0,1964	10: 0,1662	11: 0,0976	

Первая фракция моделирует смесь компонентов группы C_{3+} , перешедших в газы сепарации, дегазации и дебутанизации. Остальные 10 фракций описывают свойства дебутанизованного конденсата. Свойства фракций представлены в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Мольная доля в смеси (%) и свойства фракций группы C_{3+} пластового газа Астраханского месторождения (скв. 42)

Фракция	Средняя температура кипения, °C	Плотность ρ_4^{20}	Молярная масса, г/моль	T_c , °C	P_c , МПа	ω
1	38,9	0,641	74,4	203,8	3,352	0,233
2	70	0,689	87,7	239,8	3,13	0,290
3	102	0,734	102,3	279,1	2,957	0,331
4	125	0,755	114,8	305,5	2,773	0,359
5	150	0,771	130,1	332,7	2,553	0,391
6	177	0,785	148,1	360,9	2,335	0,430
7	207	0,800	169,5	391,5	2,112	0,471
8	240	0,819	194,4	425,2	1,916	0,516
9	281	0,840	227,0	465,2	1,705	0,581
10	332	0,860	274,8	511,6	1,451	0,669
11	460	0,925	402,6	625,9	1,051	0,924

На оси ординат рис. 7.5 аббревиатурой КГФ (конденсатогазовый фактор) обозначена величина, равная частному от деления объема ретроградного конденсата в текущих пластовых термобарических условиях на начальные запасы сухого (т.е. без группы C_{3+}) газа в ст. м³. Следовательно, кривая дифференциальной конденсации призвана отразить динамику величины удельных потерь в пласте сырого конденсата.

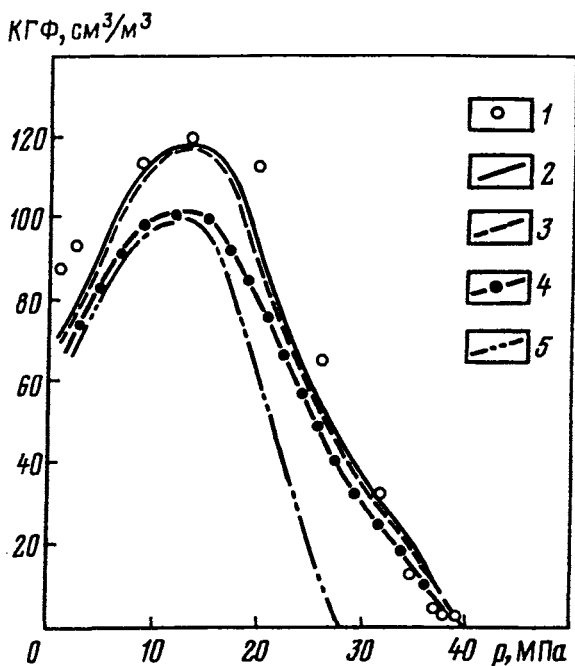


Рис. 7.5. Изотерма дифференциальной конденсации пластовой смеси Астраханского месторождения (скв. 42) при температуре 110 °С
 1) эксперимент ; 2) точное решение системы дифференциальных уравнений (7.6) при использовании предлагаемого уравнения состояния;
Ступенчатое уменьшение давления (constant volume depletion):
 3) используется уравнение (4.83) с параметрами, полученными в пункте 4.7
 4) используется уравнение PR+ рекомендуемый метод расчета p_c фракций
 5) используется уравнение PR+ расчет p_c фракций по Кэветту

Зависимости конденсатогазового фактора от давления на рис. 7.5 свидетельствуют, во-первых, о весьма высокой точности расчетов с применением предложенного в п. 4.7 уравнения состояния и рекомендованного в п. 6.6 способа расчета критического давления фракций и, во-вторых, о том, что описанный процесс ступенчатого выпуска газовой фазы (constant volume depletion) вполне применим для моделирования процесса дифференциальной конденсации. Отметим, что при увеличении числа ступеней точность описания процесса повышается.

Наглядное представление о ретроградных явлениях, происходящих в залежи, дает величина объемной доли ретроградной УВ жидкой фазы. Эта величина позволяет судить о том, какая часть порового пространства занята образовавшейся УВ жидкой фазой, то есть для специалистов возникает информационная связь между термодинамическими и гидродинамическими явлениями при разработке залежи.

7.4.4. Прогнозирование динамики компонентоотдачи, состава и свойств добываемого газа

В результате математического моделирования дифференциальной конденсации определяются зависимости от пластового давления физико-химических свойств паровой и жидкой фаз, прогнозируется динамика конденсато-, газо- и компонентоотдачи, состав добываемой продукции при разработке залежи в режиме истощения пластового давления.

Рис. 7.6 показывает, что при снижении давления ниже давления начала конденсации происходит, вследствие ретроградных явлений, значительное уменьшение содержания C_{5+} в добываемой продукции. Процесс прямого испарения выпавшей жидкой фазы начинается при давлении ниже 14 МПа, причем сначала наиболее интенсивно испаряются растворенные в пластовой жидкой фазе газовые компоненты, а компоненты группы C_{5+} – при более низких давлениях. Поэтому содержание компонентов группы C_{5+} в добываемом газе начинает увеличиваться лишь при пластовом давлении, которое, вероятнее всего, не будет достигнуто при разработке Астраханского месторождения.

Компонентоотдача определяется как отношение извлеченной из пласта в составе добываемой смеси массы компонента к его начальной массе в залежи. При сохранении принятых выше обозначений формула для расчета компонентоотдачи i -го компонента на конец $(j+1)$ -го этапа снижения давления выглядит следующим образом:

$$\alpha_i^{(j+1)} = 1 - \frac{N_m^{(j+1)} z_i^{(j+1)}}{N_m^{(0)} z_i^{(0)}}, \quad (7.28)$$

а конденсатоотдача (группа C_{5+}) определяется так:

$$\alpha_{C_{5+}}^{(j+1)} = 1 - \frac{N_m^{(j+1)} z_{C_{5+}}^{(j+1)} M_{C_{5+}}^{(j+1)}}{N_m^{(0)} z_{C_{5+}}^{(0)} M_{C_{5+}}^{(0)}}, \quad (7.29)$$

где $M_{C_{5+}}$ – молярная масса группы C_{5+} в пластовой смеси, находящейся в сосуде pVT ; $z_{C_{5+}}$ – мольная доля в пластовой смеси группы C_{5+} .

На основе экспериментальных данных определяют значение конденсатоотдачи, соответствующее давлению 0,1 МПа. Однако реальное значение конечного пластового давления значительно выше и для глубокопогруженных залежей может достигать десятков МПа. Кроме того, именно при низких пластовых давлениях, не достигаемых на практике, происходит значительное увеличение содержания в газовой фазе компонентов группы C_{3+} (см. рис. 7.6). Следовательно, традиционно определяемые значения конденсатоотдачи при давлении 0,1 МПа являются существенно завышенными по сравнению с реальными. В связи с этим большие значения приобретают зависимости от давления коэффициентов газо-, конденсато- и компонентоотдачи, получаемые в результате моделирования процесса дифференциальной конденсации. Рис. 7.7 показывает, что коэффициенты извлечения α фракций группы C_{3+} значительно отличаются. Чем тяжелее фракция группы C_{3+} , тем интенсивнее она конденсируется и, следовательно, тем меньше степень ее извлечения из пласта. Вследствие ретроградной конденсации состав добываемой смеси и, в частности, характеристики группы C_{3+} непрерывно изменяются.

Из рис. 7.8 видно, что при давлении максимальной конденсации фракционный состав группы C_{3+} значительно легче начального.

Результаты численного моделирования процесса дифференциальной конденсации пластовых смесей, соответствующих четырем интервалам исследования скв. 6 месторождения Карачаганак, приведены на рис. 7.9.

Данные о компонентном составе пластовой смеси и характеристика группы C_{3+} и дебутанизированного конденсата (ДБК) представлены в табл. 7.5.

Как видно из табл. 7.5, вследствие значительной толщины залежи состав пластовой газоконденсатной смеси существенно изменяется от кровли до газонефтяного контакта, при этом потенциальное содержание углеводородов C_{3+} увеличивается более чем в 1,5 раза.

Расчеты показывают, что коэффициент конденсатоотдачи заметно уменьшается при увеличении начального содержания C_{3+} в пластовой смеси. Это обусловлено несколькими факторами: повышением давления ретроградной точки росы при увеличении содержания тяжелых фракций в группе C_{3+} пластовой смеси; значительным увеличением крутизны и максимума пластовой изотермы конденсации. Если условно считать, что конечное пластовое давление составит 10 МПа, то по мере увеличения глубины залегания продуктивных пластов для исследованных газоконденсатных смесей прогнозные значения конденсатоотдачи при разработке на естественном режиме равны соответственно 29; 27,7; 25,8 и 21,4 %.

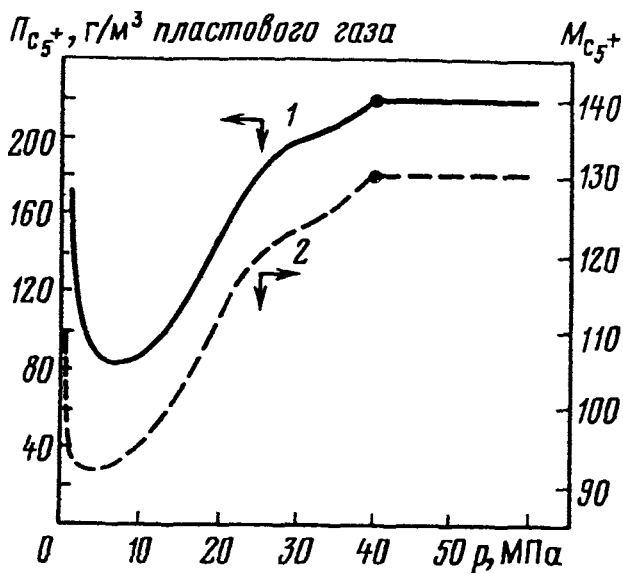


Рис. 7.6. Зависимости от пластового давления потенциального содержания (1) и молярной массы (2) группы C_5 , в добываемом газе по результатам моделирования дифференциальной конденсации пластовой смеси Астраханского месторождения (скв. 42) при температуре 110°C . Точки соответствуют давлению начала конденсации

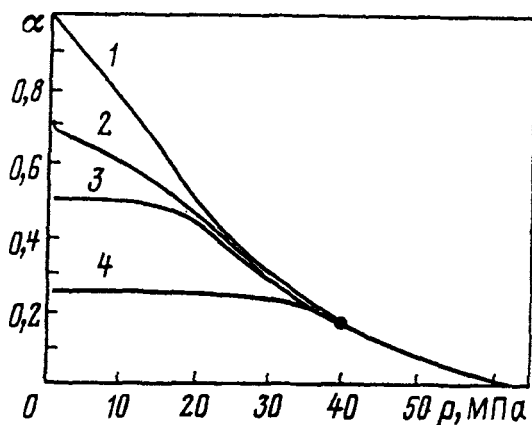


Рис. 7.7. Динамика газо- (1), конденсато- (2) и компонентоотдачи из примере фракций дебутилизированного конденсата ДБК₂ (3) и ДБК₁₀ (4) по результатам моделирования дифференциальной конденсации пластовой смеси Астраханского месторождения. Точка соответствует началу конденсации

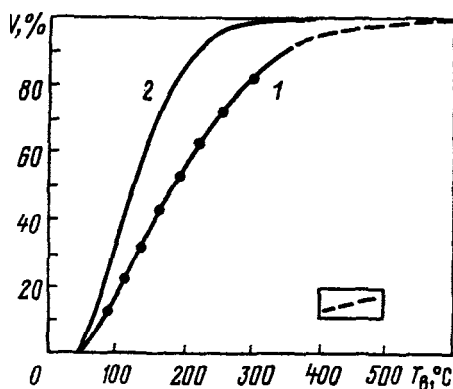


Рис. 7.8. Фракционная разгонка дебутилизированного конденсата, содержащегося в начальной пластовой смеси (1) Астраханского месторождения (скв. 42) и в смеси (2), добываемой при пластовом давлении 14 МПа. — — — невыкипающий остаток; V- относительный объем фракции конденсата; T_b - температура кипения

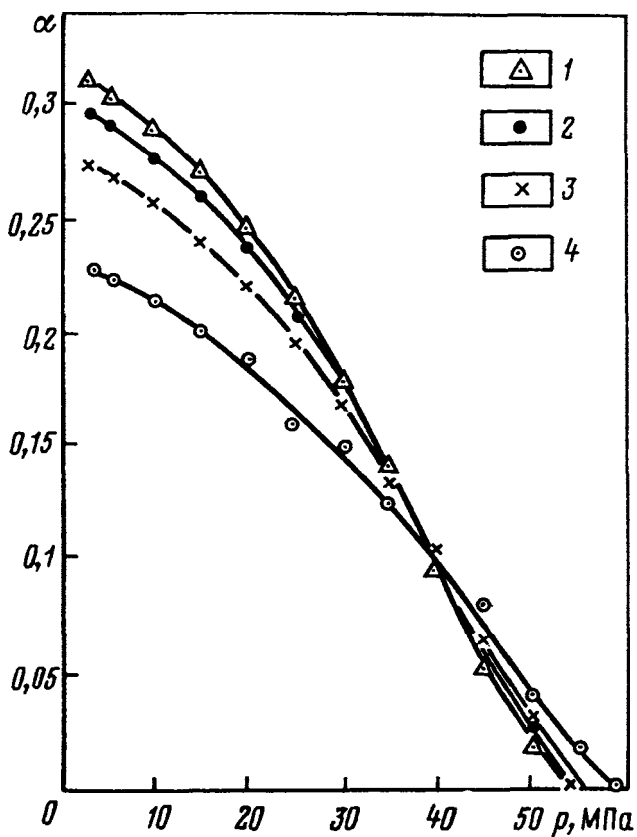


Рис. 7.9. Зависимость коэффициента конденсатоотдачи от пластового давления p для смесей, соответствующих различным интервалам исследования скважины 6 месторождения Карачагайяк.

- 1: 3780-3800 м ; 3880-3930 м
- 2: 4050-4150 м;
- 3: 4360-4520 м;
- 4: 4975-4997 м

Таблица 7.5

Компонентный состав и физико-химические свойства пластовой газоконденсатной смеси месторождения Карачаганак (скв. 6)^{*)}

Параметры	Интервал исследования, м			
	4975-4997	4360-4520	4050-4150	3780-3800, 3880-3930
Мольная доля компонентов смеси:				
Азот	0,81	0,92	0,57	0,54
Диоксид углерода	5,46	5,45	5,35	5,35
Сероводород	3,21	3,27	3,23	3,46
Метан	70,06	71,34	72,99	73,72
Этан	6,08	6,34	6,22	5,5
Пропан	2,72	2,87	2,59	2,74
изо-Бутан	0,66	0,58	0,48	0,51
n-Бутан	1,32	1,26	1,02	0,99
Пентаны	1,92	1,63	1,62	1,63
Гексаны	1,00	0,79	1,01	1,00
C ₇ + высшие	6,76	5,55	4,93	4,56
П _{С₃+} , г/м ³ пласт. газа	645	501	452	425
М _{С₃+}	160	151	144	142
М _{ДБК}	165	157	151	148
$(\rho_4^{20})_{\text{ДБК}}$	0,811	0,803	0,79	0,785

^{*)} По данным лаборатории физико-химических исследований пластовых смесей ВНИИГ газа и северо-каспийской НГРЭИС ПО «Уралгеология»

Список литературы к главе 7

1. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992.
2. Брусиловский А.И. Методы расчета дифференциальной конденсации многокомпонентных систем // Тр. МИНХ и ГП им. И.М.Губкина. – 1985, вып. 192, с. 67-77.
3. Гриценко А.И., Островская Т.Д., Юшкин В.В. Углеводородные конденсаты месторождений природного газа. М.: Недра, 1983.
4. Гуревич Г.Р., Лапшин В.И., Брусиловский, Желтов А.П. Коэффициенты сверхсжимаемости природных газов с высоким содержанием сероводорода и двуокиси углерода // Изв. ВУЗов. Сер. Нефть и газ. 1989, № 7, с. 61-64.
5. Исследование газоконденсатных месторождений на газоконденсатность / Глава 7 в книге: Руководство по исследованию скважин. М.: Наука, 1995.
6. Исследование газоконденсатных месторождений на газоконденсатность / Глава 7 в книге: Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин. – М.: Недра, 1980.
7. Лапшин В.И. Физическое моделирование фазовых превращений нефтегазоконденсатных систем глубокозалегающих месторождений Прикаспия: Дис....докт. техн. наук: 25.00.17. – М., 2001.
8. Лапшин В.И., Круглов Ю.Ю., Желтов А.П. Проведение исследований фазового состояния пластовой смеси на установке «Магга – РVT» фирмы «Альстом – Атлантик АСВ» // Эксп. инф. Сер. Геология, бурение и разработка газовых и газоконденсатных месторождений. – 1987, № 5, с. 4-7
9. Лапшин В.И., Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. и др. Исследование фазового состояния пластовых смесей // Газовая промышленность, 1987, № 10, с. 46-48.
10. Лапшин В.И., Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. и др. Технология проведения и результаты газоконденсатных исследований на месторождениях с высоким содержанием сероводорода и двуокиси углерода // Обз. инф. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: ВНИИЭгазпром, 1988, № 5, 34 с.
11. Методическое руководство по подсчету балансовых и извлекаемых запасов конденсата, этана, пропана, бутанов, неуглеводородных компонентов, определению их потенциального содержания в пластовом газе, учету добычи конденсата и компонентов

природного газа. Авт.: Овезова А.А., Островская Т.Д., Старосельский В.И., Юшкин В.В. М.: ВНИИГАЗ, 1990.

12. *Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем* / А.И.Гриценко, И.А.Гриценко, В.В.Юшкин, Т.Д.Островская. – М.: Недра, 1995.

13. *Саушин А.З., Семенякин В.С., Вихляев В.Г. Оценка коэффициента сверхсжимаемости в подъемнике скважин* // Газовая промышленность. 2000, № 3, с. 54-55.

14. *Степанова Г.С. Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа.* – М.: Недра, 1983.

15. *Степанова Г.С. Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений.* – М.: Недра, 1974.

16. *Хазнаферов А.И. Исследование пластовых нефтей* / Под ред. В.Н.Мамуны. – М.: Недра, 1987. – 116 с.

17. *Ширковский А.И. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений.* – М.: Недра, 1987.

18. *Danesh A. PVT and phase behavior of petroleum reservoir fluids.* – Elsevier Science B.V., 1998.

19. *Pedersen K.S., Fredenslund Aa., Thomassen P. Properties of Oils and Natural Gases.* – Houston, Texas: Gulf Publishing Co., 1989.

20. *Pedersen K.S., Thomassen P., Fredenslund Aa. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 2. Flash and PVT Calculations with the SRK equation of state* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.– 1984, v. 23, № 3, pp.566-573.

21. *Pedersen K.S., Thomassen P., Fredenslund Aa. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculations procedures using the SRK equation of state* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.– 1985, v. 24, № 4, pp. 948-954.

22. *Whitson C.H., Torp S.B. Evaluating constant-volume depletion data* // Journal of Petroleum Technology. – 1983. – March. – pp. 610-620.

23. *Whitson C.H., Brule' M.R. Phase Behavior. SPE Monograph Series.* Richardson, Texas, 2000.

ГЛАВА 8.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТОВЫХ НЕФТЕЙ.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

8.1. Введение

Исследование пластовой нефти проводится с целью получения необходимой информации об ее физико-химических свойствах для целей подсчета запасов, проектирования разработки и обустройства нефтяных месторождений.

Объектом исследования является образец пластовой нефти – глубинная проба или смесь, полученная рекомбинацией поверхностных образцов нефти и газа, выделившегося из пластовой нефти при изменении термобарических условий.

В российской инженерной практике рекомендуется пользоваться терминологией, принятой в отраслевых стандартах, создаваемых ведущими специалистами. К моменту издания данной книги в области исследования пластовых нефтей – это ОСТ 39-112-80 («Нефть. Типовое исследование пластовой нефти») [20]. Другим полезным документом является «Инструкция по определению газовых факторов и количества растворенного газа, извлекаемого вместе с нефтью из недр» (РД 39-0147035-225-88) [16].

Экспериментальные исследования пластовых нефтей проводятся с помощью специальной аппаратуры. Ее описание и методические основы экспериментального исследования пластовых нефтей изложены в [17, 25, 33].

В следующих подразделах даются определения важных понятий, обсуждается их физический смысл и описываются результаты математического моделирования с применением уравнения состояния. Также дается таблица видов исследования пластовой нефти и перечень получаемой информации.

Глава завершается объяснением физических основ вытеснения пластовой нефти газами высокого давления, способом интерпретации данного процесса на треугольных фазовых диаграммах и методом расчета минимального давления смешивающегося вытеснения.

8.2. Давление насыщения нефти газом и pV -зависимости

Давление насыщения пластовой нефти газом P_s – это давление, при котором в процессе изотермического расширения однофазной пластовой нефти появляются первые признаки свободного газа. Давление насыщения – важнейшая характеристика пластовой нефти, в значительной степени определяющая характер разработки нефтяных залежей.

Давление насыщения зависит от состава пластовой нефти и температуры в залежи. С увеличением в составе растворенного газа компонентов, плохо растворимых в нефти, давление насыщения увеличивается. В частности, к таким компонентам относятся азот и метан.

Давление насыщения пластовых нефтей может соответствовать пластовому или быть меньше его. Пластовое давление может быть значительно выше давления насыщения нефти. Это особенно характерно для залежей с аномально высоким пластовым давлением (АВПД). Так, на месторождении Тенгиз разница между пластовым давлением и давлением насыщения нефти составляет более 50 МПа.

Зависимость давления насыщения от температуры характеризуется температурным коэффициентом давления насыщения, который определяется составом пластовой нефти. По данным [25], для нефти Ромашкинского месторождения этот коэффициент равен $0,01 \div 0,02$ МПа/°С, а для нефти Ново-Дмитриевского месторождения этот показатель составляет $0,06 \div 0,08$ МПа/°С.

С повышением температуры давление насыщения нефтей обычно растет. При большом количестве азота в нефти температурный коэффициент имеет отрицательную величину, и давление насыщения с ростом температуры понижается.

Для измерения давления насыщения пластовых нефтей наибольшее распространение получил так называемый объемный метод. Метод основан на получении изотермы pV -зависимости давления от объема по данным экспериментальных исследований. Проведение эксперимента заключается в постепенном увеличении объема сосуда, в котором находится проба нефти. При этом давление уменьшается. Давление насыщения на pV -зависимости определяется как давление, соответствующее точке излома кривой $p = p(V)$.

Ошибки, связанные с методикой определения, могут возникать вследствие:

- 1) значительного снижения давления ниже давления насыщения и построения при этом ветви кривой pV для двухфазного состояния

системы с большим шагом по давлению (т.е. интервалом между соседними значениями ступеней давления в процессе изотермического расширения образца пластовой нефти) при недостаточном числе точек на этом участке;

2) недостаточного по интенсивности и продолжительности перемешивания исследуемой системы. Ошибки, связанные с большим шагом по давлению, наиболее вероятны при изучении систем с малой растворимостью газа (нефтяные с растворенным азотом) или их небольших объемов.

Различие в величинах давления насыщения, полученных по пересечению ветвей 1-2 (p_s) и 1-3 (p'_s), показано на рис. 8.1. Как отмечается в [25], такими ошибками объясняется занижение давления насыщения, полученного объемным методом для нефтей Волго-Уральской области по сравнению с величинами, определенными ультразвуковым и визуальными методами.

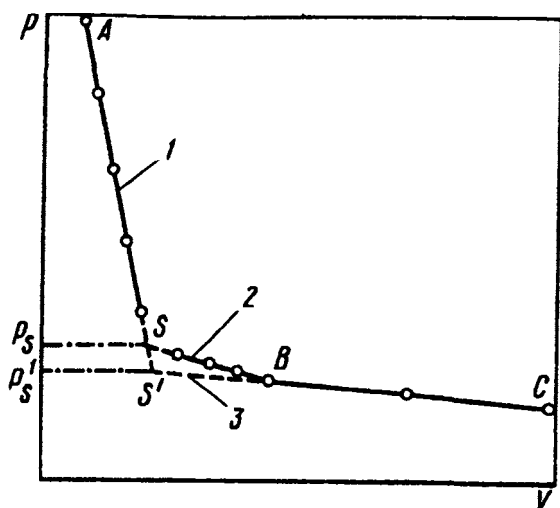


Рис. 8.1. График для определения давления насыщения объемным методом: 1) ветвь однофазного состояния нефти; 2) ветвь двухфазного состояния нефти при корректном проведении опыта; 3) ветвь двухфазного состояния нефти при некорректном проведении опыта

Для нефтей с высоким газосодержанием и при высоких пластовых температурах четкого излома между зависимостями давления от объема

нефти в одно- и двухфазном состоянии не существует. Поэтому для таких нефтей применяется визуальный метод определения давления насыщения.

Рассмотрим результаты математического моделирования pV -соотношений и других характеристик пластовых нефтей с различным газосодержанием и при отличающихся температурных условиях. Расчеты проводились на основе специально разработанной программы, базирующейся на использовании описанного в разделе 4.7 уравнения состояния многокомпонентных природных систем. При этом адаптация математической модели к реальным пластовым нефтям осуществлялась сравнением расчетных и экспериментальных значений давления насыщения (начала кипения) для каждой пластовой смеси путем корректировки средней температуры кипения наиболее тяжелой фракции группы C_{3+} . В табл. 8.1 представлены составы пластовых нефтей, а в табл. 8.2 – экспериментальные и расчетные значения их свойств. Из табл. 8.2 следует, что точность математического моделирования вполне удовлетворительна.

Это позволило провести корректную оценку различных свойств исследованных нефтей и анализ соответствующих закономерностей.

Из рис. 8.2 следует, что по pV -зависимости можно определить давление насыщения лишь для пластовой нефти Дмитриевского месторождения, характеризующейся небольшим газосодержанием. Для нефтей Тенгизского и Карачаганакского месторождений, отличающихся значительным газосодержанием, применим визуальный метод. Отметим, что даже если бы нефть Тенгизского месторождения находилась в пласте с температурой 51 °С, то и тогда определение давления насыщения по pV -зависимости было бы весьма приближенным.

Объем пластовой нефти в процессе разработки и эксплуатации месторождения изменяется. Влияние давления характеризуется изотермическим коэффициентом сжимаемости, температуры – температурным коэффициентом объемного расширения, а общее изменение объема пластовой нефти в результате комплексного действия всех причин определяется объемным коэффициентом пластовой нефти.

Таблица 8.1

**Компонентный состав и свойства группы C_{5+} пластовых нефтей
различных месторождений**

Параметры	Дмитриев- ское	Карачага- накское	Тенгизское
Номер скважины	5	33	1
Интерв. перфорации, м	1590-1598	5120-5155	4050-4081
Пласт. давление, МПа	15,4	58,2	80
Пласт. температура, °С	51	84	107
Молярная доля компонентов в смеси, %:			
N_2	0,99	1,03	0,77
CO_2	0,33	4,62	2,60
H_2S	-	4,32	16,20
CH_4	35,88	62,69	42,23
C_2H_6	2,82	8,22	8,47
C_3H_8	1,69	3,08	5,21
i-C_4H_{10}	1,12	0,62	1,00
n-C_4H_{10}	1,05	1,03	2,34
C_{5+}	56,12	14,39	21,18
Плотность C_{5+}, г/см³	0,84	0,85	0,80
Молярная масса C_{5+}	195	222	158

Таблица 8.2

Экспериментальные и расчетные значения параметров пластовых нефтей различных месторождений

Параметры	Дмитриевское		Карачаганакское		Тенгизское	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
Давление насыщения, МПа	15,4	15,4	57,8	57,7	25,5	25,6
Газосодержание, м ³ /т:						
при стандартной сепарации	93	97	623	647	603	618
при дифференц. разгазировании	92	96	633	654	616	635
Объемный коэффициент пластовой нефти при начальных термобарических условиях:						
при стандартной сепарации	1,2	1,2	2,17	2,20	1,96	2,02
при дифференц. разгазировании	1,2	1,2	2,28	2,32	2,23	2,31
Плотность нефти, кг/м ³ :						
пластовой при начальных термобарических условиях	763	763	605	613	632	639
сепарированной при 0,1 МПа; 20 °С	847	841	856	858	806	808

ρ , МПа

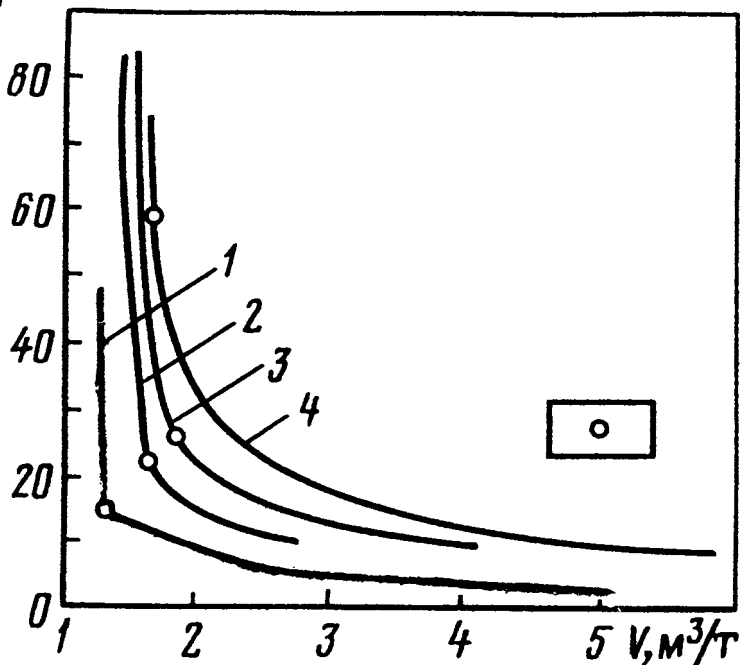


Рис 8.2. pV -изотермы пластовых нефтей различных месторождений

1) Дмитриевское, при температуре 51 $^{\circ}\text{C}$	2) Тенгизское(скв. 1), при температуре 51 $^{\circ}\text{C}$
3) Тенгизское(скв. 1), при температуре 107 $^{\circ}\text{C}$	4) Карачаганакское (скв. 33), при температуре 84 $^{\circ}\text{C}$

○- точка начала разгазирования пластовой нефти

8.3. Изотермический коэффициент сжимаемости (объемная упругость)

По определению изотермический коэффициент сжимаемости (коэффициент сжимаемости, объемная упругость)

$$\beta = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial p} \bigg|_T \quad (8.1)$$

Часто значения β оценивают лишь при давлениях, превышающих давление насыщения пластовой нефти. В экспериментальных исследованиях это достигается ступенчатым изменением объема сосуда, в котором находится проба нефти. При математическом моделировании с использованием уравнения состояния вида $p = p(v, T)$ коэффициент сжимаемости в однофазной области вычисляется при заданных давлении и температуре по формуле, приведенной в табл. 4.11.

Изотермический коэффициент сжимаемости зависит как от термобарических условий, так и от состава пластовой нефти. Нефти, практически не содержащие растворенный газ, имеют низкую объемную упругость, около $0,4 - 0,7 \text{ ГПа}^{-1}$. Зависимости, приведенные на рис. 8.3, показывают, что с уменьшением давления, увеличением газосодержания и температуры значение коэффициента возрастает. Например, газосодержание, замеренное по результатам стандартной сепарации, составляет для пластовой нефти Усинского месторождения $31 \text{ м}^3/\text{м}^3$, Дмитриевского – $80 \text{ м}^3/\text{м}^3$, Тенгизского – $486 \text{ м}^3/\text{м}^3$, Карачаганакского – $533 \text{ м}^3/\text{м}^3$. В работе [25] отмечается, что изотермический коэффициент сжимаемости реальных пластовых нефтей изменяется от 6 до 60 ГПа^{-1} и выше. Результаты математического моделирования соответствуют пределам изменения β , получаемым при экспериментальных исследованиях (см. рис. 8.3).

Отметим, что хотя газосодержание пластовой нефти Карачаганакского месторождения выше газосодержания нефти Тенгизского месторождения на $47 \text{ м}^3/\text{м}^3$, но пластовая температура ниже на 23°C , а в результате значения β нефтей этих месторождений очень близки (см. рис. 8.3).

Зависимости изотермического коэффициента сжимаемости от давления используются при расчетах процессов разработки месторождений на упругом режиме. Знание зависимостей $\beta = \beta(p)$ при пластовой температуре особенно важно, например, для пластовой нефти Тенгизского месторождения, где, как отмечалось выше, разница

между начальным пластовым давлением и давлением насыщения нефти при пластовой температуре составляет более 50 МПа.

До сих пор мы говорили об изотермическом коэффициенте сжимаемости флюида в однофазной области. Однако при решении актуальных задач разработки и эксплуатации месторождений природных углеводородов необходимо уметь вычислять и изотермический коэффициент сжимаемости двухфазной парожидкостной смеси β_{2p} (нижний индекс – сокращение от "two-phase", т.е. "двухфазный"). В инженерной практике обычно используют следующее равенство, которое справедливо только при отсутствии массообмена между фазами:

$$\beta_{2p} = \beta_V S_V + \beta_L S_L, \quad (8.2)$$

где S – насыщенность фазой (объемная доля); V, L обозначают свойство паровой и жидкой фаз.

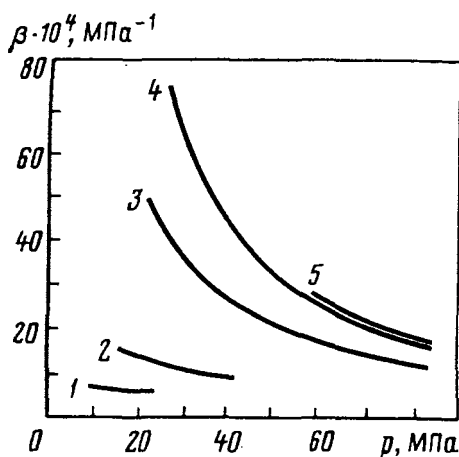


Рис. 8.3. Зависимость от давления изотермического коэффициента сжимаемости пластовых нефтей различных месторождений при температуре:

1) Усникское, 19 °C	4) Тенгизское (скв. 1), 107 °C
2) Дмитриевское, 51 °C	5) Карачаганакское (скв. 33), 84 °C
3) Тенгизское (скв. 1), 51 °C	

Значение изотермического коэффициент сжимаемости в двухфазной области с учетом массообмена между фазами можно рассчитать следующим образом [28].

В соответствии с определением, в 2-фазной области

$$\beta_{2p} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n} \quad (8.3)$$

Здесь V – объем 2-фазной системы, занимаемой n молями смеси.

Поскольку общий объем равен сумме объемов паровой и жидкой фаз, то

$$V = V_v + V_L = V_1 + V_2 \quad (8.4)$$

Далее паровую фазу обозначает индекс 1, жидкую фазу – индекс 2.

Из равенства $pV_j = n_j Z_j RT$ (n_j – число молей j -ой фазы, Z_j – z -фактор j -ой фазы, R – универсальная газовая постоянная) следует:

$$V = \frac{RT}{p} \sum_{j=1}^2 n_j Z_j \quad (8.5)$$

Производная общего объема системы по давлению при постоянной температуре и числе молей смеси

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n} = -\frac{RT}{p^2} \sum_{j=1}^2 n_j Z_j + \frac{RT}{p} \sum_{j=1}^2 \left[Z_j \left(\frac{\partial n_j}{\partial p} \right)_{T, n} + n_j \left(\frac{\partial Z_j}{\partial p} \right)_{T, n} \right] \quad (8.6)$$

Здесь n обозначает, что частная производная берется при постоянной величине общего числа молей смеси.

В правой части (8.6) есть производные $\left(\frac{\partial n_j}{\partial p} \right)_{T, n}$, $\left(\frac{\partial Z_j}{\partial p} \right)_{T, n}$, для

вычисления которых необходимо воспользоваться соотношениями материального баланса и условиями фазового равновесия в виде равенства летучестей каждого компонента смеси в сосуществующих фазах (см. главу 2).

Изменение общего числа молей в фазе j с давлением может быть выражено так:

$$\left(\frac{\partial n_j}{\partial p} \right)_{T, n} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial n_{j,i}}{\partial p} \right)_{T, n} \quad j = 1, 2. \quad (8.7)$$

Здесь $n_{j,i}$ – число молей компонента i в фазе j .

В соответствии с (8.7), для вычисления производных $(\partial n_j / \partial p)_{T, \underline{n}}$ ($j = 1, 2$) необходимо знать $2N$ производных $(\partial n_{j,i} / \partial p)_{T, \underline{n}}$.

Из уравнений материального баланса

$$n_i = n_{1,i} + n_{2,i} \quad i = 1, \dots, N \quad (8.8)$$

получаем, что

$$\left(\frac{\partial n_{1,i}}{\partial p} \right)_{T, \underline{n}} + \left(\frac{\partial n_{2,i}}{\partial p} \right)_{T, \underline{n}} = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (8.9)$$

Пусть система находится в состоянии фазового равновесия до и после изменения давления на дифференциально малую величину dp . При этом неизменными являются температура системы и число молей компонентов смеси $\underline{n}$.

Так как при фазовом равновесии летучести компонента в сосуществующих фазах равны, а летучесть i -го компонента при неизменной температуре является функцией давления и компонентного состава фазы, то

$$\left(\frac{\partial f_{1,i}}{\partial p} - \frac{\partial f_{2,i}}{\partial p} \right)_{T, \underline{n}} = \left[\sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial f_{1,i}}{\partial n_{1,k}} \right)_{n_{1,i} (j \neq k)} \left(\frac{\partial n_{1,k}}{\partial p} \right)_{\underline{n}} - \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial f_{2,i}}{\partial n_{2,k}} \right)_{n_{2,i} (j \neq k)} \left(\frac{\partial n_{2,k}}{\partial p} \right)_{\underline{n}} \right] + \left[\left(\frac{\partial f_{1,i}}{\partial p} \right)_{n_1} - \left(\frac{\partial f_{2,i}}{\partial p} \right)_{n_2} \right] = 0 \quad (8.10)$$

$$i = 1, \dots, N$$

Нижние индексы имеют следующий смысл:

$$\underline{n} = (n_1, \dots, n_N); \quad \underline{n}_1 = (n_{1,1}, \dots, n_{1,N}); \quad \underline{n}_2 = (n_{2,1}, \dots, n_{2,N}).$$

Температура T исключена из перечня нижних индексов в правой части (8.10) для краткости.

Комбинация уравнений (8.9) и (8.10) дает следующие равенства:

$$\sum_{k=1}^N \left[\left(\frac{\partial f_{1,i}}{\partial n_{1,k}} \right)_{n_{1,j}(j \neq k)} + \left(\frac{\partial f_{2,i}}{\partial n_{2,k}} \right)_{n_{2,j}(j \neq k)} \right] \left(\frac{\partial n_{2,k}}{\partial p} \right)_{\underline{n}} \quad (8.11)$$

$$= \left(\frac{\partial f_{1,i}}{\partial p} \right)_{\underline{n}_1} - \left(\frac{\partial f_{2,i}}{\partial p} \right)_{\underline{n}_2}, i = 1, \dots, N.$$

Отметим, что в (8.11) температура считается постоянной величиной.

Входящие в (8.11) производные летучести по числу молей компонентов и по давлению рассчитываются в соответствии с выражениями для летучестей, которые определяются применяемым уравнением состояния (см. главу 4).

Решение линейной системы алгебраических уравнений (8.11) относительно $(\partial n_{2,k} / \partial p)_{T, \underline{n}}$ и последующее определение $(\partial n_{1,k} / \partial p)_{T, \underline{n}}$ из условий (8.9) дает возможность вычислить значения $(\partial n_j / \partial p)_{T, \underline{n}}$ (см. (8.7)), входящие в правую часть (8.6).

Далее надо рассчитать $(\partial Z_j / \partial p)_{T, \underline{n}}$. Это делается так:

$$\left(\frac{\partial Z_j}{\partial p} \right)_{T, \underline{n}} = \left(\frac{\partial Z_j}{\partial p} \right)_{T, \underline{n}_j} + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial Z_j}{\partial n_{j,k}} \right)_{T, n_{j,m}(m \neq k)} \left(\frac{\partial n_{j,k}}{\partial p} \right)_{T, \underline{n}} \quad (8.12)$$

$j = 1, 2$

Таким образом, применение условий фазового равновесия и уравнения состояния позволяет вычислить значения изотермического коэффициента сжимаемости многокомпонентной системы в двухфазной области с учетом массообмена между фазами.

8.4. Температурный коэффициент объемного расширения

Температурный (или термический) коэффициент объемного расширения

$$\alpha = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \quad (8.13)$$

Зависимости, построенные на рис. 8.4, показывают, что значения α возрастают при уменьшении давления, росте температуры и увеличении газосодержания. Диапазон возможного изменения α весьма широк и для

исследованных нефтей находится в пределах от $5 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ для нефти с газосодержанием $80 \text{ м}^3/\text{м}^3$ при температуре 51°C до $26 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ для нефти с газосодержанием $533 \text{ м}^3/\text{м}^3$ при температуре 107°C .

Отметим, что знание температурного коэффициента объемного расширения необходимо при проектировании теплового воздействия на залежь.

Экспериментальные значения α рассчитывают на основе полученных при нескольких температурах pV -зависимостей.

При математическом моделировании с использованием уравнения состояния вида $p = p(v, T)$ значение α в однофазной области вычисляется при заданных давлении и температуре по формуле, приведенной в табл. 4.11.

Для расчета температурного коэффициента объемного расширения двухфазной системы, в которой происходит массообмен между фазами, применим тот же методический подход, который был описан в п. 8.3 для вычисления изотермического коэффициента сжимаемости.

В соответствии с определением (8.13), в 2-фазной области

$$\alpha_{2p} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \underline{n}} \quad (8.14)$$

Здесь V – объем 2-фазной системы, занимаемой $\underline{n}$ молями смеси.

Для частной производной объема рассматриваемой системы по температуре при постоянных значениях давления и общего числа молей смеси выполняется следующее равенство:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \underline{n}} = \frac{R}{p} \sum_{j=1}^2 n_j Z_j + \frac{RT}{p} \sum_{j=1}^2 \left[Z_j \left(\frac{\partial n_j}{\partial T} \right)_{p, \underline{n}} + n_j \left(\frac{\partial Z_j}{\partial T} \right)_{p, \underline{n}} \right] \quad (8.15)$$

Изменение общего числа молей в фазе j с температурой может быть выражено так:

$$\left(\frac{\partial n_j}{\partial T} \right)_{p, \underline{n}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial n_{j,i}}{\partial T} \right)_{p, \underline{n}} \quad j = 1, 2. \quad (8.16)$$

Здесь $n_{j,i}$ – число молей компонента i в фазе j .

Техника вычисления производных $\left(\partial n_j / \partial T \right)_{p, \underline{n}}$ и $\left(\partial Z_j / \partial T \right)_{p, \underline{n}}$ аналогична той, которая подробно обсуждалась выше (п. 8.3) при рассмотрении производных $\left(\partial n_{j,i} / \partial p \right)_{T, \underline{n}}$ и $\left(\partial Z_j / \partial p \right)_{T, \underline{n}}$.

