

Дослідження та методи аналізу

УДК [536:553.981]:622.276

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОДИНАМІКИ ПРИРОДНИХ ГАЗІВ І ПРОБЛЕМИ КОНДЕНСАТОВИЛУЧЕННЯ

В.О.Федишин, Я.А.Пилип, М.М.Багнюк

Український державний геологорозвідувальний інститут, Львівське відділення;
Львів, 79038, вул. Пасічна, 38а, тел. (032) 244-06-20, e-mail: lv_ukrdgri@polynet.lviv.ua

На основани анализе свойств природных газов при разных термобарических условиях установлено, что коэффициент их сжимаемости по сравнению с летучестью и энтальпией детально описывает поведение углеводородов и позволяет надежно прогнозировать особенности фазовых превращений в газоконденсатных системах.

On the basis of natural gases properties analysis at different thermobaric conditions it is established that coefficient of their compressibility in comparison with volatility and enthalpy in detail describes the behaviour of hydrocarbons and permits reliably to forecast the peculiarities of phases transformations in gas-condensate systems.

Важливим фактором стабільності розвитку народного господарства України є самозабезпечення вуглеводневою сировиною. Перспективи видобувної промисловості переважно пов'язуються з прискоренням освоєння ресурсної бази і введенням у розробку виявлених родовищ. Проте важливу роль у вирішенні цього питання може відіграти вдосконалення технології розробки родовищ, спрямованої на збільшення повноти вилучення конденсату (фракції $C_{5+в}$) з газоконденсатних покладів.

За результатами експериментів на установках фазової рівноваги розраховані пластові втрати фракції $C_{5+в}$ становлять 50% і більше за потенційного вмісту у пластовому газі близько 500 г/м^3 і досягають 60–70% за конденсатонасичення системи 1000 г/м^3 . Крім того, існують інші промислові втрати, і в підсумку загальний вихід конденсату досить низький. Наприклад, у газоконденсатних покладах горизонтів В-20_н+В-20_в Андріяшівського родовища початкова кількість пентанів і вищих вуглеводнів у розрахунку на сухий газ становила 370 г/м^3 , а видобувалося спочатку лише 300 г/м^3 , тобто технологічні втрати досягли 19%.

Якщо взяти до уваги, що загальні розвідані на території України запаси конденсату категорій А+В+С₁ визначені в кількості 900 млн. т, то можливість підвищення його видобутку лише на 10 % рівноцінна освоєнню великого родовища нафти (ринкова вартість конденсату навіть дещо вища від вартості нафти). Тому пошук шляхів збільшення конденсатовилучення

має вагоме значення для розвитку нафтогазової галузі.

У практиці розробки газоконденсатних покладів додаткове вилучення вуглеводнів фракції $C_{5+в}$ здійснюється рециркуляцією в пласт газу сепарації (сайклінг-процес). З метою підвищення ефективності останнього ряд авторів [1–3] рекомендує застосовувати домішки пропан-бутанової суміші, вуглекислого та інших газів. Вплив на фазову рівновагу природних газоконденсатних систем вказаних речовин доведено експериментально, проте механізм їх дії і засади, на яких вони вибиралися, не описано. Основна мета даної роботи — встановлення теоретичних передумов, за якими можна було б здійснювати вибір речовин для збільшення конденсатовилучення.

Фазовий стан газів та їх сумішей зазвичай виражають через термодинамічні параметри, такі як коефіцієнти стисливості, об'ємного розширення тощо, або термодинамічні функції стану системи чи фази: внутрішня енергія, ентальпія, ентропія і різні потенціали – ізохорно-ізотермічний, ізобарно-ізотермічний, ізохорно-ізотропний, ізобарно-ізотропний. Різновидом дієвої сили для переміщення маси у фізико-хімічних процесах служить так званий хімічний потенціал. Для i -го компонента гомогенної суміші — це часткова похідна від будь-якого із термодинамічних потенціалів за числом молів цього компонента за постійних значень числа молів решти компонентів.

