

УДК 622.276.031:532.529.5

Т. С. Ющенко

Московский физико-технический институт (государственный университет)

Математическое моделирование трехфазного равновесия в природных газоконденсатных системах при наличии минерализованного раствора воды

Рассматривается применение современного метода расчета фазового равновесия в природных газоконденсатных системах с учетом наличия минерализованного раствора воды в порах коллектора. Метод моделирования основан на использовании трехпараметрического уравнения состояния Peng–Robinson и правила смешивания Huron–Vidal.

Предлагаются новые значения параметров, используемых в правиле смешивания Huron–Vidal, позволяющие повысить точность описания фазового равновесия в бинарных смесях компонент природной углеводородной системы и воды в широком диапазоне изменений давлений и температур.

Влияние остаточной воды на поведение пластовой газоконденсатной системы при разработке залежи оценивается на основе результатов математического моделирования исследования на истощение при постоянном объеме (CVD-тест) с применением указанного метода расчета многофазного равновесия. Приводятся примеры влияния остаточной воды на PVT-свойства реальных газоконденсатных систем, различающихся начальными пластовыми термобарическими условиями, потенциальным содержанием стабильного конденсата (C_{5+}) и компонентным составом.

Ключевые слова: PVT-модель, пластовая газоконденсатная смесь, трехфазное равновесие, остаточная вода, правила смешивания Huron–Vidal, CVD-тест.

T. S. Yushchenko

Moscow Institute of Physics and Technology (State University)

Mathematical modeling of three-phase equilibria in natural gas condensate systems in the presence of mineralized water

The paper considers a mathematical method of phase equilibria calculation in natural gas condensate systems taking into account the presence of brine in reservoir media. This mathematical method is based on the three-parameter Peng–Robinson cubic equation of state and the Huron–Vidal mixing rule.

The new values of Huron–Vidal mixing rule parameters are proposed, allowing us to phase equilibria calculation for binary mixtures of the natural gas condensate systems component and water in a wide range of pressure and temperature.

The effect of the presence of residual water on the phase behavior of constant volume depletion test mathematical modeling results using the discussed method. the residual water presence effect on the PVT-properties of natural gas condensate systems distinguished by the initial reservoir conditions, the potential content of stable condensate (C_{5+}) and compositions are given.

Key words: PVT-model, gas condensate mixture, three-phase equilibria, residual water, Huron–Vidal mixing rule, CVD.

1. Введение

Природная углеводородная газоконденсатная смесь контактирует в пласте с минерализованным водным раствором как в виде остаточной воды, так и в виде краевых и подстилающих вод. Вследствие этого углеводородная смесь содержит пары воды. Их концентрация

в пластовом газе (влагосодержание) зависит от давления, температуры, компонентного состава смеси и минерализации воды.

Наличие минерализованного раствора воды в порах коллектора оказывает определенное влияние на фазовое поведение углеводородной системы и ее PVT-свойства на всех этапах разработки залежей и, следовательно, влияет на давление начала конденсации, давление максимальной конденсации, коэффициент извлечения конденсата и компонентоотдачу углеводородов. Особую актуальность этот вопрос приобретает для пластовых систем с высокой начальной пластовой температурой.

Вопрос о влиянии остаточной воды на PVT-свойства пластовой углеводородной системы рассматривается во многих источниках по разработке газоконденсатных месторождений [1, 2]. В литературе приведены результаты экспериментальных исследований по определению влагосодержания газов как для бинарных систем «вода–газ» [3, 4], так и для многокомпонентных систем [5]. Пример фазовой диаграммы природной газоконденсатной системы при наличии воды представлен на рис. 1. Для расчета влагосодержания природных углеводородных систем разработаны эмпирические формулы, которые активно применяются в инженерной практике [6].

Математические методы учета наличия минерализованного водного раствора в многокомпонентной смеси при моделировании PVT-свойств природной углеводородной системы основаны на применении уравнений состояния [6, 7] или коэффициентов активности [8, 9]. Один из современных и удобных методов моделирования многофазного равновесия в системе «природная многокомпонентная углеводородная система – минерализованный раствор воды» при проектировании и мониторинге разработки газоконденсатных месторождений использует уравнение состояния и правило смешивания Хьюрона–Видаля (Huron–Vidal) [10, 11]. Этот метод включен в специализированные PVT-симуляторы и основан на совместном применении уравнений состояния и коэффициентов активности.

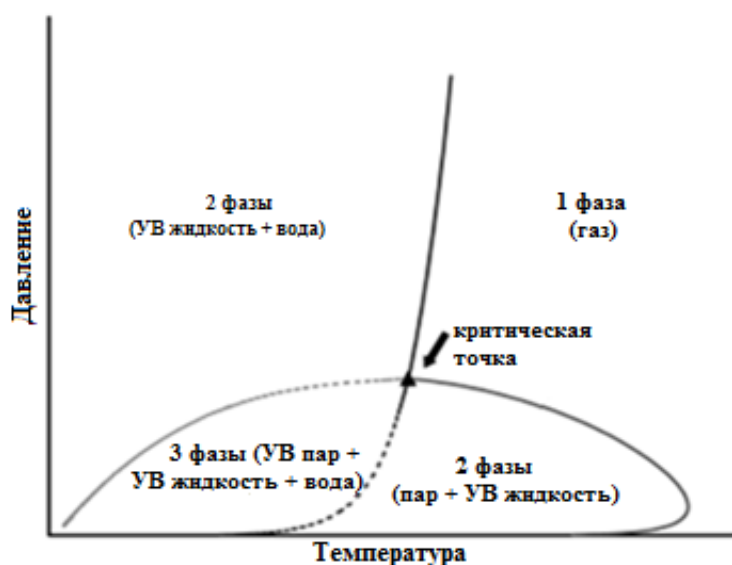


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы «пластовая углеводородная газоконденсатная смесь – вода»

