

*С.О. Заїка, ст. викладач
А.Т. Лобурець, к.ф.-м.н., доц.
Н.С. Ульченко, студентка гр. 201-НГ
Полтавський національний технічний університет
імені Юрія Кондратюка*

ТЕРМОДИНАМІЧНА ПОДІБНІСТЬ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

У нафтогазовій справі для опису властивостей співіснуючих рівноважних фаз досить ефективним є застосування єдиних рівнянь стану. Такі рівняння в компактній аналітичній формі містять максимальну інформацію про вибрану систему. Розрахунок фазової рівноваги з використанням рівнянь стану заснований на застосуванні класичних положень термодинаміки багатоконпонентних систем – рівності хімічних потенціалів компонентів суміші в усіх співіснуючих фазах [1]. Експериментальне визначення складу і термодинамічних властивостей вуглеводневих систем та води пов'язано з проведенням трудомістких і тривалих досліджень з використанням спеціальної апаратури високого тиску. На практиці поряд з експериментальними даними широко використовуються технології обчислювального експерименту, що дозволяє визначити характеристики продукції свердловин, отримати за вихідними даними необхідної інформації про склад, властивості та фазовий стан вуглеводневих систем у різних термобаричних умовах [2].

При здійсненні проектування розробки та експлуатації нафтогазових родовищ часто застосовують кубічні рівняння стану (РС) Пенга – Робінсона (PR) та Соаве – Редліха – Квонга (SRK) [3]. В класичному вигляді ці рівняння при тисках $p > 40$ МПа не дають достатньо точних результатів. Погрішність при розрахунках залежності від температури густини рідкої фази залишається достатньо високою навіть при низьких тисках. Про шляхи удосконалення згаданих рівнянь можна довідатися з роботи [3].

До середини 70 років минулого століття основним напрямком при математичному моделюванні паро-рідинної рівноваги нафтогазоконденсатних сумішей було використання принципу відповідних станів. Суть цього напівемпіричного підходу, сформульованого в 1945 році Гугенхеймом [4], полягала в тому, що існують групи речовин, бінодалі яких, будучи представленими в безрозмірному (приведеному) вигляді, виявляються дуже близькими. Ця обставина означає, що речовини, які входять до такої групи, є термодинамічно подібними.

Про шляхи подальшого розвитку принципу відповідних станів, які свого часу були досить плідними, можна дізнатися з робіт [2, 3]. Існує багато різних способів уточнення КРС, але при їх використанні втрачаються переваги узагальнених рівнянь при роботі з маловивченими речовинами.

Окрім кубічних рівнянь стану ван дер Ваальсівського типу з двома коефіцієнтами широко використовуються багатокоефіцієнтні фундаментальні рівняння стану (ФРС). Ці рівняння є єдиними для співіснуючих рідкої і газової фаз. ФРС можна застосовувати до тих технічно важливих речовин, для яких експериментально з високою точністю було одержано залежності тиску та густин рідкої і газової фаз від температури. Зауважимо, що число коефіцієнтів у різних ФРС може коливатися від 12 до 55 [5]. Верхня межа числа коефіцієнтів пов'язана зі стабільністю роботи рівнянь. Це проявляється у виникненні у деяких областях поверхонь стану характерних хвилеподібних змін або нефізичної поведінки деяких властивостей внаслідок обмежених можливостей застосування лінійного методу пошуку коефіцієнтів.

Математичні моделі вуглеводневої сировини є комбінаціями компонентного і фракційного складів. Фракції розглядаються як псевдокомпоненти. Такі підходи дозволяють досить успішно застосовувати ФРС в широкому діапазоні температур, починаючи від потрійної точки до 600 -700 К при тисках до 100 МПа.

Ми ставили задачу знайти універсальну математичну структуру, використання якої дозволяє з хорошою точністю за експериментальними даними відтворювати обидві вітки бінодалі та здійснювати екстраполяцію в ті області співіснування фаз, які через аномально високі значення температур і тисків та відповідно високу реакційну здатність досліджуваних речовин є недоступними для вивчення за допомогою сучасного наукового обладнання. Нами застосовано ступінчастий регресивний аналіз [6]. Метод базується на деякому наборі даних і загальному підході, що містить всі доданки, які вважаються ефективними. Створюється матриця регресії, у якій для знаходження ефективної комбінації доданків застосовуються математичні алгоритми. У якості критерію оцінки використовують суму найменших квадратів. Математичний алгоритм покрокового регресивного аналізу спочатку включає вибраний доданок, який найбільш ефективно зменшує суму найменших квадратів, будучи включеним у відповідне рівняння. На рисунках 1 і 2 ми приводимо розраховані нами за експериментальними результатами інших авторів сукупності відповідно рідинних віток бінодалей C1 – C10 (рис. 1) та газових віток цих же речовин (рис. 2), представлених у приведених координатах. Приведена температура

визначається як $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}$, а приведена густина – $\tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho_c}$, де T_c та ρ_c відповідно критична температура і критична густина.

