



SOCAR Proceedings

Reservoir and Petroleum Engineering

journal home page: <http://proceedings.socar.az>



ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Т.Ш.Салаватов¹, И.Р.Гасанов*²

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, Азербайджан; ²НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Forecasting the Phase State of Hydrocarbons in a Porous Medium

T.Sh.Salavatov¹, I.R.Hasanov*²

¹Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan;

²«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

Modeling the phase state of natural hydrocarbon systems during the development and operation of deposits is of great importance. Their theoretical basis is the famous Van der Waals equation of state. The equations of state of the van der Waals type favorably differ from the various modifications of the multi-coefficient equations by their simplicity and the possibility of an analytic determination of the roots. This direction in the development and application of the equations of state for modeling the phase equilibrium of oil and gas condensate mixtures has become dominant in recent years [1-8]. In the paper, an analytical form of the curves that bound the region of the two-phase state (binodal and spinodal) is established. This allows us to establish the state of phase equilibrium of the hydrocarbon system. The values of the analytical form of the equation of curves characterizing a two-phase state allow one to solve many development problems mathematically, together with the use of other important equations in one system. And this, in turn, improves the quality of design and operation of oil and gas condensate fields.

Keywords:

Phase equilibrium;
Prediction;
Inequality;
Volume;
Pressure;
Temperature;
Binodal;
Spinodal.

© 2018 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

В течение многих десятилетий во всем мире проводятся исследования, направленные на развитие методов определения фазового равновесия систем природных углеводородов. Направленность этих исследований в значительной степени определяется потребностями практики, таких как необходимостью повышения качества проектирования и эксплуатации нефтяных и газоконденсатных месторождений, определения оптимальных технологических условий промысловой обработки, транспортировки и переработки добываемого сырья.

Метод расчета фазового равновесия по уравнениям состояния имеет широкое применение, так как уравнение в компактной аналитической форме содержит максимальную информацию о данной системе.

Используя единое уравнение состояния, можно рассчитать не только компонентные

составы, плотность и долю равновесных фаз, но и их теплофизические свойства. Применение уравнения состояния позволяет моделировать не только двухфазное парожидкостное, но и многофазное равновесие.

К настоящему времени предложено большое число уравнений состояния для описания свойств систем природных углеводородов [1-8]. В инженерной практике наиболее широкое применение нашли два вида – многокоэффициентные и кубические.

К кубическим относятся уравнение Ван-дер-Ваальса и его различные модификации.

Состояние реального газа качественно характеризуется уравнением, известным под названием Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

где P – давление; V – объем; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, a и b – коэффициенты, называемые постоянными Ван-дер-Ваальса, которые находятся по

*E-mail: ilyashanr@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20180300358>

формулам [1, 2]:

$$a = 3P_c V_c^2 = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c^2}, \quad (2)$$

$$b = \frac{V_c}{3} = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3)$$

Удобным является представление уравнений состояния в приведенных переменных. Как известно [1-3], при одинаковых значениях приведенных параметров различные газы имеют одинаковые физические и гидродинамические показатели. В случае индивидуальных компонентов приведенные параметры – это безразмерные отношения параметров состояния газа к их критическим значениям. Например, приведенные давления и температура имеют вид:

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Уравнение состояния, записанное с приведенными параметрами, становится универсальным. Так, например, уравнение Ван-дер-Ваальса при использовании приведенных параметров приобретает вид:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad (4)$$

Это уравнение одинаково для всех индивидуальных газов.

График этой функции приведен на рисунке 1.

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. При наличии трех действительных корней газовой фазе соответствует наибольший, а жидкой фазе – наименьший. Средний корень

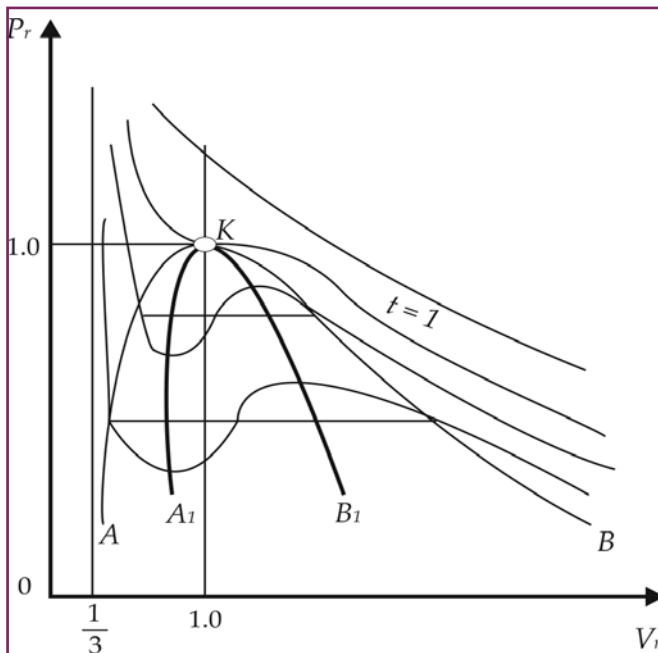


Рис.1. Геометрическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса

соответствует двухфазному состоянию. Для прогнозирования состояния систем природных углеводородов знания точных отрезков, в которых находятся эти корни, имеют большое значение.

