

УДК 622.279:533

В.И. Лапшин, А.Н. Волков, А.А. Константинов

Фазовые превращения углеводородных нефтегазоконденсатных систем

Ключевые слова:
конденсация,
критическая точка,
газоконденсатная
система,
фазовая
диаграмма,
эксперимент.

Keywords:
condensation,
stagnation point,
gas/condensate
system,
phase diagram,
experiment.

Углеводородная система нефтегазоконденсатных месторождений может находиться в газообразном, жидком и газожидкостном фазовых состояниях. Переход газообразной фазы в жидкую называется конденсацией, жидкой фазы в газообразную – испарением. Состояние системы отражают фазовые диаграммы. Фазовая диаграмма может быть построена в координатах¹:

- давление – объем ($p-V$);
- давление – температура ($p-T$);
- давление – состав (p – содержание C_{5+}).

Основные исследования фазовых превращений жидких углеводородных систем проведены в 1960–1980-х гг. В результате были получены представления о фазовом поведении одно-, двух- и многокомпонентных флюидов. Исследования проводились в основном при невысоких давлениях и температурах. Появление в 1990-х гг. установок фазовых равновесий с широкими возможностями по давлению и температуре (до 120,0 МПа и 200 °С) позволило существенно скорректировать понятия о фазовых превращениях углеводородных газожидкостных систем [1, 2].

Фазовое поведение чистого углеводородного компонента обычно считается существенно упрощенной моделью фазового поведения смеси углеводородных компонентов в природном состоянии [3–7]. Фазовая диаграмма, представленная на рис. 1а, содержит несколько кривых, называемых изотермами. Каждая изотерма характеризует зависимость между давлением и объемом при фиксированной температуре (T_1, T_2, T_3, T_4).

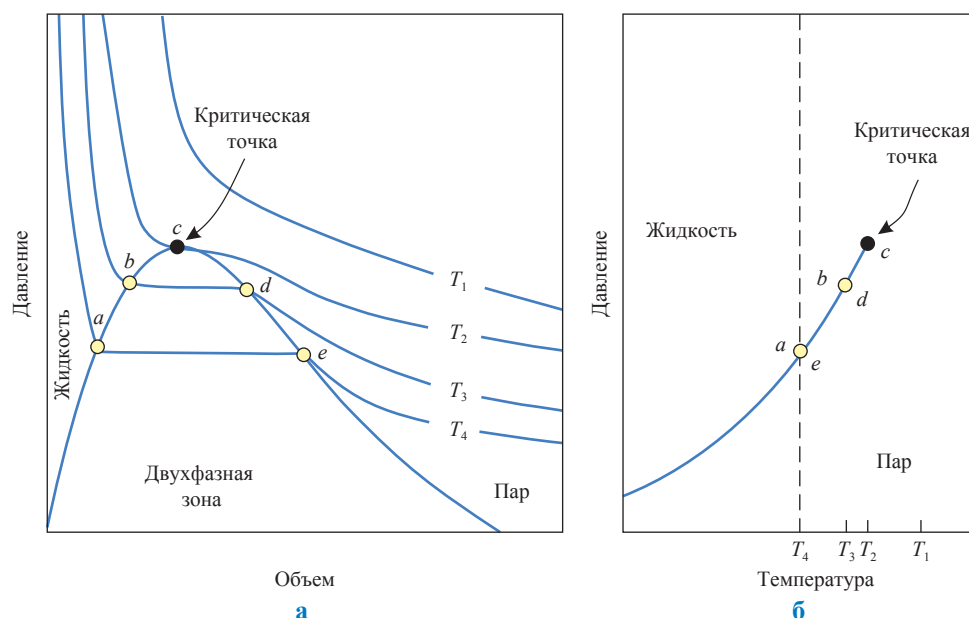


Рис. 1. Фазовые диаграммы в координатах: а – $p-V$; б – $p-T$

¹ Фазовые диаграммы подобного вида приводятся практически во всех учебных пособиях и другой научной как отечественной, так и зарубежной литературе без указания значений давлений и температур, соотношений газовых и жидких фаз.

Точка *a* отражает давление насыщения. Точка насыщения – состояние начинающегося или непосредственного испарения жидкости. На участке *a–e* (см. рис. 1а) изотермы T_4 при увеличении объема испарение жидкости продолжается без изменения давления. При достижении точки *e* вся жидкость оказывается испаренной. Давление в точке *e* соответствует давлению начала конденсации, или превращения пара в жидкость. Конденсация при температуре T_4 представлена движением по участку изотермы от точки *e* до точки *a*.

На рис. 1а также фиксируется двухфазная область, которая уменьшается при увеличении температуры и при $T = T_2$ соответствует критической. Давление, соответствующее критической температуре, называется критическим и имеет максимальное значение.

Двухфазная область на p - V -диаграмме (рис. 1а) образует купол. Расположение точек по периметру купола слева от критической точки называется кривой точки кипения, расположение точек по периметру справа от критической точки – кривой точки росы. Область диаграммы, расположенная слева от двухфазной области, представляет жидкость, а справа – пар.