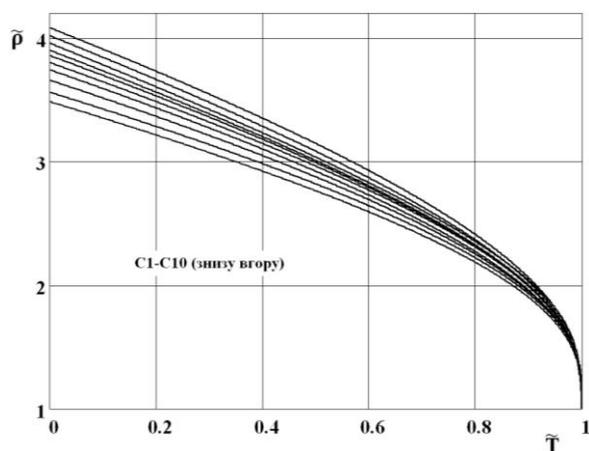


Рис. 1. Рідинні вітки бінодалей нормальних алканів

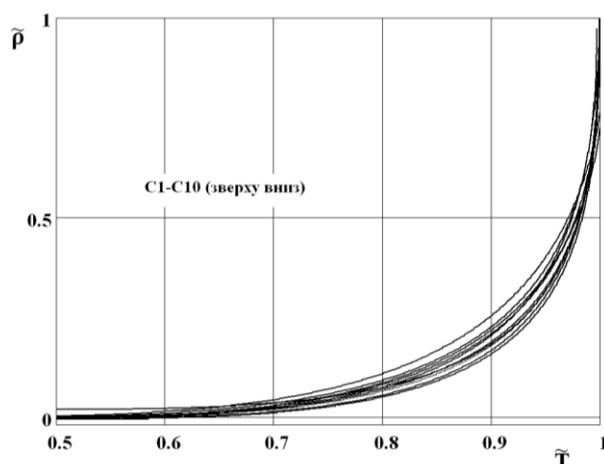


Рис. 2. Газові вітки бінодалей нормальних алканів

Як випливає з цих рисунків, термодинамічної подібності між алканами не існує ні у рідкій, ні у газовій фазах. Але є підстави вважати, що в обох групах бінодалей можна знайти математичні залежності, які дозволять розраховувати паро рідинні рівноваги важких нормальних алканів ($n > 10$) на основі одержаної нами інформації про алкани з $n < 10$.

Література

1. Grigorev B.A., Modeling and calculation of thermodynamic properties and phase equilibria of oil and gas condensate fractions based on two generalized multiparameter equations of state / A. Gerasimov, I. Alexandrov // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 418. – P. 204-223.
2. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. – М.: “Грааль”, 2002. – 575 с.
3. Григорьев Б.А. Анализ точности расчета термодинамических свойств природных углеводородов и сопутствующих газов по обобщенным кубическим уравнениям состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров, Д.В. Люгай // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 4 (24). – С. 5–13.
4. Guggenheim E. A. The Principle of Corresponding States // J. Chem. Phys. – 1945. – Vol. 13. – P. 253-261.
5. Григорьев Б.А. Методы моделирования фазового поведения пластовых систем / Б.А. Григорьев, А.И. Брусиловский, И.А. Зинченко // Вести газовой науки: Математическое моделирование пластовых систем, уравнения состояния и фазовые равновесия пластовых флюидов и их компонентов. – 2016. – Т. 28, №4. – С. 13–20.
6. Zayika S.O. Application of statistical methods for modeling of "liquid-gas" thermodynamic systems of real substances / S.O. Zayika, A.T. Loburets // Математичне та імітаційне моделювання систем. МОДС 2018 : міжнар. наук.-практ. конф., 25 - 29 черв. 2018 р. : тези доп. – Чернігів, 2018. – P. 106–108.