Зададимся целью нахождения промежутков, в которых находятся корни кубического уравнения $ax^3+bx^2+cx+d=0$.

Известно, что для определения точек экстремума и интервалов возрастания и убывания поступают следующим образом. Сначала для удаления второго члена кубического уравнения $ax^3+bx^2+cx+d=0$ делаем подстановку $x = y + \lambda$. Тогда получаем $a(y+\lambda)^3 + b(y+\lambda)^2 + c(y+\lambda) + d = 0$ или $ay^3 + y^2(3a\lambda + b) + y(3a\lambda^2 + 2b\lambda + c) + (a\lambda^3 + b\lambda^2 + c\lambda + d) = 0$ (5)

Пусть $3a\lambda + b = 0$. Тогда, подставляя $\lambda = -(b/3a)$ в (5), получаем:

$$y^3 + \left(\frac{3ac - b^2}{3a}\right)y + \left(\frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a}\right) = 0$$

или $y^3 + py + q = 0$, где:

$$p = \frac{3ac - b^2}{3a^2}, \quad q = \frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a}$$

Находим точки экстремума: $(y^3 + py + q)' = 0$; $3y^2 + p = 0$; $y^2 = -p/3$. Если $p > 0$ – функция возрастающая. Если $p < 0$, то $y = \pm \sqrt{-\frac{p}{3}}$ и данная функция:

- 1) в промежутке $\left(-\infty; -\sqrt{-\frac{p}{3}}\right)$ функция возрастающая;
- 2) в промежутке $\left(-\sqrt{-\frac{p}{3}}; \sqrt{-\frac{p}{3}}\right)$ функция убывающая;
- 3) в $\left(\sqrt{-\frac{p}{3}}; +\infty\right)$ функция опять возрастающая.

С другой стороны, учитывая, что $x = y - b/3a$, $p = \frac{3ac - b^2}{3a^2}$ и $y = x + b/3a$, получаем, что при $a > 0$,

$b^2 - 3ac \leq 0$ функция – возрастающая, а при $b^2 - 3ac \geq 0$:

- 1) $\left(-\infty; \frac{-b - \sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}\right)$ функция возрастающая;
- 2) $\left(\frac{-b - \sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}; \frac{-b + \sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}\right)$ функция убывающая;
- 3) $\left(\frac{-b + \sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}; +\infty\right)$ функция опять возрастающая.

Следовательно, второй корень x_2 кубического уравнения находится в промежутке

$$\left[\frac{-b - \sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}; \frac{-b + \sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}\right].$$

А теперь установим промежутки, в которых находятся первый и третий корень (здесь $x_1 < x_2 < x_3$). Пусть x_0 один из корней данного кубического урав-

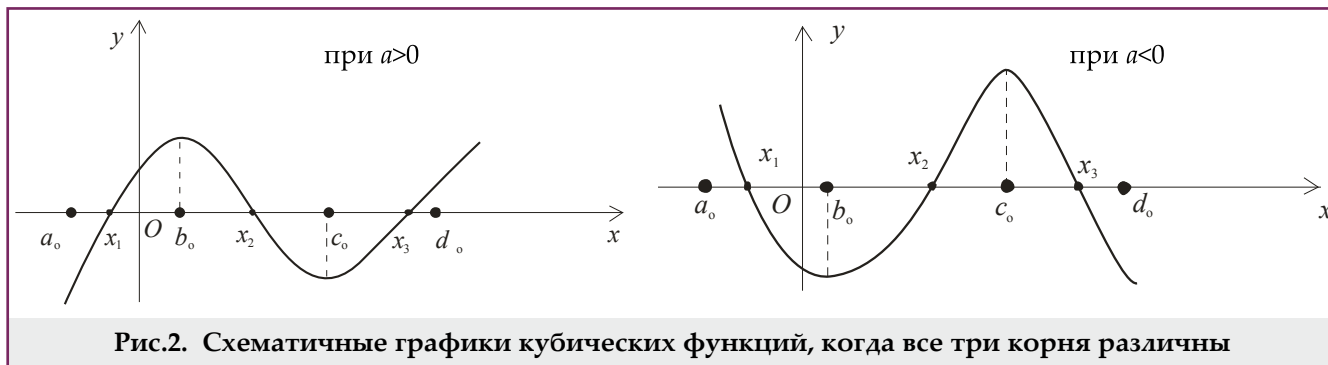


Рис.2. Схематичные графики кубических функций, когда все три корня различны

нения.

$$ax^3+bx^2+cx+d=a(x-x_0)(x^2+mx+n)=ax^3+ax^2(m-x_0)+x(n-mx_0)a-nax_0=0$$

Сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях x , получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} b = a(m - x_0) \\ c = a(n - mx_0) \\ d = -anx_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m - x_0 = \frac{b}{a} \\ n - mx_0 = \frac{c}{a} \\ d = -anx_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m = x_0 + \frac{b}{a} \\ n = mx_0 + \frac{c}{a} \\ d = -anx_0 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} m = x_0 + \frac{b}{a} \\ n = \left(x_0 + \frac{b}{a}\right)x_0 + \frac{c}{a} = x_0^2 + \frac{b}{a}x_0 + \frac{c}{a} \end{cases}$$

Тогда

$$x^2 + mx + n = x^2 + \left(x_0 + \frac{b}{a}\right)x + \left(x_0^2 + \frac{b}{a}x_0 + \frac{c}{a}\right) = 0$$

Для того, чтобы данное кубическое уравнение имело три различных действительных корня, необходимо, чтобы квадратное уравнение $x^2+mx+n=0$ имело два корня, т.е. $D \geq 0$.