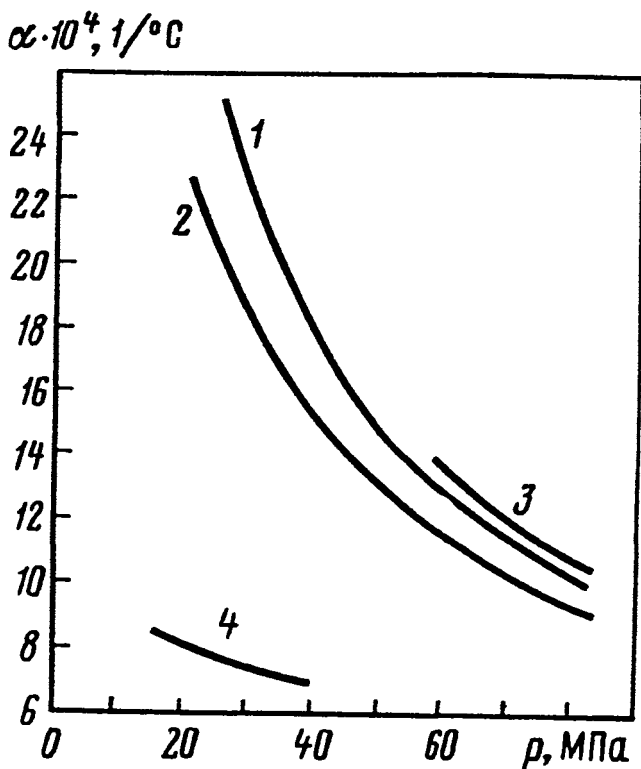


Рис. 8.4. Зависимость от давления температурного коэффициента объемного расширения пластовых нефтей различных месторождений

1) Тенгизское (скв. 1), при температуре 51 °C	3) Карачагайинское (скв. 33), при температуре 84 °C
2) Тенгизское (скв. 1), при температуре 107 °C	4) Дмитриевское, при температуре 51 °C

8.5. Объемный коэффициент и газосодержание. Понятия стандартной сепарации и дифференциального разгазирования

При подсчете запасов нефти и растворенного газа, а также при проектировании разработки нефтяных месторождений используют понятия объемного коэффициента нефти и газосодержания.

Объемный коэффициент характеризует отношение объема, занимаемого УВ жидкой фазой пластовой смеси при пластовых условиях $V_{\text{нп}}$, к объему дегазированной нефти $V_{\text{нд}}$:

$$b = V_{\text{нп}} / V_{\text{нд}} \quad (8.17)$$

При подсчете запасов под нефтью понимают дегазированную товарную нефть, т.е. жидкую фазу, оставшуюся после приведения пластовой нефти к стандартным термобарическим условиям – 0,101325 МПа и 20 °С (или атмосферным условиям окружающей среды). Объем выделившейся при этом газовой фазы определяется как объем растворенного в пластовой нефти газа. Под объемом газа всегда имеется в виду объем, занимаемый газом в стандартных термобарических условиях. Отношение объема выделившегося из пластовой нефти газа к массе (или объему) дегазированной нефти называется *газосодержанием*.

Количество растворяющегося или выделяющегося из нефти газа при одних и тех же термобарических условиях зависит от характера процесса – осуществляется ли он контактно или дифференциально.

Контактное (однократное, одноступенчатое) разгазирование – форма выделения газа из пластовой нефти, при которой на любом уровне давления весь выделившийся газ находится в контакте с нефтью. Схема проведения контактного разгазирования нефти аналогична изображенной на рис. 7.1 схеме осуществления контактной конденсации газоконденсатной системы.

Стандартная сепарация – частный случай контактного разгазирования, когда выделение газа осуществляется при стандартных условиях – температуре 20 °С и давлении 0,101325 МПа (допускается текущее атмосферное давление). Опыт стандартной сепарации позволяет определять газосодержание, объемный коэффициент, плотность дегазированной нефти и выделившегося газа. По этим данным можно рассчитать плотность пластовой нефти. Покажем вывод соответствующей формулы. По определению плотности пластовой нефти имеем:

$$\rho_{\text{нп}} = \frac{m_{\text{нд}} + m_{\text{г}}}{V_{\text{нп}}}, \quad (8.18)$$

где $\rho_{\text{нп}}$ – плотность пластовой нефти; $m_{\text{нд}}, m_{\text{г}}$ – соответственно масса дегазированной нефти и масса растворенного в этой нефти газа; $V_{\text{нп}}$ – объем нефти с растворенным в ней газом в пластовых условиях.

Масса нефти и газа может быть выражена через произведение их плотностей на соответствующие объемы нефти и газа. Поэтому из (8.18) следует:

$$\rho_{\text{нп}} = \frac{V_{\text{нд}}}{V_{\text{нп}}} \left(\rho_{\text{нд}} + \rho_{\text{г}} \cdot \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{нд}}} \right), \quad (8.19)$$

где $V_{\text{нд}}, \rho_{\text{нд}}$ – объем и плотность дегазированной нефти; $V_{\text{г}}, \rho_{\text{г}}$ – объем и плотность выделившегося газа.

В соответствии с определениями объемного коэффициента и газосодержания

$$\frac{V_{\text{нд}}}{V_{\text{нп}}} = \frac{1}{b}, \quad \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{нд}}} = G_0. \quad (8.20)$$

В итоге получим известное соотношение между плотностью пластовой нефти, дегазированной нефти, объемным коэффициентом пластовой нефти, газосодержанием и плотностью растворенного газа:

$$\rho_{\text{нп}} = \frac{1}{b} (\rho_{\text{нд}} + \rho_{\text{г}} \cdot G_0). \quad (8.21)$$

Напомним, что на основе результатов стандартной сепарации и соответствующих физико-химических исследований сепарированной нефти и выделившегося газа рассчитывают мольный компонентный состав пластовой нефти (см. п. 6.4).

Дифференциальным разгазированием называется такой процесс, при котором выделяющийся из раствора газ непрерывно отводится из системы. При этом состав смеси в процессе разгазирования непрерывно изменяется. Математическое моделирование данного изотермического процесса в точной постановке заключается в решении системы обыкновенных дифференциальных уравнений (7.6). Метод решения разработан и описан автором выше (см. изложение материала по дифференциальной конденсации). Лабораторное моделирование такого процесса затруднено, а иногда и просто невозможно ввиду пенообразования, препятствующего удалению газа из системы.

На практике используют ступенчатое (многократное) разгазирование, состоящее в том, что бесконечно малые значения dp и dV заменяют конечными приращениями, т.е. задаются ступенями

снижения давления Δp , а выделяющийся при этом газ ΔV выводят из системы (рис. 8.5).

Результаты дифференциального разгазирования пластовых нефтей содержат информацию, необходимую для гидродинамических моделей типа "black oil" [1, 18,35,36]. Эти модели, наряду с композиционными [18, 23], являются основой современных вычислительных комплексов, используемых для прогнозирования процессов разработки залежей природных углеводородов.

В модели "black oil" пластовая УВ система рассматривается как двух компонентная. Один из компонентов – "газовый", а другой – "нефтяной". Аналог "нефтяного" компонента (stock tank oil) – группа C_{5+} , а аналог "газового" компонента (stock tank gas) – группа остальных веществ пластовой УВ смеси. Вследствие псевдобинарности смеси достаточно иметь зависимости свойств жидкой и газовой фаз от давления. При этом задается плотность при стандартных условиях "нефтяного" и "газового" компонентов. PVT-данные, используемые моделями "black oil", всегда включают зависимости от давления объемного коэффициента и газосодержания жидкой фазы. Для задания свойств газовой фазы существуют два варианта. В первом из них предполагается, что газовая фаза не содержит веществ группы C_{5+} , то есть состоит только из "газового" компонента. В этом случае требуется знание лишь зависимости от давления объемного коэффициента газовой фазы. Во втором варианте учитывается растворимость в газовой фазе "нефтяного" компонента (то есть учитывается содержание веществ группы C_{5+}) и поэтому необходимо знать также динамику от давления величины растворимости "нефтяного" компонента в газовой фазе.

Отметим, что поскольку модели "black oil" основаны на концепции псевдобинарной смеси, то с позиций термодинамики корректным является их использование только для тех пластовых нефтей, у которых результаты дифференциального и контактного разгазирования близки. Для прогнозирования процессов разработки месторождений летучих нефтей ("volatile oil") и для моделирования методов газового воздействия, характеризующихся интенсивным межфазным массообменом, целесообразно применять композиционные модели, основанные на теории многокомпонентной фильтрации.

Частным случаем дифференциального разгазирования является ступенчатая сепарация, при которой число ступеней, их давление и температура соответствуют существующей системе сепарации нефти на промысле или специально задаются.

Значения объемного коэффициента и газосодержания пластовой нефти, полученные по результатам ступенчатой сепарации, используются при подсчете запасов нефти и растворенного газа. Физический смысл объемного коэффициента ясен: он показывает, во сколько раз объем

товариой (дегазированной) нефти меньше объема, занимаемого пластовой нефтью.

Геологические запасы нефти можно оценить, умножив плотность товариой нефти на объем порового пространства, занятого пластовой нефтью, и затем разделив результат произведения на величину объемного коэффициента.

Геологические запасы растворенного газа рассчитываются как произведение начального газосодержания пластовой нефти на геологические запасы нефти.

Результаты сравнительного анализа значений параметров, полученных по данным математического моделирования дифференциального разгазирования при пластовой температуре и ступенчатой сепарации, показывают:

1. Для пластовых нефтей с небольшим количеством растворенного газа, находящихся при невысоких давлении и температуре, значения объемного коэффициента, газосодержания и плотности дегазированной нефти практически не зависят от способа их определения (рис. 8.6).

2. При увеличении количества растворенного газа, давления, температуры значения объемного коэффициента и плотности дегазированной нефти, полученные в результате дифференциального разгазирования при пластовой температуре, возрастают по сравнению с параметрами, определенными в результате ступенчатой сепарации (рис. 8.6). Это связано с тем, что при высоких температуре и давлении легкокипящие фракции группы C_{3+} пластовой нефти испаряются в газовую фазу на ступенях дифференциального разгазирования и удаляются вместе с газом. В результате этого увеличивается плотность и уменьшается объем дегазированной нефти, что приводит к завышению значений объемного коэффициента и газосодержания пластовой нефти. Использование полученного таким образом объемного коэффициента при подсчете геологических запасов нефти приведет к их занижению.

Полученные результаты согласуются и с примерами, приведенными в [2]. Опыт автора и выводы, сделанные в [2, 19], говорят о том, что точная взаимосвязь между результатами различных процессов разгазирования нефти зависит от состава исследуемой углеводородной системы, пластовой температуры и процесса сепарации на дневной поверхности.

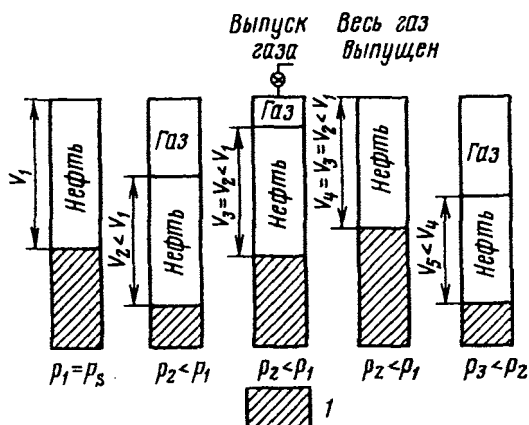


Рис. 8.5. Схематическое представление экспериментальных исследований дифференциального разгазирования пробы пластовой нефти;
1) рабочая жидкость (ртуть или жидкометаллический сплав)

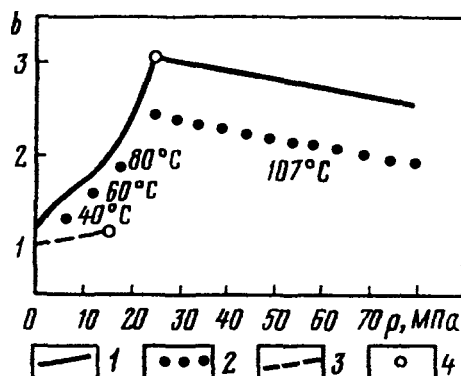


Рис. 8.6. Зависимость объемного коэффициента b в пластовых нефтях от давления p :

- 1) дифференциальное разгазирование нефти месторождения Тенгиз (скв. 1), при пластовой температуре 107°C
- 2) ступенчатая сепарация нефти месторождения Тенгиз (скв. 1)
- 3) дифференциальное разгазирование нефти месторождения Дмитриевское при пластовой температуре 51°C
- 4) ступенчатая сепарация (практически совпадает с 3)

8.6. Сводная информация о видах исследования пластовой нефти и перечень получаемых сведений

В [25] рекомендуется следующий порядок проведения опытов при исследовании пластовой нефти:

- ✓ стандартная сепарация;
- ✓ определение давления насыщения и изотермического коэффициента сжимаемости нефти при 20 °С;
- ✓ определение коэффициента температурного расширения нефти;
- ✓ определение давления насыщения и изотермического коэффициента сжимаемости при пластовой температуре;
- ✓ дифференциальное разгазирование нефти.

Существует несколько комплексов типового исследования пластовой нефти, отличающихся различным объемом выполняемых исследований [20]. Перечень информации, получаемой в результате различных исследований, содержится в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Виды исследования пластовой нефти и получаемая информация

Виды исследования и получаемая информация
Исследование pVT-соотношений пластовой нефти
Давление насыщения при температурах: пластовой, 20 °С и промежуточной.
Изотермический коэффициент сжимаемости при разных давлениях (от пластового давления до давления насыщения) и температурах: пластовой, 20 °С, промежуточной.
Температурный коэффициент давления насыщения.
Температурный коэффициент объемного расширения пластовой нефти в интервале температур от 20 °С до пластовой.
Плотность и удельный объем газожидкостной смеси при разных давлениях в однофазной и двухфазной областях состояния нефти и температурах: пластовой, 20 °С, промежуточной.
Относительный объем газожидкостной смеси при разных давлениях в однофазной и двухфазной областях состояния нефти и температурах: пластовой, 20 °С, промежуточной. Рассматриваются 2 случая:
а) за единицу объема принят объем нефти при пласт. темпер. и пласт. давлении;
б) за единицу объема принят объем нефти при пласт. темпер. и пласт. давлении насыщения.

Стандартная сепарация пластовой нефти

Газосодержание.

Объемный коэффициент пластовой нефти при пластовой температуре:

а) при пластовом давлении;

б) при давлении насыщения.

Плотность пластовой нефти.

Плотность сепарированной нефти.

Плотность газа при 20 °С и 0,101325 МПа.

Компонентный состав газа.

Компонентный состав сепарированной нефти.

Компонентный состав пластовой нефти.

Потенциальное газосодержание: общее и только по углеводородам.

Молярная масса: газа, сепарированной нефти, пластовой нефти.

Дифференциальное разгазирование при пластовой температуре

Газосодержание нефти при разных давлениях в интервале от давления насыщения до атмосферного.

Объемный коэффициент нефти при разных давлениях, от пластового до атмосферного:

а) по отношению к объему сепарированной нефти при атмосферном давлении и 20 °С;

б) по отношению к объему сепарированной нефти при атмосферном давлении и пластовой температуре.

Плотность частично разгазированной нефти в однофазном состоянии при разных давлениях – от пластового до атмосферного (сепарированная нефть при 20 °С и пластовой температуре).

Плотность, сжимаемость, объемный коэффициент, динамическая вязкость, компонентный состав газа, выделившегося при разных давлениях – от давления насыщения до атмосферного.

Контактное разгазирование

Перечень информации тождественен получаемой в результате дифференциального разгазирования.

Ступенчатая сепарация при заданном числе ступеней сепарации и заданных давлениях и температурах ступеней

Количество газа, выделившегося на разных ступенях давления, отнесенное к

единице объема сепарированной нефти. Состав газа, выделившегося на разных ступенях давлениях. Расчетная молярная масса газа, выделившегося на разных ступенях давления. Плотность газа, выделившегося на разных ступенях давления. Объемный коэффициент нефти при давлениях и температурах ступеней сепарации. Плотность нефти при 20 °С после ступенчатой сепарации.
Определение вязкости нефти Вязкость при пластовой температуре, 20 °С и промежуточной температуре в диапазоне давлений от пластового до атмосферного, в том числе при давлении насыщения для каждой температуры.
Определение температуры насыщения нефти парафином Температура насыщения нефти парафином при пластовом и иных давлениях.
Исследование реологических свойств пластовой нефти Перечень параметров – в РД 39-11-02-77 и более поздних специальных изданиях.
Физико-химический анализ сепарированной нефти Плотность, молярная масса, вязкость при 20 °С, температура застывания, содержание парафина, серы, смол силикагелевых, асфальтенов, воды, солей, фракционный состав и др. (при необходимости).

8.7. Результаты моделирования исследований пластовых нефтей с использованием современных термодинамических методов

На основе описанных в главах 4 ÷ 8 математических моделей, методик и алгоритмов создан комплекс программ для персональных компьютеров, позволяющий на единой термодинамической основе моделировать экспериментальные исследования и свойства газоконденсатных систем и пластовых нефтей.

Созданный программно-вычислительный комплекс постоянно совершенствуется, а результаты моделирования прошли апробацию на пластовых смесях многих месторождений. В частности, в институте НИПИморнефтегаз СП «Вьетсовпетро» (СРВ) проводилось сравнение результатов расчета свойств пластовых нефтей с экспериментальными данными стандартной сепарации и дифференциального разгазирования

глубинных проб, полученных из скважин месторождения Белый Тигр. В табл. 8.4 ÷ 8.8, в качестве примера, приведены компонентные составы (модели пластовых смесей) и результаты исследований двух типичных пластовых нефтей. Расхождение результатов экспериментальных и расчетных величин с инженерной точки зрения весьма незначительно.

Таким образом, на основании описанных в главах 4 ÷ 8 результатов можно сделать вывод, что современные методы расчета парожидкостного равновесия и pVT -свойств пластовых газоконденсатных и нефтяных систем можно уверенно применять при решении задач разработки и эксплуатации месторождений природных углеводородов.

Таблица 8.4

Компонентный состав пластовых нефтей

№	Компонент	Содержание в пластовой нефти, % мол.	
		Нефть А	Нефть В
1.	N ₂	0,860	0,329
2.	CO ₂	0,385	0,046
3.	CH ₄	42,588	50,294
4.	C ₂ H ₆	9,182	9,118
5.	C ₃ H ₈	7,846	4,662
6.	C ₄ H ₁₀	3,887	3,814
7.	C ₅ H ₁₂	1,555	1,441
8.	F ₁	0,521	0,540
9.	F ₂	1,202	0,861
10.	F ₃	6,622	4,744
11.	F ₄	3,580	4,359
12.	F ₅	3,587	3,755
13.	F ₆	3,474	3,888
14.	F ₇	2,614	3,495
15.	F ₈	2,148	3,077
16.	F ₉	1,806	5,578
17.	F ₁₀	8,144	—

Таблица 8.5

Свойства фракций пластовых нефтей

Фракция	Свойства фракций					
	Средняя температура кипения, °С		Плотность, кг/м куб		Молярная масса, г/моль	
	Нефть А	Нефть В	Нефть А	Нефть В	Нефть А	Нефть В
F1	55	55	668,0	668,0	86,0	86,0
F2	87	87	720,0	720,0	97,0	97,0
F3	125	125	741,5	741,5	112,0	112,0
F4	175	175	771,1	771,1	148,0	148,0
F5	225	225	795,8	795,8	192,0	192,0
F6	275	275	817,8	817,8	244,0	244,0
F7	325	325	836,0	836,0	304,0	304,0
F8	375	375	862,0	862,0	370,0	370,0
F9	425	435	890,0	886,1	440,0	433,0
F10	550	—	907,4	—	636,2	—

Таблица 8.6

**Сравнение экспериментальных и расчетных данных
стандартной сепарации пластовых нефтей**

Показатели	Система					
	А			В		
	Эксп.	Расчет	Откл., %	Эксп.	Расчет	Откл., %
Объемный коэффициент:						
при $P_{пл}$	1,41	1,41	0,0	1,60	1,58	1,2
при P_s	1,44	1,47	2,0	1,66	1,66	0,0
Газосодержание:						
m^3/m^3	126,4	126,3	0,1	184,6	177,9	3,6
m^3/t^3	147,3	149,6	1,6	221,9	215,6	2,8
Плотность пластовой нефти, $кг/м^3$:						
при $P_{пл}$	696,1	690,0	0,9	638,3	630,9	1,2
при P_s	680,4	664,8	2,3	612,9	598,0	2,4
Плотность сепарированной нефти, $кг/м^3$	854,3	844,3	1,2	832,2	825,2	0,8
Молярная масса сепарированной нефти, г/моль	304,7	302,9	0,6	246,5	243,4	1,3
Плотность газа сепарации, $кг/м^3$	1,047	1,031	1,5	0,973	0,964	1,9
$P_{пл}$, МПа	29,7			37,9		
P_s, МПа	18,4			24,1		
Темп. пласт. °С	110			134		

Таблица 8.7

**Результаты дифференциального разгазирования
пластовой нефти А**

Давление, МПа	Газосодержание, м ³ /м ³		Плотность нефти, кг/м ³	Объемный коэффициент		
	Эксп.	Расчет		Расчет	Эксп.	Расчет
29,7	126	128	631,5	623,1	1,44	1,45
18,4	126	128	680,3	664,8	1,49	1,50
15,4	98	103	691,3	683,9	1,39	1,41
11,2	75	73	705,7	710,6	1,33	1,33
7,3	50	48	721,3	736,9	1,26	1,25
5,2	39	36	735,4	750,9	1,24	1,21
3,2	26	24	751,5	765,7	1,21	1,18
2,2	19	18	765,1	774,1	1,18	1,15
1,1	11	11	776,6	785,2	1,14	1,12
0,1 (110°C)	0	0	799,4	806,9	1,07	1,05
0,1 (20 °C)	0	0	855,3	850,4	1,00	1,00

Таблица 8.8

**Результаты дифференциального разгазирования
пластовой нефти В**

Давление, МПа	Газосодержание, м ³ /м ³		Плотность нефти, кг/м ³		Объемный коэффициент	
	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет
37,9	185	182	640,2	630,9	1,63	1,65
36,5	185	182	637,8	628,0	1,64	1,66
24,1	185	182	614,7	598,0	1,73	1,75
20,0	134	137	636,4	624,7	1,58	1,60
15,0	95	92	658,9	656,6	1,45	1,46
9,9	62	60	682,6	689,0	1,33	1,34
5,0	32	31	706,5	721,7	1,24	1,24
2,8	20	19	716,9	736,6	1,21	1,20
1,0	9	8	733,2	752,9	1,16	1,15
0.1 (110°C)	0	0	750,6	770,0	1,10	1,08
0.1 (20 °C)	0	0	834,4	831,1	1,00	1,00

8.8. Физические основы и метод оценки минимального давления смешивающегося вытеснения нефти газовыми агентами

8.8.1. Предварительные замечания

Одно из перспективных направлений повышения компонентоотдачи при разработке месторождений легкой нефти – это использование газовых методов воздействия на продуктивные пласты. Условия залегания пластовой нефти таких объектов часто характеризуются повышенными значениями давления и температуры. Эти природные факторы способствуют эффективности закачки газообразных агентов, так как появляется возможность реализации режима смешивающегося вытеснения нефти. При режиме смешивающегося вытеснения коэффициент вытеснения стремится к единице, поэтому достигаемый коэффициент нефтеотдачи определяется в значительной мере коэффициентом охвата.

8.8.2. Физические основы вытеснения нефти газовыми агентами

Физические основы теории процессов вытеснения нефти газовыми агентами заложены еще в 50-х годах опытами М.А. Капелюшникова, Т.П. Жузе, С.Л. Закса и других исследователей и изложены в [15]. Благодаря этим и последующим экспериментальным и теоретическим работам (см., напр., [21, 23]) к настоящему времени сложилась следующая система представлений о механизме вытеснения нефти газами высокого давления.

Решающим фактором является сильная зависимость основных показателей вытеснения от массообменных процессов, происходящих при контакте закачиваемого газа с пластовой нефтью. Направленность массообмена и состав участвующих в нем компонентов определяются составом закачиваемого газа и вытесняемой нефти, а также условиями вытеснения – давлением и температурой. Межфазный массообмен возникает при изменении давления и температуры в многофазном фильтрационном потоке и изменении суммарного состава многофазной системы в каждой точке фильтрационного поля вследствие различия скоростей движения фаз, составы которых переменны в области фильтрации.

Скорости фильтрации в пласте в среднем, как правило, таковы, что в каждой точке пласта фазовое равновесие пластовой смеси устанавливается быстрее, чем происходит изменение насыщенностей и

составов фаз. Вследствие этого основные закономерности процессов вытеснения нефти газами высокого давления выясняются из анализа фазового состояния образующихся пластовых смесей при соблюдении условий локального термодинамического равновесия.

Различают два основных типа газового воздействия на пласт: закачку сухого газа (a vaporizing gas drive) и закачку жирного, или обогатенного, газа (a condensing gas drive). Для процессов вытеснения первого типа основным фактором является изменение свойств газа за счет перехода части компонентов нефти в газовую фазу. Одновременно определенная часть газа растворяется в нефти. В результате происходит “выравнивание” составов нефтяной и газовой фаз на переднем фронте вытеснения и тем самым в определенной мере нивелируется различие их вязкостей, снижается межфазное натяжение.

При этом реализуется одна из двух возможностей. Если содержание в исходной нефти легких фракций, способных переходить в газовую фазу, достаточно велико, то обогащение газа при его движении в пласте может привести к тому, что он будет смешиваться с нефтью в любых пропорциях. Такой режим вытеснения называют смешивающимся [21, 23]. Однако зона смеси, размер которой определяется механизмом конвективной диффузии, как правило, мала по сравнению с расстоянием между скважинами, и поэтому в крупномасштабном приближении [3, 11] вытеснение носит поршневой характер [13]. В итоге ход вытеснения оказывается таким же, как в случае взаимно растворимых в любых пропорциях жидкости и газа. Для того, чтобы различать два указанных механизма поршневого вытеснения, первый называют многоконтактным динамическим смешиванием (multiple contact miscibility), а второй – одноконтактным смешиванием (first contact miscibility).

Если же исходный газ и пластовая нефть ограниченно смешиваются друг с другом и в ходе многоконтактного динамического смешивания условия полной взаимной растворимости не достигаются, то в структуре фронта вытеснения образуется протяженная двухфазная зона. Она разделяет зоны фильтрации исходной нефти и закачиваемого газа. Ее размер растет пропорционально времени вытеснения (или объему закачки) и может быть сопоставим с размером площадного элемента разработки пласта. Естественно, что показатели процесса извлечения нефти в этом случае хуже, чем при поршневом вытеснении, в частности ускоряется прорыв газа к эксплуатационным скважинам. Такой режим вытеснения по традиции (не совсем точно) называют несмешивающимся.

При осуществлении второго типа газового воздействия – применении обогатенного газа, на переднем фронте вытеснения происходит “осушка” закачиваемого обогатенного газа за счет перехода в нефть его промежуточных компонентов. На заднем фронте вытеснения тяжелые компоненты нефти переходят в газовую фазу. В результате

могут создаваться условия для неограниченной смешиваемости нефти измененного состава с закачиваемым газом, и тогда реализуется поршневое вытеснение. Если же условия неограниченной смешиваемости не достигаются, то вытеснение происходит с образованием растущей двухфазной зоны фильтрации нефти и газа.

При смешивающемся вытеснении конечный коэффициент вытеснения нефти в однородном пласте равен единице, а при несмешивающемся вытеснении он меньше единицы. Однако гидродинамический анализ процессов газового воздействия показывает [7, 12], что и при несмешивающемся вытеснении процесс может быть близок к поршневому, а коэффициент вытеснения – стремиться к единице. Эти выводы подтверждаются и экспериментально [8].

8.8.3. Особенности процессов повышения нефтеотдачи с интенсивным межфазным массообменом

Процессы повышения нефтеотдачи с интенсивным межфазным массообменом обладают двумя важными особенностями:

- ✓ пространственной локализацией массообменных процессов;
- ✓ определенной консервативностью изменения составов фаз в ходе вытеснения.

Рассмотрим их подробнее.

Для крупномасштабных процессов вытеснения размеры областей, в которых наблюдается интенсивный межфазный массообмен, как правило, намного меньше размеров области фильтрации. Даже когда протяженность зоны смеси при несмешивающемся вытеснении нефти газом велика, межфазный массообмен локализуется в узких областях. Причем, чем интенсивнее массообмен, тем сильнее пространственная локализация. Это объясняется тем, что основными причинами нарушения фазовых равновесий в пласте для наиболее эффективных процессов повышения нефтеотдачи являются различия составов вытесняющего и вытесняемого флюидов и многофазность фильтрационного течения. Межфазный массообмен под действием изменений давления и температуры в пласте обычно в этих случаях оказывается слабым и заметно может проявляться лишь в областях резкого изменения состава пластовой смеси либо в призабойных зонах скважин, где сильно меняется давление.

Пространственная локализация межфазного массообмена широко используется при построении одномерных зональных моделей фронтального вытеснения, в которых узкие зоны с интенсивным межфазным массообменом аппроксимируются скачками составов фаз и их насыщенностей.

Вторая особенность рассматриваемых методов повышения нефтеотдачи обусловлена определенной неравнозначностью массообменных и гидродинамических процессов. Она заключается в сильном влиянии межфазного массообмена на гидродинамику и, напротив, в весьма слабом обратном влиянии таких гидродинамических характеристик, как относительные фазовые проницаемости и вязкости фаз, на закономерности массообменных процессов. Здесь имеется в виду следующее. Межфазный массообмен при вытеснении нефти газами высокого давления происходит, в основном, в результате многоконтантного динамического смешивания нефти и газа, т.е. путем последовательного смешивания фаз, движущихся с разными скоростями. При этом влияние гидродинамики может проявляться только в изменении насыщенностей и скоростей фильтрации фаз, а значит лишь в том, в каких пропорциях происходит многоконтантное смешивание нефти и газа. Это позволяет анализировать возможное влияние гидродинамики на межфазный массообмен, не проводя гидродинамических расчетов, а задавая различные "пути смешивания" в пространстве концентраций компонентов и реализуя их в виде дискретной последовательности элементарных актов "объединения" двух фаз, не удовлетворяющих условиям фазового равновесия [7].

Варьирование соотношения между объемами фаз в каждом элементарном акте их объединения приводит к реализации различных путей смешивания и позволяет моделировать влияние соотношения между насыщенностями и скоростями фильтрации фаз на закономерности массообменных процессов.

Таким образом, для прогнозирования фазового состояния системы необходимо задаться некоторым правилом изменения ее состава, возможно точнее учитывающим закономерности массообменных процессов, происходящих в зоне вытеснения.

Например, рассмотрим процесс вытеснения нефти "сухим" газом. Как отмечено выше, в данном случае выделяются два основных массообменных процесса. На переднем фронте вытеснения происходит постепенное обогащение вытесняющего газа, все время контактирующего, вследствие более высокой подвижности, с пластовой нефтью исходного состава. Другой процесс происходит в удаленной от переднего фронта зоне вытеснения. Там менее подвижная (остаточная) нефть контактирует со свежими порциями закачиваемого газа исходного состава. В результате легкие и промежуточные углеводородные компоненты переходят в газовую фазу. По сути дела, этими двумя массообменными процессами определяется ход вытеснения. Если же на переднем фронте вытеснения достигаются условия неограниченной смешиваемости газа с нефтью, то все определяется лишь первым процессом, т.е. обогащением газа; при этом количество нефти,

остающейся за фронтом вытеснения из-за эффектов неравновесности и конвективной диффузии, мало, а состав ее таков, что она весьма интенсивно испаряется в закачиваемый газ.

Анализ массообменных процессов в зоне вытеснения позволяет сформулировать основные принципы выбора пути смешивания для прогнозирования фазового состояния и механизма вытеснения нефти сухим газом.

1. Механизм вытеснения определяется предельно возможным обогащением сухого газа при его контакте с исходной нефтью, поэтому на моделировании именно этого массообменного процесса должен базироваться выбор “пути смешивания” для прогнозирования фазового состояния.

2. При моделировании процесса обогащения сухого газа следует оперировать с реальным многокомпонентным составом системы, а сведение системы к трехкомпонентной – использовать лишь для представления условий фазового равновесия на треугольной диаграмме.

3. Моделирование обогащения газа можно осуществить путем последовательного смешивания газовой фазы с малыми порциями исходной нефти. Этот принцип важен для получения правильного представления о составе обогащенного газа на переднем фронте вытеснения. Если же, например, смешивать газовую фазу с нефтью в равных молярных пропорциях, то это приводит к существенному искажению границы однофазного и двухфазного состояния в окрестности критической точки.

4. Если условия неограниченной смешиваемости обогащенного газа с исходной нефтью на переднем фронте вытеснения не достигаются, то для моделирования изменения состава “остаточной” нефти за фронтом вытеснения ее надо последовательно смешивать с малыми порциями исходного газа.

Поясним два способа моделирования фазового состояния, отвечающих различным “путям смешивания”. Для наглядности рассмотрим случай трехкомпонентной системы.

На рис. 8.7 показана гипотетическая треугольная фазовая диаграмма. Пусть составу закачиваемого газа отвечает точка G , а составу исходной нефти – точка P . В отдельные компоненты, как обычно, выделены легкие (газ), тяжелые (C_{5+}) и промежуточные компоненты.

Если “путь смешивания” выбирается по газовой ветви бинодальной кривой (рис. 8.7 а), то изменению суммарного состава системы соответствуют точки $S_1, S_2, \dots$, а состав газовой фазы изображается точками $G_1, G_2, \dots$. Ясно, что меняя пропорцию, в которой газовая фаза смешивается с нефтью, можно добиться того, что “путь смешивания” $S_1, S_2, \dots$ будет сколь угодно близок к газовой ветви бинодальной кривой $G_1,$

$G_2, \dots$. Однако при этом, естественно, будет возрастать число шагов, необходимых для изменения состава системы в требуемом диапазоне.

Точно так же обстоит дело при моделировании процесса испарения нефти (рис. 8.7 б). Здесь "путь смешивания" $S_1, S_2, \dots$ может быть сколь угодно близок к нефтяной ветви бинодали $P_1, P_2, \dots$.

В случае трехкомпонентной системы обе полученные треугольные диаграммы (рис. 8.7 а, б) совпадают; если же система является многокомпонентной, то соответствующие треугольные диаграммы, отвечающие одному и тому же способу разбиения на псевдокомпоненты, вообще говоря, будут различаться.

Рассмотрим теперь процесс вытеснения нефти обогащенным газом (рис. 8.8; точки P и G по-прежнему соответствуют вытесняемой нефти и закачиваемому газу). В этом случае на переднем фронте вытеснения происходит уже не обогащение, а "осушка" газа за счет перехода его промежуточных компонентов в нефть; на заднем фронте осуществляется испарение тяжелых компонентов нефти в газовую фазу. Для моделирования этих массообменных процессов "пути смешивания" также следует выбирать вдоль газовой (рис. 8.8 а) и нефтяной (рис. 8.8 б) ветвей бинодальной кривой.

8.8.4. Методика расчета минимального давления смешивающегося вытеснения

Под минимальным давлением смешивающегося вытеснения понимается давление P_{min} такое, что при $P \geq P_{min}$ имеет место смешивающееся (поршневое) вытеснение, а при $P < P_{min}$ реализуется режим вытеснения с образованием двухфазной зоны, или, по сложившейся терминологии, несмешивающегося вытеснения.

Сформулированные принципы моделирования фазовых превращений пластовых смесей в зоне вытеснения позволяют найти минимальное давление смешивающегося вытеснения нефти газом высокого давления P_{min} , не прибегая к гидродинамическим расчетам и сведению многокомпонентной системы к трехкомпонентной. Это обстоятельство весьма важно, так как P_{min} является одним из главных технологических параметров при проектировании газового воздействия на пласт. В частности, зная P_{min} для различных газовых агентов, можно определить продолжительность стадии разработки пласта на режиме истощения и планировать мероприятия по поддержанию пластового давления.

Строгая гидродинамическая теория процессов вытеснения с интенсивным межфазным массообменом, разработанная для трехкомпонентных систем, опубликована в [12, 13, 14, 34].

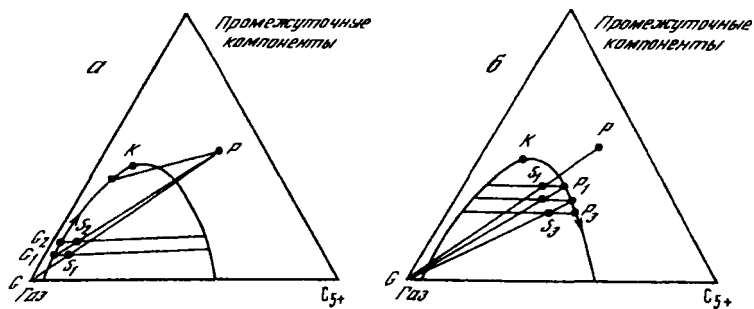


Рис. 8.7. Изменения составов газовой и жидкой фаз при вытеснении нефти «сухим» газом

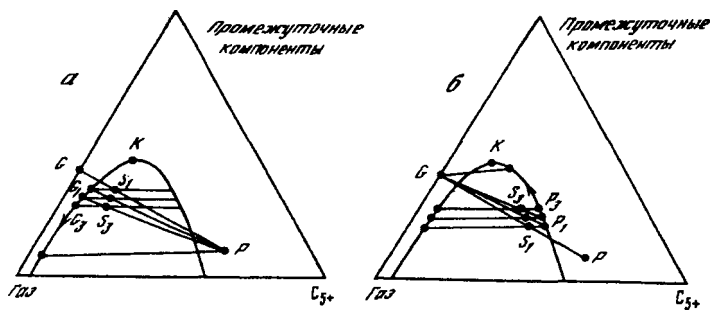


Рис. 8.8. Изменения составов газовой и жидкой фаз при вытеснении нефти «жирным» газом

В этой теории обосновывается правило разделения смешивающегося и несмешивающегося режимов вытеснения на треугольной диаграмме для систем, следующих закону Амага [30]. Это правило заключается в следующем: если точка, изображающая состав пластовой нефти, при ее вытеснении сухим газом находится над касательной к бинодали в критической точке, то имеет место смешивающееся вытеснение; если же она находится под этой касательной, то в структуре фронта вытеснения возникает двухфазная зона. При нагнетании в пласт жирного газа правило разделения режимов аналогично, только все определяется положением точки, изображающей состав этого газа, относительно касательной к бинодали в критической точке.

Для многокомпонентных систем такое правило разделения режимов вытеснения, вообще говоря, неизвестно. Однако из физических соображений представляется очевидным, что смешивающееся вытеснение будет реализоваться всегда в тех случаях, когда при обогащении сухого газа на переднем фронте вытеснения достигаются условия его неограниченной взаимной растворимости с пластовой нефтью, а при вытеснении нефти обогащенным газом на заднем фронте вытеснения – условия неограниченной взаимной растворимости закачиваемого газа с нефтью, обедненной тяжелыми компонентами. Именно на этом принципе построена методика определения минимального давления смешивающегося вытеснения многокомпонентных смесей.

Для процесса вытеснения нефти сухим газом она сводится к подбору такого минимального давления (начиная от давления насыщения нефти при пластовой температуре $P_s < P_{min}$), при котором в результате движения вдоль "пути смешивания", соответствующего газовой ветви бинодальной кривой, достигается критический состав газа. Другими словами, при последовательном смешивании газовой фазы с малыми порциями пластовой нефти достигается критическая точка на бинодальной кривой.

При вытеснении нефти обогащенным газом "путь смешивания" закачиваемого газа с нефтяной фазой выбирается вдоль жидкой ветви бинодали, а P_{min} определяется из условия "разжижения" нефти до критического состава, соответствующего критической точке на бинодальной кривой.

В обоих случаях расчет P_{min} сводится к последовательному уточнению давления, чередующемуся с пересчетом предельного обогащения сухого газа либо предельного разжижения пластовой нефти, и достаточно просто алгоритмизируется. При этом расчет фазовых превращений производится в терминах реального многокомпонентного состава системы.

8.8.5. Анализ результатов расчетов фазовых превращений при моделировании процессов вытеснения нефти газами высокого давления

Влияние выбора "пути смешивания" на результаты многоконтрактного динамического смешивания вытесняемой нефти и закачиваемого газа исследовалось на примере соответствующих расчетов фазовых превращений модели тенгизской нефти с азотом, дымовым газом и метаном.

Модель пластовой нефти месторождения Тенгиз, использованная в расчетах, базировалась на данных Гипровостокнефти, полученных при исследовании скв. 5, вскрывшей продуктивный пласт среднего карбона данного месторождения.

- ✓ Компонентный состав пластовой системы следующий (мол. %): метан – 40,10; этан – 9,97; пропан – 5,75; изобутан – 1,13; *n*-бутан – 2,60; группа углеводородов C_{5+} – 24,56; сероводород – 12,44; двуокись углерода – 2,72; азот – 0,73.
- ✓ Пластовая температура равна 107 °С.
- ✓ Рассчитанное значение давления насыщения нефти при пластовой температуре практически равно экспериментальной величине 25 МПа.
- ✓ Термодинамические расчеты фазового состояния проводились на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона, описанного в главе 4. Парожидкостное равновесие смесей пластовой нефти месторождения Тенгиз с газовыми агентами моделировалось на основе алгоритмов, изложенных в пятой главе.
- ✓ Фазовое равновесие рассчитывалось для трех предполагаемых типов газового воздействия – вытеснения азотом (N_2), дымовым (выхлопным) газом (88 мол. % N_2 + 12 мол. % CO_2) и метаном (CH_4). Рассмотренные варианты сведения многокомпонентной системы к трехкомпонентной представлены в табл. 8.9. Давление вытеснения менялось от 20 до 50 МПа. Результаты расчетов интерпретированы треугольными фазовыми диаграммами на рис. 8.9 ÷ 8.14.

Таблица 8.9

**Варианты сведения многокомпонентной системы
к трехкомпонентной при вытеснении нефти
различными газовыми агентами**

Вытесняющий агент	Вариант разбегания на условные компоненты	Состав условных компонентов		
		1	2	3
Азот	A1	N_2	$CO_2 + H_2S +$ $CH_4 + C_2H_6 +$ $C_3H_8 + C_4H_{10}$	C_{5+}
	A2	$N_2 + CH_4$	$CO_2 + H_2S +$ $C_2H_6 + C_3H_8 +$ C_4H_{10}	C_{5+}
Дымовой газ	ДГ1	$N_2 + CO_2$	$H_2S + CH_4 +$ $C_2H_6 + C_3H_8 +$ C_4H_{10}	C_{5+}
	ДГ2	$N_2 + CH_4$	$CO_2 + H_2S +$ $C_2H_6 + C_3H_8 +$ C_4H_{10}	C_{5+}
	ДГ3	N_2	$CO_2 + H_2S + CH_4$ $+ C_2H_6 + C_3H_8 +$ C_4H_{10}	C_{5+}
Метан	M1	CH_4	$N_2 + CO_2 + H_2S +$ $CH_4 + C_2H_6 +$ $C_3H_8 + C_4H_{10}$	C_{5+}

Расчеты показали, что для вариантов A1, M1, ДГ1 и ДГ3 вид треугольных диаграмм при всех давлениях практически не зависит от выбора "пути смешения", то есть осуществлено ли это "смешение" вдоль газовой или жидкой ветвей бинодальной кривой. Для вариантов A2 и ДГ2 наблюдалось небольшое смещение жидкой ветви бинодальной кривой вправо при моделировании испарения нефти относительно этой ветви бинодали, полученной при моделировании обогащения газа. Соответствующие данные показаны точками на рис. 8.10 (30 МПа) и 8.12 (32,5 МПа).