Диаграмма p - T (рис. 1б) отражает фазовое состояние чистого компонента, показывает расположение точек росы (ТР), точек насыщения (ТН) и критической точки и соответствует диаграмме p - V (рис. 1а).

Диаграмма p - V (рис. 2а) схематически отражает поведение бинарной смеси, состоящей

из двух гипотетических углеводородных компонентов – более летучего (*Y*) и менее летучего (*X*) (изначально в общем составе преобладает тяжелый углеводородный компонент: $Y - 15\%$ мол.; $X - 85\%$ мол.), и имеет несколько существенных отличий от диаграммы чистого компонента (см. рис. 1а):

- критическое давление уже не является максимальным давлением существования двухфазного состояния, которому в данном случае соответствует точка *f* (криконденбара – давление в точке кипения);
- температура, соответствующая криконденбаре, – это температура изотермы T_4 , проходящей через точку *f*;
- температура T_3 соответствует критической;
- критическая температура также больше не равна максимальной температуре существования двухфазного состояния (криконденбарме – температуре в точке росы), которая в данном случае определяется изотермой, касательной к двухфазной области (точкой касания является точка *d*, а криконденбармой – T_2 , превышающая критическую температуру (T_3));
- на диаграмме p - V чистого компонента испарение или конденсация представлены горизонтальной линией, на диаграмме двухкомпонентной смеси – наклонной кривой. С физической точки зрения это означает, что испарение или конденсация бинарной смеси всегда происходят при изменении давления.

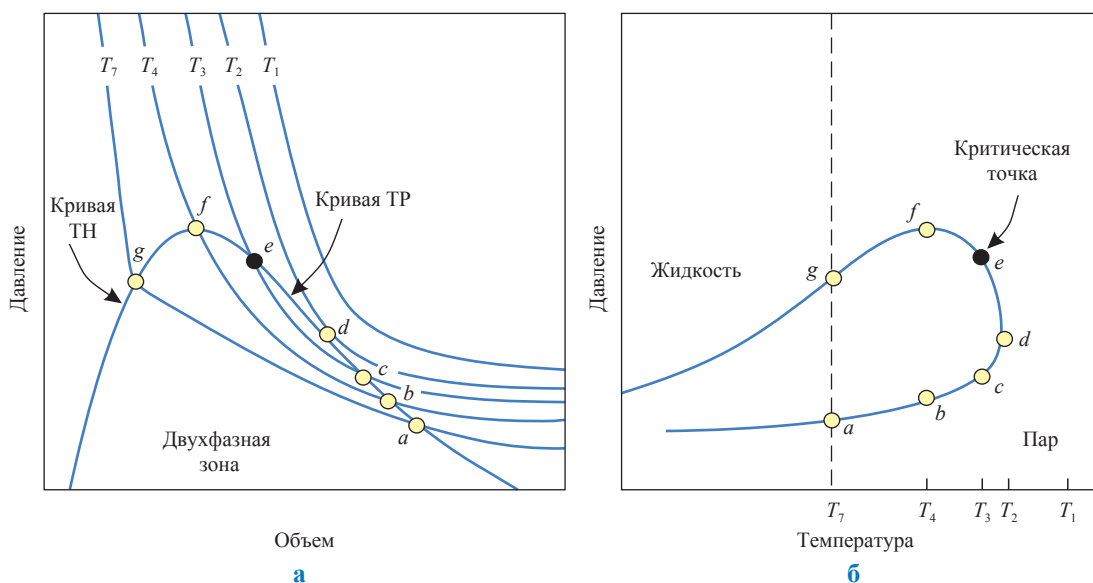


Рис. 2. Диаграммы двухкомпонентной смеси ($Y - 15\%$ мол.; $X - 85\%$ мол.): а – p - V ; б – p - T

На рис. 2б изображена диаграмма p - T , соответствующая диаграмме p - V (рис. 2а); диаграмма p - T также измеряется при постоянном общем составе. Огибающая диаграмма p - T имеет петлеобразную форму и представляет собой геометрическое место точек, координатами которых являются давления и температуры испаряющихся жидкостей и конденсирующихся газов. Вне огибающей существует смесь, находящаяся в однофазном состоянии, а внутри – две фазы (жидкость и газ). Выше огибающей и левее критической точки – зона однофазного жидкого состояния; выше огибающей, справа от критической точки и под ней – зона однофазного газового состояния.

На рис. 3а диаграмма p - T более легкой бинарной смеси включает изоплеры постоянного объема жидкости.

Диаграмма p - V_0 (рис. 3б) составлена для температуры T_7 , при которой достигаются точка росы и ретроградная конденсация этой бинарной смеси. Таким образом, для случая легкой смеси давление является более высоким на огибающей и соответствует точке росы; в случае более тяжелой смеси давление соответствует точке кипения. Следовательно, при температуре T_7 более легкая смесь будет вести себя как газ, а более тяжелая – как жидкость (нефть).