Тогда

$$D = \left(x_0 + \frac{b}{a}\right)^2 - 4\left(x_0^2 + \frac{b}{a}x_0 + \frac{c}{a}\right) \geq 0$$

или

$$3x_0^2 + \frac{2b}{a}x_0 - \frac{b^2 - 4ac}{a^2} \leq 0$$

Решим это неравенство методом интервалов:

$$(x_0)_1 = \frac{-b - 2\sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}$$

$$(x_0)_2 = \frac{-b + 2\sqrt{b^2 - 3ac}}{3a}$$

Решением данного неравенства является интервал

$$\left[\frac{-b - 2\sqrt{b^2 - 3ac}}{a}, \frac{-b + 2\sqrt{b^2 - 3ac}}{a} \right]$$

Пусть

$$b^2 - 3ac = \Delta, \quad a_0 = \frac{-b - 2\sqrt{\Delta}}{3a}, \quad b_0 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{3a},$$

$$c_0 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{3a}, \quad d_0 = \frac{-b + 2\sqrt{\Delta}}{3a}$$

Здесь $a_0 \leq b_0 \leq c_0 \leq d_0$. Учитывая промежутки возрастания и убывания, получим график данной кубической функции (рис.2).

А теперь представим, что два корня кубического уравнения одинаковы, т.е. $x_0 > x_1 = x_2$.

Тогда $(x-x_0)(x-x_1)^2=0$, здесь $x_1=x_2=x_3$.

Тогда

$$\begin{aligned} (x^2 - 2x \cdot x_1 + x_1^2)(x - x_0) &= 0, \\ x^3 - x^2 \cdot x_0 - 2x^2 \cdot x_1 + 2x \cdot x_1 \cdot x_0 + x_1^2 \cdot x_0 &= 0, \\ x^3 + x^2(-x_0 - 2x_1) + x(2x_1x_0 + x_1^2) - x_1^2 \cdot x_0 &= 0, \end{aligned}$$

здесь $a=1, b=-(2x_1+x_0); c=2x_1 \cdot x_0 + x_1^2; d=-x_1^2 \cdot x_0$;

$$\begin{aligned} b_0 &= \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{3a} = \frac{2x_1 + x_0 - \sqrt{(2x_1 + x_0)^2 - 3 \cdot 1(2x_1 \cdot x_0 + x_1^2)}}{3} = \\ &= \frac{2x_1 + x_0 - \sqrt{4x_1^2 + 4x_1 \cdot x_0 + x_0^2 - 6x_1x_0 - 3x_1^2}}{3} = \\ &= \frac{2x_1 + x_0 - \sqrt{x_1^2 - 2x_1x_0 + x_0^2}}{3} = \frac{2x_1 + x_0 - \sqrt{(x_1 - x_0)^2}}{3} = \\ &= \frac{2x_1 + x_0 - (x_0 - x_1)}{3} = \frac{3x_1}{3} = x_1 \end{aligned}$$

Так как здесь $x_0 > x_1$, то $|x_1 - x_0| = x_0 - x_1$. Таким образом, в этом случае $x_1 = x_2 = x_3 = b_0$.

В этом случае

$$d_0 = \frac{-b + 2\sqrt{\Delta}}{3a} = \frac{2x_1 + x_0 + 2(x_0 - x_1)}{3} = \frac{3x_0}{3} = x_0$$

То есть $x_0 = d_0$

Аналогичным образом можно показать, что

при $x_0 < x_1 = x_2 = x_3$ получается $x_0 = \frac{-b - 2\sqrt{\Delta}}{3a} = a_0$.

Если все три корня будут одинаковы, то

$$(x-x_1)^3=0, \quad x^3-3x^2 \cdot x_1+3x \cdot x_1^2-x_1^3=0$$

Здесь $a=1, b=-3x_1, c=3x_1^2, d=3x_1^3$

Так как $\Delta = b^2 - 3ac = 9x_1^2 - 3 \cdot 1 \cdot x_1^2 = 0$, то $x_1 = x_2 = x_3 = x_0$.

В этом случае $a_0 = b_0 = c_0 = d_0$

Как видно, если два или все три корня повторяются, то эти корни совпадают с точками a_0, b_0, c_0, d_0 . Причем, если $x_1 = x_2 = c_0$, то $x_0 = a_0$, если $x_1 = x_2 = b_0$, то $x_0 = d_0$. На следующих рисунках это схематично показано для условия $a > 0$, так и при $a < 0$. Если же все три действительных корня различны, т.е. $x_1 \neq x_2 \neq x_3$, то $a_0 \leq x_1 \leq b_0, b_0 \leq x_2 \leq c_0, c_0 \leq x_3 \leq d_0$ (рис.3).