Эти "графические" результаты являются следствием того, что изменения составов фаз в ходе многоконтантного динамического смешивания слабо зависят от выбора "пути смешивания" и происходят

практически вдоль одних и тех же траекторий в пространстве концентраций компонентов.

Общая тенденция изменения вида треугольных диаграмм с увеличением давления одинакова для всех трех газовых агентов: область двухфазного состояния системы сужается, причем главным образом за счет смещения жидкой ветви бинодали; газовая ветвь деформируется значительно слабее. Это вызвано большей зависимостью от давления растворимости газа в нефти, чем испаряемости нефти в газ.

Минимальное давление смешивающегося вытеснения нефти азотом составило 36,8 МПа, дымовым газом – 34,7 МПа и метаном – 34,0 МПа. Этим давлениям соответствуют положения точки, изображающей на треугольной диаграмме состав пластовой нефти, на касательной к бинодали в ее критической точке (см. рис. 8.9 ÷ 8.14). Это подтверждает высказанное выше предположение о том, что при рассмотрении многокомпонентных систем можно пользоваться критериями, строго доказанными лишь для трехкомпонентных смесей.

Анализ полученных результатов приводит к важному выводу: при фиксированном давлении составы равновесных паровой и жидкой фаз (границы областей однофазного и двухфазного состояния) для смесей, получаемых при многоконтантном динамическом смешивании вытесняемой нефти и закачиваемого газа, могут быть аппроксимированы линиями в пространстве концентраций компонентов (а не поверхностями, как это обычно считается).

Возможность такой аппроксимации равновесных составов фаз означает, что влияние гидродинамических факторов на закономерности фазовых превращений сводится, в основном, лишь к формированию направленности массообменных процессов; изменения же составов фаз в пространстве концентраций компонентов ограничены некоторыми "универсальными" траекториями.

Эти траектории можно параметризовать по результатам однократного расчета фазовых превращений вдоль некоторого "пути смешивания" и использовать в дальнейшем для ускорения расчетов фазовых равновесий.

Безусловно, данный подход к расчету фазовых равновесий при вытеснении нефти в условиях интенсивного межфазного массообмена является приближенным. В частности, "универсальность" изменения составов фаз может нарушаться (т.е. зависеть от выбора "пути смешивания") в окрестности критических параметров состава. Однако если в ходе вытеснения реализуются составы, близкие к критическим, то режим вытеснения приближается к смешивающемуся (поршневому), а его результаты в одномерном случае перестают зависеть от промежуточных составов равновесных фаз, они определяются только

составами вытесняемой нефти и закачиваемого газа и объемом нагнетания рабочего агента.

Итак, предварительная аппроксимация составов равновесных фаз, основанная на моделировании процессов многоконтантного динамического смешивания нефти и газа, может быть положена в основу приближенного расчета соответствующих методов повышения нефтеотдачи. Отметим, что недавно эта идея, подробно изложенная и проиллюстрированная в [6, 27], нашла воплощение в работе [9].

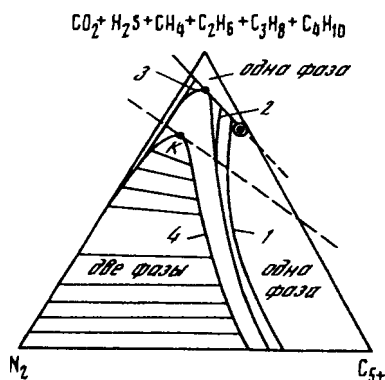


Рис. 8.9. Треугольные диаграммы фазового состояния смесей пластовой нефти месторождения Тенгиз с азотом при давлениях:
1) 30 МПа; 2) 35 МПа; 3) 36,8 МПа; 4) 50 МПа.

⊙ — пластовая нефть; К — критическая точка;
--- касательная в критической точке; — ноды

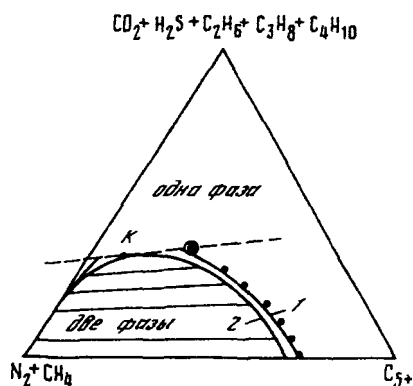


Рис. 8.10. Треугольные диаграммы фазового состояния смесей пластовой нефти месторождения Тенгиз с азотом при давлениях:

1) 30 МПа; 2) 36,8 МПа. $\odot$ - пластовая нефть; $\bullet$ - точки жидкой ветви бинодальной кривой при моделировании испарения нефти;

К- критическая точка; --- касательная в критической точке; — ноды

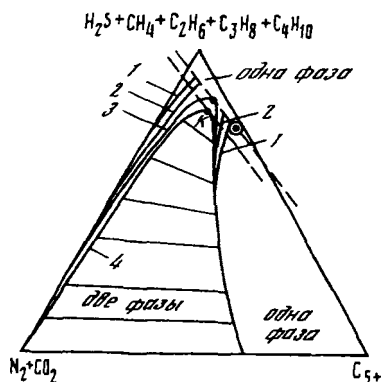


Рис. 8.11. Треугольные диаграммы фазового состояния смесей пластовой нефти месторождения Тенгиз с дымовым газом при давлениях: 1) 30 МПа; 2) 32,5 МПа; 3) 34,7 МПа; 4) 37,5 МПа.

$\odot$ - пластовая нефть; К- критическая точка;

--- касательная в критической точке; — ноды

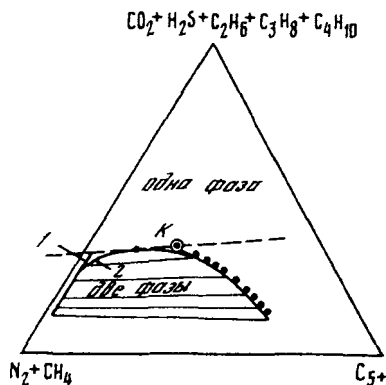


Рис. 8.12. Треугольные диаграммы фазового состояния смесей пластовой нефти месторождения Тенгиз с дымовым газом при давлениях:

- 1) 32,5 МПа; 2) 34,7 МПа. ⊙ - пластовая нефть; ● - точки жидкой ветви биннодальной кривой при моделировании испарения нефти; К - критическая точка; --- касательная в критической точке; — ноды

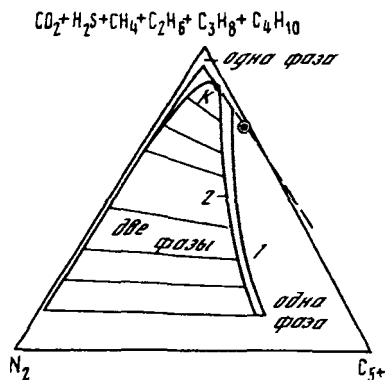


Рис. 8.13. Треугольные диаграммы фазового состояния смесей пластовой нефти месторождения Тенгиз с дымовым газом при давлениях:

- 1) 30 МПа; 2) 34,7 МПа. ⊙ - пластовая нефть; К - критическая точка; --- касательная в критической точке; — ноды

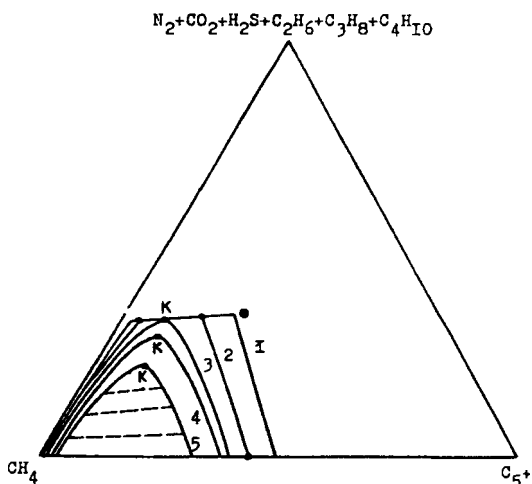


Рис. 8.14. Треугольные диаграммы фазового состояния смесей пластовой нефти месторождения Тенгиз с метаном при давлениях: 1) 25 МПа; 2) 30 МПа; 3) 34 МПа; 4) 35 МПа; 5) 40 МПа;

● — пластовая нефть; К — критическая точка;
— касательная в критической точке; --- изоэнтальпии

Список литературы к главе 8

1. Азиз Х., Сеттари Э. Математическое моделирование пластовых систем: Пер. с англ. А.В. Королева и В.П. Кестнера. М.: Недра, 1982.
2. Амикс Дж., Басс Д., Уайтинг Р. Физика нефтяного пласта: Пер. с англ. М.: Гостоптехиздат, 1962.
3. Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. — М.: Недра, 1984.
4. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992.
5. Брусиловский А.И. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем // Нефтяное хозяйство, 1997, № 11, с. 43-46.
6. Брусиловский А.И. Моделирование фазового состояния и термодинамических свойств природных многокомпонентных систем при проектировании разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа: Дис...докт. техн. наук: 05.15.06. — М., 1994.

7. Брусиловский А.И., Зазовский А.Ф., Закиров С.Н. Математическое моделирование процессов вытеснения нефти газами высокого давления: Препринт № 3, М., ИПНГ РАН, 1989.

8. Вахитов Г.Г., Намиот А.Ю., Скрипка В.Г. и др. Изучение вытеснения нефти азотом на модели пласта при давлениях до 70 МПа // Нефтяное хозяйство, 1985, № 1, с. 35-37.

9. Восков Д.В., Ентов В.М. К задаче о вытеснении нефти смесями газов // Изв. РАН. МЖГ. – 2001, № 2, с. 112-121.

10. Дунюшкин И.И., Мищенко И.Т. Расчет основных свойств пластовых нефтей при добыче и подготовке нефти. М., МИНХ и ГП им. И.М.Губкина, 1982.

11. Ентов В.М. Физико-химическая гидродинамика процессов в пористых средах (математические модели методов повышения нефтеотдачи пластов): Препринт № 161. М., ИПМ АН СССР, 1980.

12. Ентов В.М., Зазовский А.Ф. Гидродинамика процессов повышения нефтеотдачи. М., Недра, 1989.

13. Зазовский А.Ф. О вытеснении нефти растворителями и солюбилизирующими растворами ПАВ: Препринт № 195, М., ИПМ АН СССР, 1982.

14. Зазовский А.Ф. Структура скачков в задачах вытеснения нефти химреагентами, влияющими на фазовое равновесие // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985, № 5, с. 116-120.

15. Закс С.Л. Повышение нефтеотдачи пласта нагнетанием газов. М., Гостоптехиздат, 1963.

16. Инструкция по определению газовых факторов и количества растворенного газа, извлекаемого вместе с нефтью из недр. РД 39-0147035-225-88. М., ВНИИ им. Акад. А.П. Крылова.

17. Мамуна В.Н., Ульянинский Б.В. и др. Методика исследования пластовой нефти с помощью жидкометаллического сплава. РД 39-9-1084-84. М., ВНИИ им. акад. А.П. Крылова, 1984.

18. Многомерная и многокомпонентная фильтрация: Справочное пособие / С.Н. Закиров, Б.Е.Сомов и др. М., Недра, 1988.

19. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. М., Недра, 1976.

20. Нефть. Типовое исследование пластовой нефти. ОСТ 39-112-80. М., Миннефтепром.

21. Николаевский В.Н., Бондарев Э.А., Миркин М.И. и др. Движение углеводородных смесей в пористой среде. М.: Недра, 1968.

22. Подсчет запасов нефти, газа, конденсата и содержащихся в них компонентов: Справочник / И.Д. Амелин, В.А. Бадьянов, Б.Ю. Вендельштейн и др.; Под ред. В.В. Стасенкова, И.С. Гутмана. М.: Недра, 1989.

23. Розенберг М.Д., Кундин С.А. Многофазная многокомпонентная фильтрация при добыче нефти и газа. М., Недра, 1976.

24. Справочное руководство по проектированию разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Проектирование разработки. Ш.К. Гиматулинов, Ю.П. Борисов, М.Д. Розенберг и др. М., Недра, 1983.

25. Хазнаферов А.И. Исследование пластовых нефтей / Под ред. В.Н. Мамуны. М.: Недра, 1987.

26. Benmekki E.H., Mansoori G.A. Minimum miscibility pressure prediction with equations of state // SPE Res. Eng., 1988, № 2 (May), pp. 559-564.

27. Brusilovsky A.I., Zazovsky A.F. A new approach to modeling two-phase EOR processes with interphase mass exchange // Paper SPE 22638. Proc. of the annual technical conference & exhibition of the SPE. Dallas. October 6-9, 1991, pp. 461-474.

28. Firoozabadi A., Nutakki R., Wong T.W., Aziz K. EOS predictions of compressibility and phase behavior in systems containing water, hydrocarbons, and CO₂ // SPE Res. Eng., 1988, May, p. 673.

29. Firoozabadi A. Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. McGraw-Hill, 1999.

30. Hutchinson C.A. Jr., Brown P.H. Phase relations of miscible displacement in well reservoirs // AIChE J, 1961, v. 7, № 1, pp. 64-72.

31. Jessen K., Michelsen M.L., Stenby E.H. Global approach for calculation of minimum miscibility pressure // Fluid Phase Equilibria, 1998 (153), pp. 251-263.

32. Luks K.D., Turek E.A., Baker L.E. Calculation of minimum miscibility pressure // SPE Res. Eng., 1987, № 4 (November), pp. 501-506.

33. Pedersen K.S. Fredenslund Aa, Thomassen P. Properties of Oils and Natural Gases. – Houston, Texas: Gulf Publishing Co., 1989.

34. Stalkup F.I. Miscible displacement. Monograph Volume 8. H.L. Doherty Series, Society of Petroleum Engineers, 1984.

35. Whitson C.H., Torp S.B. Evaluating Constant-Volume Depletion Data // JPT, 1983 (March), pp. 610-620.

36. Whitson C.H., Brule M.R. Phase Behavior. SPE Monograph Series. Richardson, Texas, 2000.

ГЛАВА 9.

ВЛИЯНИЕ ГРАВИТАЦИОННЫХ И КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ НА СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ: ТЕОРИЯ И ЭФФЕКТЫ

9.1. Равновесие многокомпонентной системы в гравитационном поле

9.1.1. Введение в проблему

В залежах с большой толщиной продуктивного горизонта (массивных залежах) гравитационные силы могут оказывать существенное влияние на распределение компонентов пластового флюида по глубине. В месторождениях такого типа под воздействием сил гравитации с течением времени состав пластовой смеси формируется таким образом, что концентрация легких компонентов (метан, азот) уменьшается по направлению от кровли к подошве, а – тяжелых компонентов, наоборот, увеличивается. В силу этого компонентный состав, доля в пластовой смеси и свойства группы C_{5+} высшие (C_{5+}) по разрезу залежи могут значительно изменяться. Весьма ярким примером сказанному служит нефтегазоконденсатное месторождение Карачаганак, характеризующееся более чем километровой продуктивной толщей и увеличением приблизительно в 1,5 раза потенциального содержания углеводородов группы C_{5+} у газонефтяного контакта по сравнению с содержанием C_{5+} у кровли залежи.

Первое сообщение о прогнозировании изменения состава смеси углеводородов по разрезу залежи было опубликовано Сейджем и Лейси в 1939 году [33]. Авторы отмечали, что разделение компонентов смеси пропорционально их молекулярным массам.

А.Ю. Намиот в 1954 г. [13] выполнил расчеты для смесей, моделирующих нефти разного состава. Был сделан вывод о том, что силы гравитации должны оказывать заметное влияние на состав нефтей, которые содержат значительные количества асфальто-смолистых веществ и растворенного газа. Отмечалось, что состав нефтей, состоящих только из легких жидких углеводородов, незначительно изменяется по глубине и что более сильное влияние гравитации на состав легких нефтей следует ожидать при состоянии, близком к критическому.

В работах [4, 34] предложен метод расчета изменения компонентного состава и давления по глубине залежи, основывающийся на строгих

соотношениях термодинамики и корректном учете реальных свойств флюидов.

Прежде, чем приступить к изложению метода расчета гравитационного распределения состава и давления многокомпонентных систем, следует отметить, что метод основан на предположении о термодинамическом равновесии системы в поле силы тяжести.

Состояние термодинамического равновесия может быть достигнуто в том случае, когда температура данной системы неизменна и одинакова по всему ее объему. Однако температура в залежах природных углеводородов возрастает с глубиной в соответствии с геотермическим градиентом, среднее значение которого оценивается величиной $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 100 м . Нередки и весьма значительные отклонения от этой величины. Например, на Карачаганаском месторождении геотермический градиент почти вдвое меньше.

При существовании градиента температур в многокомпонентной системе возникает стационарное распределение состава (эффект Сорре) [12]. В [32] проведена оценка этого эффекта и сделан вывод, что это явление во многих случаях не может иметь существенного значения для нефтяных залежей.

В [2] для описания термогравитационной сегрегации рассмотрена система уравнений, описывающая неизотермическую фильтрацию однофазной многокомпонентной системы. Для замыкания системы уравнений неразрывности, движения и притока тепла используются методы неравновесной термодинамики. В предположении постоянства кинетических коэффициентов решение задачи сводится к решению системы $(n - 1)$ трансцендентных алгебраических уравнений и одного обыкновенного дифференциального уравнения. Поскольку необходимые для решения данной задачи значения кинетических коэффициентов и коэффициента термодиффузии неизвестны, то проведено качественное изучение распределения состава бинарных смесей идеальных газов. Отклонение полученного распределения от изменения концентраций, определенного без учета термодиффузии, составило 3-5 %, т.е. эффект термодиффузии составляет весьма малую долю от влияния гравитационных сил.

Ниже излагается метод расчета изменения состава и давления многокомпонентных систем в поле сил тяжести. Применение описанного в главе 4 обобщенного кубического уравнения состояния позволяет использовать созданную методику для прогнозирования изменения составов и свойств реальных нефтей и природных газов.

9.1.2. Постановка задачи

Вначале рассмотрим случай, когда чистое вещество (однокомпонентная система) находится в поле гравитации. В соответствии с (2.21) для закрытой системы справедливо равенство:

$$dU = TdS - pdV + mgdz \quad (9.1)$$

С учетом определений энтальпии H , свободной энергии Гельмгольца A , свободной энергии Гиббса G запишем равенства, эквивалентные (9.1):

$$dH = TdS + Vdp + mgdz \quad (9.2)$$

$$dA = -SdT - pdV + mgdz \quad (9.3)$$

$$dG = -SdT + Vdp + mgdz \quad (9.4)$$

Применим критерий (2.88), согласно которому в состоянии равновесия $dG = 0$. Поскольку давление p и вертикальная координата z зависимы, то из (9.4) следует, что при равновесном состоянии

$$dT = 0 \quad (9.5)$$

$$Vdp + mgdz = 0 \quad (9.6)$$

Равенство (9.5) означает, что температура везде в системе имеет одно и то же значение. Так как плотность $\rho = m/V$, то из (9.6) вытекает гидростатическое равенство:

$$dp = -\rho g dz \quad (9.7)$$

Далее рассмотрим случай многокомпонентной системы. Пусть эта система массой m перемещается по вертикали от положения z до $z + dz$, причем в положении z через стенки этой системы осуществляется перенос компонентов, т.е. происходит массообмен. Нужно учесть это отличие от случая, рассмотренного выше для чистого вещества, находившегося в закрытой системе.

Итак, во-первых, в рассматриваемой системе происходит перенос вещества массой m по вертикали из положения z до $z + dz$. Как и для чистого вещества, вследствие изменения давления меняется и объем рассматриваемой системы. Это должно учитываться так же, как и в ранее рассмотренном примере для однокомпонентной системы. На отметке z , вследствие переноса различных компонентов через стенки системы, осуществляется химическая работа, которая для каждого i -го компонента равна величине $\mu_i dn_i$ (здесь μ_i – химический потенциал i -го компонента и dn_i – число молей i -го компонента, переходящее через стенки системы). Работа, осуществляемая для "доставки" dn_i молей i -го компонента

на первоначальную отметку z , равна $(dm_i)gz$. Поскольку $dm_i = M_i dn_i$ (здесь M_i – молярная масса i -го компонента), то получаем следующее равенство, вытекающее из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для многокомпонентной системы, перемещающейся в гравитационном поле:

$$dU = TdS - pdV + mgdz + \sum_{i=1}^N (\mu_i + M_i gz) dn_i \quad (9.8)$$

Соответствующее выражение для dG выглядит так:

$$dG = -SdT + Vdp + mgdz + \sum_{i=1}^N (\mu_i + M_i gz) dn_i \quad (9.9)$$

При равновесном состоянии $dG = 0$ (см. (2.88)).

Поскольку значение p зависит от координаты z , то в равновесном состоянии соблюдаются следующие равенства:

$$dT = 0 \quad (9.10)$$

$$\mu_i + M_i gz = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (9.11)$$

$$Vdp + mgdz = 0 \quad (9.12)$$

Первое и третье равенства совпадают с (9.5), (9.6). Из (9.11) следует равенство, полученное Гиббсом:

$$(d\mu_i = -M_i g dz)_T \quad i = 1, \dots, N \quad (9.13)$$

Из (9.13) следует, что химический потенциал i -го компонента μ_i является функцией глубинной отметки z . Из равенства (2.201)

$(RTd \ln f_i = d\mu_i)_T$ и (9.13) вытекает:

$$(RTd \ln f_i = -M_i g dz)_T \quad i = 1, \dots, N \quad (9.14)$$

Равенство (9.14) может быть получено различным путем, например, минимизацией общей энергии Гельмгольца системы, имеющей непрерывное изменение (Wheaton, 1991; Aavatsmark, 1995).

Интегрируя равенство (9.14) от глубины h_1 до глубины h_2 , получаем:

$$\ln f_i(h_2) = \ln f_i(h_1) + \frac{M_i g}{RT} (h_1 - h_2) \quad (9.15)$$

Введем обозначение

$$\psi_i = \ln f_i(h_1) + \frac{M_i g}{RT} (h_1 - h_2) \quad (9.16)$$

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Phi_1}{\partial p} & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \Phi_N}{\partial p} & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_N} \end{pmatrix}; \quad S = \begin{pmatrix} p^{(m+1)} - p^{(m)} \\ y_2^{(m+1)} - y_2^{(m)} \\ \dots \\ y_N^{(m+1)} - y_N^{(m)} \end{pmatrix}; \quad F = \begin{pmatrix} -\Phi_1^{(m)} \\ -\Phi_2^{(m)} \\ \dots \\ -\Phi_N^{(m)} \end{pmatrix} \quad (9.19)$$

Элементы матрицы J вычисляют следующим образом:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial p} = \frac{\partial \ln f_i}{\partial p}, \quad i = 1, \dots, N \quad (9.20)$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} = \frac{\partial \ln f_i}{\partial y_j} - \frac{\partial \ln f_i}{\partial y_1}, \quad i = 1, \dots, N; \quad j = 2, \dots, N. \quad (9.21)$$

При использовании описанного в главе 4 обобщенного кубического уравнения состояния входящие в (9.20), (9.21) производные $\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}, \frac{\partial \ln f_i}{\partial y_j}$ вычисляют в соответствии с (5.77), (5.64).

Алгоритм расчетов

1. Задают значения $p(h_1), y_1(h_1), \dots, y_N(h_1)$. Вычисляют $\psi_i (i = 1, \dots, N)$ согласно (9.16). Счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния по формулам (4.159), (4.168), (4.163), (4.165), (4.85). Коэффициенты B_i, C_i, D_i определяют в соответствии с (4.85).

3. Рассчитывают z -фактор фазы решением уравнения (4.86) и выбором максимального (в случае паровой фазы) или минимального (если жидкая фаза) из положительных действительных корней.

4. Вычисляют натуральные логарифмы летучести компонентов по формуле (4.179).

5. Если $m = 0$, то переходят к следующему пункту. Если $m \neq 0$, то проверяют выполнение равенств (9.18). Если (9.18) не выполняется с заданной точностью хотя бы для одного компонента, то переходят к следующему пункту. В противном случае задача решена и значения $p, y_i (i = 1, \dots, N)$ соответствуют давлению и компонентному составу на отметке h_2 .

6. Вычисляют элементы матрицы J и вектора F .

7. Решают систему $JS=F$ и определяют вектор S .

8. Рассчитывают следующее приближение переменных:

$$p^{(m+1)} = p^{(m)} + S_1;$$

$$y_2^{(m+1)} = y_2^{(m)} + S_2;$$

.....

$$y_N^{(m+1)} = y_N^{(m)} + S_N;$$

$$y_1^{(m+1)} = 1 - \sum_{i=2}^N y_i^{(m+1)}$$

9. Счетчик числа итераций $m = m + 1$. Переходят к п. 2.

В конкретных расчетах учитывается тот факт, что температура в залежи возрастает с глубиной. Это достигается путем разбиения продуктивного горизонта на ряд интервалов малой толщины. При этом температура внутри каждого интервала считается постоянной. Пересчет мольного состава смеси и давления от одного интервала к другому осуществляется последовательно до нужного значения глубины.

9.1.4. Оценки влияния гравитационных сил на изменение состава и свойств пластовых нефтей и газоконденсатных систем

Рассмотрим возможное влияние гравитационного фактора на состав и свойства природных многокомпонентных систем в случае их равновесного состояния в массивной залежи.

С этой целью моделировались термодинамические свойства нефтяных и газоконденсатных смесей при начальных термобарических условиях, а также рассчитывались основные показатели дифференциальной конденсации пластовых газоконденсатных смесей (динамика конденсатоотдачи, содержание группы C_{3+} в добываемом газе и др.), соответствующих различным глубинам продуктивных пластов.

При постановке исследований выдвигались следующие гипотезы:

1. На газонефтяном контакте (ГНК) составы нефти и газоконденсатной смеси насыщены и являются равновесными.

2. Изменение составов и свойств пластовых смесей подчиняется равновесному гравитационному распределению.

Расчеты проводились в следующей последовательности:

1. В соответствии с изложенной в главе 6 методикой получена модель пластовой нефти, давление начала кипения которой при температуре $111,8^\circ\text{C}$ равно $56,19\text{ МПа}$. Эти термобарические условия соответствуют ГНК месторождения Кокдумалак. 16-компонентная модель пластовой

нефти соответствует пробе нефти, полученной из скв. 5 в интервале перфорации вблизи ГНК.

2. Для прогнозирования изменения состава и свойств пластовой нефти по разрезу нефтяной части месторождения рассчитано гравитационное равновесие многокомпонентной смеси от ГНК до ВНК (абсолютная отметка -2830 м), т.е. на 59 м. Результаты представлены в табл. 9.1 и на рис. 9.1 ÷ 9.6. Величины газосодержания, объемного коэффициента и плотности сепарированной нефти получены моделированием стандартной сепарации смесей, рассчитанных для соответствующих глубин залежи.

Как и следовало ожидать, по мере удаления от ГНК наблюдается снижение газосодержания, увеличение плотности и молярной массы сепарированной нефти, уменьшается давление насыщения и растет различие между ним и пластовым давлением.

3. Состав равновесного с нефтью на ГНК пластового газа определяется в результате расчета давления насыщения нефти и равен составу бесконечно малого пузырька газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия с заданной жидкой фазой. Расчеты показывают, что при заданном составе нефти в равновесном газе содержится около 7,5 % мол. компонентов группы C_{5+} (558,8 г/м³ пластового газа, или 603,8 г/м³ сухого газа).

4. По глубине месторождения состав пластовых газоконденсатных смесей существенно меняется, по мере удаления от ГНК содержание группы C_{5+} уменьшается, давление начала конденсации также становится меньше (см. табл. 9.2, рис. 9.7 ÷ 9.14).

Результаты моделирования процесса дифференциальной конденсации показывают значительную крутизну изотерм конденсации, интенсивное падение содержания группы компонентов C_{5+} в добываемом газе. Причем, чем ближе объект разработки к ГНК, тем круче изотерма, выше насыщенность пласта выпавшим конденсатом, меньше достигаемая величина конденсатоотдачи. Рассчитанная динамика конденсатоотдачи показывает, что при разработке газоконденсатной части залежи без поддержания пластового давления значение достигаемой конденсатоотдачи у ГНК не превысит 25 %, в средней части – 30 % и у кровли – 37 %.

В заключение данного параграфа следует подчеркнуть, что отмеченные закономерности справедливы в тех случаях, когда пластовые смеси находятся в состоянии термодинамического равновесия или близки к нему. В противном случае, и это часто наблюдается на практике, составы (и, следовательно, свойства) нефтяных и газоконденсатных систем могут меняться по объему залежей без видимой закономерности.

Таблица 9.1

Изменение состава и свойств нефтяных смесей (результаты расчета гравитационного распределения)

Компонент	Абсолютная отметка, м (ГНК соответствует -2771 м)						
	-2771	-2780	-2790	-2800	-2810	-2820	-2830
	Содержание в пластовой смеси, % мол.						
Азот	0,477	0,473	0,469	0,466	0,463	0,460	0,458
Дюксид углерода	3,315	3,311	3,307	3,304	3,301	3,299	3,296
Сероводород	0,076	0,077	0,078	0,078	0,079	0,079	0,079
Метан	73,155	72,729	72,330	71,984	71,668	71,379	71,111
Этан	4,125	4,106	4,089	4,074	4,059	4,046	4,034
Пропан	1,423	1,420	1,417	1,414	1,411	1,408	1,406
Бутаны	0,827	0,825	0,824	0,822	0,821	0,820	0,818
Группа C ₅₊	16,602	17,059	17,486	17,858	18,198	18,509	18,798

Показатели	-2771	-2780	-2790	-2800	-2810	-2820	-2830
Газосодержание							
-м куб/м куб	435,3	417,6	402,0	389,1	377,9	368,1	359,3
-м куб/т	515,0	493,4	474,4	458,7	445,1	433,2	422,6
Свойства группы C₅, выше:							
Мол. масса, г/моль	236,9	239,2	241,4	243,2	244,9	246,4	247,7
Плотность, кг/м ³	847,6	848,8	849,8	850,7	851,5	852,3	852,9
Термобарические условия:							
Пласт. давл., МПа	56,19	56,24	56,34	56,36	56,41	56,47	56,53
Давл. насыщения, МПа	56,19	55,59	55,03	54,54	54,08	53,66	53,27
Температура, С	111,8	111,4	111,1	110,8	110,5	109,7	108,8
Объемный коэффициент:							
При P _{пл}	2,12	2,07	2,03	1,99	1,96	1,94	1,91
При P _с	2,12	2,07	2,03	2,00	1,98	1,95	1,93

Таблица 9.2

**Изменение состава и свойств газоконденсатных смесей
(результаты расчета гравитационного распределения)**

Компонент	Абсолютная отметка, м (ГНК соответствует -2771 м)						
	-2771	-2750	-2730	-2713	-2700	-2650	-2600
	Содержание в пластовой смеси, % мол.						
Азот	0,600	0,609	0,616	0,620	0,623	0,633	0,640
Диоксид углерода	3,381	3,375	3,369	3,364	3,360	3,345	3,329
Сероводород	0,062	0,061	0,060	0,059	0,059	0,058	0,057
Метан	81,963	82,465	82,816	83,062	83,228	83,755	84,170
Этан	4,353	4,352	4,349	4,346	4,344	4,335	4,325
Пропан	1,395	1,385	1,377	1,371	1,367	1,352	1,339
Бутаны	0,784	0,774	0,767	0,762	0,758	0,746	0,735
Группа C ₅₊	7,462	6,979	6,646	6,416	6,261	5,776	5,405

Свойства группы C₅.

Содержание, г/м³ газа:							
-пластового	558,8	512,2	481,0	459,7	445,5	402,4	370,1
-сухого	603,8	550,7	515,2	491,2	475,3	427,1	391,2
Мол. масса, г/моль	180	177	174	172	171	167	165
Плотность, кг/м³	811,1	808,1	806,1	804,6	803,6	800,3	797,8
Термобарические условия:							
Пласт. давление, МПа	56,19	56,11	56,04	55,97	55,93	55,75	55,57
Давление начала конденсации, МПа	56,19	55,06	54,22	53,59	53,15	51,67	50,42
Температура, °С	111,8	111,4	111,1	110,8	110,5	109,7	108,8

Моделирование гравитационного
распределения пластовой нефти

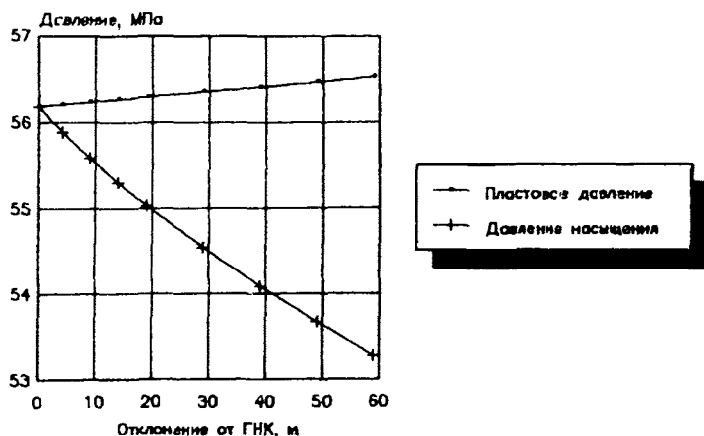


Рис. 9.1. Изменение начального пластового давления и давления насыщения нефти по разрезу залежи

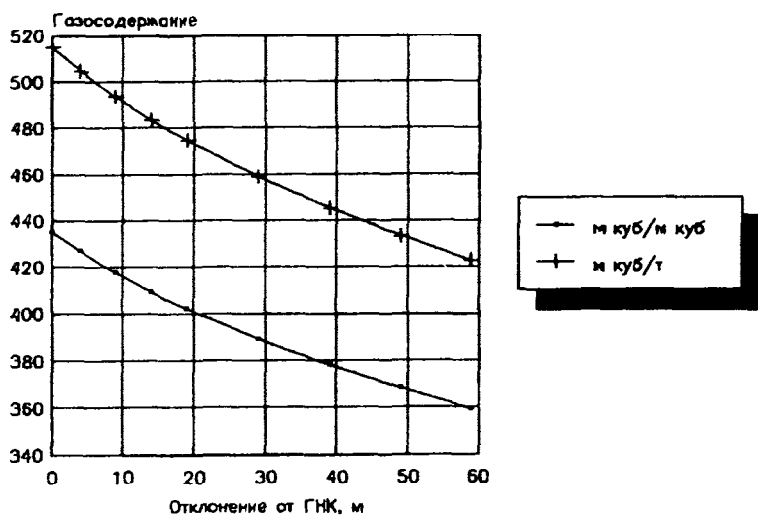


Рис. 9.2. Изменение начального газосодержания пластовой нефти по разрезу залежи

Моделирование гравитационного
распределения пластовой нефти

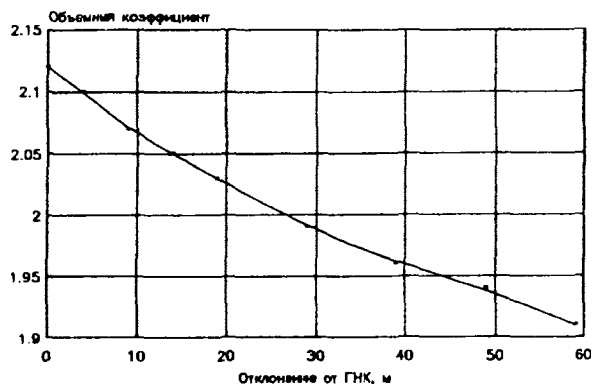


Рис. 9.3. Изменение объемного коэффициента при начальном пластовом давлении по разрезу залежи

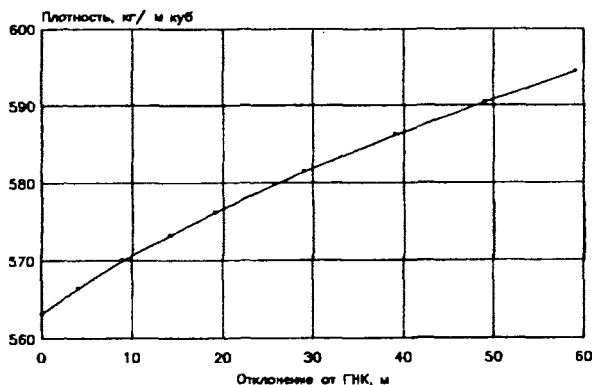


Рис. 9.4. Изменение плотности пластовой нефти при начальном пластовом давлении по разрезу залежи

Моделирование гравитационного
распределения пластовой нефти

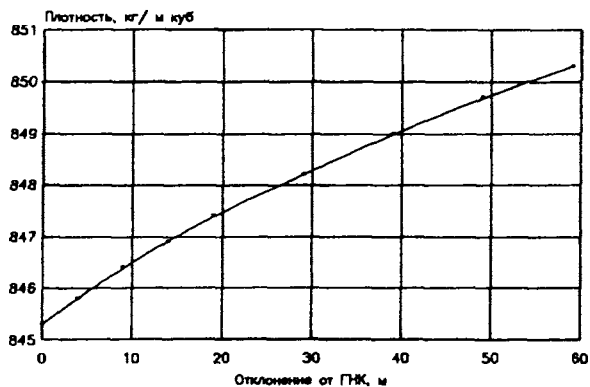


Рис. 9.5. Изменение плотности сепарированной нефти по разрезу залежи

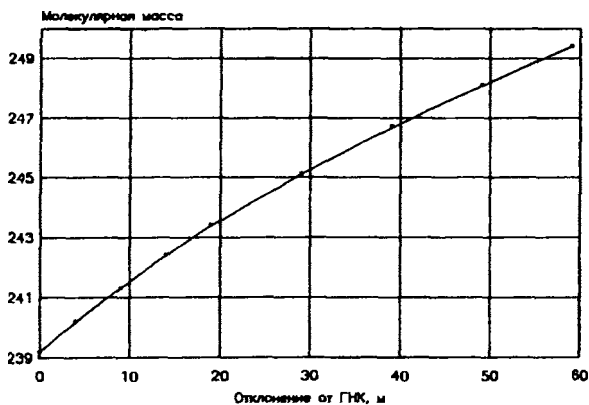


Рис. 9.6. Изменение молекулярной массы сепарированной нефти по разрезу залежи

Моделирование гравитационного распределения газоконденсатной смеси

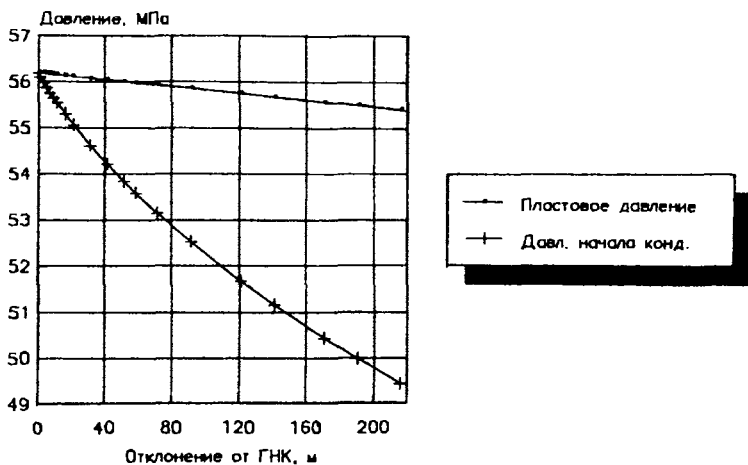


Рис. 9.7. Изменение пластового давления и давления начала конденсации по разрезу залежи

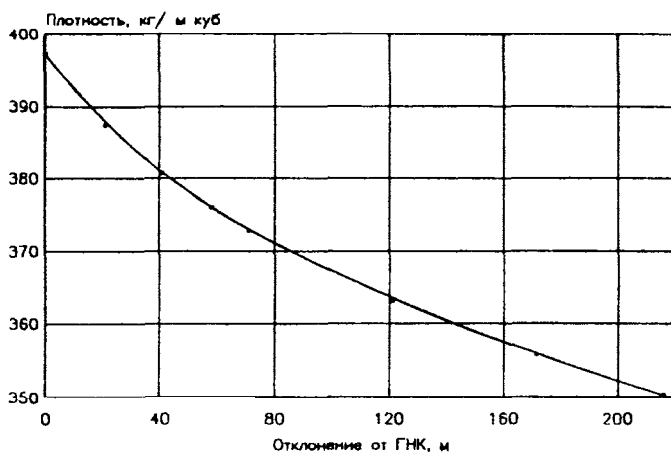


Рис. 9.8. Изменение плотности пластового газа при начальном давлении по разрезу залежи

Моделирование гравитационного распределения газоконденсатной смеси

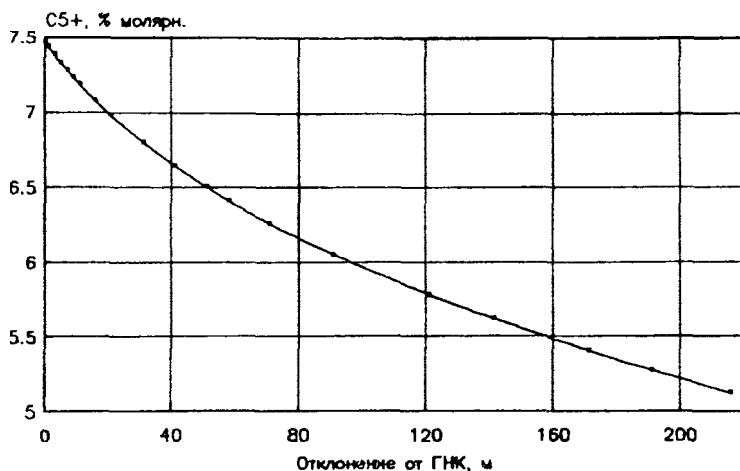


Рис. 9.9. Изменение начального содержания группы C_{5+} в пластовом газе по разрезу залежи

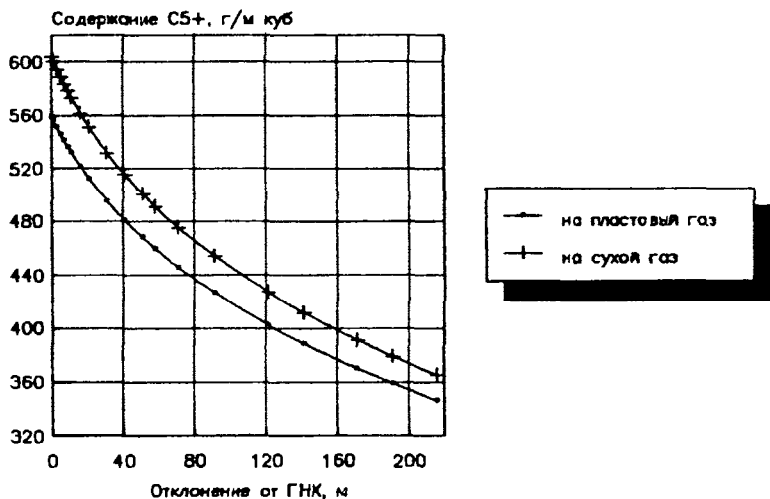


Рис. 9.10. Изменение начального содержания группы C_{5+} в пластовом газе по разрезу залежи

Моделирование гравитационного
распределения газоконденсатной смеси

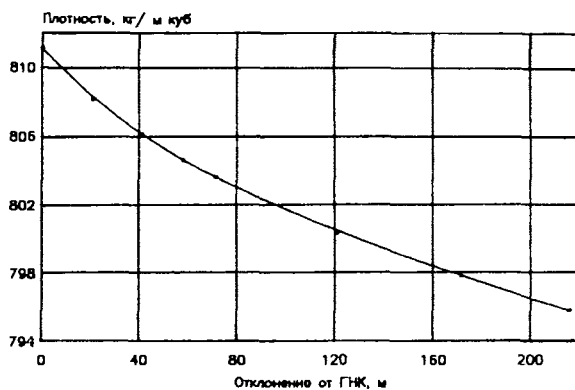


Рис. 9.11. Изменение плотности группы C_{5+} пластового газа по разрезу залежи

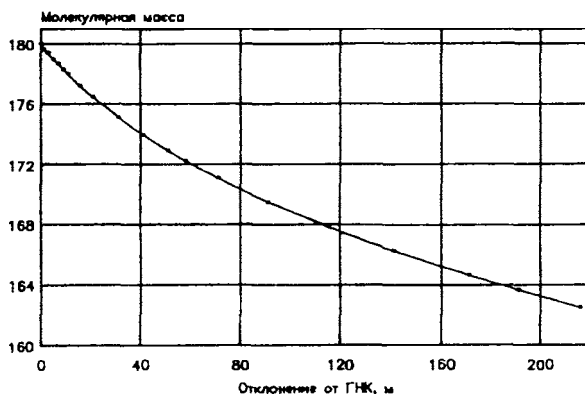


Рис. 9.12. Изменение молекулярной массы C_{5+} пластового газа по разрезу залежи

Моделирование гравитационного
распределения газоконденсатной смеси
(данные дифференциальной конденсации)

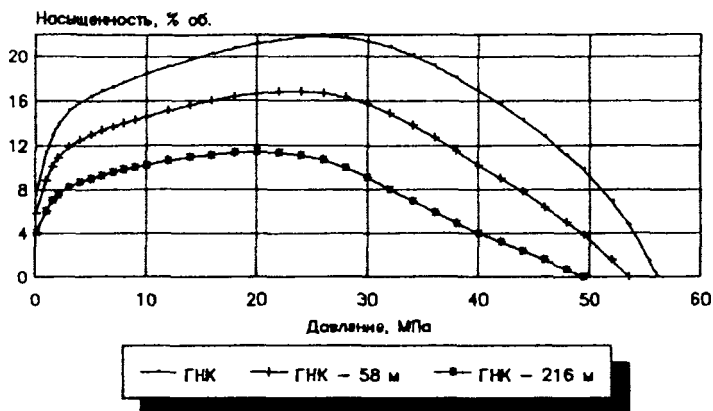


Рис. 9.13. Динамика насыщенности пласта выпавшим конденсатом
для 3-х пластовых смесей

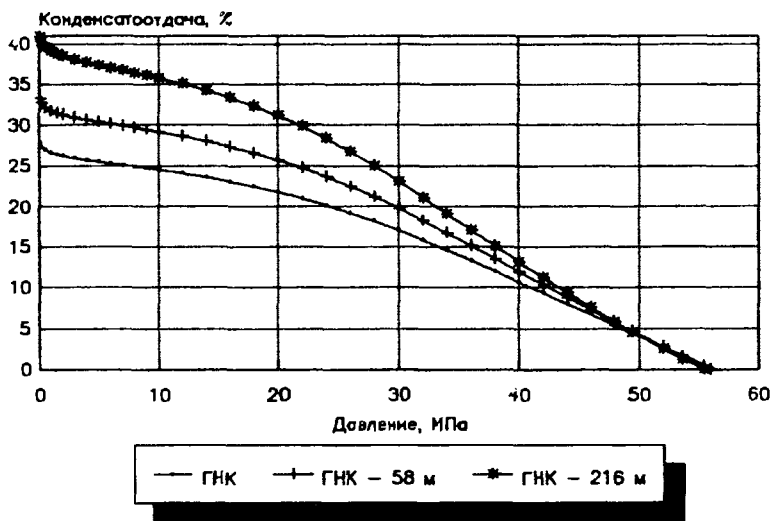


Рис.9.14. Динамика конденсатоотдачи 3-х пластовых смесей

9.2. Равновесие пар-жидкость многокомпонентной системы с учетом капиллярных сил

9.2.1. Введение в проблему

В пористой среде паровая и жидкая углеводородные фазы разделены искривленной капиллярными силами поверхностью. Так как жидкая углеводородная фаза (нефть, конденсат) смачивает поверхность коллектора лучше, чем газ, то давление жидкой фазы меньше давления равновесной паровой фазы на величину капиллярного давления.