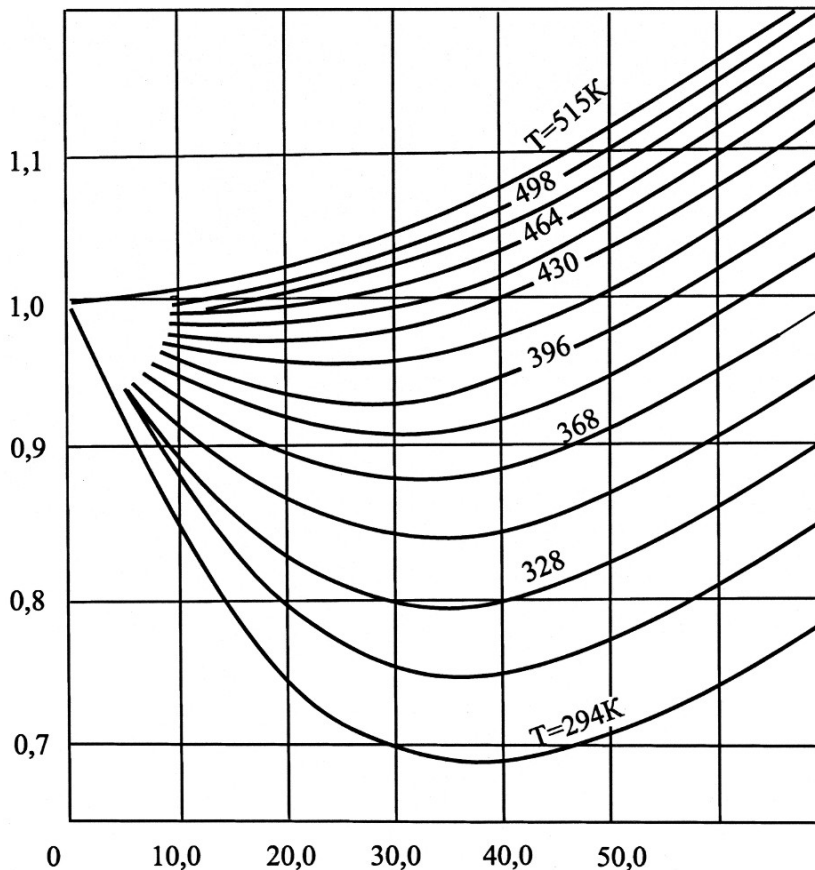


Рисунок 1 — Залежність коефіцієнта леткості метану від тиску і температури [4]

Показовою є відміна хімічного потенціалу відносно вибраного його стандартного значення — найзручніше для тиску, що дорівнює одиниці у прийнятій системі вимірів. Для ідеального газу [4]

$$M_{i(p,T)}^o - M_{i(iq,T)}^o = RTp, \quad (1)$$

де: $M_{i(p,T)}^o$ — хімічний потенціал однокомпонентного газу за заданих тиску p і температури T ; $M_{i(iq,T)}^o$ — хімічний потенціал цього газу за $p=1$ і заданої температури; R — газова стала.

Це ж рівняння для i -го компонента ідеальної газової суміші набуває вигляду

$$M_{i(p,T)}^o - M_{i(iq,T)}^o = RT(p \cdot y_i), \quad (2)$$

де y_i — молярна частка i -го компонента в газовій суміші.

Для обчислення хімічного потенціалу реальних газів Льюїсом запропоновано замінити тиск p на функцію f_{ir} , названу леткістю (фугітивністю), що вимірюється в одиницях тиску

$$M_{i(p,T)}^o - M_{i(iq,T)}^o = RT \ln f_{ir}, \quad (3)$$

де: f_{ir} — леткість i -го компонента газу в чистому вигляді.

Для газів та їх сумішей величина $\Psi = f_{ir}/p$, названа коефіцієнтом леткості, характеризує міру відхилення реального стану чистої речовини від стану ідеального газу. Для i -го компонента газової суміші $\Pi = f_{ir}/p_i \cdot y_i$. Для

рідин відповідно леткість це активність, величина $\gamma = f_{ip}/p$ — коефіцієнт активності, а для i -го компонента з молярною часткою x_i у розчині він трансформується: $a = f_i/p x_i$. У двофазних газорідинних системах відношення цих коефіцієнтів так само, як і молярних часток газу і рідини, називають константою фазової рівноваги K

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma}{\Pi} = \frac{f_{ip}/x_i}{f_{ir}/y_i}. \quad (4)$$

Залежність коефіцієнтів леткості газу від тиску і температури на прикладі метану зображено на рис. 1. На ньому ізотерми за температур 294–396 К проходять через мінімум при тисках 30–40 МПа, отже, приріст Ψ відносно тиску (часткова похідна $\partial \Psi / \partial p$) змінює знак з додатного на від'ємний.