2. Об учете воды при моделировании фазового равновесия

Использование кубических уравнений состояния с классическим правилом смешивания основывается на предположении, что молекулы в каждой из фаз располагаются случайным образом. Это предположение неприменимо для воды или спиртов, растворенных в углеводородной фазе, так как их молекулы имеют полярную структуру. Традиционно для описания таких систем используются модели, основанные на коэффициентах активности, например, UNIQUAC [8] или UNIFAC [9]. Эти модели не применяются для моделирования

парожидкостного равновесия в пластовых условиях, поскольку они работают лишь при низких давлениях. Вследствие этого для описания взаимодействия между молекулами воды и другими компонентами пластовой системы в широком диапазоне термобарических условий были разработаны различные методы, основанные на применении уравнения состояния (Сорейд (Soreide) и Витсон (Whitson), Хьюрон и Видаль, Кабади (Kabadi) и Даннер (Danner) [7, 10, 11].

2.1. Правило смешивания Huron–Vidal

Хьюрон и Видаль предложили метод расчета фазового равновесия в системах, содержащих воду [10], который подходит для моделирования парожидкостного равновесия в процессе проектирования разработки газоконденсатных залежей. Они совместили методы моделирования фазового равновесия, основанные на применении уравнения состояния и коэффициентов активности.

Используя NRTL (non-random two liquids) модель, энергию Гиббса с применением кубического уравнения состояния можно рассчитать следующим образом:

$$G_{\infty}^E = RT \sum_{i=1}^N y_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} B_j y_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^N B_k y_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})}, \quad (1)$$

где N – количество компонент в смеси, R – универсальная газовая постоянная, $\frac{\text{Дж}}{\text{К моль}}$; T – температура, К; B_j – параметр уравнения состояния для j -й компоненты; y_i – мольная доля i -й компоненты; α_{ij} – параметр, который учитывает то, насколько мольная доля компоненты i , находящейся рядом с компонентой j , может отклоняться от средней величины мольной доли компоненты i в фазе (то есть данный параметр учитывает неслучайность распределения молекул в смеси. Если параметр α_{ij} равен нулю, то молекулы смеси располагаются в фазе равномерно); τ_{ij} – параметр правила смешивания, который определяется следующим образом:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}, \quad (2)$$

где g_{ij} – коэффициент взаимодействия между молекулами разных компонент, g_{jj} – коэффициент взаимодействия между молекулами одной компоненты. Таким образом, параметр τ_{ij} выражает разницу величины энергии взаимодействия компонент i и j между собой от величины энергии взаимодействия молекул компоненты j друг с другом.

Параметры τ_{ij} , α_{ij} определяются для различных компонент методом адаптации результатов моделирования к экспериментальным данным.

Хьюрон и Видаль предложили рассчитывать параметр A кубического уравнения состояния не по классическому правилу смешивания, а другим методом [10, 11]:

$$A = B \left[\sum_{i=1}^N \left(y_i \frac{A_i}{B_i} \right) - \frac{G_{\infty}^E}{\lambda} \right], \quad (3)$$

где A_i , B_i – параметры кубического уравнения состояния для i -й компоненты, A , B – параметры уравнения состояния для N -компонентной смеси, G_{∞}^E – значение энергии Гиббса (1); λ – константа, которая для уравнения состояния Пенга–Робинсона (Peng–Robinson) вычисляется по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{\sqrt{2} + 1}{\sqrt{2} - 1} \right). \quad (4)$$

Коэффициент летучести i -й компоненты в этом случае вычисляется из следующего равенства:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{f_i}{y_i p} = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{A_i}{B_i RT} - \frac{\ln(\gamma_i)}{\lambda} \right) \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B}, \quad (5)$$

где f_i – летучесть i -й компоненты; p – давление, МПа; Z – Z -фактор (коэффициент сверхсжимаемости); γ_i – коэффициент активности i -й компоненты, который вычисляется по формуле [10]:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} (G_\infty^E + \sum_{j=1}^N \frac{\partial G_\infty^E}{\partial y_j} (\delta_{ij} - y_j)) = \frac{1}{RT} (G_\infty^E - \sum_{j=1}^N \frac{\partial G_\infty^E}{\partial y_j} y_j + \frac{\partial G_\infty^E}{\partial y_i}) = \frac{1}{RT} \frac{\partial G_\infty^E}{\partial y_i}, \quad (6)$$

Если продифференцировать (1) по y_i , то мы получим выражение для расчета коэффициента активности i -й компоненты:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N y_j \tau_{ji} B_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^N y_k B_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} + \sum_{j=1}^N \frac{y_j B_i \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}{\sum_{k=1}^N y_k B_k \exp(-\alpha_{kj} \tau_{kj})} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N y_l B_l \tau_{li} \exp(-\alpha_{li} \tau_{li})}{\sum_{k=1}^N y_k B_k \exp(-\alpha_{kj} \tau_{kj})} \right). \quad (7)$$

Отметим, что вместо одного параметра для классического правила смешивания (коэффициента парного взаимодействия), в правиле смешивания Хьюрона–Видаля используются два параметра: α_{ij} , τ_{ij} .

Значения параметров правила смешивания Хьюрона–Видаля были ранее определены для взаимодействия воды и метанола с легкими углеводородами (метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, гексаны), а также с азотом, диоксидом углерода, сероводородом [11].

Специальные параметры α_{ij} , τ_{ij} правила смешивания Хьюрона–Видаля необходимо определять только для пар компонент, одна из которых является полярной (например: вода, спирты, соли). Для взаимодействия неполярных компонент между собой при этом используется классическое правило смешивания.