А теперь применим полученные интерва-

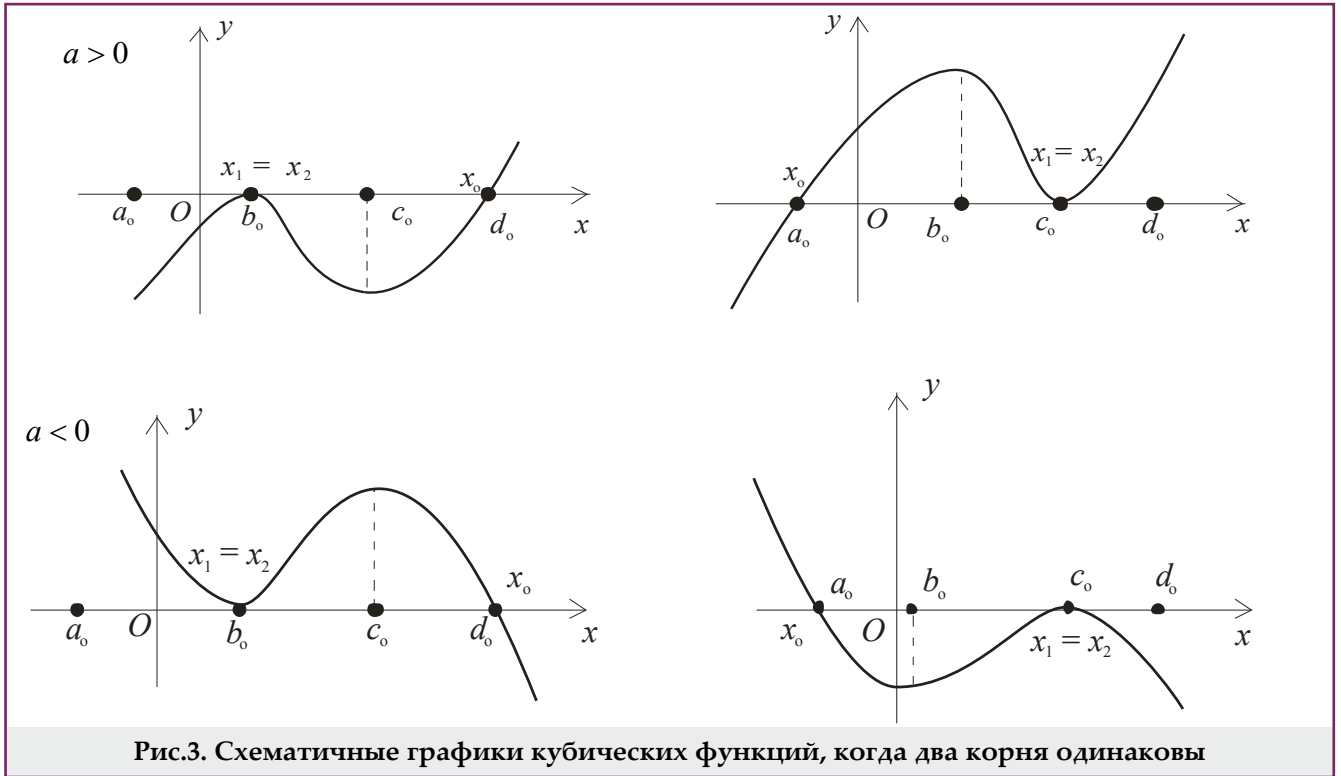


Рис.3. Схематичные графики кубических функций, когда два корня одинаковы

лы для корней уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, записанные с приведенными параметрами. Если приведенное уравнение (4) привести к виду $ax^3+bx^2+cx+d=0$ то мы получим $a=3P_r$, $b=-(P_r+8T_r)$, $c=9$, $x=V_r$. Тогда получаем:

1) для жидкого состояния:

$$\frac{1}{3} \leq V_r \leq \frac{1}{9P_r} \left(P_r + 8T_r - \sqrt{P_r^2 + P_r(16T_r - 81) + 64T_r^2} \right) \quad (6)$$

2) для двухфазного состояния

$$\frac{1}{9P_r} \left(P_r + 8T_r - \sqrt{P_r^2 + P_r(16T_r - 81) + 64T_r^2} \right) \leq V_r \leq \frac{1}{9P_r} \left(P_r + 8T_r + \sqrt{P_r^2 + P_r(16T_r - 81) + 64T_r^2} \right) \quad (7)$$

3) для газового состояния

$$\frac{1}{9P_r} \left(P_r + 8T_r + \sqrt{P_r^2 + P_r(16T_r - 81) + 64T_r^2} \right) \leq V_r \leq \frac{1}{9P_r} \left(P_r + 8T_r + 2\sqrt{P_r^2 + P_r(16T_r - 81) + 64T_r^2} \right) \quad (8)$$

На плоскости POV область состояний, определяемых условием $(\partial P/\partial V) > 0$, ограничена линией A_1KB_1 (на линии $(\partial P/\partial V) = 0$) (рис.1). Эта линия представляет собой границу устойчивых состояний. Эта линия представляет собой проекцию на плоскость POV пространственной кривой в пространстве термодинамических состояний PVT , которая называется спинопалей. Линия AKB является границей абсолютно устойчивых двухфазных состояний. Ей соответствует линия в пространстве состояний PVT называемая бинопалей (рис.1). Область, заключенная между проекциями бинопалей и спинопалей, соответствует метастабильным состояниям перегретой жидкости AKA_1 и пресыщенного пара BKB_1 .