Подібний вигляд має графік для природних газів, побудований відносно псевдоприведених тисків і температур $f/p = f(p_{п.пр}, T_{п.пр})$ з використанням принципу відповідних станів (рис. 2). На ньому вищезгаданий мінімум псевдоізотерм від 1,05 до 2,0 припадає на $p_{п.пр} = 7-9$, що також відповідає тискам приблизно 30–40 МПа. На рівні цих тисків, як видно на рис. 3, ентальпія природних газів змінюється із висхідної на спа-

дну (змінює знак часткова похідна $\partial \left(\frac{D\dot{H}}{T} \right) / \partial p$).

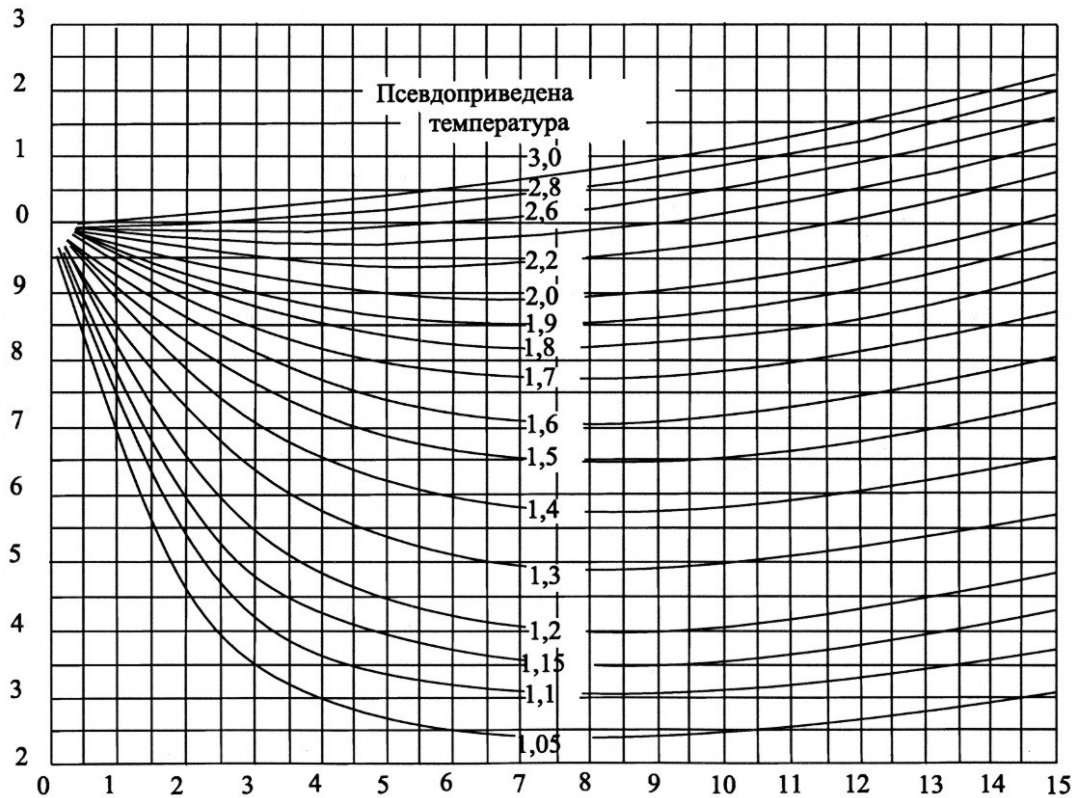


Рисунок 2 — Залежність леткості природних газів від псевдоприведених тиску і температури [11]