Влияние капиллярных сил должно в определенной мере изменять давление насыщения нефти и давление начала конденсации природного газа, составы сосуществующих фаз и их физические свойства. Поскольку капиллярное давление прямопропорционально величине поверхностного натяжения и обратнопропорционально радиусу пор, то влияние капиллярных сил должно уменьшаться с увеличением давления и увеличиваться – с уменьшением радиуса пор, т.е. с уменьшением проницаемости коллектора.

В [17] отмечается, что, согласно экспериментальным данным, давление начала конденсации газоконденсатных смесей в пористой среде на 10-15 % выше, чем в камерах pVT , не заполненных пористой средой.

Однако в работах [7, 30, 35, 36] экспериментально показано, что давление начала конденсации и составы равновесных фаз изменяются незначительно, в пределах точности замеров.

Теоретические исследования по оценке влияния капиллярных сил на фазовые равновесия проведены А.Ю. Намиотом [12, 14, 15]. В [12, 14], на основе анализа изменения химических потенциалов компонентов бинарной системы при переходе (при постоянной температуре) от равновесия в точке начала фазового перехода в отсутствие капиллярных сил к равновесию при бесконечно малом капиллярном давлении на одну из фаз, получено уравнение, позволившее сделать общие выводы относительно смещения кривых давления насыщения и точек росы под влиянием капиллярных сил. Согласно этим исследованиям, если жидкость является смачивающей фазой, то под влиянием капиллярных сил давление насыщения должно уменьшаться, критическая точка не смещается, давление начала конденсации (точка росы) в ретроградной области увеличивается, а в области прямого испарения – уменьшается. Количественные оценки сделаны для систем метан-*n*-бутан и метан-*n*-декан.

В целом на основании анализа для случая лучшей смачиваемости твердой поверхности жидкостью А.Ю. Намиотом сделаны следующие важные выводы:

✓ капиллярные силы в лишенных воды коллекторах должны весьма мало влиять на давление насыщения нефти и в большей степени – на давление прямой и ретроградной точек росы (в особенности в системах с относительно тяжелыми компонентами);

✓ наличие воды в гидрофильных коллекторах должно резко уменьшать влияние капиллярных сил на величину давления насыщения и давления прямой и обратной точек росы.

В [15] отмечается, что из общих физико-химических соображений давление насыщения добываемой из пласта нефти должно мало отличаться от давления насыщения нефти, находящейся в пласте и, несмотря на противоречивость экспериментальных исследований по данному вопросу в целом, имеются четкие экспериментальные подтверждения сделанного вывода [8 (с. 9-13), 18, 40].

На основе математического моделирования парожидкостного равновесия многокомпонентных систем с учетом капиллярных сил можно оценить, в какой мере капиллярные силы в пористой среде могут влиять на составы и свойства равновесных фаз углеводородных флюидов.

Далее полагаем, что радиус капилляра позволяет оперировать понятиями угла смачивания θ и поверхностного натяжения σ . Согласно [19], для этого диаметр капилляра не должен быть меньше 0,1 мкм. При соблюдении этого ограничения поперечное сечение капилляра много больше размеров молекул жидкой фазы и, следовательно, справедливы традиционные для физики нефтяного и газового пласта понятия θ и σ .

Исследования Ф.И. Котяховым [11] кернов различных месторождений нефти и газа показали, что средний геометрический радиус пор обычно колеблется в пределах от 1 до 30 мкм (чаще 2-20 мкм), т.е. находится в тех границах, которые позволяют при оценке капиллярных явлений пользоваться понятиями макроскопической физики.

В дальнейшем считаем, что капиллярное давление $P_{\text{кап}}$ в капилляре радиусом r рассчитывается по общепринятой формуле [1, 9]:

$$P_{\text{кап}} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}, \quad (9.22)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе раздела паровой и жидкой фаз; θ – угол смачивания.

Для вычисления поверхностного натяжения σ (н/м) воспользуемся выражением Маклеода-Сагдена [1, 16, 20]

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^N \Pi_i (x_i \rho_L - y_i \rho_V) \right]^4 \cdot 10^{-3}, \quad (9.23)$$

где x_i, y_i – мольные доли компонентов в жидкой и паровой фазах соответственно; ρ_L, ρ_V – мольные плотности жидкой и паровой фаз, моль/см куб; P_i – паравор i -го компонента. Значения параворов компонентов нефтей и природных газов приведены в [1, 20]. В [20, 25, 26] даны также зависимости значений параворов гомологов метана от их молярной массы.

Рассмотрим постановку и алгоритм решения задачи о расчете фазового равновесия многокомпонентных систем с учетом капиллярных сил на границе раздела пара и жидкости.

9.2.2. Постановка задачи

Заданы радиус капилляра r , угол смачивания θ , давление в паровой фазе p_V , температура T и компонентный состав смеси z_i ($i = 1, \dots, N$). Требуется определить давление в жидкой фазе p_L , мольные доли V, L и составы паровой y_i и жидкой x_i ($i = 1, \dots, N$) фаз, на которые разделяется исходная система при заданных термобарических условиях. Таким образом, необходимо определить значения $2N + 3$ переменных. Соответствующая система $2N + 3$ уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} f_{i,L} - f_{i,V} = 0 & i = \overline{1, N} \\ x_i L + y_i V - z_i = 0 & i = \overline{1, N} \\ \sum_{i=1}^N y_i - 1 = 0 \\ L + V - 1 = 0 \\ p_V - p_L - \frac{2\sigma \cos \theta}{r} = 0. \end{cases} \quad (9.24)$$

В системе (9.24) первые N уравнений описывают условия термодинамического равновесия – равенство летучестей компонентов в сосуществующих паровой и жидкой фазах. Следующие N уравнений описывают материальный баланс компонентов в фазах. Летучести компонентов в паровой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах рассчитываются на основе известных термодинамических соотношений с использованием уравнений состояния фаз. Затем следуют 2 уравнения материального баланса – в паровой фазе и в смеси в целом. Последнее уравнение системы, вытекающее из

равенства (9.22), характеризует связь между давлениями в фазах, поверхностным натяжением на границе раздела фаз, углом смачивания и радиусом капилляра.

В качестве уравнения состояния фаз будем использовать описанное в главе 4 обобщенное кубическое уравнение состояния.

9.2.3. Решение методом Ньютона

Систему из $(2N + 3)$ уравнений (9.24) сведем к системе $(N + 1)$ уравнений, исключив $(N + 2)$ линейных уравнения. Для этого выберем в качестве базовых $(N + 1)$ неизвестных: p_L, V, y_i ($i = 2, \dots, N$). Остальные неизвестные выразим через них, используя $(N + 2)$ линейных уравнения системы (9.24):

$$y_1 = 1 - \sum_{i=2}^N y_i;$$

$$x_1 = \frac{z_1 - V + V \sum_{i=2}^N y_i}{1 - V}, \quad (9.25)$$

$$x_i = (z_i - y_i V) / (1 - V), \quad i = 2, \dots, N$$

$$L = 1 - V.$$

Кроме этого, заменим первые N уравнений на эквивалентные им уравнения

$$\ln f_{i,L} - \ln f_{i,V} = 0, \quad i = \overline{1, N}.$$

В результате сделанных преобразований задача расчета парожидкостного равновесия N -компонентной системы требует решения системы $(N + 1)$ трансцендентных уравнений:

$$\begin{cases} \Phi_i(p_L, V, y_2, \dots, y_N) = \ln f_{i,L} - \ln f_{i,V} = 0, & i = \overline{1, N} \\ \Phi_{N+1}(p_L, V, y_2, \dots, y_N) = p_V - p_L - \frac{2\sigma \cos \theta}{r} = 0 \end{cases} \quad (9.26)$$

Система (9.26) решается методом Ньютона.

Реализация этого метода сводится к следующей итерационной схеме:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial p_L} \right)^{(m)} \cdot (p_L^{(m+1)} - p_L^{(m)}) + \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial V} \right)^{(m)} \cdot (V^{(m+1)} - V^{(m)}) + \\ & + \sum_{j=2}^N \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} \right)^{(m)} \cdot (y_j^{(m+1)} - y_j^{(m)}) = -\Phi_i^{(m)}, \quad i = 1, \dots, N+1 \end{aligned} \quad (9.27)$$

Критерий окончания цикла: $|\Phi_i^k| \leq \epsilon_i, \quad i = 1, \dots, N+1$.

Последовательное уточнение искоемых значений базовых неизвестных осуществляется на каждом итерационном шаге решением системы алгебраических уравнений $\mathbf{JS} = \mathbf{F}$, где

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Phi_1}{\partial p_L} & \frac{\partial \Phi_1}{\partial V} & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_1}{\partial y_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \Phi_N}{\partial p_L} & \frac{\partial \Phi_N}{\partial V} & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_N}{\partial y_N} \\ \frac{\partial \Phi_{N+1}}{\partial p_L} & \frac{\partial \Phi_{N+1}}{\partial V} & \frac{\partial \Phi_{N+1}}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial \Phi_{N+1}}{\partial y_N} \end{pmatrix};$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} p_L^{(m+1)} - p_L^{(m)} \\ V^{(m+1)} - V^{(m)} \\ y_2^{(m+1)} - y_2^{(m)} \\ \dots \\ y_N^{(m+1)} - y_N^{(m)} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} -\Phi_1^{(m)} \\ -\Phi_2^{(m)} \\ \dots \\ -\Phi_N^{(m)} \\ -\Phi_{N+1}^{(m)} \end{pmatrix}.$$

Элементы матрицы $\mathbf{J}$ вычисляют следующим образом:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial p_L} = - \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial p_L} \quad (9.28)$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial V} = - \frac{1}{L} \sum_{k=1}^N \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_k} (y_k - x_k), \quad (9.29)$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} = \frac{V}{L} \left(\frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln f_{i,L}}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial y_1} - \frac{\partial \ln f_{i,V}}{\partial y_j}. \quad (9.30)$$

В равенствах (9.28) ÷ (9.30) $i = \overline{1, N}$; $j = \overline{2, N}$. Кроме того, в матрицу J входят следующие элементы:

$$\frac{\partial \Phi_{N+1}}{\partial p_L} = -1 - \frac{2 \cos \theta}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial p_L} \quad (9.31)$$

$$\frac{\partial \Phi_{N+1}}{\partial V} = -\frac{2 \cos \theta}{Lr} \sum_{k=1}^N \frac{\partial \sigma}{\partial x_k} (x_k - y_k) \quad (9.32)$$

$$\frac{\partial \Phi_{N+1}}{\partial y_j} = -\frac{2 \cos \theta}{r} \left[\frac{V}{L} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_1} - \frac{\partial \sigma}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial \sigma}{\partial y_j} - \frac{\partial \sigma}{\partial y_1} \right], \quad (9.33)$$

$j = 2, \dots, N$.

С учетом выражения для расчета поверхностного натяжения (9.23) получаем формулы для расчета производных, входящих в (9.31) ÷ (9.33):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial p} = 4\sigma^{3/4} \cdot \frac{\partial \rho_L}{\partial p_L} \sum_{i=1}^N \Pi_i x_i \quad (9.34)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x_k} = 4\sigma^{3/4} \cdot \left[\Pi_k \rho_L + \frac{\partial \rho_L}{\partial x_k} \sum_{i=1}^N \Pi_i x_i \right] \quad (9.35)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial y_k} = -4\sigma^{3/4} \cdot \left[\Pi_k \rho_V + \frac{\partial \rho_V}{\partial y_k} \sum_{i=1}^N \Pi_i y_i \right] \quad (9.36)$$

Для расчета производных $\frac{\partial \rho_L}{\partial p_L}, \frac{\partial \rho_L}{\partial x_k}, \frac{\partial \rho_V}{\partial p_k}$ учтем, что

$$\rho = p / (zRT).$$

Следовательно,

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial p_L} = \frac{1}{RT} \left(\frac{1}{z_L} - \frac{p_L}{z_L^2} \cdot \frac{\partial z_L}{\partial p_L} \right) \quad (9.37)$$

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial x_k} = \frac{1}{RT} \left(-\frac{p_L}{z_L^2} \right) \frac{\partial z_L}{\partial x_k} \quad (9.38)$$

$$\frac{\partial \rho_V}{\partial p_k} = \frac{1}{RT} \left(-\frac{p_V}{z_V^2} \right) \frac{\partial z_V}{\partial y_k}. \quad (9.39)$$

Выражения для вычисления производных

$$\partial z_L / \partial p_L; \partial z_L / \partial x_k; \partial z_V / \partial y_k; \partial f_{i,L} / \partial p_L; \partial f_{i,L} / \partial x_k; \partial f_{i,V} / \partial y_j$$

аналогичны тем, что получены выше при решении задач расчета фазового равновесия многокомпонентных систем без учета капиллярных сил.

Алгоритм решения

1. Задают начальные значения $p_L^{(0)}, V^{(0)}, y_2^{(0)}, \dots, y_N^{(0)}$, счетчик числа итераций $m = 0$.

2. Определяют

$$y_1^{(m)} = 1 - \sum_{i=2}^N y_i^{(m)}; \quad x_i^{(m)} = \left(z_i - y_i^{(m)} V^{(m)} \right) / \left(1 - V^{(m)} \right), \quad i = \overline{1, N}.$$

3. Вычисляют коэффициенты уравнения состояния для паровой и жидкой фаз по формулам (4.159), (4.168), (4.163), (4.164), (4.165), (4.85). Коэффициенты B_i, C_i, D_i рассчитывают по выражению (4.85).

4. Рассчитывают z -фактор паровой и жидкой фаз последовательным решением уравнения (4.86) и выбором, соответственно, максимального и минимального из положительных действительных корней.

5. Определяют летучести компонентов в паровой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах по формуле (4.180).

6. Проверяют выполнение неравенств (5.55). Если условие (5.55) выполняется хотя бы для одного компонента, то переходят к следующему пункту. В противном случае задача решена: найденные составы фаз являются равновесными, значение p_L равно искомому значению давления в жидкой фазе.

7. Вычисляют элементы матрицы J и вектора F .

8. Решают методом Гаусса систему $JS = F$ и определяют вектор S .

9. Рассчитывают следующее приближение переменных:

$$p_L^{(m+1)} = p_L^{(m)} + S_1; \quad V^{(m+1)} = V^{(m)} + S_2;$$
$$y_2^{(m+1)} = y_2^{(m)} + S_3; \dots; y_N^{(m+1)} = y_N^{(m)} + S_{N+1}.$$

10. Переходят к п. 2.

9.2.4. Оценки влияния капиллярных сил между паровой и жидкой УВ фазами на их свойства

Напомним, что согласно Ф.И. Котяхову [11] средний геометрический радиус пор пород, вмещающих нефть и природный газ, обычно колеблется в пределах от 1 до 30 мкм. Как показывают оценки, проведенные по формуле, связывающей радиус пор r , коэффициенты проницаемости K , пористости m с учетом структурного коэффициента φ [9, (с. 26, 27), 11 (с. 84, 85)], для низкопроницаемых коллекторов средний радиус пор может быть меньше 1 мкм. Как отмечалось в п. 9.2.1, понятиями макроскопической физики можно уверенно пользоваться при диаметре пор не ниже 0,1 мкм. Поэтому в расчетах парожидкостного равновесия с учетом капиллярных сил принятое автором минимальное значение радиуса пор равно 0,1 мкм. Такому значению радиуса пор может соответствовать проницаемость, составляющая десятые доли мД.

Для получения оценки максимального влияния капиллярных сил при заданном радиусе пор, угол смачивания θ принят равным 90° .

Расчеты парожидкостного равновесия проведены для 14-компонентной системы, моделирующей пластовую смесь газоконденсатной части месторождения Кокдумалак.

Компонентный состав смеси (% мол.) следующий: азот – 0,37; диоксид углерода – 3,77; сероводород – 0,08; метан – 78,32; этан – 5,00; пропан – 1,97; *изо*-бутан – 0,28; *н*-бутан – 0,73; C_{5+} – 9,48.

Группа C_{5+} выше представлена 6-ю фракциями. Разбиение на фракции проведено по методике, изложенной в главе 6. В табл. 9.3 приведены свойства фракций и их содержание в пластовой смеси.

Выбор данной смеси определяется тем, что согласно экспериментальным данным давление начала конденсации в ретроградной области превышает 55 МПа при пластовой температуре $110,8^\circ\text{C}$ и, следовательно, имелась возможность оценить влияние капиллярных сил вплоть до высоких давлений, характерных для многих глубокозалегающих месторождений природных углеводородов.

Методический подход в описываемых исследованиях состоял в проведении расчетов контактной конденсации выбранной смеси в диапазоне давлений $5 \div 50$ МПа при радиусе капилляров 0,1 мкм и 1 мкм, а также без учета капиллярных сил. Последнему случаю соответствует значение $r = \infty$. Оценивались значения капиллярного давления, поверхностного натяжения на границе раздела паровой и жидкой фаз, плотность и молярная масса равновесных фаз, насыщенность жидкой фазой. Результаты расчетов приведены в табл. 9.4 $\div$ 9.7 и проиллюстрированы (рис. 9.15 $\div$ 9.22).

Полученные результаты в целом подтверждают сделанные в [12, 15] выводы.

Наиболее важные результаты, с точки зрения проектирования разработки месторождений нефти и газа, на взгляд автора, следующие:

- ✓ влияние капиллярных сил в коллекторах на давление ретроградной точки росы газоконденсатных смесей и давление насыщения нефтей является, с инженерных позиций, незначительным;
- ✓ проведение экспериментов в сосудах высокого давления в отсутствие пористой среды для определения давления перехода из однофазного в двухфазное состояние пластовых углеводородных систем правомерно;
- ✓ вполне оправданным является использование в моделях многокомпонентной фильтрации предположения о равенстве давлений в сосуществующих паровой и жидкой углеводородных фазах при локальном термодинамическом равновесии между ними.

Таблица 9.3

**Свойства фракций группы C_{5+} и их содержание
в пластовой смеси**

Фракция	Средняя температура кипения, °C	Плотность, кг/м куб	Молярная масса, г/моль	Содержание в пластовой смеси, % мол.
F ₁	51,8	658,2	80,0	2,398
F ₂	112,5	745,2	107,7	2,282
F ₃	175,0	784,0	146,8	1,339
F ₄	225,0	810,4	183,1	1,276
F ₅	275,0	837,4	222,9	0,827
F ₆	356,0	860,6	271,7	1,358

Таблица 9.4

Значения капиллярного давления $p_{\text{кап}}$ (МПа) и поверхностного натяжения σ (н/м) при моделировании парожидкостного равновесия природной углеводородной системы с учетом капиллярных сил

Давление в паровой фазе, МПа	Радиус капилляра, мкм			
	0,1		1	
	$\sigma \cdot 10^3$	$p_{\text{кап}}$	$\sigma \cdot 10^3$	$p_{\text{кап}}$
5	10,71	0,2130	10,70	0,0214
10	6,50	0,1300	6,53	0,0131
15	3,70	0,0740	3,71	0,0074
20	1,96	0,0393	1,97	0,0039
25	0,99	0,0198	0,99	0,0020
30	0,49	0,0100	0,49	0,0010
35	0,25	0,0050	0,25	0,0005
45	0,06	0,0012	0,06	0,0001
50	0,03	0,0006	0,03	0,0001

Таблица 9.5

Значения плотности (кг/м куб) паровой ρ_V и жидкой ρ_L фаз при моделировании парожидкостного равновесия природной углеводородной системы с учетом капиллярных сил

Давление в паровой фазе, МПа	ρ_V		ρ_L	
	$r = \infty$	$r = 0,1$ МКМ	$r = \infty$	$r = 0,1$ МКМ
5	34,60	34,56	712,7	711,7
10	71,78	71,71	679,5	678,5
15	112,18	112,08	653,1	652,2
20	155,18	155,05	632,3	631,6
45	348,18	348,14	596,6	596,4
50	377,40	377,36	587,3	587,1

Таблица 9.6

**Значения объемной доли жидкой фазы S (% об.)
при моделировании парожидкостного равновесия природной
газоконденсатной системы с учетом капиллярных сил**

Давление в паровой фазе, МПа	Радиус капилляра, мкм	
	∞	0,1 мкм
5	3,109	3,120
10	6,947	6,971
15	10,846	10,882
20	14,160	14,206
25	16,196	16,248
30	16,583	16,634
35	15,661	15,703
40	13,944	13,977
50	7,478	7,495

Таблица 9.7

Влияние радиуса капилляра на давление ретроградной точки росы и давление начала кипения природных углеводородных смесей

Радиус капилляра, мкм			
1	∞	0,1	∞
Давление ретроградной точки росы, МПа			
5	4,9723	5	4,6888
10	9,9917	10	9,9172
15	14,9949	15	14,9487
20	19,9964	20	19,9641
25	24,9973	25	24,9733
30	29,9979	30	29,9793
35	34,9982	35	34,9825
40	39,9987	40	39,9866
50	49,9992	50	49,9919
Давление начала кипения, МПа			
5	5,0034	5	5,0344
10	10,0053	10	10,0526
15	15,0057	15	15,05874
20	20,0053	20	20,0530
25	25,0044	25	25,0443
30	30,0035	30	30,0351
35	35,0027	35	35,0270
40	40,0021	40	40,0205
50	50,0010	50	50,0103

Моделирование фазового равновесия
природной многокомпонентной системы
с учетом капиллярных сил

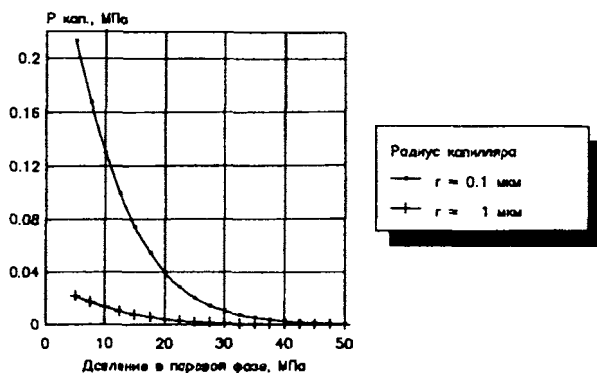


Рис. 9.15. Зависимость капиллярного давления от давления в равновесной паровой фазе

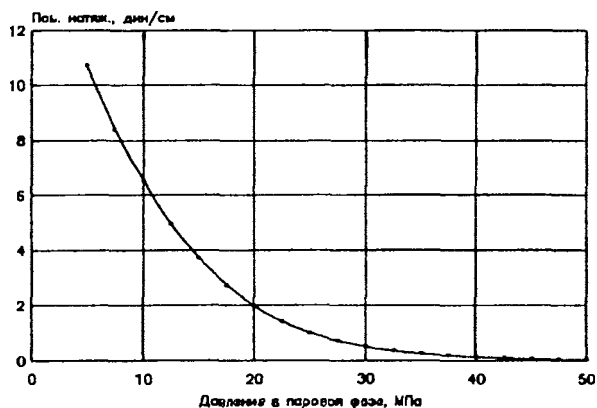


Рис. 9.16. Зависимость поверхностного натяжения от давления в равновесной паровой фазе

Моделирование фазового равновесия
природной многокомпонентной системы
с учетом капиллярных сил

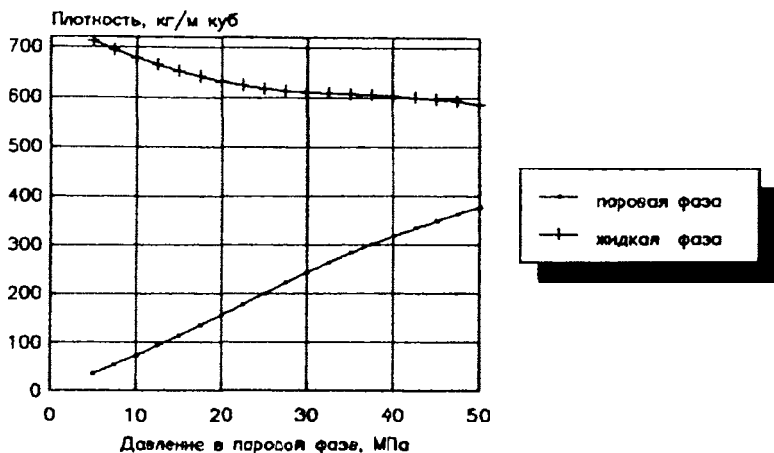


Рис. 9.17. Зависимость плотности паровой и жидкой фаз от давления в паровой фазе (радиус капилляра 0,1 мкм)

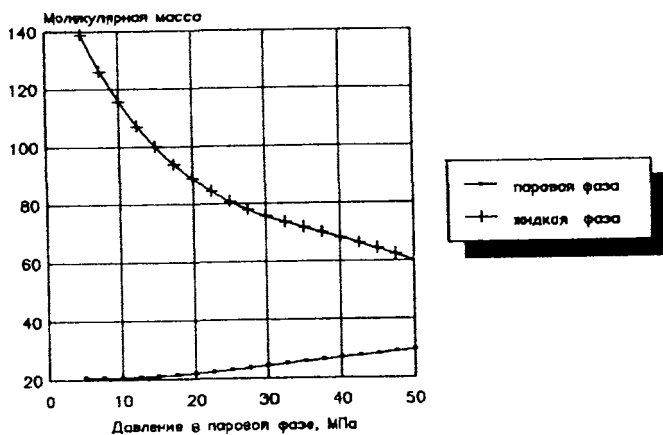


Рис. 9.18. Зависимость молекулярной массы паровой и жидкой фаз от давления в паровой фазе (радиус капилляра 0,1 мкм)

Моделирование фазового равновесия
природной многокомпонентной системы
с учетом капиллярных сил

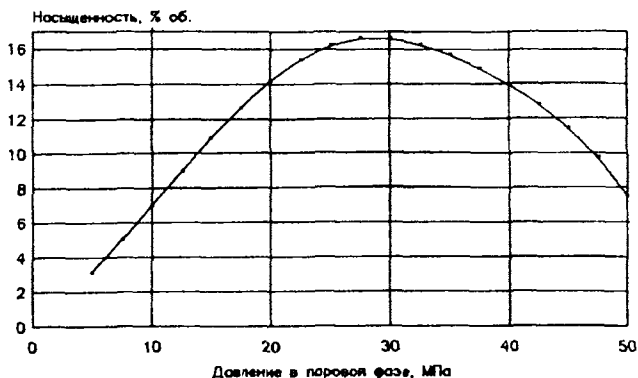


Рис. 9.19. Зависимость насыщенности жидкой фазой (% об.) от давления в паровой фазе (радиус капилляра 0,1 мкм)

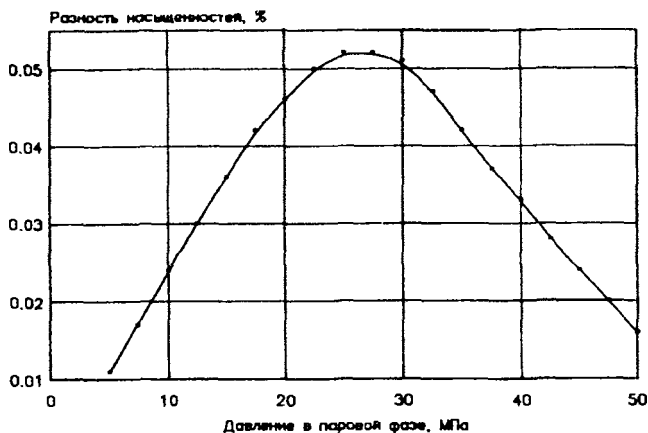
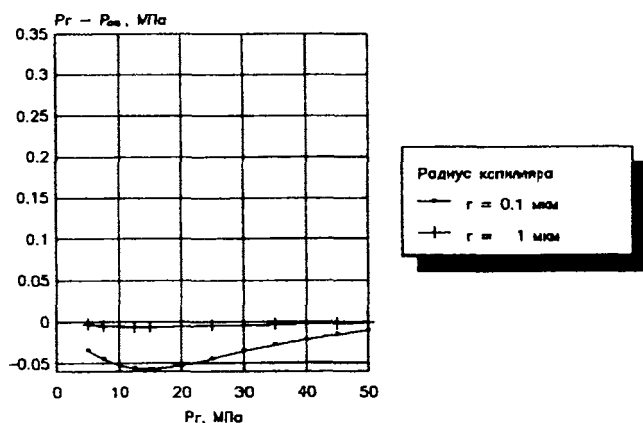
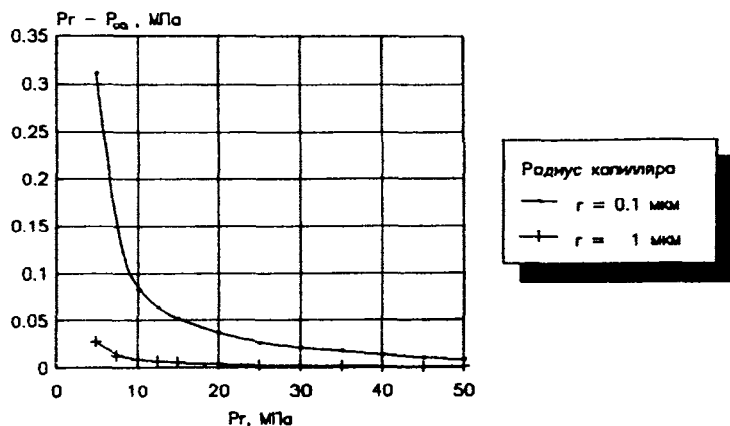


Рис. 9.20. Разность насыщенностей жидкой фазой (% об.) при радиусе капилляра 0,1 мкм и при отсутствии мениска

Моделирование фазового равновесия
природной многокомпонентной системы
с учетом капиллярных сил



Список литературы к главе 9

1. Амикс Дж., Басс Д., Уайтинг Р. Физика нефтяного пласта. М.: Гостоптехиздат, 1962. – 571 с.
2. Басниев К.С., Бедриковецкий П.Г., Тверковкин М.В. Распределение компонентов пластовых смесей по вертикали в нефтегазоконденсатных залежах большой толщины // Разработка газоконденсатных месторождений с поддержанием давления. М.: 1988. – с. 45 - 52. – (Сб. науч. тр. / ВНИИГАЗ).
3. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992. – 272 с.
4. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Вафина Н.Г. и др. Прогнозирование состава пластовой смеси и давления по глубине залегания залежи // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – 1984. – вып. 10. – с. 9-11.
5. Баталин О.Ю., Критская С.Л. Опыт изучения термодинамических свойств многокомпонентных смесей. – М.: ВНИИЭгазпром, 1987. – 50 с. – Обз. информ. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений.
6. Брусиловский А.И. Моделирование фазового состояния и термодинамических свойств природных многокомпонентных систем при проектировании разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа: Дис.....докт. техн. наук: 05.15.06. – М., 1994, 602 с.
7. Бузинов С.Н., Николаев В.А., Тер-Саркисов Р.М. О влиянии пористой среды на фазовые переходы газоконденсатных смесей // Нефтепромысловое дело. – 1974. – № 1. – с. 12-15.
8. Вахитов Г.Г. и др. Разработка месторождений при забойном давлении ниже давления насыщения. М.: Недра, 1982.
9. Гиматулинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. – М.: Недра, 1981. – 311 с.
10. Ермилов О.М., Ремизов В.В., Ширковский А.И., Чугунов Л.С. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа. М.: Наука, 1996. – 541 с.
11. Котяхов Ф.И. Физика нефтяных и газовых коллекторов. – М.: Недра, 1977. – 287 с.
12. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. – М.: Недра, 1976. – 183 с.
13. Намиот А.Ю. Различие свойств нефти в пределах нефтеносной залежи // Исследования в области физики пласта. Тр. ВНИИ. – 1954. – Вып. 3. – с. 41-60.
14. Намиот А.Ю. Влияние капиллярных сил на фазовые равновесия в коллекторах нефтяных и газовых залежей // Теория и

практика добычи нефти. Ежегодник ВНИИ. – М.: Недра, 1971. – с. 158-165.

15. *Намиот А.Ю.* Влияние коллектора на давление насыщения нефтей // Проблемы разработки нефтяных и нефтегазовых месторождений. Тр. ВНИИ. – 1983. – Вып. 83. – с. 18-24.

16. *Рид Р., Прауснитц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия. 1982. – 592 с.

17. *Требин Ф.А., Задора Г.И.* Экспериментальное изучение влияния пористой среды на фазовые превращения газоконденсатных систем // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 1968. – № 8. – с. 37-41.

18. *Усенко В.Р., Бабалян Г.А., Пияков Г.Н.* О влиянии пористой среды на выделение газа из нефти // Тр. Башк. гос. научн.-исслед. и проект. ин-та. – 1973. – Вып. 33. – с. 199.

19. *Шахназаров М.И., Девликамов В.В., Тумасян А.Б. и др.* Проблема увеличения нефтеотдачи в свете представления неравновесной термодинамики и химической физики // Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. – М.: МГУ, 1968. – с. 5-44.

20. *Щирковский А.И.* Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: Недра, 1987. – 309 с.

21. *Aavatsmark I.* Mathematische Einfuhrug in die Thermodynamik der Gemische. Akademik Verlag, Berlin, 1995.

22. *Brusilovsky A.I.* Thermogravitational compositional model and effects of multicomponent gascondensate fluid flow in porous media // Abstracts of International conference "Modern approaches to flows in porous media", Moscow, Institute for problems in mechanics RAS, 1999, 6-8 sept. p. 129-131.

23. *Chaback J.J.* Discussion of treatment of variations of composition in gas-condensate reservoirs // SPE Res. Eng., 1992, February, p. 157.

24. *Creek J.L., Schrader M.L.* East Painter Reservoir: an example of a compositional gradient from a gravitational field // paper SPE 14411 presented at the 1985 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas. 22-25 September.

25. *Fanchi J.R.* Calculation of parachors for compositional simulation: an update // SPE Reservoir Engineering. – 1990. August. p. 433-436.

26. *Fanchi J.R.* Calculation of parachors for compositional simulation // Journal of Petroleum Technology. – 1985. – № 12 (November). – p. 2049-2050.

27. *Firoozabadi A.* Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs. McGraw-Hill Co., 1999.

28. *Metcalfe R.S., Vogel J.L., Morris R.W.* Compositional gradient in the Anschutz Ranch East Field // paper SPE 14412 presented at the 1985 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, 22-25 September.

29. *Montel F.*, Gouel P.L. Prediction of compositional grading in a reservoir fluid column // paper SPE 14410 presented at the 1985 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, 22-25 September.

30. *Oxford C.W.*, Huntington R. Vaporization of hydrocarbons from an unconsolidated sand // Tr./AIME, v. 198, 1953. – p. 318-322.

31. *Padua K.G.O.* Nonisothermal gravitational equilibrium model // SPE Res. Eval. & Eng., 1999, № 2 (April), p. 211-217.

32. *Roof J.G.* Variation of fluid properties with elevation in high-relief oil reservoirs // Journal of the Institute of Petroleum. – 1959. – v. 45. – № 432. – p. 373-379.

33. *Sage B.H.*, Lacey W.N. Gravitational Concentration Gradients in Static Columns of Hydrocarbon Fluids // Trans. AIME, 1939, v. 127, p. 120.

34. *Schulte A.M.* Compositional variations within a hydrocarbon column due to gravity // paper SPE 9235 presented at the 1980 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, 21-24 September.

35. *Sigmund P.M.*, Dranchuk P.M., Morrow N.R. Retrograde condensation in porous media // SPE Journal. – 1973. – № 2, pp. 93-104.

36. *Weinaug C.F.*, Cordell J.C. Revaporization of butane and pentane from sand // Tr./AIME. – v. 179. – 1949. – pp. 303-312.

37. *Wheaton R.J.* Treatment of variation of composition with depth in gas-condensate reservoirs // SPE Res. Eng., 1991, May, p. 239.

38. *Whitson C.H.*, Brule M. Phase Behavior. SPE Monograph Series, Richardson, Texas, 2000.

39. *Whitson C.H.*, Belery P. Compositional gradients in petroleum reservoirs // paper SPE 28000 presented at the 1994 University of Tulsa / SPE Centennial Petroleum Engineering Symposium, Tulsa, Oklahoma, 29-31 August.

40. *Willard D.E.*, Kennedy H.T. Measurement of bubble frequency in cores // Tr./ AIME. – 1957. – v. 210. – p. 122.

ГЛАВА 10.

МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СИСТЕМ В ГЛУБОКОПОГРУЖЕННЫХ ЗАЛЕЖАХ

10.1. Введение

Перспективы освоения ресурсов природных УВ систем в значительной степени связаны с разработкой глубокозалегающих залежей нефти и газа. С увеличением глубин бурения их доля в балансе добываемых газонефтяных флюидов возрастает.

Добыча газа и конденсата из залежей в глубокопогруженных низкопроницаемых коллекторах - одно из новых направлений теории и практики разработки месторождений природных УВ. В связи с этим особую актуальность приобретает решение важной научно-технической проблемы развития методологии исследования и обоснования рациональной разработки глубокопогруженных залежей. Подобные залежи - сложнейшие геолого-физические системы с низкой проницаемостью пластов-коллекторов, высокими значениями пластового давления и температуры, значительным содержанием группы $C_5 +$ и выше (C_{5+}) в пластовом газе и растворенного газа в пластовой нефти. Наряду с УВ различного строения пластовые смеси могут включать многие неуглеводородные вещества.

Эффективность разработки глубокопогруженных залежей, достигаемые значения коэффициентов извлечения ресурсов из недр и динамика компонентного состава добываемой продукции в значительной мере определяются массообменными процессами и физико-химическими свойствами фаз пластовых флюидов. Поэтому для прогнозирования разработки таких месторождений и исследования искомым закономерностей требуется создание моделей, основанных на теории многокомпонентной фильтрации. Характерной особенностью разработки низкопроницаемых коллекторов являются значительные депрессии давления в призабойных зонах, что затрудняет использование известных подходов. В связи с этим автором решена сопряженная задача фильтрации газоконденсатных систем, когда в удаленной зоне моделируется нестационарная фильтрация, а в призабойной зоне - стационарный неизотермический приток.

Среди актуальных проблем многокомпонентной фильтрации газоконденсатных смесей глубокопогруженных залежей выделим следующие:

- ✓ описание фазового состояния и теплофизических свойств природных многокомпонентных систем при повышенных термобарических параметрах;
- ✓ идентификация относительных фазовых проницаемостей при фильтрации газоконденсатных смесей;
- ✓ учет нарушения закона Дарси при фильтрации газовой фазы со значительным градиентом давления;
- ✓ существенная неізотермичность фильтрации в низкопроницаемой призабойной зоне.

10.2. Постановка задачи многокомпонентной фильтрации

Сформулируем задачу о неізотермической двухфазной фильтрации с фазовыми превращениями N - компонентной смеси в однородном по проницаемости и пористости круговом пласте радиусом R_k с непроницаемой внешней границей и постоянной толщиной h . Приток многокомпонентной смеси происходит к совершенной скважине с радиусом r_c , эксплуатируемой с заданным дебитом по газу Q . Для газовой фазы используется нелинейный закон сопротивления. Гравитационные и капиллярные силы, теплота фазовых переходов не учитываются. Считается, что перенос энергии осуществляется только за счет конвективности.

