

УДК 622.276.031:532.529.5

Т. С. Ющенко¹¹Московский 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 (C₅+) и компонентным составом.

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

1. Введение

Природная углеводородная газоконденсатная смесь контактирует в пласте с минерализованным водным раствором как в виде остаточной воды, так и - краевых и подстилающих вод. Вследствие этого углеводородная смесь содержит пары воды. Их концентрация в пластовом газе (влажностное содержание) 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 влажностного содержания 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 влажностного содержания 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 Видаля, Кабади (Kabadi) и Даннер (Danner) [7,10, 11].

2.1. Правило смешивания Huron - Vidal

Хьюрон и Видаля 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 -ой компоненты; y_i - мольная

доля i -ой 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 -ой 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 -ой 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 -ой компоненты; p – давление, МПа; Z – Z -фактор (коэффициент сжимаемости); γ_i – коэффициент активности i -ой 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 -ой 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 Хьюрон – Видаль используются два параметра: α_{ij} , τ_{ij} .

Значения параметров правила смешивания Хьюрон – Видаль 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 Хьюрон - Видаль 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 Хьюрон - Видаль приводится к классическому правилу смешивания [11], если определить параметры α_{ij} , g_{ii} , g_{ij} следующим образом:

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

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

Отметим, что в этом заключается большое преимущество правила Хьюрон - Видаль.

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 , nC_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 , nC_4 , iC_5 , nC_5 , nC_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 Хьюрон - Видаль позволяет при расчете фазового равновесия в системе природная газоконденсатная смесь / остаточная вода учитывать наличие солей в минерализованном растворе воды. Значения параметров правила смешивания Хьюрон - Видаль 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, следует 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 -ой 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 -ого 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 -ой 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 использоваться для K_i^1 формулу Вильсона (11), а для K_i^2 [15]:

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

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 Хьюрон - Видаль. Критерием служило воспроизведение доли воды в паровой фазе ее бинарных смесей с метаном, этаном, пропаном, н-бутаном, азотом, диоксидом углерода и сероводородом (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Значения параметров в правиле смешивания Хьюрон - Видаль 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_2S	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

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

При температуре свыше 200 °С погрешность увеличивается во всем диапазоне изменений давления. Для тяжелых фракций были использованы не зависящие от температуры параметры правила смешивания Хьюрон - Видаль, полученные Педерсен [11] и Заглуол (Zaghlouol) [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