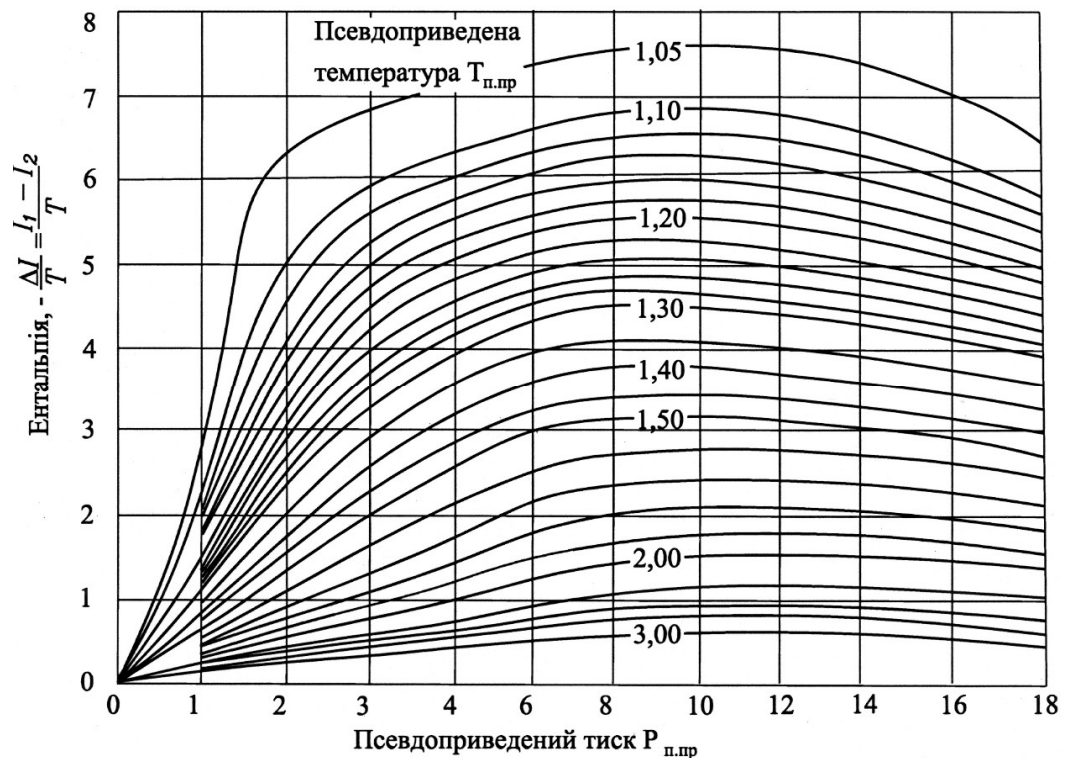


Рисунок 3 — Вплив тиску і температури на ентальпію природних газів [11]

Залежність ентальпії природних газів від псевдоприведених тисків і температур (див. рис. 3) за конфігурацією ізотерм нагадує обернений графік леткості, будучи майже його дзеркальним зображенням (див. рис. 2). На відміну

від останнього на графіку ентальпії псевдоізотерми низьких температур проходять не через мінімум, а через максимум, який, однак, припадає на той самий діапазон псевдоприведених тисків $p_{п.пр} = 7-9$. Таким чином, графік ентальпії