С учетом принятых допущений, в осесимметричном случае имеем следующую систему $N+1$ дифференциальных уравнений в частных производных, описывающую нестационарную многокомпонентную фильтрацию в области $R_{\text{скв. укрупн.}} \leq r \leq R_k$:

уравнения неразрывности компонентов смеси

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{f_v \rho_v}{\mu_v \delta} y_i + \frac{f_L \rho_L}{\mu_L} x_i \right) \frac{\partial p}{\partial r} \right] = \frac{m}{k} \frac{\partial}{\partial t} (S_v \rho_v y_i + S_L \rho_L x_i),$$

$$i = 1, \dots, N; \quad (10.1)$$

уравнение сохранения энергии

$$\begin{aligned} & \left(\frac{k f_V \rho_V C_{pV}}{\mu_V \delta} + \frac{k f_L \rho_L C_{pL}}{\mu_L} \right) \frac{\partial p}{\partial r} \frac{\partial T}{\partial r} - \\ & \left(\frac{k f_V \rho_V C_{pV}}{\mu_V \delta} \varepsilon_V + \frac{k f_L \rho_L C_{pL}}{\mu_L} \varepsilon_L \right) \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)^2 + \\ & m \left(S_V \rho_V C_{pV} \eta_{sV} + S_L \rho_L C_{pL} \eta_{sL} \right) \frac{\partial p}{\partial t} - \end{aligned} \quad (10.2)$$

$$\left[m \left(S_V \rho_V C_{pV} + S_L \rho_L C_{pL} \right) + (1-m) \rho_L C_{pL} \right] \frac{\partial T}{\partial t} = 0;$$

начальные и граничные условия

$$\begin{aligned} t = 0: \quad p(r, 0) = p_0; \quad T(r, 0) = T_0; \\ z_j(r, 0) = z_{j0}, \quad j = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (10.3)$$

$$r = R_k: \quad \frac{\partial p}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial z_j}{\partial r} = 0, \quad j = 1, \dots, N \quad (10.4)$$

$$r = R_{\text{св. укрупн.}}: \quad \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{Q}{2\pi r k h \sum_{i=1}^M \left(\frac{f_V \rho_V}{\mu_V \delta} y_i + \frac{f_L \rho_L}{\mu_L} x_i \right)} \quad (10.5)$$

В области $R_c \leq r \leq R_{\text{св. укрупн.}}$ моделируется стационарная фильтрация N - компонентной смеси, состав которой получен при $r = R_{\text{св. укрупн.}}$ в результате решения сформулированной выше задачи. Система обыкновенных дифференциальных уравнений стационарной фильтрации имеет вид:

$$\frac{dp}{dr} = \frac{G}{2\pi r k h \left(\frac{f_V \rho_V}{\mu_V \delta} + \frac{f_L \rho_L}{\mu_L} \right)} \quad (10.6)$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{G}{2\pi r k h \left(\frac{f_V \rho_V}{\mu_V \delta} + \frac{f_L \rho_L}{\mu_L} \right)} \times \frac{\left(\rho_V C_{pV} \varepsilon_V \frac{f_V}{\mu_V \delta} + \rho_L C_{pL} \varepsilon_L \frac{f_L}{\mu_L} \right)}{\left(\rho_V C_{pV} \frac{f_V}{\mu_V \delta} + \rho_L C_{pL} \frac{f_L}{\mu_L} \right)} \quad (10.7)$$

Начальные условия при интегрировании системы дифференциальных уравнений (10.6) и (10.7) определяются значениями давления и температуры при $r = R_{\text{скв. укрупн.}}$, рассчитанными в результате решения задачи (10.1) ÷ (10.5) для соответствующего момента времени t , то есть

$$r = R_{\text{скв. укрупн.}} : p = p_{\text{нестая.}}(t) ; T = T_{\text{нестая.}}(t) \quad (10.8)$$

В приведенных выражениях приняты следующие обозначения:

f - относительная фазовая проницаемость; μ - динамическая вязкость; ρ - плотность; m - пористость; S - насыщенность; C_p - теплоемкость при постоянном давлении; ϵ - коэффициент Джоуля-Томсона (изоэнтальпийное расширение); η_s - коэффициент адиабатического расширения; z_i , y_i , x_i - мольная доля i -го компонента в смеси и ее паровой и жидкой фазах соответственно; Q - объемный дебит (при стандартных термобарических условиях) группы "газовых" компонентов (т.е. до бутанов включительно); G - массовый дебит всей смеси; нижние индексы V , L идентифицируют соответственно паровую и жидкую фазы; N - общее число компонентов смеси; M - число "газовых" компонентов смеси; δ - комплекс, характеризующий отклонение от закона фильтрации Дарси ($\delta=1$ соответствует соблюдению закона Дарси).

10.3. Моделирование фазового состояния

Важно подчеркнуть, что описание фазового состояния и PVT-свойств природных газоконденсатных систем должно опираться на фундаментальные научные основы, быть достаточно точным для практического использования, органично входить в математические модели, описывающие современные технологии разработки месторождений.

В связи с этим:

- ✓ совершенствуются модели описания термодинамических свойств систем природных УВ при давлениях и температурах, соответствующих глубокопогруженным залежам;
- ✓ развиваются эффективные методы идентификации физического состояния природных флюидов, основанные на комплексном применении уравнений состояния и термодинамическом анализе стабильности фазового равновесия многокомпонентных систем.

Описанные в данной монографии методы позволяют эффективно решать проблему расчета коэффициентов распределения (констант равновесия) компонентов пластовых смесей при повышенных давлениях и в околокритической области.

10.4. Относительные фазовые проницаемости

Количественные результаты моделирования разработки залежей зависят от вида используемых фазовых проницаемостей. Для исследования качественных закономерностей привлекаются и рассматриваются, в частности, капиллярные сетки [3]. Полученные результаты указывают на принципиальное отличие фазовых проницаемостей газоконденсатных систем от тех, что получены по методикам, применяемым для нефтей. Так, в нефтяной системе газ образуется в виде пузырьков в сплошной жидкой УВ-фазе, а в газоконденсатной системе в газовой фазе образуются зародыши ретроградной жидкости, конденсирующейся на поверхности пористой среды или смачивающей ее пластовой воды. Поскольку более мелкие поры заполнены остаточной водой, конденсат формируется в более крупных порах, что вызывает уменьшение значения его критической насыщенности.

В работе [11] введена классификация типов конденсации газоконденсатных систем. При значении поверхностного натяжения между УВ-жидкостью и паром σ_{LV} менее критического значения σ_C ($0,03 < \sigma_C < 0,06$ мН/м) осуществляется пленочная конденсация, т.е. ретроградная жидкость растекается и мобильна. Это характерно для околокритической области, а также зоны повышенных давлений. При $\sigma_{LV} > \sigma_C$ возникает режим капельной конденсации, из-за чего мобильность конденсата резко снижается.

В работах [3, 11] указывается на прямую связь относительной фазовой проницаемости с поверхностным натяжением между паровой и жидкой УВ-фазами, отмеченную в более ранних работах [4, 5, 6] и подтвержденную в [7, 9, 10]: при уменьшении σ_{LV} функции относительных фазовых проницаемостей выпрямляются и стремятся к диагоналям. Фазовая проницаемость жидкой УВ-фазы f_L при увеличении σ_{LV} уменьшается более быстро, чем таковая газовой фазы f_V .

При моделировании процесса многокомпонентной фильтрации газоконденсатных систем использованы следующие функции относительных фазовых проницаемостей паровой (газовой) и жидкой УВ-фаз:

$$\sigma_{LV} \leq \sigma_C : \begin{cases} f_V = (1 - S_L) \cdot \left[1 - \alpha_V \frac{\sigma_{LV}}{\sigma_C} \right] \\ f_L = S_L \cdot \left[1 - \alpha_V \frac{\sigma_{LV}}{\sigma_C} \right] \end{cases} \quad (10.9)$$

$$\sigma_{LV} > \sigma_C : \begin{cases} f_V = (1 - S_L)^n \\ f_L = S_L^m \end{cases}, \quad (10.10)$$

$$n = \gamma_{g \min} + \frac{\sigma_{LV} - \sigma_C}{\sigma_{\max} - \sigma_C} (\gamma_{g \max} - \gamma_{g \min}) \quad ;$$

$$m = \gamma_{L \min} + \frac{\sigma_{LV} - \sigma_C}{\sigma_{\max} - \sigma_C} (\gamma_{L \max} - \gamma_{L \min}),$$

где S_L - приведенная насыщенность жидкой УВ-фазой (т.е. насыщенность всей УВ-системой принимается равной 1); α_V , α_L , $\gamma_{g \min}$, $\gamma_{g \max}$, $\gamma_{L \min}$, $\gamma_{L \max}$, $\sigma_{\max}$ - постоянные величины;

Зависимости (10.9) и (10.10) существенно различны: относительная проницаемость газовой и жидкой УВ-фаз при пленочной конденсации почти линейно зависит от их насыщенности, а при капельной конденсации описывается степенной функцией. Следует подчеркнуть, что параметры, определяющие степенные функции, различны для паровой и жидкой фаз и вполне могут быть так идентифицированы, что практически заменят неизвестные значения критической насыщенности фазами. Кроме того, зависимости (10.9) и (10.10) позволяют учесть, что при стационарной многофазной фильтрации компонентный состав потока постоянен, поэтому как паровая, так и жидкая УВ сосуществующие фазы подвижны, даже если их насыщенность мала.

10.5. Нарушение закона Дарси

При значительных градиентах давления газовая (паровая) фаза фильтруется с отклонением от закона Дарси. В модели многокомпонентной фильтрации это учитывается использованием "двучленного закона", в котором коэффициент β_* , призванный учесть структуру поровых каналов, рассчитывается следующим образом [8]:

$$\beta_* = 8,91 \cdot 10^8 \tau / (m k_L), \quad (10.11)$$

где τ - извилистость; m - пористость; k_L - проницаемость фазы, зависящая от ее насыщенности и поверхностного натяжения σ_{LV} .

Для вывода выражения (10.11) использована наиболее полная база экспериментальных данных и потому оно более точное, чем у других авторов.

10.6. Закономерности и особенности разработки залежей

Созданные математические модели лежат в основе исследований, направленных на выявление закономерностей и особенностей разработки глубокопогруженных залежей.

10.6.1. Ненасыщенная газоконденсатная система

Для исследования использована многокомпонентная природная смесь с потенциальным содержанием группы C_{5+} 398 г/м³ сухого газа. Дебутанизированный конденсат разбит на фракции в соответствии с экспериментальными данными. Пластовая смесь моделировалась 16-компонентной системой. Группа C_{5+} в соответствии с результатами фракционной разгонки разбита на девять фракций. Пластовая температура 107 °С, начальное пластовое давление 54,5 МПа, давление начала конденсации 38,6 МПа, базовая проницаемость пласта 0,0015 мкм². Для рассматриваемой смеси при заданной пластовой температуре поверхностное натяжение σ_{LV} всегда больше σ_C , поэтому ретроградной конденсации соответствует капельный режим, характеризующийся относительной фазовой проницаемостью (10.10).

Динамика содержания группы C_{5+} в добываемом газе имеет немонотонный характер (рис. 10.1). В этом заключается принципиальное отличие результатов многокомпонентной фильтрации от традиционно представляемых по данным дифференциальной конденсации. В соответствии с РВТ-исследованиями снижение потенциального содержания C_{5+} в добываемом газе происходит после отбора около 9% запасов сухого газа. По результатам фильтрации уменьшение содержания C_{5+} в добываемом газе начинается значительно раньше и зависит от темпа его отбора (дебита скважины). Так, при темпе отбора 2% в год (дебит 250 тыс. м³/сут) снижение содержания C_{5+} начинается менее чем через год (и это несмотря на превышение начального пластового давления над давлением начала конденсации более 15 МПа !). Достигнув локального минимума, содержание C_{5+} в добываемом газе увеличивается и на непродолжительное время может превысить даже его начальное содержание. Значимость этого эффекта связана с относительной фазовой проницаемостью коллектора, которой наряду с динамической вязкостью определяются подвижности фаз и, следовательно, состав добываемой смеси.

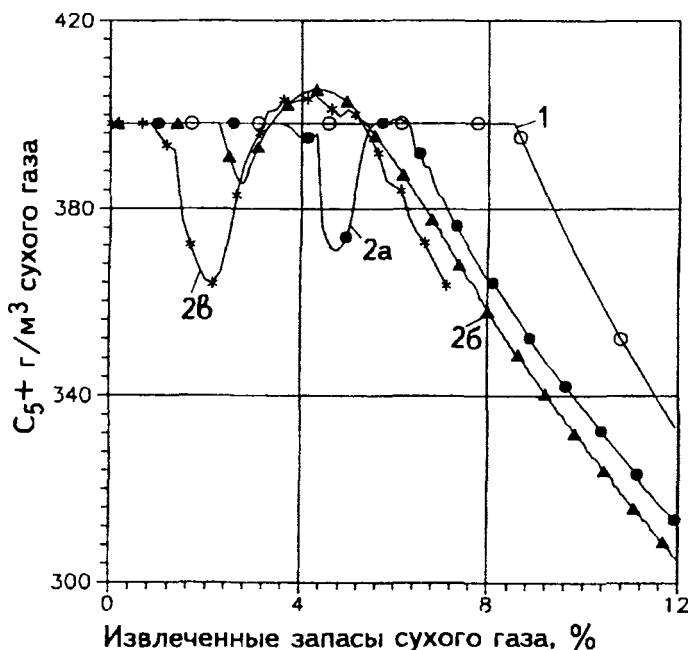


Рис. 10.1. Зависимости содержания C_5 в добываемом газе от степени извлечения запасов сухого газа для недонасыщенной газоконденсатной системы.
 1 - дифференциальная конденсация;
 2 - фильтрация с дебитом, тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$: а - 150, б - 200, в - 250

Чем выше темп отбора газа, тем сильнее отличается динамика добычи конденсата от прогнозируемой при процессе дифференциальной конденсации. Продолжение разработки с заданным темпом отбора газа возможно до достижения минимально необходимого давления на забое скважины. При темпе отбора 2% в год забойное давление снижается до 3 МПа менее чем за 2 года и, следовательно, при данном темпе отбора можно извлечь менее 4 % запасов газа. Вследствие небольшого отбора газа среднее пластовое давление близко к начальному. При меньшем темпе отбора газа наблюдаются следующие закономерности: депрессия сначала увеличивается, достигает максимума, затем монотонно уменьшается и при низком значении забойного давления вновь возрастает. При дебите 200 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ (темп отбора 1,6% в год) из залежи можно извлечь лишь около 25 % запасов газа (забойное давление снижается до менее 3 МПа), а при разработке с дебитом 150 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ (темп отбора 1,2% в год) извлекаемые запасы увеличиваютсякратно.

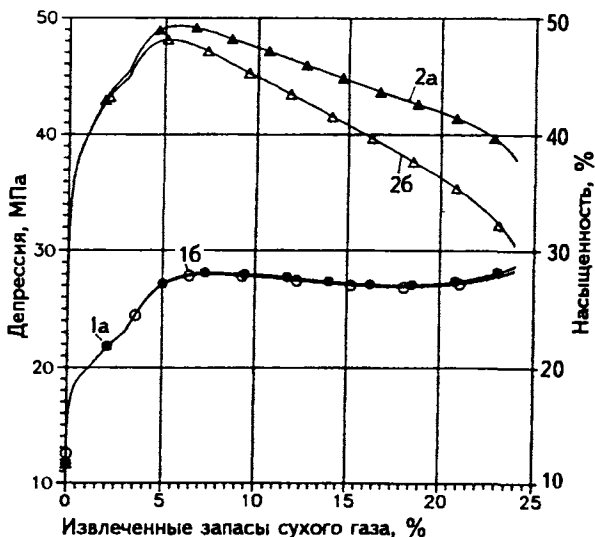


Рис. 10.2. Депрессия и насыщенность ретроградным конденсатом на забое (дебит 200 тыс. м³/сут). 1 - депрессия: а - с учетом неизомеричности, б - без учета неизомеричности; 2 - насыщенность: а - с учетом неизомеричности, б - без учета неизомеричности

В начальный период разработки насыщенность ретроградной жидкой фазой на забое очень быстро возрастает (в рассматриваемом примере - до 50 %, рис. 10.2).

Поэтому вначале содержание C_{5+} в добываемом газе становится меньше, затем подвижность УВ жидкой фазы увеличивается, что приводит к добыче смеси с возрастающим содержанием группы C_{5+} . В дальнейшем, вследствие расширения депрессионной воронки и ретроградных явлений, содержание C_{5+} в добываемом газе монотонно снижается. Несмотря на сильное отличие как давления, так и температуры при различных темпах отбора газа, максимум насыщенности ретроградным конденсатом на забое скважины практически одинаков. Отметим, что для рассматриваемого объекта максимум насыщенности ретроградным конденсатом на забое достигается уже тогда, когда вне призабойной зоны выпадение конденсата еще не происходит. Динамика насыщенности основного объема пласта ретроградной жидкой фазой по данным фильтрации и дифференциальной конденсации очень сходна. В то время как на забое скважины насыщенность составляет многие десятки процентов, ее значение вне призабойной зоны не превышает 15%.

Вследствие процесса прямого испарения ретроградного конденсата в призабойной зоне депрессия снижается, а продуктивность скважины по

газу увеличивается. Изменение депрессии коррелируется с изменением насыщенности ретроградной жидкой фазой в призабойной зоне скважины. Наибольшее значение депрессии почти соответствует максимуму насыщенности жидкой фазой на забое. Монотонное уменьшение насыщенности ретроградной жидкой фазой на забое скважины при суммарном отборе более 6% газа - результат процесса прямого испарения.

Важная особенность разработки низкопроницаемых коллекторов - огромное влияние проницаемости на температуру добываемого флюида в призабойной зоне скважин. Это определяется в основном взаимосвязью депрессии с эффектом Джоуля-Томсона.

При повышенных давлениях его дифференциальное значение весьма мало, однако огромные депрессии приводят к тому, что интегральная величина изменения температуры в призабойной зоне может составлять десятки градусов (рис. 10.3). Если при проницаемости $0,005 \text{ мкм}^2$ депрессия не превышает 6,5 МПа и фильтрация мало отличается от изотермической, то снижение проницаемости продуктивных отложений до $0,0015 \text{ мкм}^2$ приводит к уменьшению температуры на забое почти на 60°C . Поэтому, несмотря на высокую пластовую температуру, для глубокопогруженных залежей необходимо прогнозирование динамики температуры на забое скважины с целью более достоверного определения *PVT*-условий в скважинах и промысловом оборудовании, в частности для идентификации возможных условий гидратообразования, выпадения твердой фазы в результате отложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав добываемой смеси, и для достоверного прогнозирования устьевых параметров.

Поскольку проницаемость пласта оказывает большое влияние на динамику давления и температуры в призабойной зоне, то соответственно это сказывается и на других параметрах процесса, в частности на насыщенности ретроградным конденсатом в призабойной зоне. Так, при повышении проницаемости не только уменьшается максимальное значение насыщенности ретроградным конденсатом в призабойной зоне, но для ненасыщенных пластовых систем само образование ретроградных жидких "пробок" может происходить значительно позже (рис. 10.4).

10.6.2. Насыщенная газоконденсатная система

Смесь, моделирующая пластовый флюид, получена рекомбинацией сухого газа рассматриваемой газоконденсатной системы и дебутанизированного конденсата с более тяжелым фракционным составом. Потенциальное содержание группы C_{5+} - 634 г/м^3 сухого газа; пластовая температура 107°C ; давление начала конденсации равно начальному пластовому давлению 54,5 МПа. Характеристики пласта - те же.

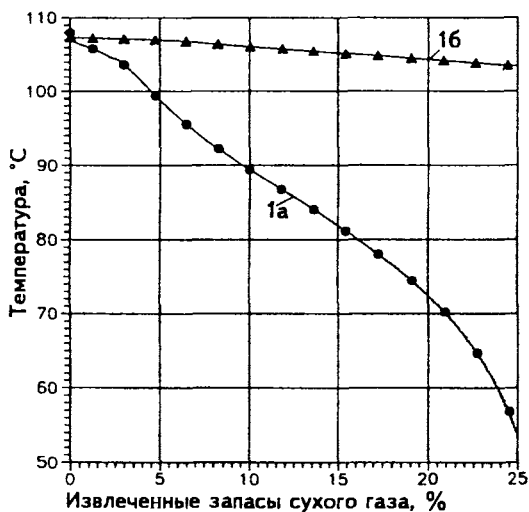


Рис. 10.3. Влияние абсолютной проницаемости пласта на забойную температуру (дебит 200 тыс. м³/сут).
Проницаемость, мкм²: 1а - 0,0015, 16 - 0,005

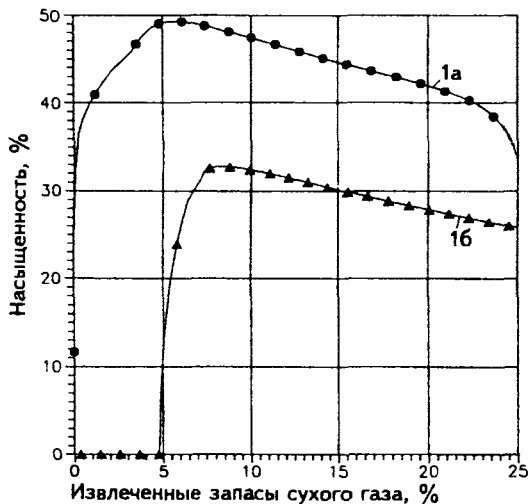


Рис. 10.4. Влияние абсолютной проницаемости пласта на насыщенность ретроградным конденсатом на забое (дебит 200 тыс. м³/сут)
Проницаемость, мкм²: 1а - 0,0015; 16 - 0,005

Результаты показывают, что многие особенности, выявленные при исследовании низкопроницаемых ненасыщенных залежей, характерны и для газоконденсатных месторождений, у которых давление начала ретроградной конденсации пластовых смесей равно начальному пластовому давлению. Следует подчеркнуть, что для разработки таких залежей типичны немонотонный характер изменения содержания C_{5+} в добываемом газе в начальный период разработки, существенная неизотермичность фильтрации в призабойной зоне, немонотонность изменения депрессии при постоянном темпе отбора газа, а также необходимость отбора пластового газа со значительно меньшим дебитом, чем это принято при добыче газа из коллекторов обычного типа.

Наряду с этим получены принципиально новые результаты, вызванные переходом режима ретроградной конденсации пластовой смеси от пленочного к капельному и связанным с этим явлением изменения относительных фазовых проницаемостей газовой и жидкой УВ фаз.

Начальный этап разработки характеризуется резким падением содержания C_{5+} в добываемом газе и стабилизацией данного показателя (рис. 10.5).

Это вызвано насыщенностью пластовой смеси и пленочным режимом фильтрации. Жидкая ретроградная пленка на поверхности пористой среды возникает практически сразу не только в призабойной зоне, но и вне нее.

Несмотря на высокую фазовую проницаемость, из-за большей динамической вязкости скорость фильтрации пленки меньше, чем у паровой фазы. Поскольку содержание C_{5+} в паровой фазе ниже, чем в жидкой пленке, суммарное содержание стабильного конденсата в добываемой смеси меньше, чем в исходном пластовом газе.

При переходе от пленочного к капельному режиму конденсации фазовая проницаемость ретроградной жидкой фазы резко снижается, что приводит к значительному уменьшению содержания C_{5+} в добываемой смеси. После достижения локального минимума содержание C_{5+} в добываемой смеси возрастает. Это происходит вследствие увеличения фазовой проницаемости жидкой УВ фазы, из-за роста ее насыщенности. Достигнув локального максимума, содержание C_{5+} в добываемой смеси монотонно снижается до начала прямого испарения. Следует отметить, что в отличие от рассмотренного случая ненасыщенной системы (см. рис. 10.1) для насыщенной системы в период монотонного снижения C_{5+} в добываемой смеси эта величина в основном выше той, что представлена по результатам дифференциальной конденсации. Это объясняется тем, что при дифференциальной конденсации ретроградная жидкая фаза неподвижна, а в случае многокомпонентной фильтрации ее доля в потоке возрастает с увеличением насыщенности, которая может быть весьма велика для пластовых флюидов глубокопогруженных залежей (в рас-

смаатриваемом случае при отборе 10% сухого газа насыщенность УВ не-
стабильным конденсатом на контуре залежи - около 20%).

Переход режима конденсации от пленочного к капельному сопро-
вождается не только отмеченными резкими изменениями содержания C_{5+}
в добываемом газе и насыщенности пласта ретроградной жидкой фазой,
но также и - подобными "пиками" в депрессии и температуре: резкое
уменьшение насыщенности приводит к снижению депрессии (уменьша-
ется фильтрационное сопротивление), а вследствие этого - к уменьшению
интегрального дроссель-эффекта и повышению температуры. Дальней-
шее увеличение насыщенности опять приводит к росту депрессии и соот-
ветственно - уменьшению температуры флюида.

Отмеченные особенности характерны при разработке низкопрони-
цаемых коллекторов вертикальными скважинами. Полученные результа-
ты являются весомым аргументом в пользу более активного применения
горизонтальных или наклонных скважин при добыче газа и конденсата из
глубокопогруженных залежей природных УВ.

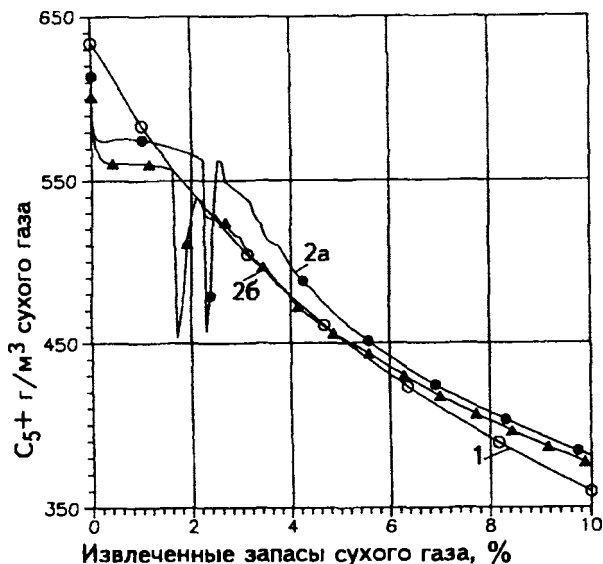


Рис. 10.5. Зависимости содержания C_{5+} в добываемом газе от степени
извлечения запасов сухого газа для насыщенной газоконденсатной системы.

1 - дифференциальная конденсация;

2 - фильтрация с дебитом, тыс. м³/сут: а - 150, б - 200.

10.7. Об интерпретации газоконденсатных исследований скважин

На основе модели многокомпонентной фильтрации могут быть получены закономерности, характерные для газоконденсатных исследований в низкопроницаемых коллекторах. Известно, что процессы стабилизации в пластах такого типа отличаются длительностью. Во время исследования скважин вначале (это время может составлять многие часы) содержание C_{3+} в добываемом газе резко снижается, после достижения некоторого минимума - возрастает (этот процесс тоже измеряется многими часами) и, наконец, стабилизируется на постоянной величине. Согласно существующим представлениям и инструкциям стабилизированный состав соответствует пластовой смеси. Однако результаты исследований показывают, что это не всегда так. Для недонасыщенных пластовых смесей стабилизированный состав может содержать больше C_{3+} , чем в "истинной" пластовой смеси, а при исследовании насыщенных систем - меньше, чем в действительности.

10.8. Заключение

Научное обоснование рациональной разработки глубокопогруженных залежей природных УВ требует комплексного применения современных достижений геологии, газогидродинамики, термодинамики, физики пласта, прикладной математики и др. Один из примеров такого подхода - развитие и применение теории многокомпонентной фильтрации пластовых систем с фазовыми превращениями и учетом неизотермичности процесса. На этой основе получены новые результаты, показывающие настоятельную необходимость дальнейшего развития теории разработки глубокопогруженных залежей.

Список литературы к главе 10

1. Брусиловский А.И. Многокомпонентная фильтрация газоконденсатных систем в глубоководных залежах // Геология нефти и газа, 1997, № 7, 1997, с. 31-38.
2. Брусиловский А.И. Закономерности фильтрации газоконденсатных систем в низкопроницаемых коллекторах // Газовая промышленность, 1997, № 3 (Март), с. 34-35.
3. Fang F., Firoozabadi A., Abbaszadeh M., Radke C. A phenomenological modeling of critical condensate saturation. // Proc. Ann. Tech. Conf. and Exh., Denver, Colorado. - 1996. - p. 371-383.
4. Bardon C., Longeron D.G. Influence of very low interfacial tensions on relative permeability // SPEJ, 1980, № 3, p.324-328.
5. Hamza Azar, Lyman L. Handy. Influence of interfacial tensions on oil/gas relative permeability in a gas-condensate systems // SPERE, 1988, p.257-264.
6. Haniff M.S., Ali J.K. Relative permeability and low tension fluid flow in gas condensate systems // Paper SPE 20917. Proc. Europe 90. The Hague, Netherlands, 22-24 October 1990, p.351-358.
7. Kalaydjian F.J.-M., Bourbiaux B.J., Lombard J.-M. Predicting gas-condensate reservoir performance: how flow parameters are altered when approaching production wells // Paper SPE 36715. Proc. Ann Tech. Conf. and Exh., Denver, Colorado, 1996, p. 355-369.
8. Liu X., Civan F., Evans R.D. Correlation of the Non-Darcy Flow Coefficient // JCPT, 1995, vol. 34, № 10, p.50-54.
9. Measurement and correlation of gas condensate relative permeability by the steady-state method / Henderson G.D., Danesh Ali, Tehrani D.H., Al-Shaidi S., Peden J.M. // SPERE, 1998, № 2, p. 134-138.
10. Morel D.C., Nectoux A., Danquigny J. Experimental determination of the mobility of hydrocarbon liquids during gas condensate reservoir depletion: three actual cases. Paper SPE 38922. Proc. Ann Tech. Conf. and Exh., San-Antonio, Texas, 1998, 5-8 October
11. Nikravesh M., Soroush M. Theoretical methodology for prediction of gas-condensate flow behavior // Proc. Ann. Tech. Conf. and Exh., Denver, Colorado. - 1996, p.257-272.

ГЛАВА 11.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОБЫЧИ КОНДЕНСАТА И ОЦЕНКА КОНЕЧНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ В ПЛАСТЕ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТИ

11.1. Введение

Оренбургское нефтегазоконденсатное месторождение (ОНГКМ) является одним из крупнейших разрабатываемых в стране месторождений. С момента ввода его в разработку имеет место значительное расхождение между прогнозной и фактической добычей конденсата. Разработанный методический подход является одним из возможных способов уточнения динамики содержания углеводородов группы $C_5 +$ в пластовом газе и может применяться для прогнозирования добычи конденсата и оценки конечного коэффициента его извлечения в соответствии с требованиями Госкомитета РФ по запасам.

В 1974 г. по проекту ВНИИГАЗа была введена в разработку основная залежь ОНГКМ. Прогнозная зависимость потенциального содержания $C_5 +$ от пластового давления была получена одним из лучших экспериментаторов страны О.Ф. Худяковым на основе РВТ исследований. Это не позволяло сомневаться в степени достоверности соответствующих прогнозов. Однако впоследствии стало очевидным, что фактический выход C_{5+} , а следовательно, и уровни добычи конденсата всё в большей степени отличаются от прогноза. Поэтому оказывалось проблематичным достижение утверждённого в 1981 г. ГКЗ коэффициента извлечения конденсата (74 %). В связи с этим возникла необходимость внесения корректив в динамику выхода C_{5+} и конечную величину коэффициента извлечения конденсата.

Для объективной оценки текущего содержания конденсата в добываемой пластовой смеси ОНГКМ была принята "Программа комплексных промыслово-лабораторных исследований иа газоконденсатность эксплуатационных скважин Оренбургского месторождения". В составлении Программы приняли участие ВНИИГАЗ, ВУНИПИГАЗ и Оренбурггазпром.

Начиная с 1991 г. сотрудниками ЦНИПР газопромыслового управления ежегодно проводились исследования на газоконденсатность по 30 опорным скважинам, расположенным в различных зонах месторождения.

Эти зоны отличались степенью выработки запасов и физико-химическими свойствами пластовых систем. Получено множество данных, характеризующих динамику содержания C_{5+} в пластовом газе. Результаты соответствующих исследований опорных скважин через контрольный сепаратор за последние 7 лет представлены на рис. 11.1.

С целью выявления причин отклонения проектной прогнозной зависимости от фактических данных сотрудниками ВНИИГАЗа были выполнены следующие 2 серии лабораторных исследований.

1. *PVT*-исследования контактно-дифференциальной конденсации. Предполагалось, что эти исследования позволят учесть неравномерность дренирования основной залежи ОНГКМ и одновременность ввода в эксплуатацию добывающих скважин и УКПГ. Эксперимент заключался в первоначальном снижении давления контактным методом (на $10 \div 70\%$ от величины начального пластового давления) и последующей дифференциальной конденсации при уменьшении давления в установке с достигнутого до 0,1 МПа.

2. *PVT* исследования возможного влияния остаточной нефтенасыщенности на динамику выхода C_{5+} .

Одновременно сотрудниками ВУНИПИГАЗа проводились аналогичные аналитические расчёты. Вследствие неоднозначной идентификации причины различия фактической и проектной зависимостей выхода C_{5+} от давления был подобран полином (сплошная линия на рис.11.1), аппроксимирующий фактические данные. Данный полином предполагалось использовать для прогнозных расчётов и уточнения коэффициента извлечения конденсата.

11.2. Наличие остаточной нефти — одна из причин отклонений фактических данных от прогнозных величин

В любой из зон месторождения пластовое давление меняется за счёт изменения массы пластовой смеси, то есть либо её отбора (закачки) через скважины, либо оттока (притока) путём фильтрации. Эти процессы по своей сути являются дифференциальными и описываются дифференциальными уравнениями. Поэтому при исследованиях, связанных с разработкой месторождений, используются методы, основанные на моделировании изменения пластового давления при дифференциальном процессе. Именно поэтому, в соответствии с требованиями Госкомитета по запасам, в случае газоконденсатных систем зависимость содержания конденсата в пластовом газе от давления и оценка конечного коэффициента извлечения конденсата при 0,1 МПа проводятся по результатам моделирования процесса дифференциальной конденсации (constant volume depletion, или, сокращённо, CVD).

Под руководством Т.Д. Островской выполнены важные лабораторные эксперименты, показавшие значительное влияние остаточной нефти на выход C_{5+} в добываемом газе. Поэтому, с целью количественного учёта влияния остаточной нефти на динамику содержания группы C_{5+} в пластовом газе и конечный коэффициент извлечения конденсата, были выполнены теоретические исследования.

Начальный состав пластового газа взят по экспериментальным данным ВУНИПИГАЗа. Равновесный состав остаточной нефти рассчитан по изложенной далее методике в соответствии со строгими положениями термодинамики многокомпонентных систем. В таблице 11.1 даны составы газовой и жидкой УВ фаз, сосуществовавших в пласте при начальном давлении.

Таблица 11.1

Начальные составы пластового газа и остаточной нефти

Компоненты, параметры	Состав, % мол.	
	Пластовый газ	Остаточная нефть
Сероводород	1,55	1,9498
Диоксид углерода	0,6	0,5859
Азот	5,66	2,6482
Метан	83,74	48,6312
Этан	4,05	4,9941
Пропан	1,78	3,7289
<i>i</i> -Бутан	0,29	0,8294
<i>n</i> -Бутан	0,57	1,9195
C_{5+}	1,76	34,7130
Мол. масса C_{5+} , г/моль	99,9	208,6
Мол. масса, г/моль	20,07	86,6

На основе рекомбинации сосуществовавших в пласте газа и остаточной нефти с серией заданных значений насыщенности определялись начальные составы пластовой смеси.

Далее для полученных начальных двухфазных систем осуществлялось математическое моделирование процесса дифференциальной конденсации (CVD). Результаты этих расчётов выявили нетривиальные закономерности, которые иллюстрируются рис. 11.2 ÷ 11.4.

На рис. 11.2 приведены зависимости выхода конденсата от давления, каждая из которых соответствует определённому значению коэффициента остаточной нефтенасыщенности (% об.). Отсюда видно, что наличие остаточной нефти оказывает большое влияние на динамику добычи конденсата.

Следовательно, можно заключить, что остаточная нефтенасыщенность является одним из важных факторов, предопределивших отклонение фактических данных содержания C_{3+} в пластовом газе от прогнозной зависимости, использованной ранее при проектировании разработки месторождения и оценке конечного коэффициента извлечения конденсата на ОНГКМ и не учитывавшей возможное влияние остаточной нефти на массообменные процессы в продуктивном пласте. Отметим, что в 70-х г.г. для такого учёта и не было достаточных оснований.

Интерес представляют зависимости, приводимые на рис. 11.3. Здесь приводятся данные о коэффициенте извлечения конденсата в функции снижающегося пластового давления при разных начальных содержаниях остаточной нефти в пласте. Следует отметить, что коэффициенты извлечения конденсата, достигаемые к моменту снижения пластового давления до давления забрасывания, изменяются в широком диапазоне в зависимости от начальной нефтенасыщенности. Этот факт наглядно отражается на рис. 11.4, где приведены значения коэффициента извлечения конденсата при давлении 0,1 МПа в функции коэффициента остаточной нефтенасыщенности. Здесь обращает внимание наличие неочевидного минимума. Отсюда следует также, что при остаточной нефтенасыщенности, соответствующей ОНГКМ, величина коэффициента извлечения конденсата находится в диапазоне (62÷65) % и весьма значительно отличается от утверждённой ранее величины 74 %.

11.3. Методика расчётов

Следует подчеркнуть, что приводимая методика расчётов является универсальной и поэтому может быть использована для многих газоконденсатных объектов, характеризующихся наличием остаточной нефти.

1. В соответствии с алгоритмом, изложенным в главе 5, в результате расчёта давления начала конденсации $P_{НК}$ пластового газа состава $y_i^{(0)}$ ($i=1, \dots, N$) при пластовой температуре $T_{пл}$ определяется мольный компонентный состав остаточной нефти $x_i^{(0)}$ ($i=1, \dots, N$). При этом учитывается, что остаточная нефть находится в термодинамическом равновесии с пластовой газовой фазой и, следовательно, давление начала её конденсации равно пластовому давлению. Далее, при известном компонентном составе сосуществующих паровой и жидкой фаз, давлении $P_{НК}$ и темпе-

ратуре $T_{пл}$ определяются физические свойства контактирующих УВ фаз: плотность газа $\rho_V^{(0)}$ и нефти $\rho_L^{(0)}$, а также молярная масса газа $M_V^{(0)}$ и нефти $M_L^{(0)}$.

2. При заданной насыщенности остаточной нефтью $s_L^{(0)}$ рассчитывается насыщенность газовой фазой $s_V^{(0)} = 1 - s_L^{(0)}$. Отметим, что эти величины являются приведенными, поскольку насыщенность связанной водой в данной задаче значения не имеет. Затем вычисляется мольная доля газовой фазы

$$F_V^{(0)} = \frac{s_V^{(0)} \rho_V^{(0)} / M_V^{(0)}}{s_V^{(0)} \rho_V^{(0)} / M_V^{(0)} + s_L^{(0)} \rho_L^{(0)} / M_L^{(0)}} \quad (11.1)$$

3. Определяется начальный мольный состав 2-фазной газожидкостной УВ пластовой системы

$$z_i^{(0)} = F_V^{(0)} y_i^{(0)} + (1 - F_V^{(0)}) x_i^{(0)} \quad i = 1, \dots, N \quad (11.2)$$

4. Для смеси с начальным составом $z_i^{(0)}$ рассчитывается процесс дифференциальной конденсации, называемый также как constant volume depletion (CVD). Моделирование данного процесса описано в главе 7. Коэффициент извлечения группы C_{5+} $\alpha_{C_{5+}}^{(0)}$ определяется как частное от деления добытой с газовой фазой массы конденсата на суммарную начальную массу группы C_{5+} в газовой и жидкой УВ фазах.

5. Пересчитывается коэффициент извлечения группы C_{5+} с учётом того, что по определению коэффициент извлечения конденсата определяется как отношение добытой массы группы C_{5+} к начальным запасам этой группы компонентов в исходной газовой фазе, а не в суммарной начальной газожидкостной системе:

$$\alpha_{C_{5+}} = \alpha_{C_{5+}}^{(0)} \left[1 + \frac{s_L^{(0)} \rho_L^{(0)} x_{C_{5+}}^{(0)} M_{C_{5+,L}}^{(0)} M_V^{(0)}}{s_V^{(0)} \rho_V^{(0)} y_{C_{5+}}^{(0)} M_{C_{5+,V}}^{(0)} M_L^{(0)}} \right] \quad (11.3)$$

Здесь $y_{C_{5+}}^{(0)}$, $M_{C_{5+,V}}^{(0)}$, $x_{C_{5+}}^{(0)}$, $M_{C_{5+,L}}^{(0)}$ — соответственно мольная доля и молярная масса группы C_{5+} в паровой и жидкой фазах гетерогенной УВ системы. Остальные обозначения приведены выше.