Правило Хьюрона–Видаля приводится к классическому правилу смешивания [11], если определить параметры α_{ij} , g_{ii} , g_{ij} следующим образом:

$$\alpha_{ij} = 0, \quad g_{ii} = -\frac{A_i}{B_i RT} \lambda, \quad g_{ij} = -2 \frac{\sqrt{B_i B_j}}{B_i + B_j} \sqrt{g_{ii} g_{jj}} (1 - k_{ji}), \quad (8)$$

где k_{ji} – коэффициент парного взаимодействия между j -й и i -й компонентами.

Отметим, что в этом заключается большое преимущество правила Хьюрона–Видаля.

Педерсен (Pedersen) и др. [11] в 2001 году предложили для вычисления коэффициентов g_{ji} , g_{ij} линейную зависимость от температуры:

$$g_{ij} - g_{jj} = (g'_{ij} - g'_{jj}) + T(g''_{ij} - g''_{jj}). \quad (9)$$

$$g_{ji} - g_{ii} = (g'_{ji} - g'_{ii}) + T(g''_{ji} - g''_{ii}). \quad (10)$$

Здесь i – это H_2O , j – N_2 , CO_2 , C_1 , C_2 , C_3 , $n\text{C}_4$. Коэффициенты g'_{ij} , g''_{ij} , g'_{ji} , g''_{ji} , g'_{jj} , g''_{jj} , g'_{ii} , g''_{ii} – константы.

Также Педерсен и др. [11] были предложены значения параметров $\alpha_{ij, \tau_{ji}}$, τ_{ij} , где i – это вода (H_2O) или метанол (CH_3OH), а j – N_2 , CO_2 , H_2S , C_1 , C_2 , C_3 , $n\text{C}_4$, $i\text{C}_5$, $n\text{C}_5$, $n\text{C}_6$.

Как известно, пластовая вода содержит в своем составе ряд различных солей: NaCl , KCl , CaCl_2 и др. Применение трехпараметрического уравнения состояния Пенга–Робинсона с использованием правила смешивания Хьюрона–Видаля позволяет при расчете фазового равновесия в системе природная газоконденсатная смесь / остаточная вода учитывать наличие солей в минерализованном растворе воды. Значения параметров правила смешивания Хьюрона–Видаля для взаимодействия солей с остальными компонентами смеси были получены Педерсен [11].

2.2. Математическое моделирование трехфазного равновесия

Обычно при прогнозировании разработки газоконденсатного месторождения считают, что пластовая природная газоконденсатная смесь может находиться в одно- или двухфазном состоянии в зависимости от термобарических условий. Если мы будем рассматривать

пластовую систему как совокупность газоконденсатной углеводородной смеси и минерализованного раствора воды, то такая система при определенных термобарических условиях может находиться в состоянии трехфазного равновесия (паровая и две жидких фазы, см. рис 1).

Методы моделирования двухфазного парожидкостного равновесия в природных углеводородных системах описаны во многих монографиях и научных статьях [6, 7, 11]. Каковы же особенности расчета трехфазного равновесия?

Для того, чтобы быть уверенным в правильном физическом решении задачи фазового равновесия, необходимо последовательно исследовать стабильность каждой из фаз, получаемых в процессе моделирования. Поэтому для корректного расчета трехфазного равновесия в многокомпонентной системе, содержащей минерализованный раствор воды и газоконденсатную смесь, необходимо:

— определить, стабильна ли исходная многокомпонентная система при заданных термобарических условиях. Для этого проводится тест на стабильность [12, 13] для исходного компонентного состава, и если система нестабильна, то рассчитывается компонентный состав двух равновесных фаз [13] с использованием в качестве начального приближения идеальных констант равновесия K_i компонентов смеси формулы Вильсона (Wilson):

$$K_i = \frac{\exp [5.37(1 + \omega_i)(1 - \frac{T_{ci}}{T})]}{\frac{p}{p_{ci}}}, \quad (11)$$

где ω_i , T_{ci} , p_{ci} – ацентрический фактор, критическая температура, критическое давление i -й компоненты соответственно;

— проверить устойчивость полученных фаз с использованием теста на стабильность;
— если хоть одна из двух фаз является нестабильной, то необходимо рассчитать компонентный состав трех равновесных фаз (3-phase flash test).

Для каждого компонента смеси должно выполняться уравнение материального баланса (13), связывающее мольную долю этого компонента в исходной смеси z_i и его концентраций в сосуществующих фазах (y_i^V , x_i^{L1} , x_i^{L2}) и доли фаз F_V , F_{L1} , F_{L2} .

$$z_i = y_i^V F_V + x_i^{L1} F_{L1} + x_i^{L2} (1 - F_V - F_{L1}), \quad i = \overline{1, N}. \quad (12)$$

Коэффициент распределения i -го компонента между фазами иначе называют *константой равновесия*. При решении задачи трехфазного равновесия для каждого компонента вычисляют две константы равновесия. В качестве первой константы равновесия K_i^1 рекомендуется [15] использовать отношение мольных долей i -й компоненты в паровой и первой жидкой фазах, а в качестве второй константы равновесия K_i^2 – отношение мольных долей i -й компоненты во второй и первой жидких фазах:

$$K_i^1 = \frac{y_i^V}{x_i^{L1}}, \quad K_i^2 = \frac{x_i^{L2}}{x_i^{L1}}. \quad (13)$$