Установим аналитический вид кривых, огра-

ничивающих область двухфазного состояния (бинопалей и спинопалей).

Для определения аналитического вида бинопалей в общем виде независимо от различных модификаций уравнения Ван-дер-Ваальса предположим, что это уравнение имеет вид:

$$ax^3+bx^2+cx+d=0 \quad (9)$$

Приведем кубическое уравнение в следующий вид:

$$y^3+py+q=0 \quad (10)$$

где $p = \frac{c}{a} - \frac{b^2}{3a^2}$ и $q = \frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a}$ (11)

Таким образом, нами показано, что при

$$\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3 < 0 \text{ и } p < 0, \text{ корни уравнения } y_1 \leq y_2 \leq y_3$$

находятся в следующих промежутках:

$$\begin{aligned} -2\sqrt{\frac{-p}{3}} \leq y_1 \leq -\sqrt{\frac{-p}{3}}, \quad -\sqrt{\frac{-p}{3}} \leq y_2 \leq \sqrt{\frac{-p}{3}}, \\ \sqrt{\frac{-p}{3}} \leq y_3 \leq 2\sqrt{\frac{-p}{3}} \end{aligned} \quad (12)$$

Известно, что второй корень находится в области двухфазного состояния.

Следовательно, для того, чтобы найти кривую, ограничивающую область двухфазного состояния, необходимо решить уравнение:

$$y^2 = -\frac{p}{3}, \quad \left(x + \frac{b}{3a}\right)^2 = \frac{b^2}{9a^2} - \frac{c}{3a} \quad (13)$$

или $x^2 + \frac{2b}{3a}x + \frac{c}{3a} = 0$ (14)

Как известно, для уравнения состояния, записанного с приведенными параметрами, уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид (4) [1-3].

Если формулу (4) написать в виде (9), то получим:

$$a=3P_r, \quad b=-(P_r+8T_r), \quad c=9, \quad x=V_r \quad (15)$$

Подставляя эти выражения в (14) и решая последнее, относительно P_r , получаем формулу:

$$P_r = \frac{16T_r V_r - 9}{9V_r^2 - 2V_r} \quad (16)$$

Если мы построим графики функции (16) при различных T_r , то получим семейство кривых (рис.1). Только одна из них является бинодалью. Эта та кривая, для которой при $V_r=1$ получается $P_r=1$. Тогда из (16)

$$\frac{16T_r - 9}{9 - 2} = 1 \Rightarrow T_r = 1 \Rightarrow \frac{T}{T_c} = 1 \Rightarrow T = T_c$$

Покажем, что эта точка является точкой максимума. Действительно,

$$P_r' = 0 \Rightarrow 8T_r V_r^2 - 9V_r + 1 = 0 \quad \text{или} \quad T_r = \frac{9V_r - 1}{8V_r^2} \quad (17)$$

при $V_r=1 \Rightarrow T_r=1$. Вообще все точки максимума

семейства кривых $P = \frac{16V_r T_r - 9}{9V_r^2 - 2V_r}$ находятся на графике функции (рис.4, кривая 2)

$$P = \frac{9V_r - 2}{9V_r^3 - 2V_r^2} \quad (18)$$

Последнее можно получить, подставляя (17) в (16). Следовательно, уравнение бинодали принимает вид:

$$P = \frac{16V_r - 9}{9V_r^2 - 2V_r} \quad (19)$$

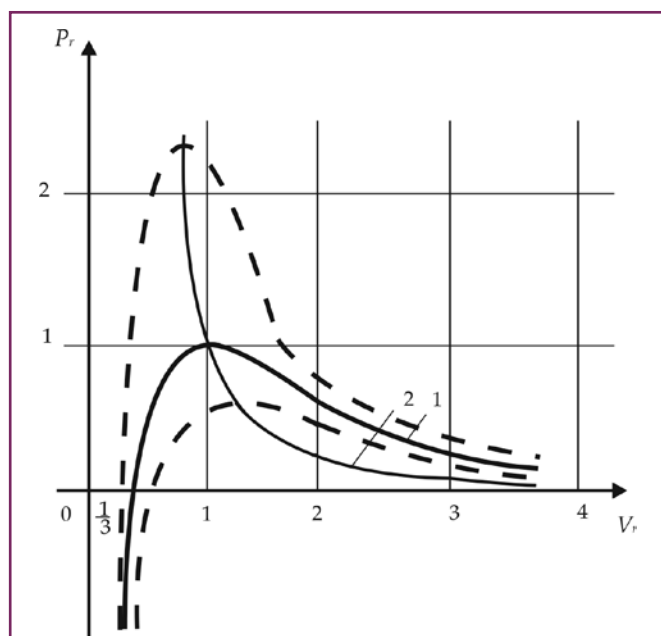


Рис.4. Семейство кривых: 1 – кривая бинодали; 2 – кривая точек максимума

Кривая бинодали также показана на рисунке 5 (кривая 2).