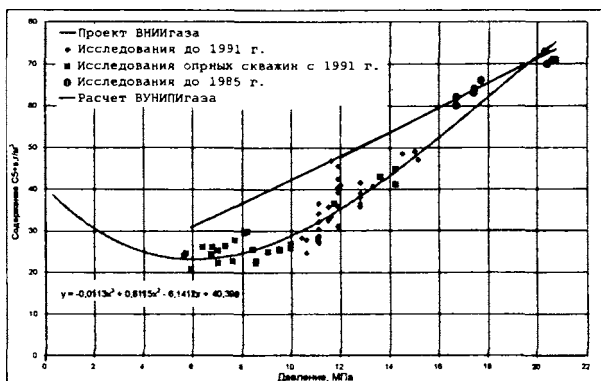


Рис. 11.1. Сопоставление результатов исследования скважин и расчетной динамики содержания УВ C_{5+} в пластовом газе ОНГКМ

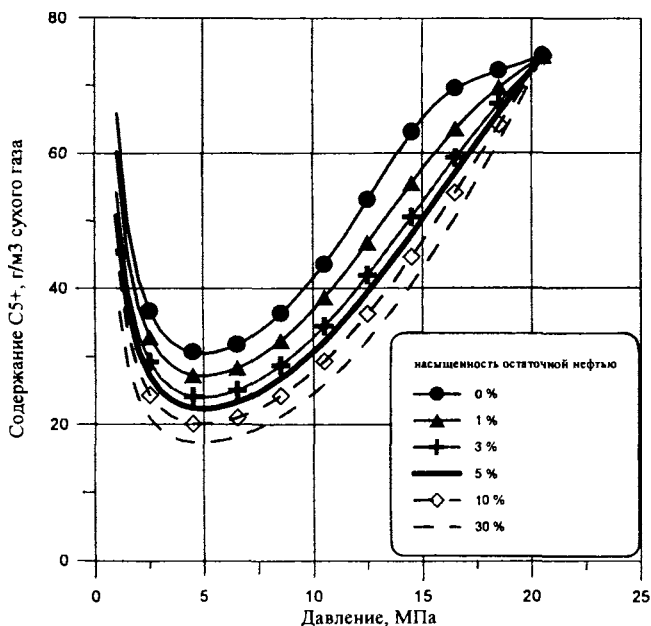


Рис. 11.2. Влияние остаточной нефтенасыщенности (% об.) на динамику содержания группы C_{5+} (конденсата) в пластовом газе при снижении пластового давления

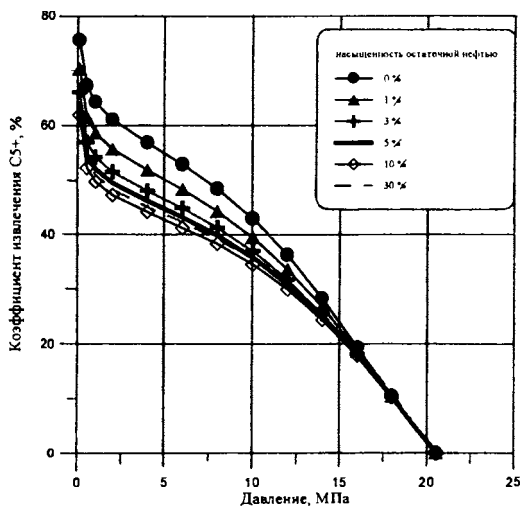


Рис. 11.3. Влияние насыщенности остаточной нефтью на динамику коэффициента извлечения конденсата при снижении пластового давления

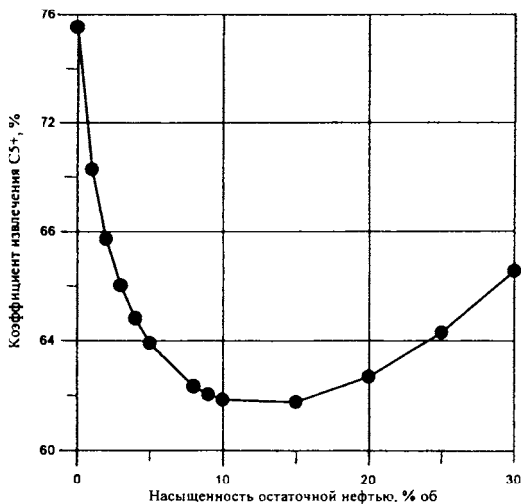


Рис. 11.4. Влияние насыщенности остаточной нефтью на коэффициент извлечения конденсата при давлении 0.1 МПа в результате дифференциальной конденсации

11.4. Заключение

В случае нефтегазоконденсатных или газоконденсатнонефтяных месторождений прогноз добычи конденсата без учёта наличия и влияния остаточной нефтенасыщенности в газоносном объёме пласта может приводить к значительным погрешностям. Об этом свидетельствует опыт разработки основной залежи Оренбургского месторождения. Учёт остаточной нефтенасыщенности при проведении прогнозных расчётов может быть осуществлён на основе предложенной в работе методики. Использование её применительно к ОНГКМ позволило получить согласование фактических и расчётных зависимостей выхода C_{5+} за прошедшие годы, что является основанием для допустимости прогнозных расчётов на основе выполненной идентификации компонентного состава и свойств пластовой гетерогенной углеводородной системы.

Список литературы к главе 11

1. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992. 272 с.
2. Методическое руководство по подсчёту балансовых и извлекаемых запасов конденсата, этана, пропана, бутанов, неуглеводородных компонентов, определению их потенциального содержания в пластовом газе, учёту добычи конденсата и компонентов природного газа. М.: ВНИИГАЗ, 1990. 45 с.
3. Брусиловский А.И., Закиров С.Н., Баишев В.З., Еремеева С.В., Карнаухов С.М. Прогнозирование добычи конденсата и оценка конечного коэффициента его извлечения // Газовая промышленность, 2000 (Март), с. 43÷45.

ГЛАВА 12.

СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИЗВЛЕЧЕНИЯ УВ C_5 + ВЫСШИЕ

12.1. Введение

Пластовые УВ флюиды исследуемых залежей характеризуются сложным компонентным составом, находятся под воздействием высокого давления. Они относятся к слабоизученным залежам природных углеводородов, температура в которых близка к критической температуре пластовой УВ системы.

Подобные залежи - сложнейшие геолого-физические системы, характеризующиеся, в том числе, значительным содержанием компонентов группы C_5 + высшие (C_{5+}) в составе пластового газа и - растворённого газа в составе пластовых нефтей.

Известно, что значения подсчётных параметров природных систем, выбор технологий разработки месторождений и достигаемые значения коэффициентов извлечения компонентов из недр в большой мере определяются термодинамическими свойствами пластовых флюидов. Для залежей с околокритической температурой пластовых УВ флюидов необходимо термогидродинамическое исследование, учитывающее особенности взаимодействия рассматриваемых УВ систем и вмещающих их пластов-коллекторов.

Настоящая работа основана на комплексном использовании результатов физического (экспериментального) и математического моделирования исследуемых процессов с применением современного аппарата термодинамики, эффективных методов вычислительной математики, обобщении мирового и отечественного опыта в области изучения фазового состояния и PVT -свойств пластовых УВ систем. При выполнении данной работы потребовалось создание новых методических подходов и вычислительных алгоритмов, учитывающих принципиальные особенности исследуемых систем.

В процессе исследований отмечены важные новые эффекты, характерные для аналогичных УВ залежей.

Излагаемые и используемые методические основы могут быть полезными для подсчёта запасов и проектирования разработки подобных

залежей и месторождений, число которых, в связи с ростом глубин освоения УВ ресурсов, будет возрастать.

Исходные данные, используемые в данной работе, получены в результате промысловых и экспериментальных исследований, осуществлённых специалистами ВНИИГАЗ'а и СевКавНИПИГАЗ'а.

12.2. Комплексное термодинамическое исследование пластового УВ флюида залежи А

12.2.1. Компонентный состав пластового флюида и термобарические условия в залежи

Замеры показали, что в залежи начальное давление равно 58,4 МПа, а температура составляет 122 °С. В лабораторных исследованиях, проведенных во ВНИИГАЗе на снабжённой видеокамерой установке RUSKA PVT, было установлено, что давление перехода пластового УВ флюида из однофазного в двухфазное состояние равно 37,5 МПа. В табл. 12.1 представлен компонентный состав исследованного пластового флюида.

С целью детализации компонентного состава модели пластового флюида было учтено, что фракция C_{8+} составляет 75,8 % мас. в дегазированной УВ жидкости, результаты лабораторного исследования фракционного состава которой показаны в табл. 12.2. На основе представленных в табл. 12.2 экспериментальных данных группа C_{8+} разбита на фракции. В табл. 12.3 показан итоговый компонентный состав модели пластового флюида, а в табл. 12.4 - физические свойства компонент-фракций, использованные при термодинамическом исследовании пластовой смеси.

12.2.2. Сопоставление результатов экспериментов и расчётов

В дальнейшем моделирование фазовых превращений выполнено с использованием обобщённого кубического уравнения состояния пластовых УВ систем (см. главу 4), а также методик, изложенных в других главах данной работы. В табл.12.5, 12.6 и на рис.12.1 даётся сопоставление результатов экспериментальных и расчётных значений параметров исследуемого пластового флюида.

Таблица 12.1

Компонентный состав флюида в залежи А

Компонент	Значение параметра	
	% мол.	% мас.
Азот	0.15	0.10
Диоксид углерода	1.41	1.45
Метан	61.44	22.97
Этан	8.81	6.18
Пропан	6.31	6.49
изо-Бутан	2,03	2.75
н-Бутан	2.21	3.00
изо-Пентан	1.69	2.85
н-Пентан	1.33	2.23
Фракция C ₆	3.04	6.10
Фракция C ₇	3.65	8.54
Фракция C ₈₊	7.93	37.34
Всего	100	100
в т.ч.: C ₃ + выше	17.64	57.06
C ₆ + выше	14.62	51.98
C ₇ + выше	11.58	45.88
Молярная масса, г/моль:		
пластового флюида	43	
C ₃ + выше	139	
C ₈ + выше	202	

Таблица 12.2

**Результаты исследований дегазированной УВ жидкой фазы.
Залежь А**

Фракция, °С	Выход фракции, % мас.	Суммарный выход, % мас.
НК - 60	3.30	3.30
60 - 100	9.48	12.78
100 - 110	2.78	15.56
110 - 120	4.75	20.31
120 - 130	5.51	25.82
130 - 140	5.07	30.89
140 - 150	2.77	33.66
150 - 160	2.87	36.53
160 - 170	1.41	37.94
170 - 180	1.89	39.83
180 - 190	2.19	42.02
190 - 200	2.27	44.29
200 - 210	2.33	46.62
210 - 220	2.60	49.22
220 - 230	2.51	51.73
230 - 240	2.62	54.35
240 - 250	3.15	57.50
250 - 260	3.10	60.60
260 - 270	2.94	63.54
270 - 280	3.07	66.61
Ост. > 280	33.39	100
Всего	100	100

Таблица 12.3

Модель УВ флюида залежи А

Компонент	Доля в смеси	
	% мол.	% мас.
Азот	0.1500	0.0980
Диоксид углерода	1.4100	1.4469
Метан	61.4400	22.9822
Этан	8.8100	6.1766
Пропан	6.3100	6.4878
изо-Бутан	2.0300	2.7511
н-Бутан	2.2100	2.9950
изо-Пентан	1.6900	2.8431
н-Пентан	1.3300	2.2374
Фракция C ₆	3.0400	6.1454
Фракция C ₇	3.6500	8.4508
Фракция 1 C ₈ +	2.4520	6.0602
Фракция 2 C ₈ +	1.0535	2.7757
Фракция 3 C ₈ +	1.2441	3.5388
Фракция 4 C ₈ +	1.2834	4.0696
Фракция 5 C ₈ +	1.1928	4.5332
Фракция 6 C ₈ +	0.7042	16.4081

Таблица 12.4

Физико-химические свойства фракций-компонент модели УВ флюида залежи А

Фракция	Средняя температура кипения, °С	Плотность при стандартных условиях, кг/м ³	Молярная масса, г/моль	Критическая температура, °С	Критическое давление, МПа	Ацентрический фактор
C ₆	114.3	709	86.7	284.6	3.220	0.4642
C ₇	138.3	738	99.3	313.6	3.007	0.4808
1 C ₈₊	150	745	106	326	2.865	0.4957
2 C ₈₊	175	759	113	352	2.742	0.5538
3 C ₈₊	205	773	122	382.2	2.582	0.6266
4 C ₈₊	235	791	136	412.9	2.391	0.6804
5 C ₈₊	265	815	163	444.9	2.121	0.6933
6 C ₈₊	644.1	935.4	999.3	774.8	0.471	1.0090

Таблица 12.5

**Сравнение результатов экспериментальных и расчётных значений
параметров пластового УВ флюида залежи А**

Показатели	Эксперимент	Расчёт	Отклонение, %
Давление насыщения P_s (переход из однофазного в двухфазное состояние) при пластовой температуре 122 °С	37,5	37,5	0
Плотность, кг/м ³ :			
- пластового флюида при 58.4 МПа и при пластовой температуре 122 °С	448,5	492,9	9.9
-пластового флюида при давлении P_s и при пластовой температуре 122 °С	402,6	444,8	10.5
- УВ жидкой фазы стандартной сепарации	786,7	781,9	0.6
- газа стандартной сепарации	1,0474	0,9938	5.1
Молярная масса, г/моль:			
- пластового флюида	43	42,9	0
- группы C_{5+} высшие пластового флюида	139	138,7	0
- жидкой фазы стандартной сепарации	147	147,1	0
Содержание группы C_{5+} , г/м ³ сухого газа	1240	1240	0

Таблица 12.6

PV-зависимости для УВ смеси залежи А при температуре 122 °С

Давление, МПа	Относительный объём УВ смеси					
	по отношению к объёму при начальном пластовом давлении			по отношению к объёму при давлении перехода в 2-фазное состояние		
	Эксперимент	Расчёт	Отклонение, %	Эксперимент	Расчёт	Отклонение, %
58.40	1	1	0	0.8976	0.9014	0.4
55.80	1.0281	1.0100	1.8	0.9228	0.9104	1.3
53.10	1.0338	1.0212	1.2	0.9279	0.9205	0.8
48.63	1.0568	1.0418	1.4	0.9485	0.9391	1.0
44.50	1.0740	1.0637	1.0	0.9640	0.9588	0.5
39.7	1.0984	1.0936	0.4	0.9858	0.9858	0
$P_s=37.5$	1.1141	1.1094	0.4	1	1	0
35.5	1.1242	1.1291	0.4	1.0090	1.0178	0.9
33.9	1.1428	1.1471	0.4	1.0257	1.0340	0.8
32	1.1615	1.1722	0.9	1.0425	1.0566	1.4
30	1.1866	1.2040	1.5	1.0650	1.0853	1.9

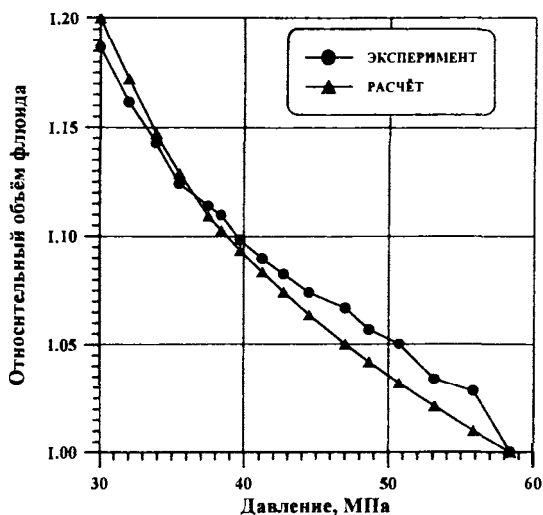


Рис. 12.1. PV-зависимость для пластового флюида залежи А при температуре 122 °С. За единицу принят объём флюида при начальном пластовом давлении 58,4 МПа

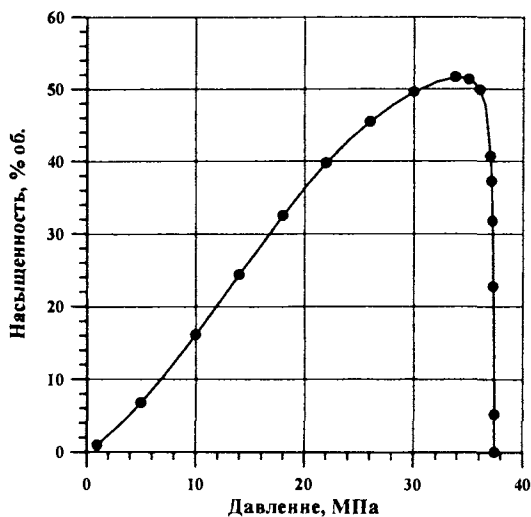


Рис. 12.2. Динамика насыщенности пласта УВ жидкостью по результатам контактной конденсации пластового флюида залежи А при температуре 122 °С

12.2.3. Идентификация типа пластового флюида на основе исследования контактной конденсации

Исследование контактной конденсации при пластовой температуре необходимо прежде всего для идентификации типа исследуемой смеси в пластовых условиях ("ретроградная система" или "нефтяная"). Если динамика насыщенности жидкой УВ фазой при увеличении давления в процессе контактной конденсации при пластовой температуре показывает наличие ретроградных явлений, то исследуемая система - газоконденсатная. Отсутствие ретроградных явлений говорит о том, что система при начальных пластовых условиях находится в жидком агрегатном состоянии и, следовательно, её нужно идентифицировать как "нефть".

Результаты моделирования процесса контактной конденсации приводятся в табл. 12.7. Здесь специально присутствует не только окончательное, "правильное" решение, а также - и "ложное" решение, которому соответствует большее значение энергии Гиббса. Обращает на себя внимание то, что лишь при давлениях свыше 34 МПа проявляется принципиальное отличие в физической сущности массообменного процесса для "ложного" и "правильного" решений. Результаты моделирования процесса контактной конденсации иллюстрируются и на рис. 12.2. Здесь оставлен только "истинный" результат. Следует ещё раз отметить важность проведенного анализа значений энергии Гиббса для идентификации правильного решения, поскольку исследуемая смесь при переходе из однофазного в двухфазное состояние находится в околокритической области.

Изотерма контактной конденсации при температуре 122 °С показывает на наличие ретроградных явлений и, следовательно, пластовый флюид при давлении свыше 37.5 МПа находится в газовом агрегатном состоянии.

Главный вывод из проведенного исследования таков: **УВ флюид в залежи А является газоконденсатной системой.**

Таблица 12.7

**Изотерма контактной конденсации пластового УВ флюида
при температуре 122 °С. Залежь А**

Давление	Разность свободной энергии Гиббса в предположении "газоконденсата" (G_g) и "нефти" (G_L), $G_g - G_L$	Меньшее значение энергии Гиббса достигнуто в предположении	Насыщенность УВ жидкой фазой	
			начальное предположение	
			"газоконденсат"	"нефть"
МПа	кДж/кг		% об.	% об.
1	-30.28	газоконденсат	0.942	0
3	0	нет различия	3.616	3.616
10	0	нет различия	16.116	16.116
14	0	нет различия	24.374	24.374
18	0	нет различия	32.522	32.522
20	-0.16e-3	газоконденсат	36.314	36.317
24	-0.11e-3	газоконденсат	42.874	42.880
28	-0.93e-4	газоконденсат	47.773	47.796
31.0	-0.77e-4	газоконденсат	50.397	50.481

33.0	-0.57e-4	газоконденсат	51.482	51.702
34.0	-0.49e-4	газоконденсат	51.657	52.084
34.1	-0.49e-4	газоконденсат	51.659	52.129
34.2	-0.53e-4	газоконденсат	51.656	52.135
34.5	-0.46e-4	газоконденсат	51.614	52.234
35.0	-0.39e-4	газоконденсат	51.366	52.268
36.0	-0.30e-4	газоконденсат	49.931	52.579
36.5	-0.26e-4	газоконденсат	47.821	53.471
37.00	-0.19e-4	газоконденсат	40.719	58.268
37.10	-0.22e-4	газоконденсат	37.279	61.567
37.20	-0.24e-4	газоконденсат	31.762	66.933
37.30	-0.61e-4	газоконденсат	22.715	81.303
37.35	-0.13e-3	газоконденсат	15.371	100
37.40	-0.37e-4	газоконденсат	5.195	100
37.45	-0.21e-5	газоконденсат	0.241	100
37.46	-0.11e-5	газоконденсат	0	100

12.2.4. Результаты исследования дифференциальной конденсации

Изотерма дифференциальной конденсации при пластовой температуре 122 °С для исследуемой УВ смеси показана на рис. 12.3, а в табл. 12.8÷12.11 приводятся динамики физических свойств и компонентного состава сосуществующих паровой и жидкой УВ фаз при снижении давления в залежи. Рис. 12.3 показывает, что при снижении давления ниже точки росы возникает интенсивное выпадение ретроградной жидкой фазы. Интервал между давлением начала конденсации $P_{нк}$ и давлением максимальной конденсации $P_{мк}$ составляет лишь около 2.5 МПа. При снижении давления от $P_{нк}$ до $P_{мк}$ насыщенность жидкой фазой возрастает от 0 до 53 % об. Столь значительное изменение насыщенности УВ фаз в пределах малого перепада давления вполне объясняет серьезные трудности, с которыми сталкиваются исследователи при изучении околокритических УВ смесей даже на современных экспериментальных установках.

Рис. 12.4 даёт наглядное сравнение изотерм контактной и дифференциальной конденсации исследуемой УВ системы. Данные изотермы имеют общую точку при давлении начала конденсации, а при более низких давлениях насыщенность УВ жидкой фазой в дифференциальном процессе превышает насыщенность, достигаемую в контактном процессе. Происходит это вследствие того, что в процессе дифференциальной конденсации давление уменьшается за счёт выпуска части паровой фазы, что приводит к повышению доли компонентов группы C_3+ высшие в составе пластовой смеси (напомним, что в контактном процессе состав смеси не изменяется, а давление уменьшается за счёт увеличения объёма системы).

Поведение изотермы пластовых потерь нестабильного конденсата вполне объясняет характер зависимости, приводимой на рис.12.5. Здесь содержание стабильного конденсата даётся в 2-х вариантах - на кубометр пластового и сухого газа.

Графики, представленные на рис.12.3 и 12.5, позволяют понять и объяснить зависимости, приводимые на рис. 12.6 и в табл. 12.12. Из данного рисунка следует, что при стремлении газоотдачи к единице коэффициент извлечения стабильного конденсата весьма низок: около 30 % (отметим, что при 0,1 МПа - 33,9 %, но при 0,5 МПа - 28,8 %).

Таблица 12.8

Динамика параметров пластового газа по данным дифференциальной конденсации. Залежь А, $t_{пл}=122^{\circ}\text{C}$

Давление, МПа	Содержание C5+		Z- фактор б/р	Плотность кг/м ³	Динамическая вязкость мПа·с	Плотность C5+ кг/м ³	Молярная масса C5+ г/моль
	на пласт.газ г/м ³	на сухой газ г/м ³					
1	2	3	4	5	6	7	8
$P_H=58,4$	1018	1236	1.5465	492.9	0.0901	782.8	138.7
$P_S=37,5$	1018	1236	1.1017	444.3	0.0668	782.8	138.7
37.4	1005	1218.6	1.0968	442.1	0.0661	781.7	137.8
37.3	963.7	1163.8	1.0862	435.5	0.0641	778.3	134.8
37.2	919.5	1105.1	1.0754	428.2	0.0620	774.6	131.6
37.1	890.2	1066.4	1.0678	423.2	0.0605	772.0	130.3
37	870.4	1040.4	1.0620	419.7	0.0596	770.3	129.5
36.5	798.3	946.2	1.0393	405.8	0.0560	763.4	128.1
36	749.2	882.5	1.0217	395.5	0.0535	758.4	122.8
35	675.5	787.9	0.9926	378.2	0.0498	750.4	119.2

1	2	3	4	5	6	7	8
34	618.2	715.1	0.9683	363.2	0.0468	743.9	113.8
32	528.4	602.1	0.9285	336.0	0.0420	733.6	103.8
30	458.1	514.9	0.8971	310.7	0.0380	725.8	99.9
28	398.5	442.1	0.8725	285.8	0.0345	719.8	97.1
26	345.4	378.5	0.8540	260.8	0.0313	714.7	95.0
22	256.2	274.6	0.8334	211.1	0.0257	705.4	91.7
20	220.6	234.4	0.8302	187.2	0.0233	700.8	90.2
16	167.3	175.3	0.8353	142.6	0.0194	691.6	87.6
14	148.5	154.9	0.8429	121.9	0.0179	687.2	86.3
12	134.5	139.8	0.8536	102.3	0.0166	683.0	85.2
8	121.7	126.1	0.8833	66.1	0.0148	675.2	83.2
6	125.9	130.7	0.9023	49.4	0.0141	671.9	82.4
4	145.7	152.2	0.9240	33.4	0.0135	669.2	81.7
2	219.8	235.0	0.9492	18.0	0.0128	668.0	81.4
1	367.0	411.5	0.9642	10.2	0.0122	669.4	81.7

Таблица 12.9

Динамика компонентного состава пластового газа по данным
дифференциальной конденсации. Залежь А, $t_{пл}=122^{\circ}\text{C}$

Давле- ние, МПа	Содержание, % мол.							
	N2	CO2	CH4	C2H6	C3H8	i-C4H10	n-C4H10	C5+
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$P_H=58.4$	0.15	1.41	61.44	8.81	6.31	2.03	2.21	17.64
$P_S=37.5$	0.15	1.41	61.44	8.81	6.31	2.03	2.21	17.64
37.3	0.15	1.41	61.84	8.84	6.32	2.04	2.21	17.19
37.2	0.15	1.42	62.20	8.87	6.32	2.04	2.21	16.79
37.1	0.15	1.42	62.44	8.89	6.32	2.04	2.21	16.53
37.0	0.15	1.42	62.61	8.90	6.32	2.05	2.21	16.34
36.5	0.16	1.42	63.27	8.95	6.33	2.05	2.20	15.62
36	0.16	1.43	63.75	8.98	6.33	2.06	2.20	15.11
34	0.17	1.44	65.22	9.07	6.32	2.06	2.18	13.54
32	0.17	1.46	66.49	9.14	6.30	2.06	2.15	12.24
30	0.18	1.47	67.68	9.20	6.27	2.05	2.12	11.03

1	2	3	4	5	6	7	8	9
28	0.18	1.49	68.85	9.25	6.23	2.04	2.09	9.87
26	0.19	1.51	70.00	9.30	6.19	2.02	2.05	8.74
24	0.19	1.53	71.10	9.35	6.15	1.99	2.01	7.68
22	0.19	1.55	72.10	9.39	6.11	1.97	1.97	6.71
20	0.19	1.57	72.94	9.45	6.08	1.94	1.94	5.88
16	0.19	1.61	74.11	9.59	6.10	1.92	1.89	4.59
14	0.19	1.63	74.38	9.69	6.15	1.92	1.89	4.13
12	0.19	1.66	74.42	9.83	6.27	1.94	1.91	3.80
10	0.18	1.68	74.15	10.01	6.45	1.98	1.96	3.58
6	0.16	1.72	72.10	10.60	7.26	2.22	2.26	3.67
4	0.15	1.73	69.46	11.08	8.14	2.51	2.65	4.29
2	0.12	1.70	63.22	11.71	9.95	3.19	3.62	6.49
1	0.10	1.58	55.02	11.81	11.79	3.97	4.93	10.80
0.5	0.08	1.38	45.19	11.05	12.92	4.59	6.31	18.49
0.1	0.03	0.64	19.25	5.76	8.91	3.53	6.00	55.88

Таблица 12.10

Динамика параметров ретроградного конденсата при дифференциальной конденсации пластового газа.
Залежь А, пластовая температура 122 °С

Давление, МПа	Доля объёма, занятого УВ жидкой фазой (насыщенность) %	Плотность при текущем давлении кг/м ³	Свойства группы C ₅₊		Газосодержа- ние ст.м ³ /ст.м ³	Объёмный коэффициент
			плотность кг/м ³	молярная масса г/моль		
1	2	3	4	5	6	7
P _s =37.5	0					
37.4	14.6	478.4	798.8	155	508	2.66
37.3	22.7	477.3	798.8	154	510	2.67
37.2	32.7	475.6	797.1	153	515	2.69
37.1	37.3	475.8	797.0	153	513	2.68
36.0	40.2	475.9	797.0	153	512	2.67
36.5	48.1	478.4	797.8	153	499	2.64
36	50.3	481.6	798.9	155	484	2.60
35	52.2	487.6	800.7	157	457	2.52

1	2	3	4	5	6	7
34	52.8	492.9	801.9	158	433	2.46
33	53.0	497.6	802.7	159	412	2.40
32.5	53.0	499.8	802.9	159	403	2.37
32	53.0	501.9	803.1	159	393	2.34
30	52.5	510.2	803.4	159	358	2.25
28	51.7	518.4	803.0	158	326	2.15
26	50.7	527.1	802.4	157	295	2.07
20	46.5	558.2	800.6	155	209	1.82
16	43.1	583.3	800.2	154	158	1.66
10	37.6	626.5	800.7	155	91	1.45
8	35.9	642.3	801.2	155	72	1.38
6	34.1	658.8	801.9	156	54	1.32
4	32.3	676.5	802.9	156	36.	1.26
2	30.3	696.3	804.6	158	19	1.20
0.1	25.2	734.2	818.1	172	0	1.10

Таблица 12.11

Изменение компонентного состава ретроградной жидкой фазы по результатам дифференциальной конденсации пластового УВ флюида. Залежь А, пластовая температура 122 °С

Давление МПа	Содержание, % мол.							
	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	C ₅ +
P _с =37.5								
37.4	0.14	1.40	59.84	8.68	6.28	2.00	2.21	19.63
35	0.14	1.38	58.91	8.58	6.30	2.00	2.23	21.21
32	0.13	1.36	56.67	8.45	6.32	2.00	2.27	23.59
30	0.12	1.34	55.07	8.36	6.36	2.00	2.31	25.32
26	0.10	1.28	52.32	8.16	6.45	2.04	2.41	29.34
18	0.07	1.10	39.21	7.53	6.70	2.17	2.72	40.50
12	0.04	0.87	28.11	6.53	6.64	2.24	2.96	52.62
6	0.02	0.52	14.53	4.48	5.64	2.03	2.94	69.84
2	0.00	0.19	4.41	1.93	3.33	1.32	2.22	86.60
0.1	0.00	0.00	.07	0.05	0.17	0.08	0.22	99.41

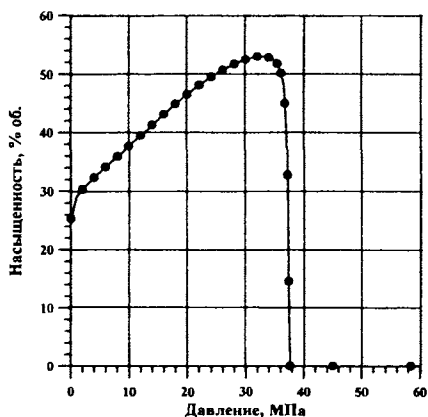


Рис. 12.3. Динамика насыщенности пласта ретроградной УВ жидкостью по результатам дифференциальной конденсации пластового флюида залежи А при температуре 122 °С

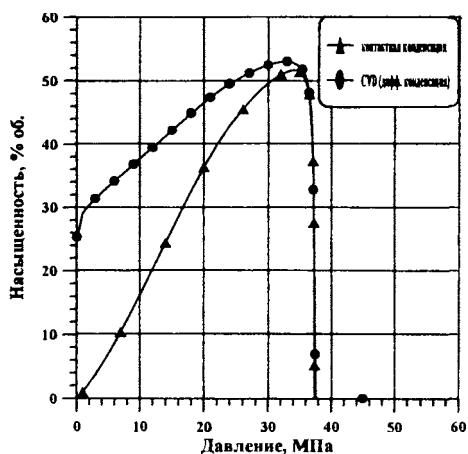


Рис. 12.4. Сравнение динамик насыщенности пласта УВ жидкостью по результатам контактной и дифференциальной конденсации пластового флюида залежи А при температуре 122 °С

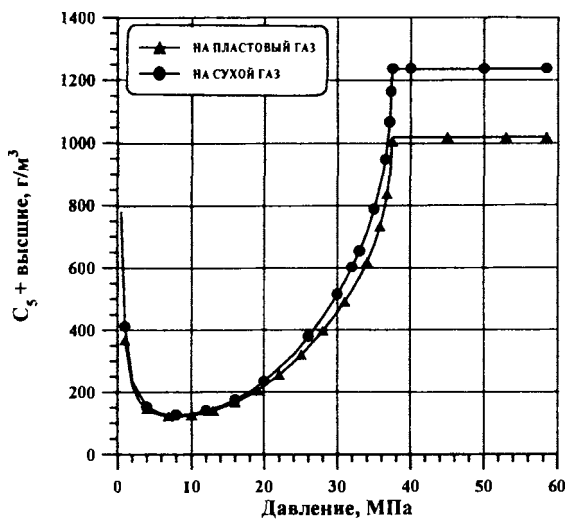


Рис. 12.5. Динамики содержания группы $C_5 +$ выше в пластовом газе по результатам дифференциальной конденсации УВ флюида залежи А

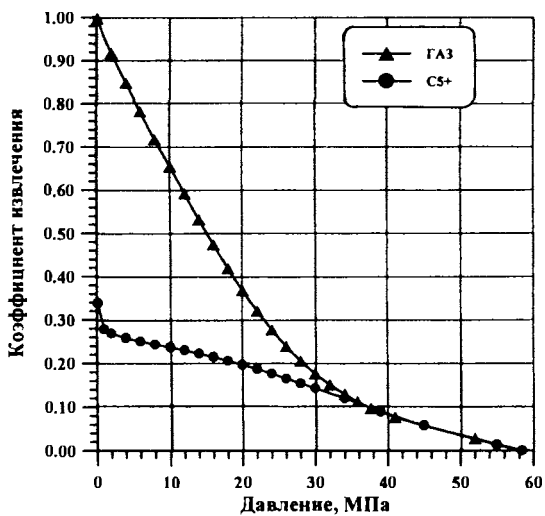


Рис. 12.6. Динамики коэффициента извлечения газа и конденсата по результатам дифференциальной конденсации пластового флюида залежи А

Таблица 12.12

Динамики коэффициентов извлечения газа (КИГ) и конденсата (КИК) по результатам дифференциальной конденсации пластового УВ флюида залежи А при температуре 122 °С

Давление, МПа	КИГ	КИК
58.4	0	0
55	0.0130	0.0130
50	0.0340	0.0340
45	0.0574	0.0574
40	0.0839	0.0839
37.5	0.0986	0.0986
35	0.1198	0.1145
30	0.1764	0.1430
28	0.2055	0.1543
26	0.2390	0.1655
24	0.2772	0.1764
20	0.3675	0.1968
18	0.4188	0.2060
16	0.4737	0.2145
14	0.5314	0.2224
12	0.5916	0.2298
10	0.6536	0.2367
8	0.7170	0.2434
6	0.7818	0.2502
4	0.8480	0.2578
2	0.9174	0.2681
1	0.9555	0.2775
0.5	0.9770	0.2881
0.1	0.9970	0.3385

12.2.5. Новый алгоритм моделирования дифференциального истощения

12.2.5.1. Постановка задачи и алгоритм вычислений

Традиционный подход к моделированию процесса дифференциальной конденсации для оценки достигаемой величины коэффициента извлечения конденсата (конденсатоотдачи, КИК) и динамики потенциального содержания компонентов группы C_{3+} в добываемой смеси обычно не подлежал сомнению, так как величина насыщенности порового пространства ретроградной УВ жидкой фазой считалась ниже порога гидродинамической подвижности. В случае с рассматриваемым пластовым флюидом ситуация не является ординарной. Так, из рис.12.3 видно, что насыщенность порового пространства ретроградным нестабильным конденсатом превышает 50 % об. при небольшом снижении пластового давления ниже давления начала ретроградной конденсации.

Очевидно, что при столь значительных значениях насыщенности УВ жидкая фаза будет фильтроваться к добывающим скважинам. Поскольку при снижении давления в пласте возможен отбор как газовой, так и УВ жидкой фаз, то алгоритм расчёта процесса дифференциального истощения нуждается в пересмотре.

В дифференциальной форме процесс изменения состояния рассматриваемой многокомпонентной смеси описывается следующей системой равенств:

$$d[V_m(s_V \rho_V y_i + s_L \rho_L x_i)] = -y_i dN_V - x_i dN_L \quad (12.1)$$

$$i = 1, \dots, n,$$

где V_m = поровый объем, занятый УВ системой; s = насыщенность фазой; ρ = плотность фазы; y_i, x_i = мольные доли i -го компонента в газовой (паровой) и жидкой фазах соответственно; dN = элементарное число молей; n = число компонентов смеси. Нижние индексы "V", "L" идентифицируют принадлежность к газовой (паровой) и жидкой фазам соответственно.

Изменение массы фазы за элементарное время dt равняется

$$dN = \rho v F dt, \quad (12.2)$$

где v = скорость отбора фазы; F = площадь, через которую отбирается фаза.

Фильтрация фаз в пористой среде происходит по обобщённому закону Дарси. Подчеркнём, что вследствие квазистационарности процесса фильтрации в призабойной зоне имеющее в ней место нарушение закона

Дарси в данной задаче можно не учитывать. В дальнейшем это будет означать, что пренебрегается воздействием процессов в призабойной зоне пласта на компонентоотдачу, ибо основные объёмы притекающей к скважинам газообразной или жидкой фаз фильтруются за пределами призабойных зон согласно обобщённому закону Дарси.

В соответствии со сказанным рассматриваемая фаза фильтруется в пласте со скоростью

$$v = \frac{kf}{\mu} |\text{grad}P|, \quad (12.3)$$

где k = абсолютная проницаемость пористой среды; f = относительная фазовая проницаемость; μ = динамическая вязкость фазы; $\text{grad}P$ = градиент давления.

Далее полагаем, что давления в фазах одинаковы. Из (12.2), (12.3) следует, что выполняется следующее равенство

$$\frac{dN_v}{dN_L} = \frac{f_v}{f_L} \cdot \frac{\rho_v}{\rho_L} \cdot \frac{\mu_L}{\mu_v} \quad (12.4)$$

Выразим плотность фазы с использованием Z - фактора:

$$\rho = \frac{p}{ZRT}, \quad (12.5)$$

где $Z = Z$ - фактор; R = универсальная газовая постоянная; T = абсолютная температура системы.

Тогда (12.4) принимает следующий вид:

$$\frac{dN_v}{dN_L} = \frac{f_v}{f_L} \cdot \frac{Z_L}{Z_v} \cdot \frac{\mu_L}{\mu_v} \quad (12.6)$$

Процесс истощения залежи углеводородов моделируется поэтапным снижением давления. Применительно к газоконденсатным залежам в предшествующих работах при соответствующих расчетах моделировался отбор только газовой фазы (дифференциальная конденсация, "constant volume depletion" (CVD) [6, 8, 22]). В предлагаемом подходе моделирование дифференциального истощения осуществляется в результате одновременного раздельного отбора равновесных УВ жидкой и паровой (газовой) фаз в соответствии с их гидродинамическими подвижностями в пористой среде.

Согласно (12.6), имеет место следующее соотношение, связывающее отборы газовой ΔN_v и жидкой ΔN_L фаз за $(j+1)$ -й этап снижения давления:

$$\frac{\Delta N_V^{(j+1)}}{\Delta N_L^{(j+1)}} = \frac{f_V^{(j)}}{f_L^{(j)}} \cdot \frac{Z_L^{(j+1)}}{Z_V^{(j+1)}} \cdot \frac{\mu_L^{(j)}}{\mu_V^{(j)}} \quad (12.7)$$

Далее нам понадобится равенство, следующее из материального баланса:

$$V_m = \left(\frac{RT}{p} \right) (N_V Z_V + N_L Z_L) \quad (12.8)$$

Здесь N = число молей.

Опишем порядок расчётов для $(j+1)$ -го этапа снижения давления.

1. Рассчитывается парожидкостное равновесие смеси состава $z_i^{(j)}$ при давлении $p^{(j+1)}$, температуре T и находятся значения $y_i^{(j+1)}$, $x_i^{(j+1)}$ и физических свойств сосуществующих фаз.

2. Вычисляется число молей паровой фазы $\Delta N_V^{(j+1)}$, отбираемое в течение $(j+1)$ -го этапа снижения давления от $p^{(j)}$ до $p^{(j+1)}$. В соответствии с (12.7), (12.8) имеем

$$\Delta N_V^{(j+1)} = \frac{\left[N_V^{(j)} Z_V^{(j+1)} + N_L^{(j)} Z_L^{(j+1)} - \frac{V_m p^{(j+1)}}{RT} \right] f_V^{(j)} \mu_L^{(j)}}{Z_V^{(j+1)} (f_L^{(j)} \mu_V^{(j)} + f_V^{(j)} \mu_L^{(j)})}$$

3. Определяем число молей жидкой фазы $\Delta N_L^{(j+1)}$, отбираемое за $(j+1)$ -й этап снижения давления от $p^{(j)}$ до $p^{(j+1)}$. Из (12.7), (12.8) следует, что

$$\Delta N_L^{(j+1)} = \frac{\left[N_V^{(j)} Z_V^{(j+1)} + N_L^{(j)} Z_L^{(j+1)} - \frac{V_m p^{(j+1)}}{RT} \right] f_L^{(j)} \mu_V^{(j)}}{Z_L^{(j+1)} (f_L^{(j)} \mu_V^{(j)} + f_V^{(j)} \mu_L^{(j)})}$$

Затем идентифицируются параметры в конце $(j+1)$ -го этапа.

4. Рассчитывается число молей паровой фазы

$$N_V^{(j+1)} = N_V^{(j)} - \Delta N_V^{(j+1)}$$

5. Вычисляется число молей жидкой фазы

$$N_L^{(j+1)} = N_L^{(j)} - \Delta N_L^{(j+1)}$$

6. Находится число молей смеси

$$N_m^{(j+1)} = N_V^{(j+1)} + N_L^{(j+1)}$$

7. Рассчитывается мольный компонентный состав оставшейся смеси

$$z_i^{(j+1)} = \frac{N_V^{(j+1)} y_i^{(j+1)} + N_L^{(j+1)} x_i^{(j+1)}}{N_m^{(j+1)}} \quad (i = 1, \dots, n)$$

8. Определяется объём, занятый жидкой фазой

$$V_L^{(j+1)} = \frac{N_L^{(j+1)} Z_L^{(j+1)} RT}{p^{(j+1)}}$$

9. Рассчитывается объём, занятый паровой фазой

$$V_V^{(j+1)} = V_m - V_L^{(j+1)}$$

10. Вычисляются насыщенности фазами:

$$S_V^{(j+1)} = V_V^{(j+1)} / V_m; \quad S_L^{(j+1)} = V_L^{(j+1)} / V_m$$

Поскольку изложенная процедура включает известный процесс CVD как частный случай, характеризующийся равенством нулю относительной фазовой проницаемости жидкой фазы, то поэтому предложенный метод является обобщённым, и его можно назвать "Generalized Constant Volume Depletion" (Обобщенная Процедура Истощения при Постоянном Объёме). Соответствующая аббревиатура по-английски имеет вид GCVD.

12.2.5.2. Относительные фазовые проницаемости для газоконденсатных систем

Экспериментальные и теоретические исследования показывают на принципиальное отличие механизма формирования фазовых проницаемостей в случае газоконденсатных систем от тех, что получаются применительно к нефтям. Так, в нефтяной системе газ выделяется в виде пузырьков в сплошной жидкой УВ фазе, а при фильтрации газоконденсатной системы в газовой фазе образуются зародыши ретроградной жидкости, конденсирующейся на поверхности пористой среды или смачивающей её пластовой воды. Поскольку более мелкие поры заполнены остаточной водой, конденсат аккумулируется в более крупных порах, что вызывает уменьшение его критической насыщенности.

Фазовые проницаемости зависят от поверхностного натяжения σ_{LV} между УВ жидкой и паровой фазами [24-33, 38]. При уменьшении σ_{LV} функции относительных фазовых проницаемостей выпрямляются и стремятся к диагоналям. Фазовая проницаемость жидкой УВ фазы при увеличении σ_{LV} уменьшается более быстро, чем таковая для паровой фазы.

Разделяют режимы плёночной и капельной конденсации [25]. Критерием идентификации режима является значение поверхностного натяжения σ_{LV} между УВ жидкой и паровой фазами:

$\sigma_{LV} \leq \sigma_c$ - плёночная конденсация;

$\sigma_{LV} > \sigma_c$ - капельная конденсация.

При режиме плёночной конденсации ретроградная жидкость растекается и мобильна, а фазовая проницаемость равна насыщенности фазой. Авторы работы [25] оценивают интервал возможных значений σ_{LV} при переходе от плёночного к капельному режиму конденсации: $0.03 < \sigma_{LV} < 0.06$ мН/м.

При увеличении поверхностного натяжения σ_{LV} от величины σ_c до некоторого граничного значения σ_i режим капельной конденсации характеризуется промежуточными значениями относительных фазовых проницаемостей. Они находятся между теми, что соответствуют плёночному режиму и теми, что получены в результате лабораторных исследований при значениях давления, для которых $\sigma_{LV} \geq \sigma_i$, то есть определяющихся фазовой проницаемостью $K_r = K_r^{(p_0)}$. Поэтому в интервале $(\sigma_c < \sigma_{LV} < \sigma_i)$ величину относительной фазовой проницаемости можно вычислять по методу, аналогичному тому, что был предложен в работе [33] и заключающемся в расчёте средневзвешенного значения двух величин: $K_r^{(1)}$ и $K_r^{(2)}$. Величина $K_r^{(1)}$ рассчитывается на основе зависимости, полученной в результате стандартных исследований при низком давлении P_0 и пластовой температуре. При расчёте значений $K_r^{(1)}$ дополнительно учитывается важный факт снижения величины критической насыщенности УВ фазой с ростом давления (то есть с уменьшением σ_{LV}). Величина $K_r^{(2)}$ является линейной функцией насыщенности УВ фазой и имеет то же значение критической насыщенности, что и зависимость $K_r^{(1)}$.