В качестве первого приближения для константы K_i^1 можно использовать распределение мольных долей i -й компоненты в фазах, полученных при расчете двухфазного равновесия; а для K_i^2 используются результаты теста на стабильность для нестабильной фазы, полученной при расчете двухфазного равновесия. Также в качестве первого приближения можно использовать для K_i^1 формулу Вильсона (11), а для K_i^2 [15]:

$$K_i^2 = 10^6 \frac{p T_{ci}}{p_{ci} T}. \quad (14)$$

Для определения доли F_V , F_{L1} , F_{L2} каждой фазы в состоянии равновесия при известном начальном составе смеси и значениях констант равновесия необходимо решить систему

из трех уравнений, которые получаются элементарными преобразованиями [6, 11] из уравнений материального баланса (12):

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N \frac{y_i(K_i^1 - 1)}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}} = 0, \\ \sum_{i=1}^N \frac{y_i(K_i^2 - 1)}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}} = 0, \\ F_V + F_{L1} + F_{L2} = 1. \end{cases} \quad (15)$$

Уравнения (15) являются аналогом уравнения Рэчфорда–Райза (Rachford–Rice) для трехфазного равновесия. После решения системы уравнений (15) относительно F_V , F_{L1} , F_{L2} рассчитываются мольные составы равновесных фаз:

$$\begin{cases} x_i^V = \frac{y_i K_i^1}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}}, \\ x_i^{L2} = \frac{y_i K_i^2}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}}, \\ x_i^{L1} = \frac{y_i}{1 + (K_i^1 - 1)F_V + (K_i^2 - 1)F_{L2}}. \end{cases} \quad (16)$$

Далее вычисляются летучести компонент сосуществующих фаз с использованием (5), и если летучести компонент не равны между собой с заданной точностью, то оцениваются новые значения констант равновесия и заново решается система (15). То есть далее метод аналогичен расчету двухфазного равновесия [7].

Стоит отметить, что при решении задач двухфазного равновесия уравнение Рэчфорда–Райза можно было однозначно решить методом деления отрезка пополам (метод бисекции) и получить решение в заданном диапазоне от 0 до 1. При решении задач многофазного равновесия применение метода Ньютона не всегда приводит к искомому решению системы уравнений (15), так как результат зависит от принятого начального приближения. Поэтому получить решение в необходимом диапазоне иногда проблематично. Причем сложность нахождения корректного решения с помощью метода Ньютона растет с увеличением количества компонент в системе.

Для оптимизации и автоматизации процесса поиска корней системы (15) предложено несколько математических методов, в числе которых метод оптимизации энергии Гиббса [13] и метод глобальной оптимизации (метод туннелирования) [14].

3. Моделирование бинарных систем «вода–газ»

Для адекватного моделирования фазового равновесия в многокомпонентных системах, содержащих воду, необходимым условием является корректное описание парожидкостного равновесия бинарных смесей воды с остальными компонентами.

На основе экспериментальных данных о фазовом равновесии в бинарных системах, содержащих воду [15], авторами данной статьи были получены значения параметров α_{ij} , $\frac{g'_{ij} - g'_{jj}}{R}$, $\frac{g''_{ij} - g''_{jj}}{R}$, $\frac{g'_{ji} - g'_{ii}}{R}$, $\frac{g''_{ji} - g''_{ii}}{R}$ правила смешивания Хьюрона–Видалья. Критерием служило воспроизведение доли воды в паровой фазе ее бинарных смесей с метаном, этаном, пропаном, н-бутаном, азотом, диоксидом углерода и сероводородом (табл. 1).

Так как пластовые температуры для газоконденсатных месторождений обычно лежат в диапазоне от 50 °С до 150 °С, а давления – от 2,5 МПа до 70 МПа, то адаптация параметров правила смешивания Хьюрона–Видалья велась прежде всего на экспериментальные данные в этом диапазоне.

Для всех бинарных смесей относительная погрешность расчета влагосодержания паровой фазы в диапазоне температур от 50 до 150 °С и давлений от 2,5 до 70 МПа не превышает

Т а б л и ц а 1

Значения параметров в правиле смешивания Хьюрона–Видаля для бинарных смесей «вода–второй компонент».

Второй компонент	$\frac{(g'_{12}-g'_{22})}{R} (K)$	$\frac{(g''_{12}-g''_{22})}{R} (-)$	$\frac{(g'_{21}-g'_{11})}{R} (K)$	$\frac{(g''_{21}-g''_{11})}{R} (-)$	α_{ij}
N ₂	-64,5	-1,05	3500	-1,00	0,08
CO ₂	-4127	8,90	5230	-8,00	0,03
H ₂ S	0,00	2,90	1250	-1,50	0,03
C ₁	-1500	11,00	4050	-5,20	0,16
C ₂	-804,3	-0,20	4280	-3,00	0,09
C ₃	-1584	-0,44	4750	-3,30	0,07
nC ₄	4968	-19,60	1567	5,70	0,06

5%. В качестве примеров на рис. 2, 3 приведены результаты расчетов для бинарных смесей воды с метаном и сероводородом.