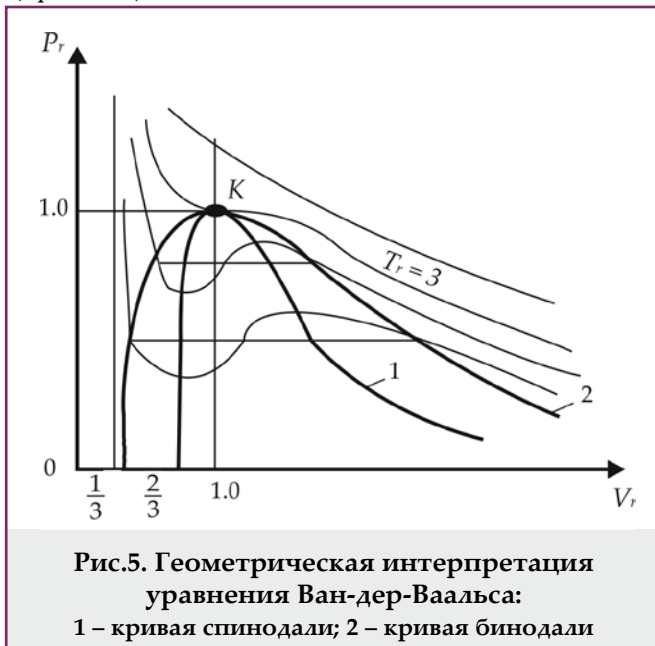


Рис.5. Геометрическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса: 1 – кривая спинодали; 2 – кривая бинодали

Таким образом, чтобы составить уравнение бинодали поступаем следующим образом. Зная уравнение состояния в виде $ax^3+bx^2+cx+d=0$ состав-

ляем уравнение $x^2 + \frac{2b}{3a}x + \frac{c}{3a} = 0$. Далее, подставляя выражения для a, b, c и x через P, V, T решаем полученное уравнение относительно P . Наконец, подставляя в уравнение $T=T_c$, получаем уравнение бинодали.

Для определения аналитического вида спинодали будем его искать в виде:

$$y = \frac{mx - n}{kx^3} \quad (20)$$

Здесь $x=V_r, y=P_r$. Для приведенного уравнения при $x = 1, y = 1$. Подставляя эти значения в уравнение (20), получаем

$$k = m - n \quad (21)$$

Точка (1:1) должна быть точкой максимума этой функции. Тогда

$$y' = 0; \quad \frac{(mx - n)' kx^3 - (mx - n)(kx^3)'}{(kx^3)^2} = \frac{mkx^3 - (mx - n) \cdot 3kx^2}{k^2 x^6} = 0$$

$$mkx^3 - 3ktx^2 + 3knx^2 = 0 \quad \text{или} \quad 2ktx^3 + 3knx^2 = 0$$

Разделив обе части на $kx^2 \neq 0$, мы получаем $-2tx + 3n = 0$ или $x = 3n/2t$. Так как в критической точке $x = 1$, то

$$3n/2t = 1, \quad n = 2t/3 \quad (22)$$

Подставляя (22) и (21) в (20), мы получаем

$$y = \frac{3x - 2}{x^3} \quad (23)$$

Эту же формулу можно получить другим способом. Действительно, для этого в приведенном

уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\left(y + \frac{3}{x^2}\right)\left(x - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot T \quad (24)$$

находим точку касания кривой с осью абсцисс. Так как в этой точке $y=0$ и $T=0.84375$, то мы полу-

чаем $\frac{3}{x^2}\left(x - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot 0.84375$. Решая это уравнение,

получаем:

$$\left(\frac{1}{x}\right)^2 - \frac{3}{x} + 2.25 = 0, \quad \left(\frac{1}{x}\right)^2 - 2\frac{3}{x^2} + \left(\frac{3}{2}\right)^2 = 0,$$

$$\left(\frac{1}{x} - \frac{3}{2}\right)^2 = 0 \quad \text{или} \quad x = 2/3$$

В уравнении (20) при $y = 0$ получаем

$$x = n/m = 2/3 \quad (25)$$

Тогда формулу (20), представляя в виде

$$y = \frac{mx - n}{(m - n)x^3} = \frac{x - \frac{n}{m}}{\left(1 - \frac{n}{m}\right)x^3} \quad \text{и учитывая (25), получаем}$$

$$y = \frac{x - \frac{2}{3}}{\left(1 - \frac{2}{3}\right)x^3} = \frac{3x - 2}{x^3}. \quad \text{Как видим, эта формула}$$

совпадает с (23), то есть формула $y = \frac{3x - 2}{x^3}$ полно-

стью описывает кривую спинодали.

Таким образом, подставляя $x=V_r$, $y=P_r$, полу-

чаем окончательную формулу для спинодали в виде $P_r = \frac{3V_r - 2}{V_r^3}$ (кривая спинодали показана на рисунке 5, кривая 1).