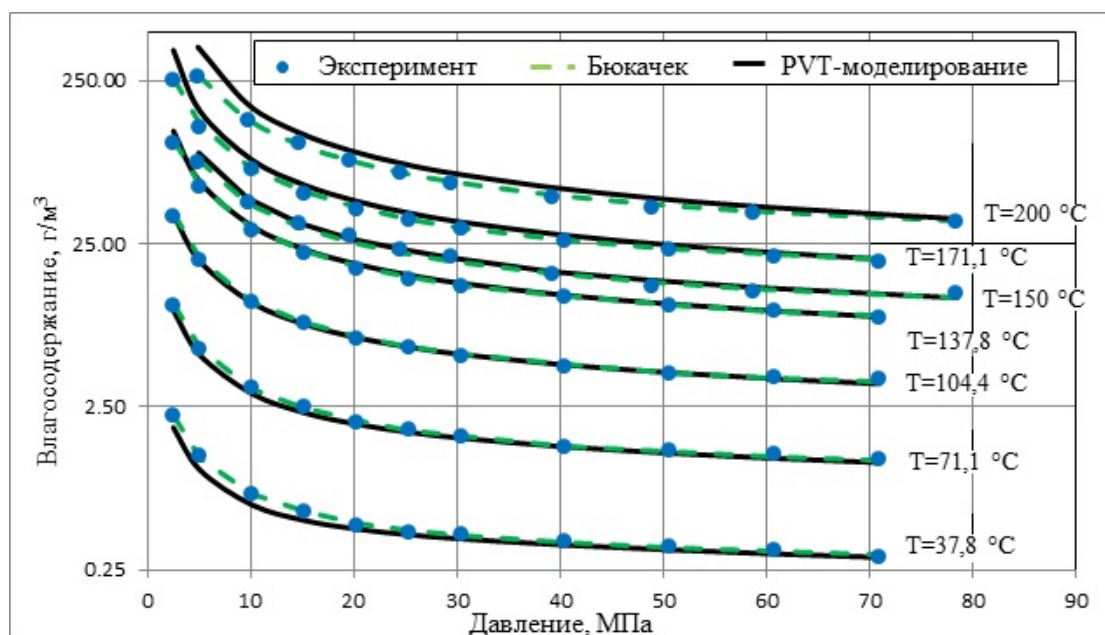


Рис. 2. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной смеси «метан (CH_4) — вода». Экспериментальные данные Намиота А. Ю. [15].

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 (Bukacek) 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 °С с погрешностью, не превышающей 5 % [6].

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 Хьюрон - Видаль. 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 Хьюрон - Видаль.

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.

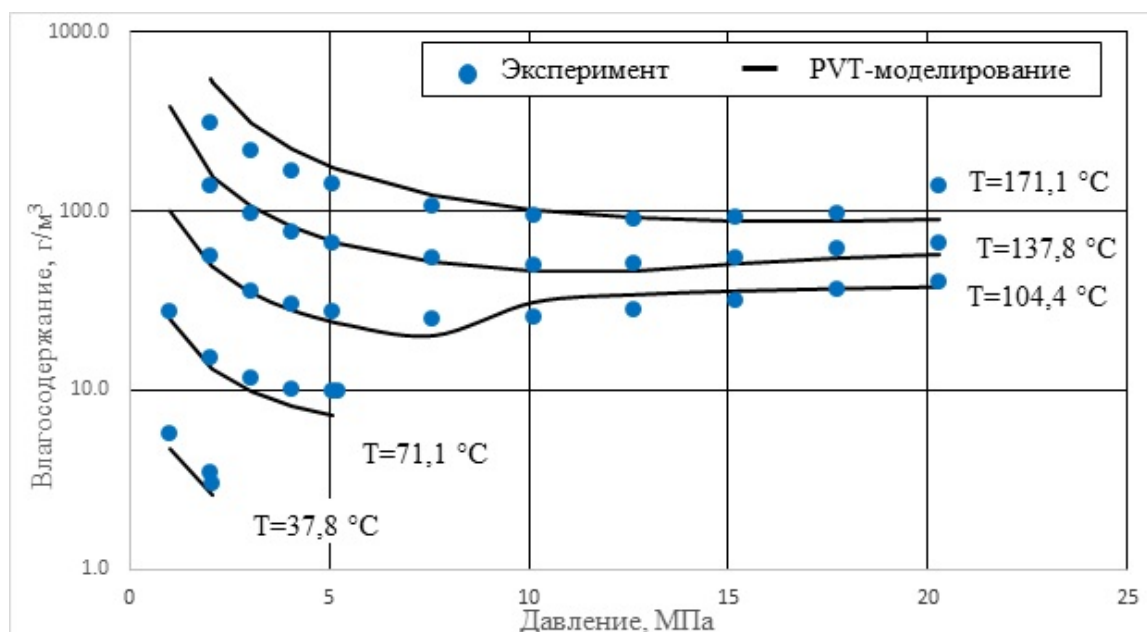


Рис. 3. Содержание водяных паров в паровой фазе для бинарной смеси «сероводород (H_2S) – вода». Экспериментальные данные Намиота А. Ю. [15].

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 Хьюрон – Видаль, а также методов расчета многофазного равновесия.

В качестве примеров рассмотрим две природные газоконденсатные системы, находящиеся в различных 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.

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.

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 газ, 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

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.