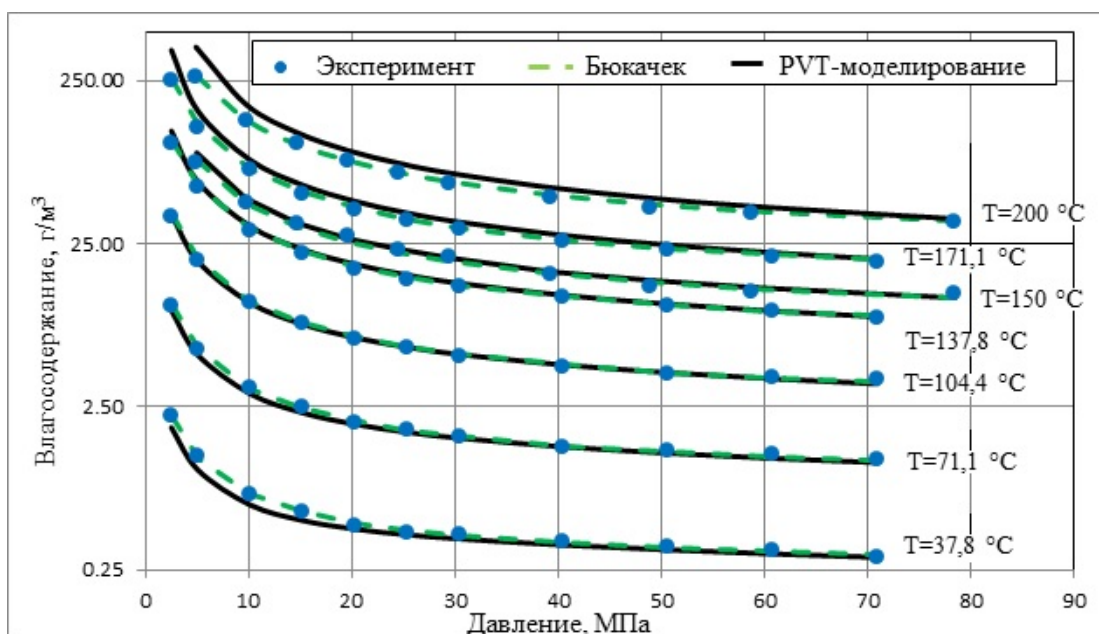


Рис. 2. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной смеси «метан (CH₄)–вода». Экспериментальные данные Намиота А. Ю. [15]

При температуре свыше 200 °C погрешность увеличивается во всем диапазоне изменений давления. Для тяжелых фракций были использованы независимые от температуры параметры правила смешивания Хьюрона–Видаля, полученные Педерсен [11] и Заглуолом (Zaghoul) [16].

В инженерной практике для описания насыщенности паровой фазы водой используют величину W (влагосодержание), выражаемую в $\frac{г}{м^3}$ (или $\frac{кг}{1000м^3}$). Влагосодержание рассчитывается как частное от деления массы водяных паров на приведенный к стандартным условиям объем газа, в котором содержатся эти пары воды. С повышением температуры влагосодержание газа возрастает, а с повышением давления – падает.

В настоящее время для оценки влагосодержания природных газов используют метод, предложенный Бюкачком (Bucasek) в 1955 г.

Считается, что на основе формулы Бюкачека можно оценить влагосодержание метанового газа (с относительной плотностью 0,6) при давлениях до 69 МПа и температурах до 238 °C с погрешностью, не превышающей 5% [6].

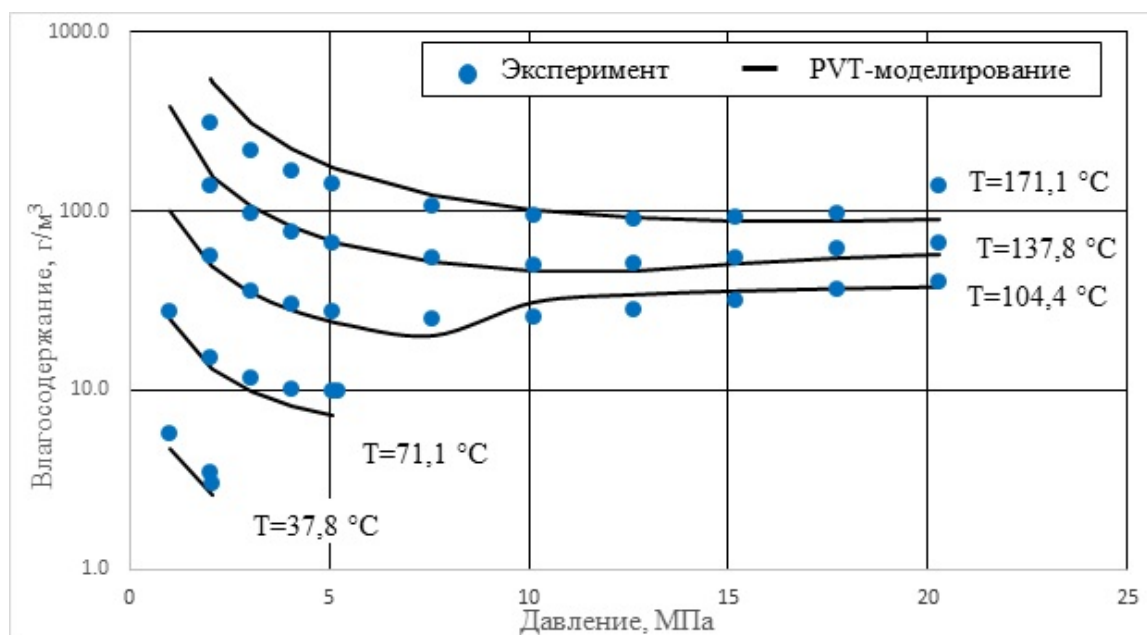


Рис. 3. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной смеси «сероводород (H_2S)–вода». Экспериментальные данные Намиота А. Ю. [15]

Отметим, что влагосодержание газа, находящегося в равновесии с минерализованным раствором воды, уменьшается по мере роста концентрации солей в воде. Увеличение относительной плотности газа (или молекулярной массы) также приводит к уменьшению его влагосодержания.

Авторы провели сравнение результатов расчета влагосодержания газов с использованием формулы Бюкачека и моделирования парожидкостного равновесия с применением уравнения состояния Пенга–Робинсона и правила смешивания Хьюрона–Видаля. Расхождение в результатах расчета влагосодержания метана (CH_4), находящегося в равновесии с водой, методом Бюкачека и методом, основанным на применении уравнения состояния, не превысила 5% (рис. 2) для давлений до 70 МПа и температур от 50 до 200 °С. С увеличением относительной плотности газа погрешность определения влагосодержания с помощью формулы Бюкачека возрастает, в отличие от использования метода моделирования с применением уравнения состояния и правила смешивания Хьюрона–Видаля.