И, наконец, мы знаем, что на кривой спинода-

ли $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$. Если из уравнения Ван-дер-Ваальса,

решив его относительно P , найти $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ и под-

ставить в уравнение $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, то мы получим

выражение $T_r = \frac{(3V_r - 1)^2}{4V_r^3}$. Вновь подставляя последнее

выражение в уравнение Ван-дер-Ваальса, мы получим для спинодали ту же самую формулу

$$P_r = \frac{3V_r - 2}{V_r^3}.$$

Для наиболее общего уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V + c)(V + d)} \quad (26)$$

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 бинадали имеет вид:

$$P = \frac{2RV T_c + (c + d)RT_c - a_c}{3V^2 + 2V(c + d + b) + (cd - bc - bd)} \quad (27)$$

или

$$Z = \frac{PV}{RT_c} = \frac{2V^2 + V\left(d + c - \frac{a_c}{RT_c}\right)}{3V^2 + 2V(c + d + b) + (cd - bc - bd)} \quad (28)$$

Наиболее общее уравнение состояния Ван-дер-Ваальсового типа объединяет в себе уравнения Соаве-Редлиха-Квонга (SRK), Редлиха-Квонга (RK), Пенга-Робинсона (PR). Для доказательства правильности полученной формулы для уравнения бинадали напомним уравнение (27) в приведенном виде [1]:

$$P_r = \frac{T_r}{z_c^* V_r - \beta} - \frac{\alpha \varphi(T_r)}{(z_c^* V_r + \sigma)(z_c^* V_r + \delta)} \quad (29)$$

где $\alpha = \frac{a_c P_c}{R^2 T_c^2}$, $\beta = \frac{b P_c}{R T_c}$, $\sigma = \frac{c P_c}{R T_c}$, $\delta = \frac{d P_c}{R T_c}$, $z_c^* = \frac{P_c V_c}{R T_c}$, $P_r = \frac{P}{P_c}$, $T_r = \frac{T}{T_c}$, $V_r = \frac{V}{V_c}$.

Представим приведенное уравнение состояния (29) в виде $aV_r^3 + bV_r^2 + cV_r + d = 0$. Тогда получаем для a, b, c, d следующие выражения:

$$\begin{aligned} a &= P_r (z_c^*)^3, \quad b = P_r (z_c^*)^2 (\sigma + \delta - \beta) - (z_c^*)^3 T_r, \\ c &= P_r z_c^* \sigma \delta - P_r \beta (\sigma + \delta) z_c^* - z_c^* T_r (\sigma + \delta) + \alpha \varphi(T_r) z_c^*, \\ d &= -\sigma \delta (P_r \beta + T_r) \alpha \varphi(T_r) \beta \end{aligned} \quad (30)$$

Далее составляем уравнение в виде, в котором после подстановки выражений (30) и, решая последнее относительно P_r и подставляя $T_r = 1$, получаем окончательную формулу в виде:

$$P_r = \frac{\delta + \sigma - \alpha + 2V_r z_c^*}{3(z_c^*)^2 V_r^2 + 2V_r z_c^* (\delta + \sigma - \beta) + \sigma \delta - \beta (\delta + \sigma)} \quad (31)$$

Формула (31) является приведенным видом формулы (27).

Так как в критической точке при $T = T_c$ и $V = V_c$ получается $P = P_c$, то мы получаем при $T_r = 1$, $V_r = 1 \Rightarrow P_r = 1$.

Подставляя в последней формуле эти значения, мы должны получить тождество:

$$1 = \frac{\delta + \sigma - \alpha + 2z_c^*}{3(z_c^*)^2 + 2z_c^* (\delta + \sigma - \beta) + \sigma \delta - \beta (\delta + \sigma)} \quad (32)$$

Докажем, что последнее действительно является тождеством. Используем известные выражения [1]:

$$\sigma + \delta - \beta - 1 = -3z_c^* \quad (33)$$

$$\delta \sigma + \beta \sigma - \beta \delta - \delta - \sigma = 3(z_c^*)^2 - a \quad (34)$$

$$\sigma + \delta = -2z_c^* - a^{1/3} \quad (35)$$

Представим выражение (32) в виде:

$$3(z_c^*)^2 + 2z_c^*(\sigma + \delta - \beta) + (\delta\sigma + \beta(\delta + \sigma) - (\delta + \sigma)) + a - 2z_c^* = 0$$

Подставляя в этом уравнении (34) и (35), мы получаем:

$$3(z_c^*)^2 + 2z_c^*\left(\alpha^{\frac{1}{3}} - 2z_c^* - \beta\right) + \left(3(z_c^*)^2 - \alpha\right) + \alpha - 2z_c^* = 0$$

$$\text{или } 2(z_c^*)^2 + 2z_c^*\left(\alpha^{\frac{1}{3}} - \beta\right) - 2z_c^* = 0.$$

Разделив обе части последнего уравнения на $2z_c^*$, получаем уравнение в виде:

$$z_c^* + a^{1/3} - \beta - 1 = 0 \quad (36)$$

Наконец, подставляя выражение $\alpha^{\frac{1}{3}} = \sigma + \delta + 2z_c^*$

из (35) в (36), мы получаем: $\sigma + \delta - \beta - 1 = -3z_c^*$. А это, как видно из (33), является тождеством.