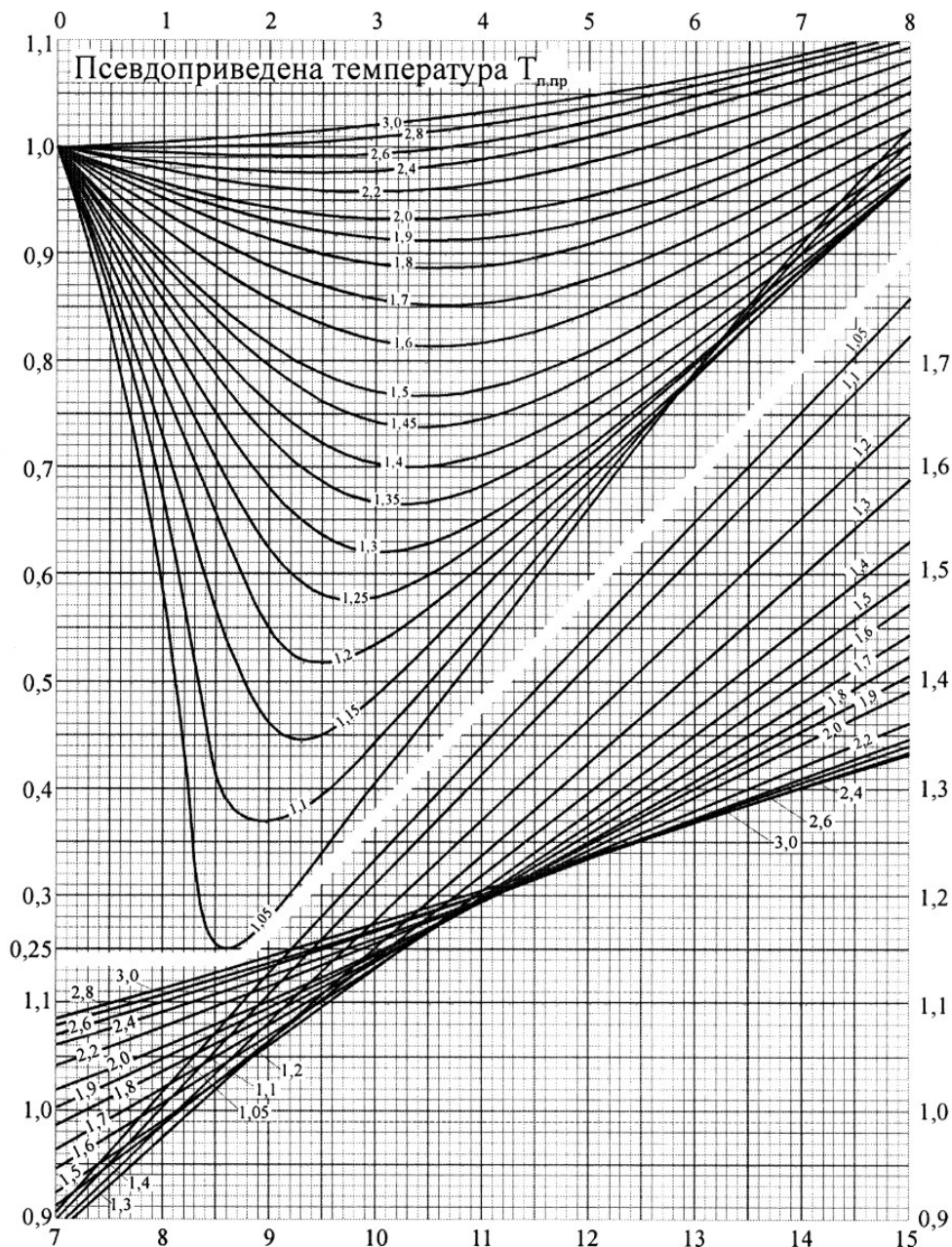


Рисунок 4 — Коефіцієнти стисливості Z природних газів залежно від псевдоприведеного тиску $p_{п.пр}$ і температури $T_{п.пр}$ [5].

також адекватно відображає зміну термодинамічних властивостей природних газів, проте у зворотній пропорції як скалярно, так і векторно.

Конфігурація ізотерм коефіцієнтів легкості (див. рис. 1, 2) дещо нагадує відомі в нафтогазовій галузі графіки Брауна–Сандерса–Стендінга (рис. 4) та інших, що виражають залежність коефіцієнтів стисливості Z природних газів від псевдоприведених тисків і температур [5]. Проте на цих графіках інтервал характеристичних тисків $p_{п.пр} = 7-9$ припадає не на мінімум ізотерм, а на ділянку, з якої вони змінюють порядок розгашування із зворотного на прямий.

На згаданих графіках ізотерми також проходять через виразний мінімум, проте він припадає на зовсім інші псевдоприведені тиски,

$p_{п.пр} = 1,5-3,5$, що відповідають абсолютним тискам приблизно 6–15 МПа. Це, власне, тиски максимальної конденсації природних газів, і тут наявна інверсія приросту їх об'ємів у діапазоні реальних пластових температур 40–150°C ($T_{п.пр} = 1,05-2$). Таким чином, термодинамічний параметр об'єму реальних газів, виражений через коефіцієнт стисливості Z , має додатковий характеристичний екстремум і порівняно з іншими параметрами повніше описує фазовий стан газоконденсатних систем.

Коефіцієнтом стисливості зручніше користуватися для оцінки легкості природних газових систем у разі планування лабораторних експериментів. Власне, для інженерних розрахунків у газопромисловій галузі саме цей параметр найбільш уживаний. Його також можна визначати

експериментально на установках фазової рівноваги типу УГК, на яких вивчаються фазові перетворення природних газоконденсатних систем. Знаходити ж для них константи фазової рівноваги K можна як через коефіцієнт леткості, так і з використанням графіків Брауна та ін. [4–6 та ін.]. Зрештою, значення Z у довідковій літературі зустрічаються частіше і встановлені для більшої кількості хімічних сполук порівняно з іншими термодинамічними параметрами.