4. Моделирование PVT-свойств природных газоконденсатных смесей с учетом наличия остаточной воды в коллекторе

Для определения PVT-свойств пластового флюида при проектировании разработки газоконденсатных месторождений проводят комплексное физическое и математическое моделирование контактной конденсации и исследования на истощение при постоянном объеме (constant volume depletion test, CVD). В результате этих исследований получают величину давления начала ретроградной конденсации, прогнозные данные о динамике ретроградной конденсации и последующего испарения жидкой фазы при уменьшении давления, о составе и свойствах добываемой смеси, о коэффициентах конденсато- и компонентоотдачи.

При этом стандартные CVD-тесты не учитывают наличие остаточной минерализованной воды в порах коллектора и соответственно не учитывают ее влияние на PVT-свойства пластовой углеводородной системы при разработке залежи. Ни в одном из современных PVT-симуляторов не реализован алгоритм расчета многофазного CVD, учитывающий наличие минерализованного раствора воды в пластовой системе. Поэтому вопрос о математическом моделировании многофазного CVD-теста пластовой углеводородной системы

в присутствии воды и оценке изменения основных параметров газоконденсатной смеси в процессе разработки является актуальным.

В данной работе оценивается влияние минерализованного раствора воды на PVT-свойства природных газоконденсатных углеводородных систем различных месторождений России в процессе разработки с использованием математического моделирования, основанного на применении уравнения состояния Пенга–Робинсона и правила смешивания Хьюрона–Видаля, а также методов расчета многофазного равновесия.

В качестве примеров рассмотрим две природные газоконденсатные системы, находящиеся в разных пластовых термобарических условиях и содержащие различное количество стабильного конденсата. Источником исходных данных для создания PVT-моделей послужили технические отчеты о лабораторных исследованиях представительных проб газоконденсатных углеводородных пластовых смесей. С использованием алгоритма адаптации PVT-модели к экспериментальным данным, описанным в [17], были созданы модели пластовых газоконденсатных углеводородных смесей, которые с высокой точностью воспроизводят основные PVT-свойства систем (погрешность составляет менее 1%), в том числе и кривые потерь насыщенного конденсата при CVD-тесте. Компонентный состав и основные PVT-свойства углеводородных смесей приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Компонентный состав и PVT-свойства газоконденсатных углеводородных смесей

Параметры	Компонентный состав %, мол				
	Смесь 1	Смесь 2			
Пластовая температура, °С	107,9	55,45			
Пластовое давление, МПа	65,4	25,72			
Давление начала конденсации, МПа	50,5	23,02	CO ₂	0,544	0,136
			N ₂	0,255	0,005
Z - фактор при пластовых условиях	1,48	0,88	C ₁	78,813	92,077
			C ₂	7,682	4,080
Потенциальное содержание конденсата (C ₅₊) в пластовом газе, г/ст.м ³ сухого газа	430	75,4	C ₃	4,058	1,420
			iC ₄	0,942	0,285
			nC ₄	1,309	0,382
Конденсатогазовый фактор, см ³ /м ³	761	143,5	iC ₅	0,455	
			nC ₅	0,430	0,258
Температура в сепараторе, °С	12	-29	C ₆	0,525	0,194
Давление в сепараторе, МПа	4,51	3,3	C ₇	0,744	0,260
Плотность стабильного конденсата, кг/м ³	793	730	C ₈	0,913	0,422
			C ₉	0,526	0,161
Молярная масса стабильного конденсата (C ₅₊), г/моль	159	108	C ₁₀	0,444	0,109
Относительная плотность смеси	0,97	0,65	C ₁₁₊	2,359	0,211

Углеводородные смеси смешивались с минерализованным раствором воды (молярная доля NaCl в воде составляла 0,03) таким образом, что при пластовых условиях объемная доля остаточной воды равнялась 10% (молярная доля минерализованного раствора воды для смеси 1 – 0,33; для смеси 2 – 0,4) и 40% (молярная доля минерализованного раствора воды для смеси 1 – 0,75; для смеси 2 – 0,8) соответственно.

Для углеводородных смесей, находящихся в контакте с минерализованным раствором воды, рассчитывалось давление начала ретроградной конденсации, моделировался CVD-тест и оценивалось изменение основных PVT-параметров системы.

Как видно на рис. 4а, наличие минерализованного раствора воды в системе повышает значение давления начала ретроградной конденсации и увеличивает выпадение конденсата при близких к нему давлениях для смеси 1. Если в системе без воды давление начала

конденсации составляет 48,54 МПа, то при объемной доле воды 10% давление начала конденсации равняется 49,70 МПа, а при объемной доле воды 40% – 49,73 МПа.