Следовательно, показано, что полученная формула для бинодали верна. Уравнение спинодали для наиболее общего уравнения состояния находится аналогично приведенному уравнению Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, в работе устанавливается аналитический вид кривых, ограничивающих область двухфазного состояния (бинодали и спинодали). Это позволяет установить состояние фазового равновесия системы углеводородов.

Литература

1. А.И.Брусиловский. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002.
2. А.Х.Мирзаянзаде, И.М.Аметов, А.Г.Ковалев. Физика нефтяного и газового пласта. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005.
3. А.Х.Мирзаянзаде, О.Л.Кузнецов, Х.С.Басниев, З.С.Алиев. Основы технологии добычи газа. М.: Недра, 2003.
4. Ш.К.Гиматулинов, А.И.Ширковский. Физика нефтяного и газового пласта. М.: Недра, 1982.
5. Г.Р.Гуревич, А.И.Брусиловский. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. М.: Недра, 1984.
6. Р.Рид, Д.Ю.Праусниц, Т.Шервуд. Свойства жидкостей и газов. М.: Химия, 1982.
7. П.А.Рехбиндер. Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. М.: Недра, 1978.
8. Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.

References

1. A.I.Brusilovskiy. Phase transformations in the development of oiland gas fields. M.: Graal Publ., 2002.
2. A.Kh.Mirzajanzade, I.M.Ametov, A.G.Kovalev. Physics of oil and gas reservoir. M.-Ijevsk: Institute of Computer Sciences, 2005.
3. A.Kh.Mirzajanzade, O.L.Kuznetsov, K.S.Basniev, Z.S.Aliev. Technology basis of gas production. M.: Nedra, 2003.
4. Sh.K.Gimatyndinov, A.I. Shirkovskij. Physics of oil and gas reservoir. M.: Nedra, 1982.
5. G.R.Gurevich, A.I.Brusilovsky. Handbook in calculation of gas state and properties of gas condensate mixtures. M.: Nedra, 1984
6. R.C.Reid, J.M.Prausnitz, T.K.Sherwood. The properties of gases and liquids. New York: McGraw-Hill, 1977.
7. P.A.Rehbinder. Surface phenomena in disperse systems: Colloid chemistry. M.: Nauka, 1978.
8. B.V.Deryagin, N.V.Churaev, V.M.Muller. Surface forces. M.: Nauka, 1985.

Прогнозирование фазового состояния углеводородов в пористой среде

Т.Ш.Салаватов¹, И.Р.Гасанов²

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку Азербайджан; ²НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Моделирование фазового состояния систем природных углеводородов в процессе разработки и эксплуатации залежей имеет большое значение. Их теоретической основой является знаменитое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового вида выгодно отличаются от различных модификаций многокоэффициентных уравнений своей простотой и возможностью аналитического определения корней. Это направление в разработке и применении уравнений состояния для моделирования фазового равновесия нефтегазоконденсатных смесей в последние годы стало доминирующим. В работе устанавливается аналитический вид кривых, ограничивающих область двухфазного состояния (бинодаль и спинодаль). Это позволяет установить состояние фазового равновесия системы углеводородов. Значения аналитического вида уравнения кривых, характеризующих двухфазное состояние, позволяют математически решать многие задачи разработки совместно с использованием других важных уравнений в одной системе. А это, в свою очередь, повышает качество проектирования и эксплуатации нефтяных и газоконденсатных месторождений.

Ключевые слова: фазовое равновесие; прогнозирование; неравенство; объем; давления; температура; бинодаль; спинодаль.

Karbohidrogenlərin məsaməli mühitdə faza vəziyyətinin proqnozlaşdırılması

T.Ş.Salavatov¹, İ.R.Həsənov²

¹Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan;

²«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Yataqların işlənməsi zamanı təbii karbohidrogen sistemlərinin faza vəziyyətinin modelləşdirilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bunların nəzəri əsasını Van-der-Vaals tənliyi və onun müxtəlif modifikasiyaları təşkil edir. Yerinə yetirilən hesablamaların əlverişli şəkildə sadəliyi və köklərin analitik şəkildə ifadə edilməsi bu tənlikləri çoxəmsəli tənliklərdən fərqləndirir. Belə ki, son illərdə yataqların işlənməsi zamanı karbohidrogenlərin faza vəziyyətinin modelləşdirilməsində bu istiqamət üstünlük təşkil edir. Məqalədə iki fazalı sahəni hədudlandıran əyrilərin (binodal, spinodal) analitik forması verilmişdir. Bu düsturların tətbiqi hidrodinamikanın digər düsturları ilə birgə riyazi məsələlərin həllini sadələşdirir. Bu isə öz növbəsində neft və qazkondensat yataqlarının layihələndirilməsinin və istismarının keyfiyyətini yaxşılaşdırır.

Açar sözlər: fazaların tarazlığı; proqnozlaşdırma; həcm; təzyiq; temperatur; binodal; spinodal.