Із викладеного вище очевидно, що вибір типу термодинамічних параметрів для характеристики фазового стану природних газів не має принципового значення, оскільки всі вони функціонально пов'язані між собою і з коефіцієнтом стисливості газу Z . Наприклад, об'ємні величини з леткістю або вільною енергією F пов'язані низкою рівнянь [5–9 та ін.]

$$RT \ln f_i^o/p = \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp = \int_0^p (V_i^{(o)} - V_{ид}) dp, \quad (5)$$

або

$$dF = V dp = RT d(\ln f), \quad (6)$$

де: f_i^o – леткість i -го компонента в чистому вигляді при p і T ; V – молярний об'єм газу при p і T ; $V_i^{(o)}$ – молярний об'єм i -го компонента в чистому вигляді; $V_{ид}$ – молярний об'єм ідеального газу.

Рівняння (4) і (5) можуть бути трансформовані в графічну форму через коефіцієнт стисливості газу Z [5–8, 10 та ін.]

$$\ln f = \ln p - \int_0^p \left(\frac{1-Z}{p} \right) dp, \quad (7)$$

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp, \quad (8)$$

або з використанням приведених (псевдоприведених для газових сумішей) тисків [11]

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^{p_{пр}} (Z-1) d(\ln p_{пр}). \quad (9)$$

Нині експериментально вивчені і застосовані як домішки лише декілька речовин, що позитивно впливають на процес вилучення вуглеводнів C_{5+} під час сайклінг-процесу [1–3 та ін.]. Проте існує величезний арсенал хімічних сполук, які могли би більш суттєво стимулювати збільшення вилучення конденсату, отже, їх вибір і дослідження з урахуванням термодинамічних властивостей природних газів є актуальними і перспективними для нафтогазової науки і практики.

Наведені матеріали засвідчують, що під час вибору речовин щодо впливу на фазову рівновагу газоконденсатних систем з метою збільшення конденсатовилучення необхідно керуватися такими особливостями вуглеводнів за різних термобаричних умов:

за тисків 30–40 МПа в діапазоні температур 294–396 К приріст легкості газів змінює знак з додатного на від'ємний, а ентальпія з висхідної стає спадною, тому за таких термобаричних умов імовірна різновекторність впливу окремих речовин на фазову рівновагу газоконденсатної системи;

коефіцієнт стисливості газів має два характеристичні екстремуми: перший – за тиску 30–40 МПа ізотерми змінюють порядок розташування із зворотного на прямий, другий – за тисків 6–15 МПа вони проходять виразний мінімум; наявність таких екстремумів вказує на те, що коефіцієнт стисливості детальніше описує поведінку вуглеводнів порівняно з іншими параметрами і дає змогу надійніше прогнозувати особливості фазових перетворень у газоконденсатних системах.

Література

1. Гриценко А.И., Николаев В.А., Тер-Саркисов Р.М. Компонентоотдача пласта при разработке газоконденсатных залежей. – М: Недра, 1995. – 272 с.
2. Бікман Є.С. Передумови впровадження енергозберігаючих технологій розробки газоконденсатних родовищ України // Нафт. і газ. пром-сть. – 2000. – № 5. – С. 28–30.
3. Научные основы прогноза фазового поведения газоконденсатных систем / А.И.Гриценко, И.А.Гриценко, В.В.Юшкин, Т.Д.Островская – М.: Недра, 1995. – 432 с.
4. Додж Б.Ф. Химическая термодинамика. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – 764 с.
5. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа / Д.Катц, Д.Корнели, Р.Кобаяши и др. / Пер. с англ. – М.: Недра, 1965. – 676 с.
6. Степанова Г.С. Фазовые превращения углеводородных смесей газоконденсатных месторождений. – М.: Недра, 1974. – 224 с.
7. Гуревич Г.Р., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных систем. – М.: Недра, 1984. – 264 с.
8. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Госхимиздат, 1953. – 611 с.
9. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. – М.: Недра, 1976. – 129 с.
10. Ширковский А.И. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: Недра, 1979. – 303 с.
11. Рид Р.С., Шервуд Т.К. Свойства газов и жидкостей. – М.: Гостоптехиздат, 1964. – 334 с.