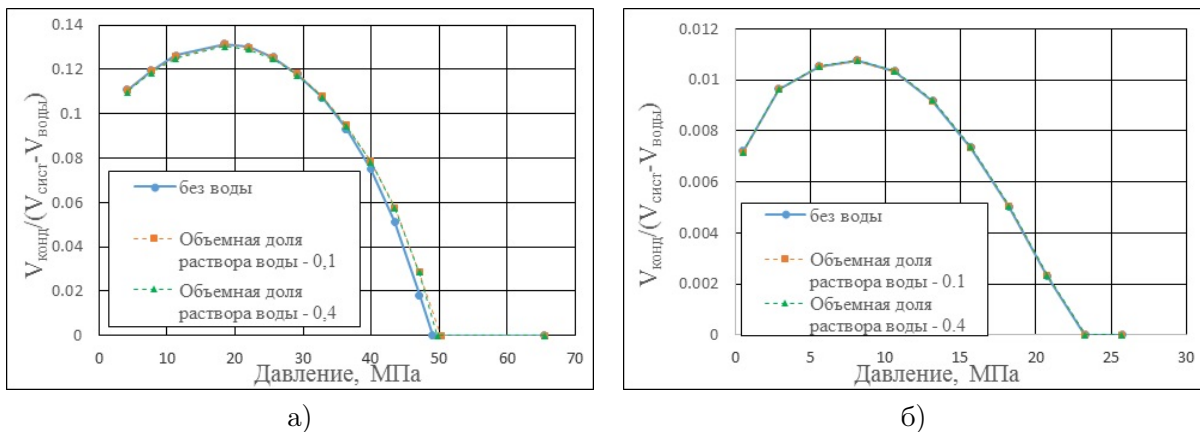


Рис. 4. Кривые потерь насыщенного конденсата по результатам CVD-теста при различном содержании минерализованного раствора воды в системе для смеси 1 (а) и смеси 2 (б)

Для смеси 2 влияние раствора воды на поведение системы незначительное (см. рис 4б). При различном содержании минерализованного раствора воды в смеси 2 давление начала конденсации оставалось практически одинаковым, также не наблюдалось существенных изменений в объеме выпавшего конденсата при CVD-тесте. Различное влияние воды на смеси 1 и 2 в первую очередь связано с тем, что пластовая температура смеси 1 (107.9 °C) намного выше чем у смеси 2 (55.45 °C).

Существует ряд экспериментальных работ [5], в которых оценивается влияние воды на поведение PVT-свойств пластовой системы в процессе разработки. В этих работах указывается на то, что наличие воды в системе влияет на поведение природной газоконденсатной системы различным образом. Степень влияния зависит от пластовых термобарических условий и состава пластовой смеси. Данные PVT-моделирования для природной газоконденсатной смеси, приведенные в данной статье, коррелируются с результатами экспериментальных работ [5], что также подтверждает возможность применения предложенного метода математического моделирования для расчета PVT-свойств углеводородных смесей с учетом наличия остаточной воды в коллекторе.

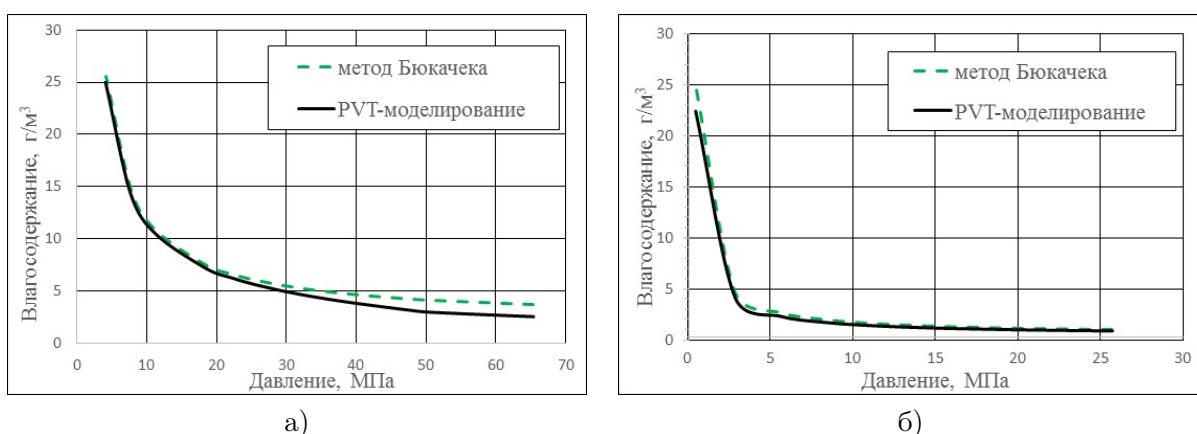


Рис. 5. Влажность пластового газа по результатам CVD-теста при наличии минерализованного раствора воды в системе для смеси 1 (а) и смеси 2 (б)

Авторами проводилось сравнение расчета влажности пластового газа для смесей 1 и 2 при CVD-тесте, рассчитанного с помощью математического метода, основанного на использовании уравнения состояния Пенга–Робинсона и правила смешивания Хьюрона–Видаля, а также метода Бюкачека с поправкой на солёность воды и плотность газа

(рис. 5а, 5б). Для смеси 2 (рис. 5б) отклонение в расчете влагосодержания не превышает 10%, в то время как для смеси 1 (рис. 5а) при высоких давлениях отклонения достигает 30%. Это связано с тем, что погрешность расчета влагосодержания методом Бюкачека при относительных плотностях газа равных и больше 1 увеличивается. То есть точность результатов расчета при использовании формулы Бюкачека снижается при уменьшении содержания метана в природном газе.

5. Выводы

Содержание остаточной воды в порах коллектора может влиять на PVT-свойства природной газоконденсатной системы в процессе разработки месторождения. Степень влияния зависит от компонентного состава газоконденсатной смеси и пластовых термобарических условий. При увеличении пластовой температуры изменение основных параметров системы становится более заметным. Это в первую очередь касается давления начала ретроградной конденсации и потерь насыщенного конденсата вблизи него.

Описанный в статье метод моделирования, основанный на использовании трехпараметрического уравнения состояния Пенга–Робинсона и правила смешивания Хьюрона–Видалья, может быть успешно использован для учета влияния минерализованного раствора воды в порах коллектора на PVT-свойства реальных газоконденсатных систем в процессе разработки месторождений. Использование правила смешивания Хьюрона–Видалья с предложенными в статье коэффициентами позволяет с высокой точностью рассчитывать влагосодержание газоконденсатной смеси в широком диапазоне давлений и температур, а также корректно моделировать трехфазное равновесие в газоконденсатных системах, содержащих минерализованный раствор воды.