Ниже применены следующие обозначения: нижний индекс $i = V, L$ относит функцию или параметр к паровой или жидкой фазам соответственно; β, γ = параметры; $K_{r,i}^{(p_0)}$ = относительная фазовая проницаемость i -й фазы, определённая при низком давлении P_0 ; S_i = насыщенность i -й фазой, доли ед.; $S_{cr,i}^{(im\ mod)}$, $S_{cr,i}^{(mod)}$ = соответственно немодифицированное и модифицированное значение критической насыщенности i -й фазой.

На основе сказанного, определим функциональные зависимости относительных фазовых проницаемостей $K_{r,i}$ следующим образом:

$$\sigma_{LV} \leq \sigma_C : K_{r,i} = s_i$$

$$\sigma_C < \sigma_{LV} < \sigma_i : K_{r,i} = F_i K_{r,i}^{(1)} + (1 - F_i) K_{r,i}^{(2)},$$

где

$$F_i = \left(\frac{\sigma_{LV} - \sigma_C}{\sigma_i - \sigma_C} \right)^{\gamma_i}; \quad K_{r,i}^{(1)} = K_{r,i}^{(p_0)}(s_i, s_{cr,i}^{(mod)});$$

$$s_{cr,i}^{(mod)} = \psi_i s_{cr,i}^{(imod)}; \quad \psi_i = \left(\frac{\sigma_{LV} - \sigma_C}{\sigma_i - \sigma_C} \right)^{\beta_i};$$

$$K_{r,i}^{(2)} = \begin{cases} s_i \leq s_{cr,i}^{(mod)} : 0 \\ s_i > s_{cr,i}^{(mod)} : \frac{s_i - s_{cr,i}^{(mod)}}{1 - s_{cr,i}^{(mod)}} \end{cases}$$

$$\sigma_{LV} \geq \sigma_i : K_{r,i} = K_{r,i}^{(p_0)}$$

Подчеркнём, что функции $K_{r,i}$ относительных фазовых проницаемостей i -й фазы не являются разрывными. На границах соответствующих отрезков изменения поверхностного натяжения σ_{LV} , характеризующих переход от одного режима конденсации к другому, значения $K_{r,i}$ данной фазы, рассчитанные по приведенным зависимостям, одинаковы. Сделаем, например, проверку стыковки значений $K_{r,i}$ на границах режимов конденсации. Зависимость $K_{r,i}$ для капельного режима при $\sigma_{LV} = \sigma_C$ должно удовлетворять условию $K_{r,i} = s_i$. Проверка: если $\sigma_{LV} = \sigma_C$, следовательно, $F_i = 0$. Поэтому $K_{r,i} = K_{r,i}^{(2)}$. Так как при $\sigma_{LV} = \sigma_C$ $\psi_i = 0$, то $s_{cr,i}^{(mod)} = 0$ и, значит, $K_{r,i}^{(2)} = s_i$, что и требовалось доказать. Для зависимости $K_{r,i}$ при капельном режиме при $\sigma_{LV} = \sigma_i$ должно соблюдаться условие $K_{r,i} = K_{r,i}^{(p_0)}$. Проверка: если $\sigma_{LV} = \sigma_i$, следовательно, $F_i = 1$. Поэтому $K_{r,i} = K_{r,i}^{(1)}$. Так как при

$\sigma_{LV} = \sigma$, $\psi_i = 1$, то $s_{cr,i}^{(mod)} = s_{cr,i}^{(im\ mod)}$. Следовательно, $K_{r,i}^{(1)} = K_{r,i}^{(p_0)}$ и поэтому $K_{r,i} = K_{r,i}^{(p_0)}$.

В описанной модели, предназначенной для оценки функций относительных фазовых проницаемостей, существуют несколько параметров, которые должны быть определены.

Во-первых, это значение σ , характеризующее границу перехода от промежуточной зоны к режиму капельной конденсации, реализуемому при стандартных лабораторных экспериментах. При отсутствии других данных, в [24] рекомендуется принимать значение $\sigma = 0.08$ мН/м. А в [31] значение σ оценивается в диапазоне $[0.5 \div 1]$ мН/м.

Во-вторых, это показатели степеней γ_i, β_i в соответствующих функциях. Эти параметры могут быть предметом идентификации, и от их значений зависит динамика изменения фазовых проницаемостей в промежуточной зоне, характеризуемой значением поверхностного натяжения между УВ жидкой и паровой фазами $\sigma_C < \sigma_{LV} < \sigma$.

Отметим, что при $\sigma_C = 0$ режим плёночной конденсации не рассматривается, и в этом случае осуществляется подход, предложенный в [33] и реализованный, например, в известном компьютерном композиционном симуляторе ECLIPSE 300.

Поскольку предложенная модель GCVD является обобщением известных подходов, то в частном случае можно получить результаты, соответствующие традиционному PVT исследованию дифференциальной конденсации (CVD). Для этого достаточно принять следующие значения параметров: $\sigma_C = 0$; $\beta_L = 0$; $s_{cr,L}^{(im\ mod)} = 1$; $s_{cr,V}^{(im\ mod)} = 0$.

12.2.6. Результаты моделирования по предлагаемой методике процесса истощения УВ системы залежи А

Модель GCVD использована для прогнозирования динамики компонентного состава, физико-химических характеристик добываемой смеси и пластового флюида, а также - конденсатоотдачи в процессе истощения пластовой системы, соответствующей пробе, полученной из залежи А (табл. 12.3, 12.4).

В расчётах приняты следующие значения параметров функций относительных фазовых проницаемостей для паровой и УВ жидкой фаз:

- ✓ критическое значение поверхностного натяжения при переходе от плёночного к капельному режиму фильтрации $\sigma_c = 0.045$ мН/м (среднее значение из возможного интервала 0.03-0.06 мН/м [25]);
- ✓ значения σ_i варьировались для разных случаев и задавались равными 0.08, 0.5, 1.0 мН/м;
- ✓ функции относительных фазовых проницаемостей при низком давлении p_0 имеют следующий вид:

$$K_{r,V}^{(p_0)} = \left(\frac{s_V - s_{cr,V}^{(im\ mod)}}{1 - s_{cr,V}^{(im\ mod)}} \right)^{n_V}; \quad K_{r,L}^{(p_0)} = \left(\frac{s_L - s_{cr,L}^{(im\ mod)}}{1 - s_{cr,L}^{(im\ mod)}} \right)^{n_L}.$$

В данной работе приняты значения показателей степени $n_V = 1.5; n_L = 2.0$.

Величины $s_{cr,V}^{(im\ mod)}$ принимались в двух вариантах: 0.05 и 0.10. Значения $s_{cr,L}^{(im\ mod)}$ варьировались для трёх случаев: 0.05; 0.06; 0.09.

Величины β, γ , используемые при вычислении критической насыщенности фазами в зоне перехода от плёночного режима к капельному, приняты следующими:

$$\beta_V = 0.8; \beta_L = 0.8; \gamma_V = 0.25; \gamma_L = 0.20; n_V = 1.5; n_L = 2.5.$$

Отметим, что значение 1 для β_V, β_L соответствует линейному изменению критической насыщенности фазой от 0 при $\sigma_{i,V} = \sigma_c$ до $s_{cr,i}^{(im\ mod)}$ ($i = V, L$) при $\sigma_{i,V} = \sigma_i$. Уменьшение значений β_V, β_L в диапазоне (0;1) приводит к возрастанию темпа увеличения критической насыщенности фазой от 0 до значения, близкого к $s_{cr,i}^{(im\ mod)}$ ($i = V, L$), при переходе от плёночного к капельному режиму конденсации.

Величина γ определяет динамику соотношения между функциями $K_{r,i}^{(1)}, K_{r,i}^{(2)}$ при расчёте относительной фазовой проницаемости в промежуточной зоне перехода от плёночного режима к капельному. Значение 1 для γ_i ($i = V, L$) соответствует плавному изменению фазовой проницаемости в данной зоне между величинами $K_{r,i}^{(1)}, K_{r,i}^{(2)}$. С уменьшением значения γ_i ($i = V, L$) в диапазоне (0;1) увеличивается доля функции

$K_{r,i}^{(1)}$ в сравнении с долей функции $K_{r,i}^{(2)}$. Согласно опубликованным в [33] оценкам К.Коутса, $0.1 \leq \gamma \leq 0.25$.

Соответствующие результаты расчётов коэффициента извлечения конденсата (КИК) при снижении давления до 0.1 МПа при пластовой температуре представлены в табл.12.13

Из табл. 12.13 следует, что при исследованных значениях параметров модели значение КИК изменяется в диапазоне [0.4303; 0.4659].

Подчёркнём, что относительное увеличение значений КИК, полученных по модели, учитывающей возможность двухфазной фильтрации, на 27–37 % превышает величину коэффициента конденсатоотдачи 0.339, найденную на основе исследования дифференциальной конденсации. Такие результаты ещё раз свидетельствуют о важности и необходимости учёта возможности фильтрации ретроградной УВ жидкой фазы при прогнозировании добычи конденсата на месторождениях с околокритическим состоянием пластового УВ флюида.

Отметим, что, как и следовало ожидать, снижение критической насыщенности жидкой УВ фазой приводит к увеличению достигаемого КИК. Экспериментальными исследованиями последних лет показано, что критическая насыщенность ретроградной УВ жидкой фазой может быть существенно ниже, чем эта же величина для газовой фазы [38].

В то же время изменение значений параметра σ_i в весьма широком диапазоне (от 0.08 мН/м до 1 мН/м) не повлияло заметно на величину КИК.

Для дальнейшего сравнения результатов моделирования методом CVD и методом GCVD, учитывающим возможность двухфазной фильтрации УВ пластовой смеси, приняты значения параметров модели, соответствующие варианту 11 в табл.12.13: $\sigma_C = 0.045$ мН/м; $\sigma_i = 0.5$ мН/м;

$$\beta_V = 0.8; \quad \beta_L = 0.8; \quad \gamma_V = 0.25; \quad \gamma_L = 0.2; \quad n_V = 1.5; n_L = 2.5;$$

$$s_{cr,V}^{(im\ mod)} = 0.10; s_{cr,L}^{(im\ mod)} = 0.06.$$

Полученные результаты являются неочевидными и важными для теории и практики освоения газоконденсатных залежей, температура в которых близка к критической.

Таблица 12.13

Варианты сочетания параметров модели GCVD и достигнутые значения КИК. Залежь А

$\sigma_c = 0.045$ мН/м; $n_v = 1.5$; $n_L = 2.5$; $\beta_v = 0.8$; $\beta_L = 0.8$; $\gamma_v = 0.25$; $\gamma_L = 0.2$

Вариант	Пороговое значение поверхностного натяжения, мН/м	Критическая насыщенность фазой при значениях, превышающих пороговое		КИК
		Газовая фаза	УВ жидкая фаза	
Базовый (дифференциальная конденсация)		0	1	0.339
1	0.08	0.05	0.03	0.4581
2	0.08	0.05	0.06	0.4439
3	0.08	0.05	0.09	0.4303
4	0.08	0.10	0.03	0.4617
5	0.08	0.10	0.06	0.4471
6	0.08	0.10	0.09	0.4332
7	0.50	0.05	0.03	0.4610
8	0.50	0.05	0.06	0.4474
9	0.50	0.05	0.09	0.4345
10	0.50	0.10	0.03	0.4639
11	0.50	0.10	0.06	0.4501
12	0.50	0.10	0.09	0.4369
13	1.00	0.05	0.03	0.4632
14	1.00	0.05	0.06	0.4501
15	1.00	0.05	0.09	0.4377
16	1.00	0.10	0.03	0.4659
17	1.00	0.10	0.06	0.4525
18	1.00	0.10	0.09	0.4398

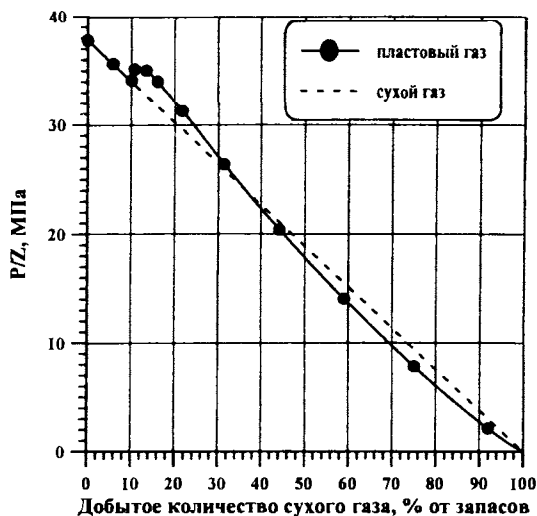


Рис. 12.7. Зависимости приведенного среднего пластового давления от добытого количества сухого газа. Залежь А

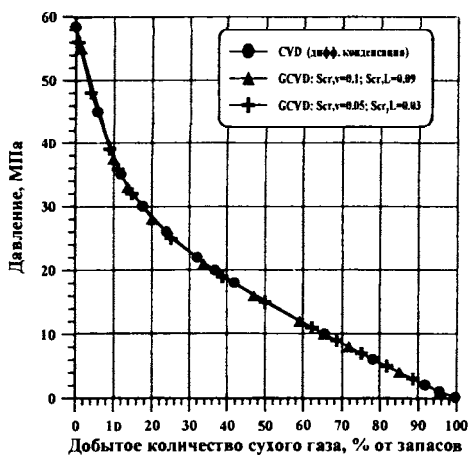


Рис. 12.8. Зависимости давления от процента отобранных запасов сухого газа по результатам дифференциальной конденсации (CVD) и двухфазного отбора пластовой смеси (GCV D; $n_v = 1.5$; $n_L = 2.5$) с различными вариантами критической насыщенности газовой и УВ жидкой фаз. Залежь А

На рис.12.7 показана зависимость приведенного среднего пластового давления p/z от добытого количества сухого газа $Q_{доб. с.г.}$. Особенность влияния выпадения ретроградной жидкой фазы заключается в существенной нелинейности данной функции. В отличие от традиционной зависимости для сухого газа, характеризующейся прямой (пунктирной) линией, для исследуемого пластового флюида, вследствие "обвальной" ретроградной конденсации, имеет место резкое увеличение значения величины p/z , а затем, после достижения максимального значения, монотонное нелинейное её уменьшение. Причём, зависимость $p/z = f(Q_{доб. с.г.})$ пересекает прямую линию, которую имела бы подобная функция для сухого газа.

Данные моделирования, показанные на рис.12.8, свидетельствуют о правомерности использования результатов дифференциальной конденсации для подсчёта начальных дренируемых запасов газа и конденсата в пласте по ранее опубликованной методике [39] (см. также [34, 35]). Зависимость давления в бомбе PVT от добытого количества сухого газа практически совпала при моделировании методом дифференциальной конденсации и при двухфазном отборе. Ранее подобный результат был отмечен автором данной монографии при исследовании УВ систем с существенно отличающимися фазовыми проницаемостями [5]. Это объясняется и тем, что ретроградная УВ жидкая фаза содержит большое количество растворённого газа, который выделяется при снижении давления.

Очевидно, что и промысловые данные о разработке околокритической газоконденсатной залежи с тем же составом пластового флюида в рассматриваемых координатах будут ложиться на приведенную функциональную зависимость. Это обстоятельство и является основой указанной методики подсчёта запасов газа.

Полученные результаты приводят также к выводу, что и для околокритических летучих нефтей подобный способ идентификации дренируемых запасов нефти и растворённого газа вполне возможен. Для этого нужно проводить ступенчатый выпуск растворённого газа, выделяющегося в результате снижения давления, и строить зависимость давления p

от количества добытого сухого газа $Q_{доб. с.г.}$, отнесённого к его начальным запасам $Q_{зан. с.г.}$
$$p = f\left(\frac{Q_{доб. с.г.}}{Q_{зан. с.г.}}\right).$$
 Затем, оценив запасы

растворённого (сухого) газа и разделив полученную величину на начальное газосодержание пластового УВ флюида, можно получить величину дренируемых запасов нефти.

Фазовые проницаемости для газа и ретроградной УВ жидкой фазы влияют на показатели разработки газоконденсатных залежей, характери-

зующихся высоким содержанием группы C_{5+} в составе пластового УВ флюида. Поэтому прогнозирование таких важных показателей, как динамика содержания C_{5+} в добываемом флюиде и достигаемая величина КИК только на основе традиционной процедуры дифференциальной конденсации (то есть при условии, что жидкая УВ фаза неподвижна), как отмечено выше (см. табл.12.13), могут приводить к неверным выводам и заниженной оценке извлечения конденсата из пласта. Подтверждением этому служат данные исследований, показанные на рис.12.9 и в табл.12.14. Полученные результаты, как отмечено и выше, показывают на очень существенное различие в оценке достигаемого значения КИК.

Очевидно, что и динамика потенциального содержания C_{5+} в добываемой смеси в рассмотренных вариантах значительно отличается (рис.12.10, табл.12.15; см. также табл.12.9, 12.16 с компонентными составами добываемой смеси). По результатам дифференциальной конденсации, при снижении давления ниже давления начала конденсации содержание C_{5+} в добываемой смеси уменьшается значительно более резко, чем по результатам двухфазного отбора пластовой смеси. В случае моделирования GCVD в начальный период осуществляется плёночный режим течения УВ конденсата до давления 30.3 МПа, соответствующего значению σ_C , равного 0.045 мН/м (рис.12.10 ÷ 12.12). Затем уже наступает режим капельной конденсации. Только при проявлении капельного режима играет роль различие в принятых значениях параметров фазовых проницаемостей и, в том числе, критической насыщенности фазами. Поэтому при плёночном режиме фильтрации содержание C_{5+} в добываемой смеси, по результатам различных вариантов осуществления GCVD, не отличается.

Подвижность фаз влияет и на динамику насыщенности ими в пластовых условиях. По данным процесса дифференциальной конденсации, объемная доля ретроградного конденсата превышает его насыщенность, полученную при исследовании процесса GCVD с ненулевой фазовой проницаемостью УВ жидкой фазы (рис.12.13).

Исследование свойств пластовой УВ смеси залежи А позволили выявить не отмеченные ранее закономерности, которые являются характерными для природных углеводородных систем, находящихся при начальных давлениях и температуре в гомогенном состоянии вблизи критической изотермы.

На рис. 12.14 изображены динамики относительной фазовой проницаемости УВ жидкой и газовой фаз по результатам моделирования процесса истощения пластовой смеси. Поскольку вначале реализуется режим плёночной конденсации, то вплоть до увеличения величины поверхностного натяжения между жидкой и газовой (паровой) УВ фазами до значения 0.045 мН/м, фазовая проницаемость УВ фаз равна насыщенности пласта этими фазами. Для рассматриваемой УВ системы характерна "об-

вальная" ретроградная конденсация (рис. 12.13). Поэтому и изменение фазовых проницаемостей столь же велико при очень малом снижении давления ниже давления перехода из однофазного в двухфазное состояние. Затем, вплоть до давления 30.3 МПа (при котором $\sigma_{LV} = \sigma_c = 0.045$ мН/м), поскольку насыщенности фазами весьма близки друг к другу (то есть около 50 % об.), то и фазовые проницаемости сосуществующих УВ фаз почти равны друг другу. При дальнейшем снижении давления увеличивается величина поверхностного натяжения между жидкой и газовой (паровой) УВ фазами до величины σ_i , соответствующей переходу к фазовым проницаемостям, значения которых уже не зависят от поверхностного натяжения между фазами, а определяются только насыщенностью флюидами. Этому интервалу давления соответствует монотонное уменьшение фазовой проницаемости как жидкой, так и газовой (паровой) фаз. И, наконец, начиная с $\sigma_{LV} = \sigma_i$ (принятому значению $\sigma_i = 0.5$ мН/м соответствует давление около 23 МПа) происходит, в соответствии с динамикой насыщенности фазами, монотонное уменьшение проницаемости жидкой УВ фазы и, одновременно, увеличение проницаемости газовой фазы вследствие роста её насыщенности.

Плотности и динамические вязкости УВ фаз являются функциями их состава, давления и температуры. Поэтому, вплоть до давления перехода системы в двухфазное состояние, на рис.12.15, 12.16 наблюдаются обычные зависимости этих физических свойств от давления, характерные для УВ системы с высоким газосодержанием. А затем происходит расслоение УВ смеси на 2 фазы, и при дальнейшем снижении давления имеет место закономерное уменьшение плотности и динамической вязкости газовой (паровой) фаз и, вследствие разгазирования, - увеличение плотности и динамической вязкости УВ жидкой фазы. Здесь интересен феномен, характерный только для систем, находящихся в околоскритическом состоянии. А именно, после расслоения системы на две фазы, вследствие близости их компонентного состава, физические свойства сосуществующих жидкости и газа (пара), в том числе плотность и динамическая вязкость, различаются необычно мало.

На рис. 12.17 изображена зависимость от давления Z-фактора газовой фазы УВ смеси от давления. Этот график позволяет отчётливо увидеть излом зависимости $Z = Z(p)$ в точке перехода системы из однофазного в двухфазное состояние, вызванный изменением состава фазы при расслоении смеси на пар и жидкость. Вследствие того, что в околоскритическом состоянии составы равновесных фаз близки друг к другу, наблюдающийся излом функции $Z(p)$ не является резким.

В заключение данного раздела коснёмся важных аспектов, непосредственно относящихся к исследуемым флюидам, находящимся в оклокритической области при переходе из однофазного в двухфазное состояние. Для подобных систем вполне возможна ситуация, когда небольшие ошибки в отборе проб (например, отклонение в соотношении газовой (паровой) и жидкой фаз, отобранных для рекомбинации на промысле или в исследовательской лаборатории) приведут к тому, что газоконденсатная система будет идентифицирована как летучая нефть (ввиду отсутствия ретроградных явлений при снижении давления) или, наоборот, летучая нефтяная система будет определена как ретроградная газоконденсатная. Возникает вопрос: могут ли подобные и, подчеркнём ещё раз, вполне реальные ситуации принципиально влиять на выводы о возможной величине извлечения компонентов из недр ?

Ответ напрашивается вполне однозначный: не должны. И это убедительно подтверждается результатами специальных исследований, проведенных нами для пластовой смеси залежи А. Суть исследований заключалась в том, что, несмотря на результаты анализа значений свободной энергии Гиббса, было предположено, что пластовая смесь при начальных термобарических условиях находится в жидком агрегатном состоянии. Затем был смоделирован процесс GCVD, в котором был исключён плёночный режим фильтрации жидкой УВ фазы, а параметры модели (в том числе относительная фазовая проницаемость) соответствовали варианту № 11 табл.12.13. Результаты говорят сами за себя: если в предположении "правильного" начального газового агрегатного состояния значение коэффициента извлечения компонентов группы C_{3+} составляет 0,450 (см. табл.12.13), то в предположении "летучей нефти" коэффициент извлечения группы тех же компонентов практически не отличается и составляет величину 0,448. К полученным результатам можно добавить и авторитетное мнение проф. А.Ю. Намиота, который ещё в 1976 г. писал [37, стр.34, 35]: "...методы разработки залежей, вещество в которых близко к критическому состоянию, по-видимому, должны быть одинаковыми как для жидких, так и для ретроградных систем".

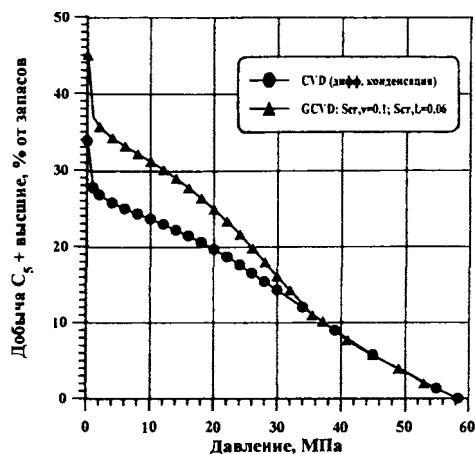


Рис. 12.9. Динамики коэффициента извлечения конденсата по результатам дифференциальной конденсации (CVD) и двухфазного отбора (GCVD) пластовой смеси залежи А. Значения параметров модели:

$$\sigma_i = 0.5 \text{ мН/м}; n_v = 1.5; n_L = 2.5; S_{CR,V} = 0.1; S_{CR,L} = 0.06$$

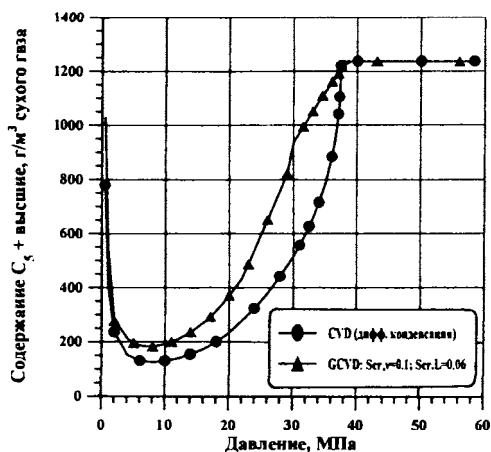


Рис. 12.10. Динамики потенциального содержания C₅₊ в добываемой смеси по результатам дифференциальной конденсации (CVD) и двухфазного отбора (GCVD) пластовой смеси залежи А.

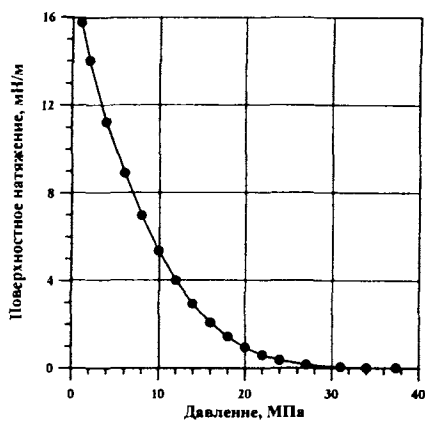


Рис. 12.11. Динамика поверхностного натяжения σ_{LV} между жидкой и паровой УВ фазами пластового флюида при снижении давления в процессе истощения. Залежь А, температура 122 °С

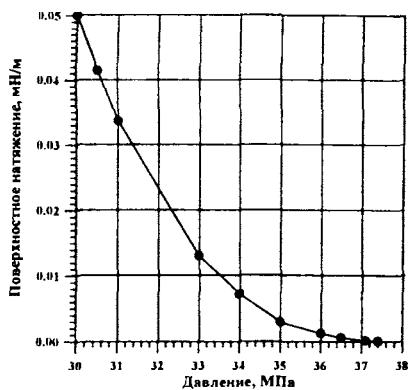


Рис. 12.12. Динамика поверхностного натяжения σ_{LV} между жидкой и паровой УВ фазами пластового флюида в области плёночной конденсации. Залежь А, температура 122 °С

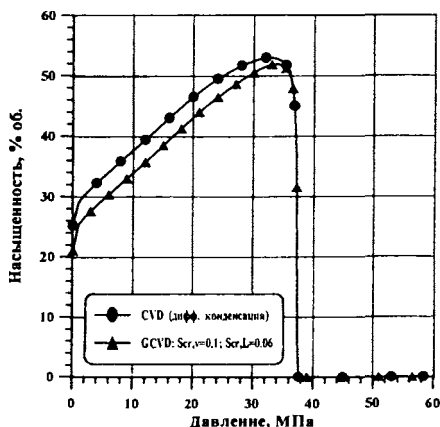


Рис. 12.13. Динамики насыщенности пласта ретроградной УВ жидкой фазой по результатам дифференциальной конденсации (CVD) и двухфазного отбора пластовой смеси (GCVD) залежи А. Значения параметров модели:

$$\sigma_i = 0.5 \text{ мН/м}; n_V = 1.5; n_L = 2.5; S_{CR,V} = 0.1; S_{CR,L} = 0.06$$

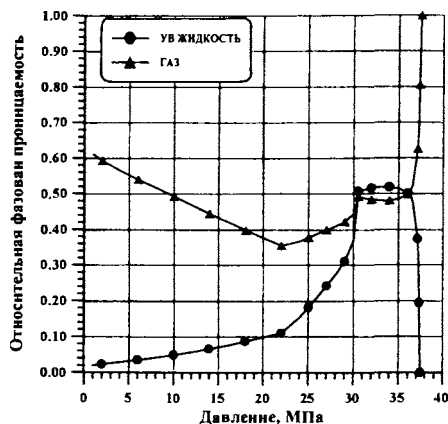


Рис. 12.14. Динамики относительной фазовой проницаемости УВ жидкой и газовой фаз по результатам моделирования процесса истощения пластовой смеси. Залежь А, температура 122 °С. Значения параметров модели

$$\sigma_i = 0.5 \text{ мН/м}; n_V = 1.5; n_L = 2.5; S_{CR,V} = 0.1; S_{CR,L} = 0.06$$

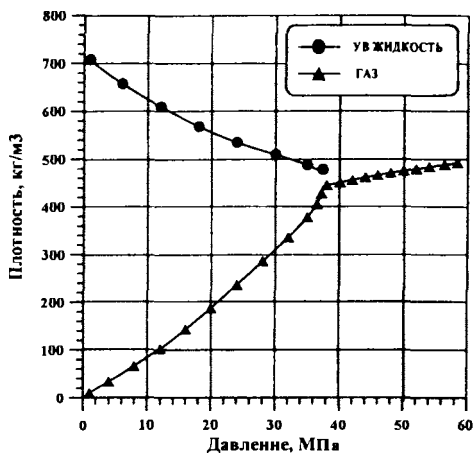


Рис. 12.15. Зависимости от давления плотности УВ фаз при истощении пластовой смеси залежи А.

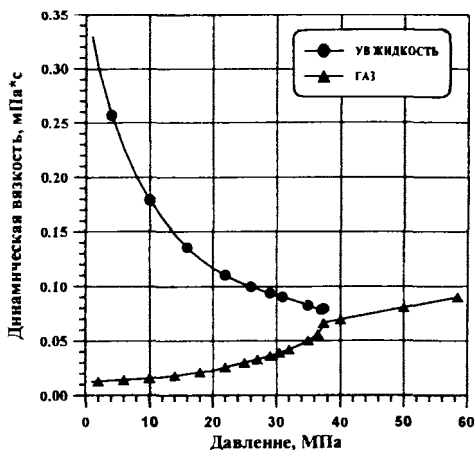


Рис. 12.16. Зависимости от давления динамической вязкости УВ фаз при истощении пластовой смеси залежи А

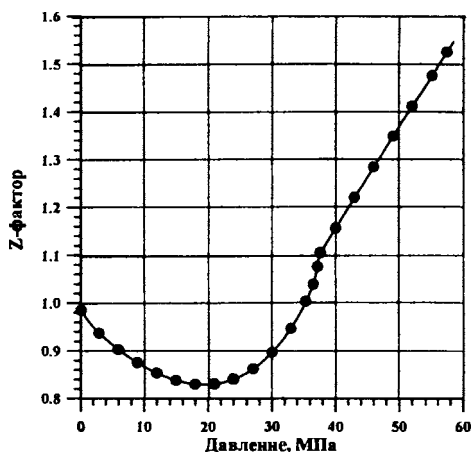


Рис. 12.17. Динамика Z-фактора газовой фазы УВ флюида залежи А при пластовой температуре 122 °С

Таблица 12.14

Динамики коэффициентов извлечения конденсата (КИК) по результатам двухфазного отбора (GCVD) и дифференциальной конденсации пластового УВ флюида залежи А ($t_{пл}=122^{\circ}\text{C}$)

Давление, МПа	GCVD	CVD
58.4	0	0
50	0.0340	0.0340
$P_s=37.5$	0.0986	0.0986
30	0.1613	0.1430
28	0.1797	0.1543
26	0.1982	0.1655
24	0.2164	0.1764
22	0.2334	0.1869
20	0.2491	0.1968
10	0.3118	0.2367
4	0.3426	0.2578
1	0.3696	0.2775

Таблица 12.15

Динамики содержания группы C_5+ высшие в добываемой смеси и в пластовом газе по результатам GCVD для УВ флюида залежи А при температуре 122 °С.

$$\sigma_i = 0.5 \text{ мН/м}; \beta_V = 0.8; \gamma_V = 0.25; \beta_L = 0.8; \gamma_L = 0.2;$$

$$n_V = 1.5; n_L = 2.5; s_{cr,V}^{(im\ mod)} = 0.1; s_{cr,L}^{(im\ mod)} = 0.06$$

Давление, МПа	Содержание C_5+ высшие, г/м ³ сухого газа	
	в добываемой смеси	в пластовом газе
58.4	1236	1236
Ps=37.5	1236	1236
37.4	1218.6	1218.6
37	1191.5	1040.3
36.5	1180.7	946.1
36	1161.8	882.7
35	1123.2	788.3
34	1089.5	715.4
32	1013.5	603.
30	937.7	516.1
28	761.4	443.7
26	650.9	380.3
24	541.7	324.6
22	434.9	276.5
18	316.4	203.2
14	236.8	156.1
12	210.5	140.9
10	192.6	135.2
8	183.8	126.9
6	187.0	131.3
4	213.2	152.5

Таблица 12.16

Динамика компонентного состава добываемой смеси по результатам GCVD пластового УВ флюида залежи А при температуре 122 °С

($\sigma_i = 0.5$ мН/м; $\beta_v = 0.8$; $\gamma_v = 0.25$; $\beta_L = 0.8$; $\gamma_L = 0.2$; $n_v = 1.5$; $n_L = 2.5$; $s_{cr,v}^{(im\ mod)} = 0.1$; $s_{cr,L}^{(im\ mod)} = 0.06$)

Давление, МПа	Содержание, % мол.							
	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	C ₅₊
P _H =58.4	0.15	1.41	61.44	8.81	6.31	2.03	2.21	17.64
P _S =37.5	0.15	1.41	61.44	8.81	6.31	2.03	2.21	17.64
34	0.15	1.42	62.47	8.88	6.31	2.04	2.20	16.53
30	0.16	1.44	63.91	8.96	6.29	2.04	2.18	15.03
26	0.17	1.48	67.09	9.13	6.23	2.02	2.11	11.77
18	0.19	1.57	72.08	9.42	6.11	1.94	1.95	6.73
14	0.19	1.61	73.26	9.61	6.17	1.93	1.92	5.30
10	0.18	1.65	73.36	9.91	6.43	1.99	1.98	4.49
6	0.17	1.69	71.62	10.43	7.15	2.21	2.26	4.48
4	0.15	1.69	69.17	10.83	7.93	2.47	2.61	5.14

Таблица 12.17

Динамика от давления p поверхностного натяжения между паровой и жидкой УВ фазами по результатам GCVD пластового УВ флюида залежи А при температуре 122 °С
 $(\sigma_i = 0.5 \text{ мН/м}; \beta_v = 0.8; \gamma_v = 0.25; \beta_L = 0.8; \gamma_L = 0.2; n_v = 1.5; n_L = 2.5; s_{cr,v}^{(im \text{ mod})} = 0.1; s_{cr,L}^{(im \text{ mod})} = 0.06)$

p , МПа	37.4	37.1	36.5	36.0	35.0	34.0	33.0
σ_{LV} , мН/м	3.38e-5	1.58e-4	6.07e-4	1.25e-3	2.93e-3	7.24e-3	1.31e-2
p , МПа	31.0	30.0	29.0	28.0	27.0	26.0	25.0
σ_{LV} , мН/м	3.37e-2	4.99e-2	7.33e-2	1.03e-1	0.144	0.195	0.263
p , МПа	24.0	22.0	20.0	18.0	16.0	14.0	12.0
σ_{LV} , мН/м	0.346	0.582	0.930	1.42	2.07	2.93	4.01
p , МПа	10.0	8.0	6.0	4.0	2.0	1.0	0.5
σ_{LV} , мН/м	5.35	6.98	8.92	11.22	14.01	15.73	16.78

12.3. Комплексное термогидродинамическое исследование пластового УВ флюида залежи Б

12.3.1. Компонентный состав пластового флюида и термобарические условия в залежи

Данные замеров показали, что в залежи Б начальное давление равно 59,1 МПа, а температура составляет 125 °С. В лабораторных исследованиях с применением установки RUSKA PVT установлено, что давление перехода пластового УВ флюида из однофазного в двухфазное состояние равно 38,5 МПа.

В табл.12.18 представлен компонентный состав пластового флюида, который получен рекомбинацией газовой и жидкой фаз стандартной сепарации (табл.2.19). Результаты стандартной сепарации использованы для идентификации молярной массы и плотности компонентов-фракций C_6 и C_7 на основе описываемой ниже процедуры.

Запишем соотношение между мольными и массовыми долями компонентов газа сепарации

$$\frac{y_{C_6}^{(rc)}}{y_{C_6}^{(rc)} + y_{C_7}^{(rc)}} = \frac{g_{C_6}^{(rc)} / M_{C_6}}{(g_{C_6}^{(rc)} / M_{C_6}) + (g_{C_7}^{(rc)} / M_{C_7})} \quad (12.9)$$

Здесь $y_{C_6}^{(rc)}$, $g_{C_6}^{(rc)}$ соответственно мольная и массовая доля компонента C_6 в газе стандартной сепарации. Аналогичные обозначения приняты для компонента C_7 .

Поскольку компоненты группы C_{8+} отсутствуют в газе стандартной сепарации, то

$$M_{C_{5+}}^{(rc)} = \frac{y_{C_5}^{(rc)} M_{C_5} + y_{C_6}^{(rc)} M_{C_6} + y_{C_7}^{(rc)} M_{C_7}}{y_{C_5}^{(rc)} + y_{C_6}^{(rc)} + y_{C_7}^{(rc)}} \quad (12.10)$$

Состав пластового УВ флюида получен рекомбинацией газовой и жидкой фаз стандартной сепарации (табл. 12.19).

Таблица 12.18

Компонентный состав УВ флюида залежи Б

Компонент	Содержание	
	% мол.	% масс.
Азот	0.10	0.06
Диоксид углерода	1.81	1.71
Метан	65.82	22.73
Этан	7.41	4.80
Пропан	5.04	4.79
изо-Бутан	1.85	2.32
н-Бутан	1.96	2.46
изо-Пентан	1.23	1.91
н-Пентан	0.86	1.34
C ₆	1.74	3.22
C ₇	2.19	4.72
C ₈	1.38	3.40
C ₉	1.51	4.18
C ₁₀₊	7.10	42.37
Всего	100	100
в т.ч.: C ₅₊	16.01	61.14
C ₆₊	13.92	57.89
C ₇₊	12.18	54.67
Молярная масса, г/моль:		
- пластового флюида	46	
- группы C ₅₊	177	

Таблица 12.19

**Состав газовой и жидкой фаз по результатам стандартной
сепарации УВ флюида залежи Б**

Компонент	Газовая фаза		Жидкая фаза	
	% мол.	% масс.	% мол.	% масс.
Азот	0.12	0.14	0	0
Дюоксид углерода	2.09	3.83	0	0
Метан	75.16	50.84	0	0
Этан	8.58	10.75	0	0
Пропан	5.81	10.68	0.137	0.03
изо-Бутан	2.12	5.13	0.209	0.06
н-Бутан	2.20	5.33	0.487	0.14
изо-Пентан	1.26	3.79	1.120	0.40
н-Пентан	0.83	2.50	1.092	0.39
C6	1.07	3.84	6.352	2.71
C7	0.76	3.17	12.015	5.96
C8	0	0	10.875	6.15
C9	0	0	11.906	7.56
C10+	0	0	55.807	76.6
Всего	100	100	100	100
Молярная масса, г/моль:				
- группы C ₅₊	81.42		203	
- группы C ₁₀₊			277	

Итак, для идентификации значений M_{C6} , M_{C7} решается система двух алгебраических уравнений, записываемых на основе (12.9), (12.10). В результате получаем искомые равенства:

$$M_{C6} = \frac{M_{C5+}^{(rc)} (y_{C5}^{(rc)} + y_{C6}^{(rc)} + y_{C7}^{(rc)}) - y_{C5}^{(rc)} M_{C5}}{y_{C6}^{(rc)} \left(1 + \frac{g_{C7}^{(rc)}}{g_{C6}^{(rc)}} \right)} \quad (12.11)$$

Вычислив M_{C6} , затем рассчитываем M_{C7} .

$$M_{C7} = M_{C6} \frac{y_{C6}^{(rc)} g_{C7}^{(rc)}}{y_{C7}^{(rc)} g_{C6}^{(rc)}} \quad (12.12)$$

Далее рассчитаны значения молярной массы компонент-фракций C_8 , C_9 . Для этого использованы данные по составу пластового флюида (табл. 12.18) и уже известные значения молярной массы компонент-фракций C_6 , C_7 . Так как между мольными $z^{(n.l.\phi_1)}$ и массовыми $g^{(n.l.\phi_1)}$ долями компонентов пластового флюида выполняется соотношение

$$\frac{z_{C8}^{(n.l.\phi_1)}}{z_{C8}^{(n.l.\phi_1)} + z_{C9}^{(n.l.\phi_1)}} = \frac{g_{C8}^{(n.l.\phi_1)} / M_{C8}}{(g_{C8}^{(n.l.\phi_1)} / M_{C8}) + (g_{C9}^{(n.l.\phi_1)} / M_{C9})}, \quad (12.13)$$

а также учитывая, что

$$M_{C5+}^{(n.l.\phi_1)} = \frac{\sum_{i=5}^{10+} z_{Ci}^{(n.l.\phi_1)} M_{Ci}}{\sum_{i=5}^{10+} z_{Ci}^{(n.l.\phi_1)}}, \quad (12.14)$$

получаем следующие равенства для вычисления молярной массы компонент-фракций C_8 , C_9 :

$$M_{C8} = \frac{M_{C5+} z_{C5+}^{(n.l.\phi_1)} - \sum_{i=5}^7 z_{Ci}^{(n.l.\phi_1)} M_{Ci} - z_{C10+}^{(n.l.\phi_1)} M_{C10+}}{z_{C8}^{(n.l.\phi_1)} \left(1 + \frac{g_{C9}^{(n.l.\phi_1)}}{g_{C8}^{(n.l.\phi_1)}} \right)} \quad (12.15)$$

$$M_{C9} = M_{C8} \frac{z_{C8}^{(n.l.\phi_1)} g_{C9}^{(n.l.\phi_1)}}{z_{C9}^{(n.l.\phi_1)} g_{C8}^{(n.l.\phi_1)}} \quad (12.16)$$

Для идентификации плотности и средней температуры кипения компонент-фракций C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10+} использованы экспериментальные данные фракционного состава стабильной УВ жидкой фазы. Значения искомых параметров рассчитаны линейной интерполяцией на основе уже известных величин молярной массы компонентов-фракций.

В табл.12.20 показаны физические свойства компонент-фракций, использованные далее при термодинамическом исследовании фазового состояния пластовой УВ смеси.

Таблица 12.20

Физико-химические свойства компонент-фракций модели УВ флюида залежи Б

Фракция	Средняя температура кипения, °С	Плотность при стандартных условиях, кг/м ³	Молярная масса, г/моль	Критическое давление, МПа	Критическая температура, К	Ацентрический фактор
C ₆	115.3	708.1	86.2	3.225	285.3	0.4716
C ₇	141.4	738.7	100.2	2.981	316.6	0.4893
C ₈	183.3	762.8	114.5	2.714	360.4	0.5772
C ₉	223.3	781.3	128.6	2.474	400.2	0.6690
C ₁₀₊	326.5	838.0	277.0	1.384	501.0	0.6721

12.3.2. Сопоставление результатов экспериментов и расчётов

Как и при исследовании свойств пластового флюида залежи А, термодинамические расчёты выполнены с использованием обобщённого кубического уравнения состояния пластовых УВ систем (глава 4) и описанных в данной монографии методик. В табл.12.21, 12.22 и на рис.12.18 даётся сопоставление результатов экспериментальных и расчётных значений параметров исследуемого пластового флюида.