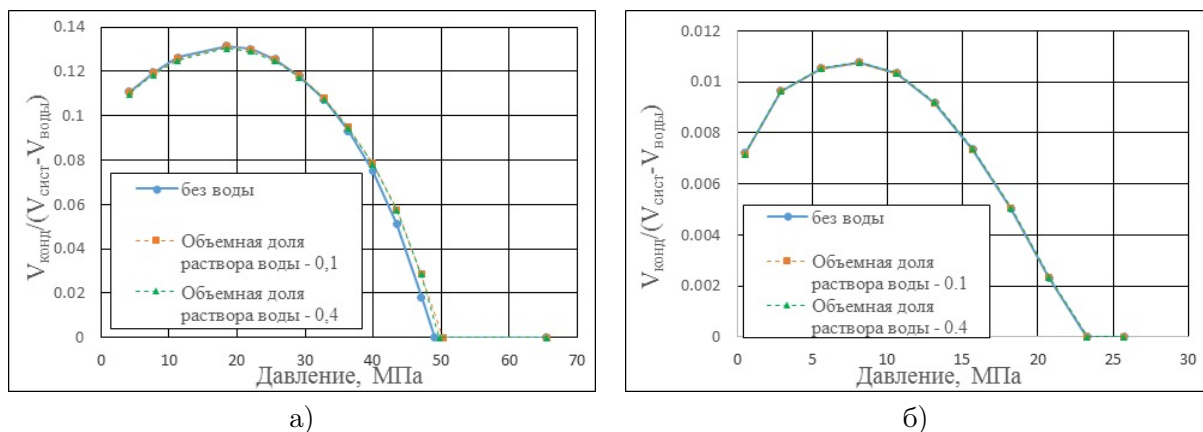


Рис. 4. Кривые потерь насыщенного конденсата по результатам CVD-теста при различном содержании минерализованного раствора воды в системе для смеси 1 (а) и смеси 2 (б).

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 °С) намного выше чем у смеси 2 (55.45 °С).

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, корреспондируются 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.

Авторами проводилось сравнение расчета влагосодержания 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 Хьюрон - Видаль, а также метода Бюкачека с поправкой на соленость 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.

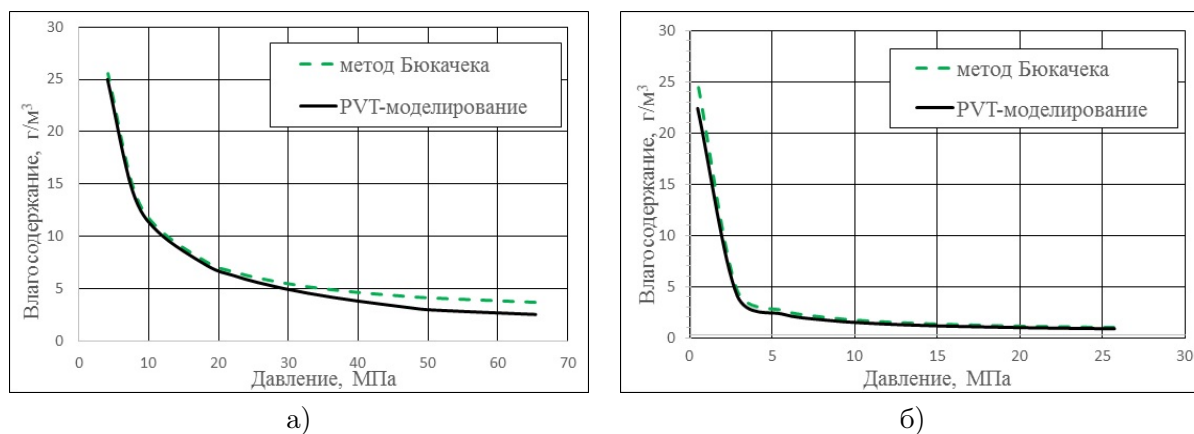


Рис. 5. Влагосодержание пластового газа по результатам CVD-теста при наличии минерализованного раствора воды в системе для смеси 1 (а) и смеси 2 (б).

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 Хьюрон - Видаль, 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 Хьюрон - Видаль 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. *Ланшин 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. *Намиот А. Ю.* Фазовые равновесия в добыче нефти. — М.: «Недра», 1976. — 183 с.
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. *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 «Izdatelstvo «Nedra», 1967. — 356 p.

2. *Ter-Sarkisov R. M.* Natural gas reservoir development. — M.: OAO «Izdatelstvo «Nedra», 1990. — 659 p.
3. *Gricenko A. I.* Research of water influence on the phase behavior of gas-condensate mixtures. // *Gazovoe delo*. — 1964. — №. 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. — №. 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. — M.: «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. №. 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. *Namiot A. Yu.* Phase behavior in petroleum production. — M.: «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.