Литература

1. *Мирзаджанзаде А.Х., Дурмишьян А.Г., Ковалев А.Г.* Разработка газоконденсатных месторождений. М.: ОАО «Издательство «Недра», 1967. 356 с.
2. *Тер-Саркисов Р.М.* Разработка месторождений природных газов. М.: ОАО «Издательство «Недра», 1990. 659 с.
3. *Гриценко А.И.* Исследование влияния воды на фазовые превращения газоконденсатных смесей // Газовое дело. 1964. № 4. С. 3–11.
4. *Лапшин В.И., Волков А.Н., Шафиев И.М.* Аналитическая и экспериментальная оценка влагоемкости природных газов и влияния конденсационной воды на фазовые характеристики // Вести газовой науки. 2013. № 1. С. 79–85.
5. *Радченко В.В.* Особенности фазовых переходов углеводородных систем в присутствии воды, находящихся в различных термобарических условиях: дисс. ... канд. техн. наук. Москва, 2000. 164 с.
6. *Брусиловский А.И.* Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: «Грааль», 2002. 575 с.
7. *Whitson C.H., Brule M.R.* Phase Behavior. Monograph volume 20, SPE H.L. Doherty series. 2000. 235 p.
8. *Abrams D.S., Prausnitz J.M.* Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the Gibbs energy of partly or completely miscible systems // AIChE J. 1975. № 21(1). P. 116–128.
9. *Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M.* Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-ideal liquid Mixtures // AIChE J. 1975. V. 21. P. 1086

10. *Huron M.J., Vidal J.* New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures // *Fluid Phase Equilibria*. № 3. 1979. P. 255–271.
11. *Pedersen K.S., Christensen P.L.* *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. CRC Press, New York, 2007. 407 p.
12. *Michelsen M.L.* The isothermal flash problem. Part I. Stability // *Fluid phase equilibria*. № 9. 1982. P. 1–19.
13. *Michelsen M.L.* The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation // *Fluid phase equilibria*. № 9. 1982. P. 21–40.
14. *Nichita D.V., Gomez S., Luna E.* Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method // *Computers and Chemical Engineering*. № 26. 2002. P. 1703–1724.
15. *Намиом А.Ю.* Фазовые равновесия в добыче нефти. М.: «Недра», 1976. 183 с.
16. *Zaghoul J.S.* Multiphase analysis of three-phase (Gas-condensate-water) flow in pipes // A thesis in Petroleum and natural gas engineering. 2006. 344 p.
17. *Ющенко Т.С., Брусиловский А.И.* Эффективный инженерный метод создания адекватной PVT-модели природной газоконденсатной смеси с использованием уравнения состояния // SPE-171238, Апробирована на Международной выставке Russian oil & gas 2014, г. Москва, 14–16.10.2014

References

1. *Mirzadzhanzade A.H., Durmish'an A.G., Kovalev A.G.* Gas-condensate reservoir development. М.: ОАО «Издательство «Недра», 1967. 356 p.
2. *Ter-Sarkisov R.M.* Natural gas reservoir development. М.: ОАО «Издательство «Недра», 1990. 659 p.
3. *Gricenko A.I.* Research of water influence on the phase behavior of gas-condensate mixtures. *Gazovoe delo*. 1964. N 4. P. 3–11.
4. *Lapshin V.I., Volkov A.N., Shafiev I.M.* Analytical and Experimental assessment of water content of natural gases and influence of condensation water on phase behavior. *Vesti gazovoi nauki*. 2013. N 1. P. 79–85.
5. *Radchenko V.V.* Specific features of hydrocarbon systems phase behavior in the presence of water at different thermobaric conditions: diss. . . . ph.d. Moscow, 2000. 164 p.
6. *Brusilovsky A.I.* Phase behavior at petroleum reservoir development. М.: «Graal», 2002. 575 p.
7. *Whitson C.H., Brule M.R.* *Phase Behavior*. Monograph volume 20, SPE H.L. Doherty series. 2000. 235 p.
8. *Abrams D.S., Prausnitz J.M.* Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 1975. N 21(1). P. 116–128.
9. *Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M.* Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-ideal liquid Mixtures. *AIChE J.* 1975. V. 21. P. 1086.
10. *Huron M.J., Vidal J.* New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. N 3. 1979. P. 255–271.

11. *Pedersen K.S., Christensen P.L.* Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. CRC Press, New York, 2007. 407 p.
12. *Michelsen M. L.* The isothermal flash problem. Part I. Stability. Fluid phase equilibria. N 9. 1982. P. 1–19.
13. *Michelsen M.L.* The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation. Fluid phase equilibria. N 9. 1982. P. 21–40.
14. *Nichita D.V., Gomez S., Luna E.* Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. Computers and Chemical Engineering. N 26. 2002. P. 1703–1724.
15. *Namiot A.Yu.* Phase behavior in petroleum production. М.: «Nedra», 1976. 183 p.
16. *Zaghloul J.S.* Multiphase analysis of three-phase (Gas-condensate-water) flow in pipes. A thesis in Petroleum and natural gas engineering. 2006. 344 p.
17. *Yushchenko T.S., Brusilovsky A.I.* Efficient Engineering Method for Creating Adequate PVT-Model of Natural Gas Condensate Mixture Using Equation of State. SPE-171238-MS. — 2014. SPE Russian Oil and Gas Exploration & Production Technical Conference and Exhibition, 14–16 October, Moscow.

Поступила в редакцию 28.04.2015.