Таблица 12.21

Сравнение результатов экспериментальных и расчётных значений параметров пластового УВ флюида. Залежь Б

Показатели	Эксперимент	Расчёт	Отклонение, %
Давление насыщения P_s (переход из однофазного в двухфазное состояние) при пластовой температуре 125 °С	38,5	38.5	0
Плотность, кг/м³ :			
- пластового флюида при 59.1 МПа и 125 °С	464.7	509.6	9.7
- пластового флюида при давлении P_s и 125 °С	420.2	463.3	10.3
- УВ жидкой фазы стандартной сепарации	811.4	801.3	1.2
- газа стандартной сепарации	0.9923	0.9367	5.6
Молярная масса, г/моль:			
- пластового флюида	46	46	0
- группы C_5+ пластового флюида	177	177	0
- группы C_5+ жидкой фазы стандартной сепарации	203	189	6.9
- группы C_5+ газовой фазы стандартной сепарации	81.4	74.1	9.0

Таблица 12.22

**PV-зависимость для УВ смеси в залежи Б
при температуре 125 °С**

Давление, МПа	Относительный объём УВ смеси					
	по отношению к объёму при начальном пластовом давлении			по отношению к объёму при давлении перехода в 2-фазное состояние		
	Эксп.	Расчёт	Откло- нение, %	Эксп.	Расчёт	Откло- нение, %
59.1	1	1	0	0.9042	0.9093	-0.56
56.7	1.0093	1.0087	0.06	0.9126	0.9172	-0.50
54.2	1.0192	1.0183	0.09	0.9216	0.9260	-0.48
51.9	1.0293	1.0278	0.15	0.9308	0.9346	-0.41
49.8	1.0393	1.0370	0.22	0.9398	0.9430	-0.34
47.8	1.0460	1.0464	-0.04	0.9458	0.9515	-0.60
45.4	1.0581	1.0585	-0.04	0.9568	0.9625	-0.60
43.5	1.0685	1.0688	-0.03	0.9662	0.9719	-0.59
41.9	1.0788	1.0781	0.06	0.9755	0.9803	-0.49
Ps=38.5	1.1059	1.0997	0.56	1	1	0
37.0	1.1268	1.1188	0.71	1.0189	1.0174	0.14
36.7	1.1300	1.1229	0.63	1.0218	1.0211	0.07
35.9	1.1401	1.1343	0.51	1.0309	1.0315	-0.06
35.2	1.1501	1.1448	0.46	1.0400	1.0410	-0.10
34.5	1.1601	1.1558	0.37	1.0491	1.0510	-0.18
33.9	1.1665	1.1657	0.07	1.0548	1.0600	-0.49
33.1	1.1798	1.1796	0.02	1.0668	1.0726	-0.54
32.5	1.1898	1.1905	-0.06	1.0758	1.0826	-0.63

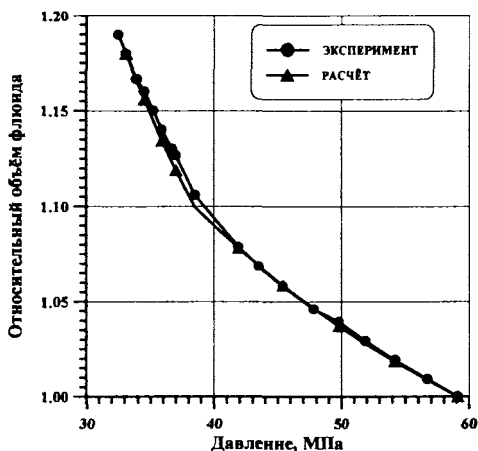


Рис. 12.18. PV -зависимость для пластового флюида залежи Б при температуре 125 °С. За единицу принят объем флюида при начальном пластовом давлении 59,1 МПа

12.3.3. Идентификация типа пластового флюида на основе исследования контактной конденсации

Как отмечалось, для рассматриваемых природных УВ систем, температура которых близка к критической, в первую очередь требуется идентификация типа исследуемой смеси в пластовых условиях ("ретроградная система" или "нефтяная"). Для этого нужно провести исследование контактной конденсации при пластовой температуре. Если динамика насыщенности жидкой УВ фазой при увеличении давления показывает наличие ретроградных явлений, то исследуемая система - газоконденсатная. Отсутствие ретроградных явлений говорит о том, что система при начальных пластовых условиях находится в жидком агрегатном состоянии и, следовательно, её нужно идентифицировать как "нефть".

Результаты моделирования процесса контактной конденсации приводятся в табл. 12.23. Обратим внимание на то, что в методических целях в таблице дано не только окончательное, "правильное" решение (выделено жирным шрифтом), а также - и "ложное" решение, которому соответствует большее значение энергии Гиббса. Обращает на себя внимание то, что, как и при рассмотрении пластового УВ флюида залежи А, лишь при давлениях свыше 34 МПа проявляется принципиальное отличие в физической сущности массообменного процесса для "ложного" и "правильного" решений.

Результаты моделирования процесса контактной конденсации иллюстрируются и на рис. 12.19. Здесь оставлен только "истинный" результат. Изотерма контактной конденсации при температуре 125 °С не показывает на наличие ретроградных явлений и, следовательно, пластовый флюид при давлении свыше 38.5 МПа находится в жидком агрегатном состоянии.

Главный вывод из проведенного исследования таков: УВ флюид залежи Б является летучей нефтяной системой.

12.3.4. Результаты исследования дифференциального разгазирования

Далее для УВ системы залежи Б смоделирован процесс дифференциального разгазирования, который входит в комплекс исследований нефтяных систем. Результаты приведены в табл. 12.24÷12.26, а соответствующие графики изображены на рис. 12.20÷12.31.

Вследствие высокого газосодержания и весьма низкой плотности группы C_{5+} , исследуемый флюид ведёт себя как летучая нефть (volatile oil). Для такого типа пластовых нефтей характерны бурное выделение газа из нефтяного раствора (рис. 12.20), высокое значение объёмного коэффициента нефти (рис. 12.21), весьма резкое увеличение плотности (рис. 12.22) и динамической вязкости (рис. 12.23) жидкой УВ фазы при весьма незначительном снижении давления ниже давления насыщения. Следует отметить весьма необычное, на первый взгляд, изменение динамической вязкости, которое находит своё объяснение в изменении состава УВ жидкой фазы вследствие бурного разгазирования пластовой нефти. Рис. 12.24 иллюстрирует динамику молярной массы пластовой нефти при истощении пластовой системы. На рис. 12.25 показаны динамики массового содержания "газового" и "нефтяного" компонентов в УВ жидкой фазе по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти. Здесь "газовым" компонентом является сумма следующих веществ: азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, бутаны, поскольку все перечисленные вещества, входящие в пластовый УВ флюид, при стандартных условиях (0.101325 МПа, 20 °С) находятся в газовом состоянии. "Нефтяной" компонент - группа компонентов C_{5+} , которая в стандартных условиях является УВ жидкостью.

Рис. 12.26 ÷ 12.31 иллюстрируют свойства газовой фазы, выделяющейся из пластовой нефти при снижении давления в результате дифференциального разгазирования. Помимо традиционных зависимостей (рис. 12.26 ÷ 12.30), показаны динамики массового содержания "газового" и "нефтяного" компонентов в УВ газовой фазе. Отметим, что увеличение доли группы компонентов C_{5+} в газовой фазе при давлениях ниже 9 МПа вызвано процессом прямого испарения.

Приведенные зависимости используются при проектировании процесса разработки залежи на основе модели типа "black oil", использующей понятие псевдобинарной системы.

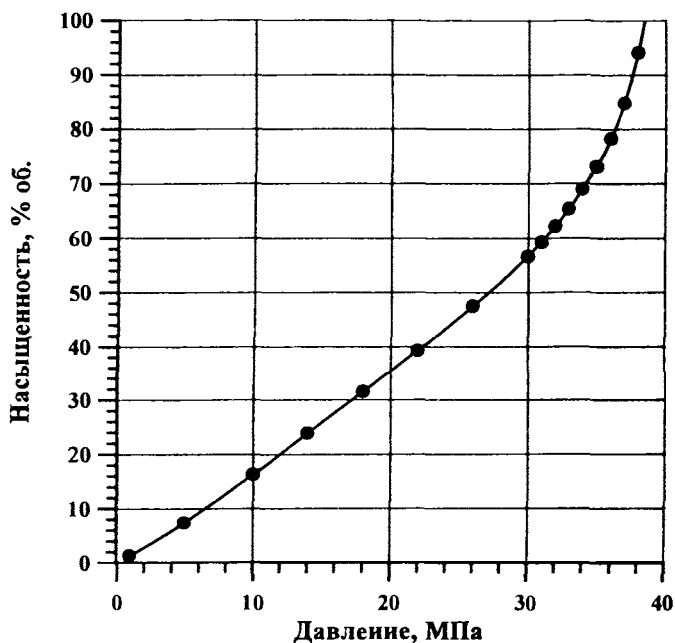


Рис. 12.19. Динамика насыщенности пласта УВ жидкостью по результатам контактной конденсации пластового флюида залежи Б при температуре 125 °С

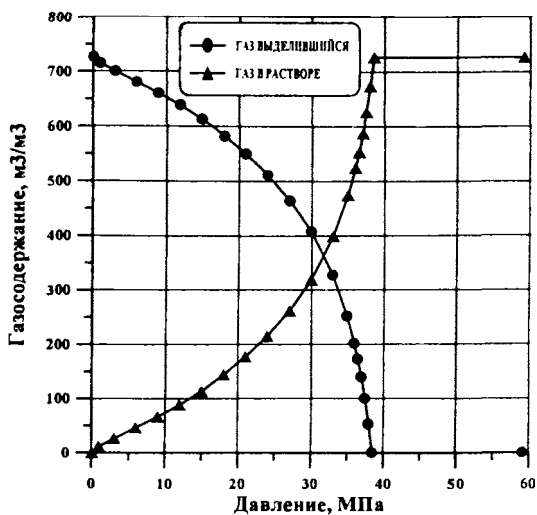


Рис. 12.20. Динамики газосодержания в процессе дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

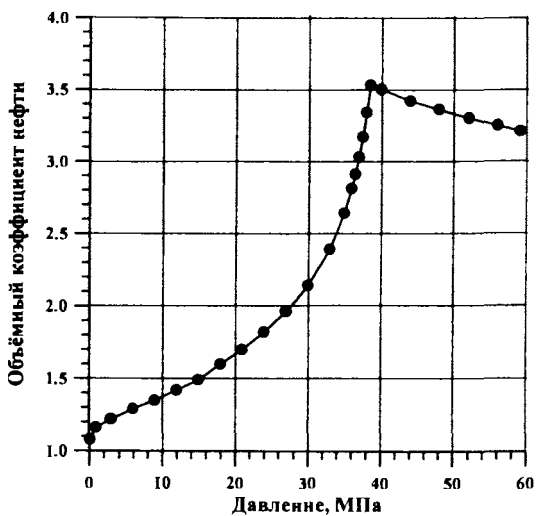


Рис. 12.21. Динамика объёмного коэффициента по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

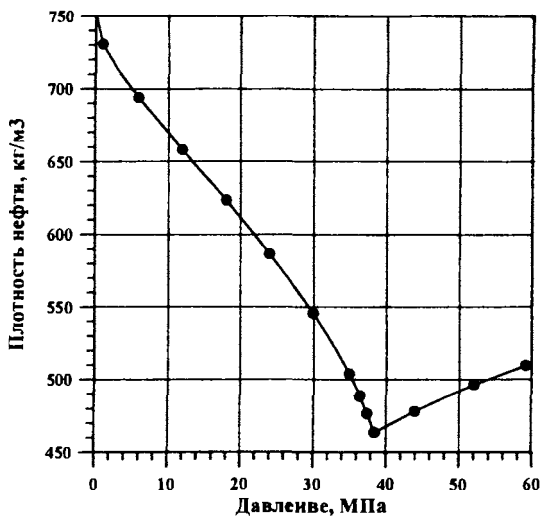


Рис. 12.22. Динамика плотности нефти по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при пластовой температуре 125 °С

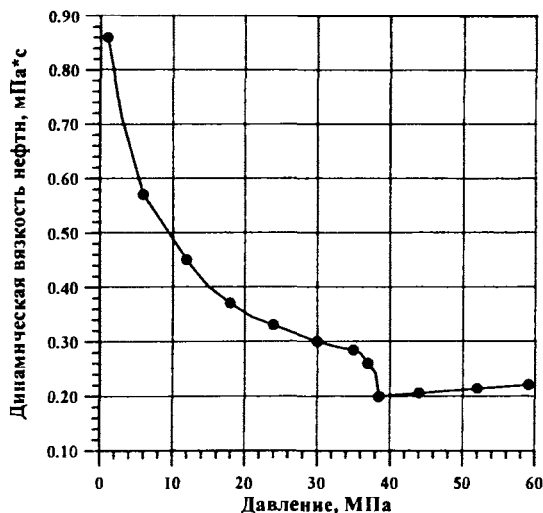


Рис. 12.23. Изменение динамической вязкости нефти по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

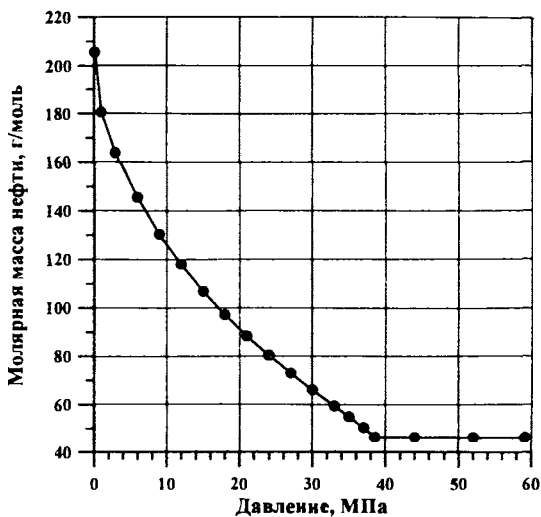


Рис. 12.24. Динамика молярной массы нефти по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

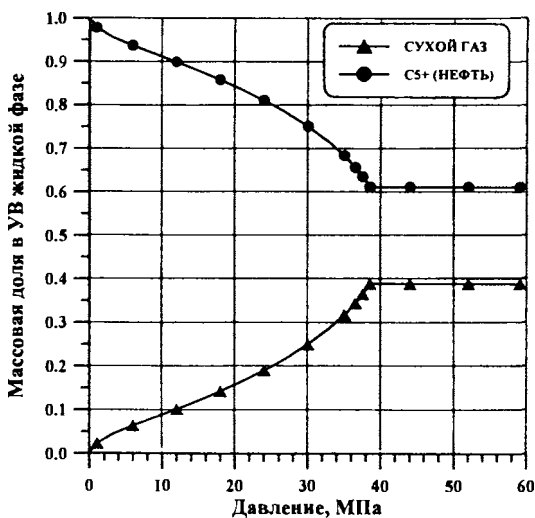


Рис. 12.25. Динамики массового содержания "газового" и "нефтяного" компонентов в УВ жидкой фазе по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

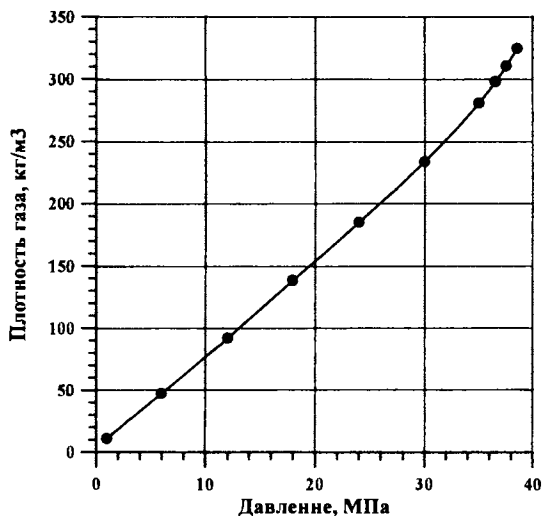


Рис. 12.26. Динамика плотности газовой фазы по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

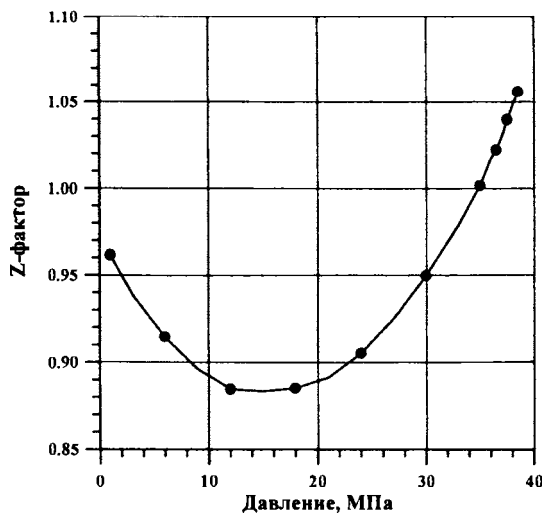


Рис. 12.27. Динамика Z-фактора газовой фазы по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

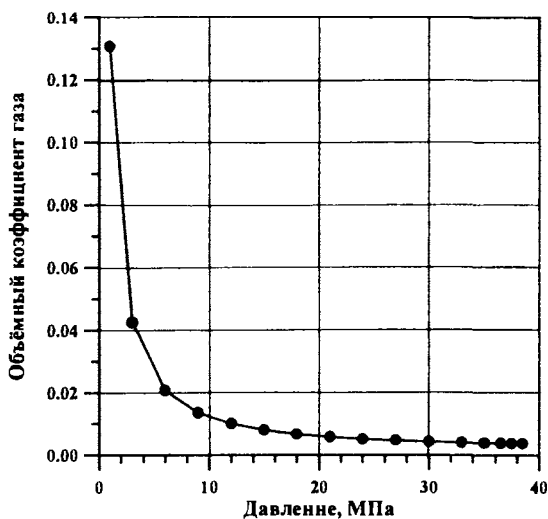


Рис. 12.28. Динамика объёмного коэффициента газовой фазы по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

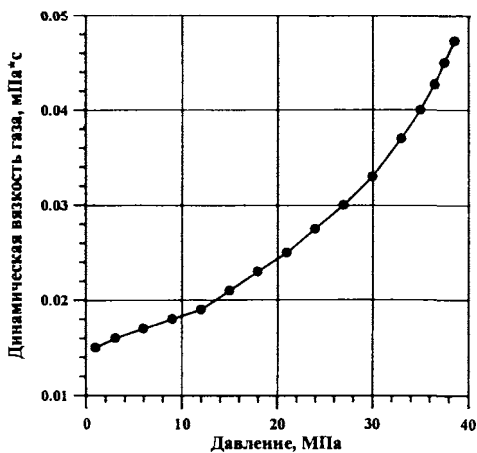


Рис. 12.29. Изменение динамической вязкости газовой фазы по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

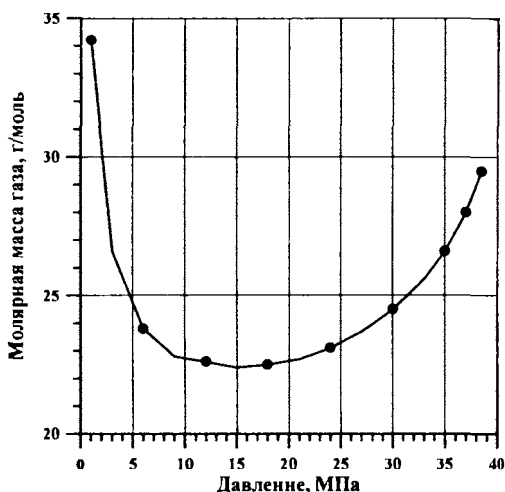


Рис. 12.30. Динамика молярной массы газовой фазы по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

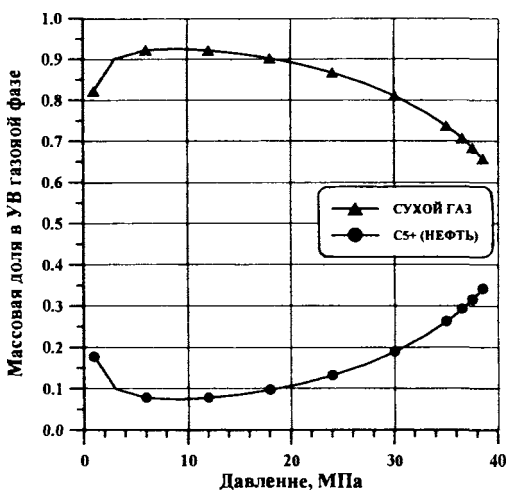


Рис. 12.31. Динамики массового содержания "газового" и "нефтяного" компонентов в UV газовой фазе по результатам дифференциального разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С

Таблица 12.23

Изотерма контактной конденсации пластового УВ флюида при температуре 125 °С. Залежь Б

Давление	Разность свободной энергии Гиббса в предположении "газоконденсата" (G_g) и "нефти" (G_L), $G_g - G_L$	Меньшее значение энергии Гиббса достигнуто в предположении	Насыщенность УВ жидкой фазой	
			начальное предположение	
			"газоконденсат"	"нефть"
МПа	кДж/кг		% об.	% об.
1	2	3	4	5
1.0	-40.49	газоконденсат	1.210	100
5.0	0	нет различия	7.308	7.308
10.0	0	нет различия	16.248	16.248
14.0	0	нет различия	23.858	23.858
18.0	0	нет различия	31.565	31.565
22.0	0	нет различия	39.348	39.348
26.0	0	нет различия	47.486	47.486

1	2	3	4	5
30.0	0	нет различия	56.704	56.712
31.0	0	нет различия	59.353	59.361
32.0	0	нет различия	62.232	62.241
33.0	0	нет различия	65.420	65.430
33.5	0	нет различия	67.153	67.173
34.0	0	нет различия	69.010	69.031
34.5	0.96e-1	нефть	0	71.048
35.0	0.72e-1	нефть	0	73.247
35.5	0.52e-1	нефть	0	75.645
36.0	0.35e-1	нефть	0	78.348
37.0	0.12e-1	нефть	0	84.922
37.5	0.51e-2	нефть	0	89.110
38.0	0.11e-2	нефть	0	94.229
38.46	0.24e-4	нефть	0	100

Таблица 12.24

**Результаты дифференциального разгазирования пластовой нефти
залежи Б при температуре 125 °С**

Давление, МПа	Газосодержание				Объёмный коэффициент ^{*)}
	газ выделившийся		газ в растворе		
	м³/м³	м³/т	м³/ м³	м³/т	
1	2	3	4	5	6
Рпл=59.1	0	0	726	895	3.21
Рс=38.5	0	0	726	895	3.54
38.0	53	66	673	829	3.34
37.5	100	123	626	772	3.17
37.0	139	171	587	724	3.03
36.5	173	213	553	682	2.91
36.0	202	249	524	646	2.81
35.0	252	310	474	585	2.64
33.0	327	403	399	492	2.39
30.0	407	502	319	393	2.14

1	2	3	4	5	6
27.0	464	572	262	323	1.96
24.0	511	630	215	265	1.82
21.0	549	677	177	218	1.70
18.0	582	717	144	178	1.60
15.0	613	755	113	140	1.49
12.0	638	786	88	109	1.42
9.0	660	813	66	82	1.35
6.0	680	838	46	57	1.29
3.0	700	863	26	32	1.22
1.0	715	881	11	14	1.16
0.1	726	895	0	0	1.08

*) За единицу принят объём при 0.101325 МПа и 20 °С

Таблица 12.25

**Свойства УВ жидкой фазы по результатам дифференциального
разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С**

Давление, МПа	Плотность, кг/м3	Динами- ческая вязкость, мПа*с	Молярная масса, г/моль	Содержание, масс. долн	
				Сухой газ	Группа C5+
1	2	3	4	5	6
$P_{пл}=59.1$	509.6	0.221	46.4	0.3887	0.6113
58.0	507.6	0.219	46.4	0.3887	0.6113
54.0	500.1	0.216	46.4	0.3887	0.6113
50.0	491.9	0.212	46.4	0.3887	0.6113
46.0	482.9	0.208	46.4	0.3887	0.6113
42.0	473.0	0.204	46.4	0.3887	0.6113
$P_s=38.5$	463.4	0.199	46.4	0.3887	0.6113
38.0	470.0	0.244	47.7	0.3766	0.6234
37.5	476.5	0.252	48.9	0.3648	0.6352

1	2	3	4	5	6
37.0	482.6	0.260	50.2	0.3540	0.6460
36.0	493.7	0.279	52.5	0.3345	0.6655
35.0	503.8	0.285	54.8	0.3172	0.6828
33.0	521.8	0.290	59.3	0.2872	0.7128
30.0	545.5	0.300	66.0	0.2497	0.7503
27.0	566.7	0.315	72.9	0.2181	0.7819
24.0	586.4	0.330	80.3	0.1903	0.8097
21.0	605.1	0.345	88.3	0.1655	0.8345
18.0	623.1	0.370	97.1	0.1428	0.8572
15.0	640.5	0.400	106.7	0.1218	0.8782
12.0	658.1	0.450	117.9	0.1019	0.8981
9.0	675.7	0.510	130.2	0.0828	0.9172
6.0	693.8	0.570	145.6	0.0638	0.9362
3.0	713.4	0.710	163.8	0.0427	0.9573

Таблица 12.26

**Свойства газовой фазы по результатам дифференциального
разгазирования пластовой нефти залежи Б при температуре 125 °С**

Давле- ние,	Плот- ность,	Молярная масса,	Z-фактор	Объёмный коэффициент	Динамическая вязкость,	Содержание, масс. доль	
						Сухой газ	Группа C5+
МПа	кг/м3	г/моль			мПа·с		
1	2	3	4	5	6	7	8
59.1*	383.3	29.5	1.3733	0.0031564	0.062	0.6577	0.3423
58.0*	380.9	29.5	1.3564	0.0031766	0.061	0.6577	0.3423
54.0*	371.5	29.5	1.2948	0.0032570	0.058	0.6577	0.3423
50.0*	361.2	29.5	1.2331	0.0033499	0.056	0.6577	0.3423
46.0*	349.8	29.5	1.1714	0.0034590	0.053	0.6577	0.3423
42.0*	337.1	29.5	1.1097	0.0035889	0.050	0.6577	0.3423
P _s =38.5	324.8	29.5	1.0560	0.0037257	0.047	0.6577	0.3423
38.0	317.8	29.0	1.0480	0.0037462	0.046	0.6707	0.3293

1	2	3	4	5	6	7	8
36.0	292.0	27.3	1.0172	0.0038381	0.041	0.7183	0.2817
35.0	280.9	26.6	1.0015	0.0038868	0.040	0.7377	0.2623
33.0	260.9	25.6	0.9786	0.0040281	0.037	0.7711	0.2289
30.0	233.9	24.5	0.9495	0.0042992	0.033	0.8112	0.1888
27.0	209.0	23.7	0.9252	0.0046546	0.030	0.8427	0.1573
24.0	185.1	23.1	0.9050	0.0051221	0.028	0.8677	0.1323
21.0	161.7	22.7	0.8912	0.0057646	0.025	0.8875	0.1125
18.0	138.3	22.5	0.8850	0.0066786	0.023	0.9030	0.0970
15.0	115.0	22.4	0.8832	0.0079980	0.021	0.9142	0.0858
12.0	91,9	22.4	0.8844	0.0100111	0.020	0.9221	0.0779
9.0	69.2	22.8	0.8961	0.0135247	0.018	0.9258	0.0742
6.0	47.2	23.8	0.9143	0.0206991	0.017	0.9226	0.0774
3.0	25.7	26.6	0.9387	0.0425031	0.016	0.9007	0.0993
1.0	10.8	34.2	0.9614	0.1305928	0.015	0.8233	0.1767

*) Состав газовой фазы при $p > p_S$ предполагается равным составу равновесной газовой фазы при $p_S = 38.5$ МПа

12.3.5. Результаты моделирования по методике GCVD

Модель GCVD использована для прогнозирования динамики компонентного состава, физико-химических характеристик добываемой смеси и пластового флюида, а также нефтеотдачи (C_{5+}) в процессе истощения пластовой системы, соответствующей пробе, полученной из залежи Б.

Поскольку плёночный режим фильтрации для нефтяной системы отсутствует, то величина σ_c принята равной 0. Остальные значения параметров функций относительных фазовых проницаемостей были взяты равными тем, которые были использованы при исследовании процесса истощения пластовой УВ смеси, насыщающей залежь А.

Результаты расчётов коэффициента извлечения нефти (КИН) при снижении давления до 0.1 МПа при пластовой температуре представлены в табл. 12.27. Согласно данным табл. 12.27, при исследованных значениях параметров модели значение КИН изменяется в диапазоне [0.3299; 0.3625]. Очевидно, что снижение критической насыщенности жидкой УВ фазой приводит к увеличению достигаемого КИН. Критическая насыщенность УВ жидкой фазой в случае летучих нефтей (околокритических УВ флюидов) может быть весьма низкой, что и отражено в данном исследовании. В то же время изменение значений параметра σ , в весьма широком диапазоне (от 0.08 мН/м до 1 мН/м), как и при изучении газоконденсатной системы залежи А, практически не повлияло на величину коэффициента извлечения УВ C_{5+} . Как показали проведенные исследования, УВ флюиды в залежах А и Б являются околокритическими системами. Однако в залежи А многокомпонентная система является газоконденсатной, а в залежи Б - летучей нефтью. Весьма важно и с практической, и с методической точек зрения сравнить динамику коэффициента извлечения группы УВ C_{5+} при разработке залежей на естественном режиме. Обращают на себя внимание 2 момента:

- 1) при низких значениях давления наблюдается, вследствие процесса прямого испарения УВ жидкой фазы, резкое увеличение коэффициента извлечения группы компонентов C_{5+} . На практике столь низкое значение давления забрасывания недостижимо, поэтому, по нашим оценкам, при разработке залежи Б на режиме истощения пластовой энергии величина КИН не превысит 27 %. Столь низкое значение КИН диктует необходимость осуществления разработки данной залежи с применением метода поддержания пластового давления;
- 2) зависимость от пластового давления коэффициента извлечения группы C_{5+} залежи Б (летучая нефть) весьма близка к соответствующей зависимости, полученной при исследовании дифференциальной конденсации УВ газоконденсатной системы залежи А (рис. 12.9).

Таблица 12.27

Варианты сочетания параметров модели GCVD
и достигнутые значения КИН. Залежь Б

$$\sigma_c = 0.045 \text{ мН/м}; n_v = 1.5; n_L = 2.5;$$

$$\beta_v = 0.8; \beta_L = 0.8; \gamma_v = 0.25; \gamma_L = 0.2$$

Вариант	Пороговое значение поверхностного натяжения, мН/м	Критическая насыщенность фазой при значениях, превышающих пороговое		КИН
		Газовая фаза	УВ жидкая фаза	
1	0.08	0.05	0.03	0.3555
2	0.08	0.05	0.06	0.3430
3	0.08	0.05	0.09	0.3306
4	0.08	0.10	0.03	0.3625
5	0.08	0.10	0.06	0.3498
6	0.08	0.10	0.09	0.3371
7	0.50	0.05	0.03	0.3539
8	0.50	0.05	0.06	0.3418
9	0.50	0.05	0.09	0.3299
10	0.50	0.10	0.03	0.3590
11	0.50	0.10	0.06	0.3466
12	0.50	0.10	0.09	0.3344
13	1.00	0.05	0.03	0.3545
14	1.00	0.05	0.06	0.3428
15	1.00	0.05	0.09	0.3313
16	1.00	0.10	0.03	0.3588
17	1.00	0.10	0.06	0.3468
18	1.00	0.10	0.09	0.3350

12.4. Заключение

Исследование свойств пластовых УВ флюидов залежей А и Б и термодинамическое обоснование коэффициента извлечения УВ группы C_{5+} потребовали комплексного применения современных достижений в области термодинамики многокомпонентных систем и гидродинамики пластовых флюидов.

Проведенные исследования показали, что пластовые температуры залежей А и Б близки к критическим температурам УВ флюидов, находящихся в этих залежах. Но при этом УВ смесь, сформировавшаяся в залежи А, при пластовых термобарических условиях является ненасыщенной газоконденсатной (то есть ретроградной) системой, а УВ флюид в залежи Б является летучей нефтью. Эти выводы сделаны на основании анализа значений энергии Гиббса, рассчитанных в процессе контактной конденсации исследованных смесей при пластовых температурах.

Традиционный подход к моделированию процесса дифференциальной конденсации пригоден только для случаев, когда выпадающий в пласте конденсат представляет собой неподвижную фазу. Поскольку для пластовой смеси залежи А насыщенность ретроградной жидкой фазой значительно превышает порог её гидродинамической подвижности (т.н. критическую насыщенность), то предложена математическая модель и соответствующий алгоритм прогнозирования истощения УВ системы для случая, когда в пористой среде может осуществляться и многофазная фильтрация. При этом традиционный процесс дифференциальной конденсации описывается как частный случай, характеризующийся подвижностью (и, следовательно, отбором) только газовой фазы. Предлагаемый метод имеет аббревиатуру GCVD (Generalized Constant Volume Depletion, то есть Обобщённая Процедура Истощения при Постоянном Объёме). Применение созданного метода также позволяет оценивать динамику коэффициента извлечения нефти (КИН) при разработке залежей на естественном режиме (то есть без поддержания пластового давления).

Таким образом, данная работа важна для лучшего понимания закономерностей и особенностей физических процессов в залежах с околокритическими значениями пластовых температур, а следовательно, способствует повышению качества проектирования разработки подобных объектов.

Список литературы к главе 12

1. Требин Г.Ф., Чарыгин Н.В., Обухова Т.М. Нефти месторождений Советского Союза. - М.: Недра, 1980.
2. Кронквист Ч. Оценка и разработка пластов с летучей нефтью. - Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1979, N 4, с. 21-32.
3. Moses P.L. Engineering Applications of Phase Behavior of Crude Oil and Condensate Systems // JPT, July 1986, pp. 715 - 723.
4. Брусиловский А.И., Назаров А.В., Петров Г.В., Федотова В.А. Свойства природных углеводородных систем в околокритическом состоянии. - М.: ИРЦ Газпром, 1998. Обз. информ. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений, 54 с.
5. Совершенствование технологий разработки месторождений нефти и газа /С.Н.Закиров, А.И. Брусиловский, Э.С. Закиров и др. Под общ. ред. С.Н. Закирова. - М.: Изд. "Грааль".- 2000. -643 с.
6. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов - М.: Недра, 1992, 224 с.
7. Brusilovsky A.I. Mathematical Simulation of Phase Behavior of Multi-component Systems at High Pressures with an Equation-of-State // SPE Reservoir Engineering. - 1992. - № 1, p. 117-122.
8. Брусиловский А.И. Моделирование фазового состояния и термодинамических свойств природных многокомпонентных систем при проектировании разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа // Дис....докт. техн. наук : 05.15.06. - М., 1994. - 602 с.
9. Брусиловский А.И. Новое в теории и практике моделирования фазового состояния и PVT-свойств природных газов и нефтей // Фундаментальные проблемы нефти и газа. Всерос. научн. конф. - М., 22-25 янв. 1996 г.
10. Брусиловский А.И. Термодинамические исследования фазового состояния и PVT-свойств нефтей и природных газов глубокопогруженных залежей // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 1997 (август), с. 39-43.
11. Брусиловский А.И. Фазовое состояние и теплофизические свойства пластовых смесей: теория и вычислительный комплекс // Газовая промышленность, 1997, №7, с. 86-88.
12. Брусиловский А.И. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем // Нефтяное хозяйство, 1997, № 11, с. 43-47.
13. Michelsen M.L. The Isothermal Flash Problem. 1. Stability // Fluid Phase Equilibria. - 1982, v. 9, pp. 1-20.
14. Michelsen M.L. The Isothermal Flash Problem. 2. Phase Split // Fluid Phase Equilibria. - 1982, v. 9, pp. 21-40.

15. *Nghiem L.X., Li Y.-K.* Computation of Multiphase Equilibrium Phenomena With an Equation of State // *Fluid Phase Equilibria.* - 1985, v. 21, pp. 39-60.

16. *Nghiem L.X., Li Y.-K., Heidemann R.A.* Application of the Tangent Plane Criterion to Saturation Pressure and Temperature Computations // *Fluid Phase Equilibria.* - 1985, v. 21, pp. 39-60.

17. *Pan H., Firoozabadi A.* Complex Multiphase Equilibrium Calculations by Direct Minimization of Gibbs Free Energy by Use of Simulated Annealing // *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, February 1998, pp.36-42.

18. Информационно-технологический комплекс «Конденсатоотдача» // Брусиловский А.И., Токарева Н.А., Горбатенко Е.В., Паронджанова Т.Н. М.: ГлавНИИЦ Минприроды РФ. 2000.

19. *Руководство по исследованию скважин* // А.И.Гриценко, З.С. Алиев, О.М. Ермилов, В.В. Ремизов, Г.А. Зотов. М.: Наука, 1995.- 523 с.

20. *Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем* // А.И. Гриценко, И.А. Гриценко, В.В. Юшкин, Т.Д. Островская. - М.: Недра, 1995. - 432с.

21. *Хазнаферов А.И.* Исследование пластовых нефтей / Под. ред. В.Н. Мамуны.- М.: Недра, 1987. -116 с.

22. *Whitson C.H., Torp S.B.* Evaluating constant volume depletion data // *JPT*, 1983 (March) p. 610-620.

23. *Brusilovsky A.I., Zakirov S.N., Zakirov E.S., Chernov Yu.Ya., Nikulin B.V.* Drained Oil Reserves Estimation. SPE paper 56018. Richardson, TX, 1999.

24. *Ceragioli P., Masserano F.* Near critical gas condensate systems: effects of IFT on gravity drainage // Paper SPE 39975. Proc. 1998 SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Canada. -15-18 March 1998. p. 169-180.

25. *Nikravesh M., Soroush M.* Theoretical methology for prediction of gas-condensate flow behavior // Paper SPE 36704. Proc. Ann. Tech. Conf. & Exh., Denver, Colorado. - 1996.- p.371-383.

26. *Fang F., Firoozabadi A., Abbaszadeh M., Radke C.* A Phenomenological modeling of critical condensate saturation // Paper SPE 36716. Proc. Ann. Tech. Conf. & Exh., Denver, Colorado.- 1996.- p/371-383.

27. *Bardon S., Longeron D.G.* Influence of very low interfacial tensions on relative permeability // *SPEJ*, 1980 (October), p. 391-401.

28. *Asar H., Handy L.L.* Influence of interfacial tension on gas/oil relative permeability in a gas-condensate system // *SPE Reservoir Engineering*, 1988 (February), p.257-264.

29. *Mackey E.J., Henderson G.D., Tehrani D.H.* The importance of interfacial tension on fluid distribution during depressization // Paper SPE 38919. Proc. 1997 SPE Ann. Conf. & Exh., San-Antonio, TX, 5-8 Oct. 1997, p.779-789.

30. *Mc Dougall*, Salino P.A., Sorbie K.S. The effect of interfacial tension upon gas-oil relative permeability measurements: interpretation using pore-scale models // Paper SPE 38920. Proc. 1997 SPE Ann. Conf. & Exh., San-Antonio, TX, 5-8 Oct. 1997, p.791-803.

31. *Morel D.C.*, Nectoux A., Danquigny J. Experimental determination of the mobility of hydrocarbon liquids during gas condensate reservoir depletion: three actual cases // Paper SPE 38922. Proc. 1997 SPE Ann. Conf. & Exh., San-Antonio, TX, 5-8 Oct. 1997, p.811-822.

32. *Henderson G.D.*, Danesh A., Tehrani D.H., Al-Shaidi S., Peden J.M. Measurement & correlation of gas condensate relative permeability by the steady-state method // SPE Reservoir Engineering, 1988 (April), p.134-138.

33. *Coats K.H.* An equation of state compositional model // SPEJ, October 1980, pp. 363-376.

34. *Худяков О.Ф.*, Рейтенбах Г.Р., Майоров В.М., Лещенко В.А. Комплексные исследования скважин Вуктыльского месторождения. Труды ВНИИГАЗа "Разработка и эксплуатация крупных газовых месторожденийЭ". - М.: 1979. - с. 32-65.

35. *Закиров С.Н.* Разработка газовых, газоконденсатных и нефтегазо-конденсатных месторождений. - М.: Внешторгиздат, 1998. - 628 с.

36. *Методическое* руководство по подсчёту балансовых и извлекаемых запасов конденсата, этана, пропана, бутанов, неуглеводородных компонентов, определению их потенциального содержания в пластовом газе, учёту добычи конденсата и компонентов природного газа. М.: ВНИИгаз, 1990, 45 с.

37. *Намиот А.Ю.* Фазовые равновесия в добыче нефти. М.: Недра, 1976, 183 с.

38. *Danesh A.*, Henderson G.D., Peden J.M. Experimental Investigation of Critical Condensate Saturation and its Dependence on Connate Water Saturation // SPE Res. Eng. Journal, August 1991, p.336-342.

39. *Рейтенбах Г.Р.*, Трегуб Н.Н. Оценка запасов газа Вуктыльского газоконденсатного месторождения по данным его разработки // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. Реф. сб. ВНИИЭгазпрома, 1977, № 2, с.3-8.

40. *Peng D.Y.*, Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. Fundam., v.15, 1976, № 1, p. 59-64.

41. *Волков А.Н.*, Долгушин Н.В., Смирнов В.В. К вопросу экспериментального исследования околокритических углеводородных систем // Изучение углеводородных систем сложного состава. М.: ВНИИГАЗ, 2000. С. 162-170.

42. *Нефть.* Типовое исследование пластовой нефти. Объём исследований. Форма представления результатов. ОСТ 39-112-80. М.: Миннефтепром СССР, 80 с.

43. *Инструкция* по определению газовых факторов и количества растворённого газа, извлекаемого вместе с нефтью из недр. РД 39-0147035-225-88. М.: ВНИИ им. акад. А.П. Крылова, 1987, 19 с.

44. *Инструкция* по применению классификации запасов месторождений, перспективных и прогнозных ресурсов нефти и горючих газов. Инструкция о содержании, оформлении и порядке представления в Государственную комиссию по запасам полезных ископаемых при Совете Министров СССР (ГКЗ СССР) материалов по подсчёту запасов нефти и горючих газов. М., 1984, 64 с. (Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых при Совете Министров СССР).

45. *Инструкция* о содержании, оформлении и порядке представления в ГКЗ СССР материалов технико-экономического обоснования коэффициентов извлечения нефти из недр. М.: 1987, 35 с. (Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых при Совете Министров СССР).

46. *Регламент* составления проектных технологических документов на разработку нефтяных и газонефтяных месторождений. РД 153-39-007-96. М: Минтопэнерго РФ. 1996.

ИД № 05619 от 16.08.2001

Подписано в печать 13.08.2002 г. Формат 60×90 1/16. Печать офсетная.
Бумага офсетная № 1. Печ. л. 36,0. Тираж 500 экз. Заказ 2786

Издательский дом “Грааль”

141200, Пушкино Московской обл., ул. Лесная, д. 5

Отпечатано с готового оригинал-макета
в ФГУП «Производственно-издательский комбинат ВИНТИ»,
140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т, 403.
Тел. 554-21-86