Кроме того, на диаграмме p - V_0 (см. рис. 3б) показано, что при снижении давления объемный процент жидкости увеличивается до тех пор, пока не достигнет максимальных 20 %

(в точке c), а потом уменьшается до достижения давления нижней точки росы (точка e). Процесс, происходящий при снижении давления от точки a до точки c , называется *ретроградной конденсацией* (свойство пластового газа); процесс, протекающий от точки c до точки e , относится к *ретроградному испарению*.

Понятия «ретроградная конденсация» и «ретроградное испарение» ввел И. Куенен (1883 г.), который, изучая смеси углекислоты и хлористого этила, установил, что при определенных термобарических условиях жидкая фаза (хлористый этил) при повышении давления может переходить в газовую, т.е. растворяться в нем. При снижении давления происходит ее конденсация, а следовательно, процесс идет в направлении, обратном обычным испарению и конденсации.

Физическая сущность ретроградных явлений изложена в известных работах Р.Я. Борича, А.С. Великовского, М.И. Гербер, Т.П. Жузе, Р. Кобаяши, Д.Л. Катца, Ф. Курата, М. Маскета, И.Н. Стрижова, М.Х. Шахназарова и др.

Фазовое поведение многокомпонентных смесей, содержащих три или более компонента, в первом приближении напоминает поведение двухкомпонентных смесей [3, 6, 8–10]. Это прослеживается в близости типов диаграмм p - V и p - T . Однако непосредственное использование общих принципов описания фазовых превращений, характерных для гипотетических моделей двухкомпонентных смесей, при

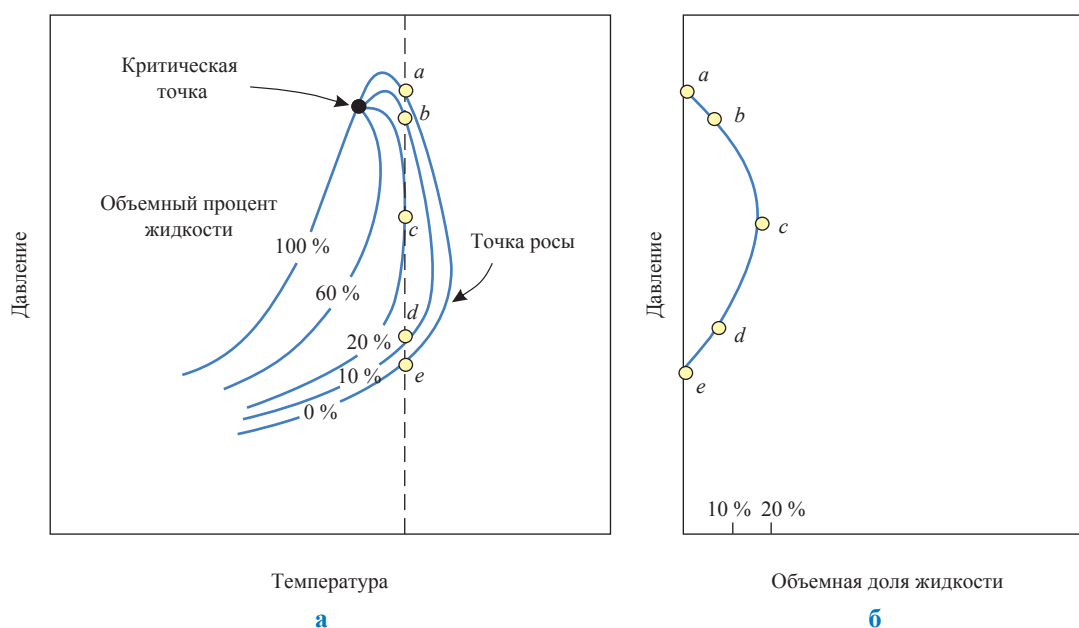


Рис. 3. Диаграммы легкой бинарной смеси (Y – 84 % мол.; X – 16 % мол.): а – p - T ; б – p - V_0

описании фазового поведения многокомпонентных реальных пластовых углеводородных газожидкостных смесей не вполне оправдано.

Диаграмма PVT -соотношений (фазовая диаграмма) для многокомпонентных углеводородных газожидкостных смесей (рис. 4), предполагает переход газожидкостных систем в парообразное или жидкостное состояние при изменении давления и температуры при постоянном объеме. А.Г. Пирсон [11] применил эту фазовую диаграмму для типизации нефтяных, газоконденсатных и газовых залежей со сложными углеводородными смесями.

Основными характеристиками данной диаграммы являются:

- 1) существование критической точки C , в которой исчезает различие между жидкой и паровой фазами;
- 2) петлеобразный вид огибающей фазовой диаграммы (A), наличие критиконденбары (P_k) и критикондентермы (T_k), что предполагает наличие областей ретроградных явлений;
- 3) наличие области полного испарения жидкости, расположенной ниже точек росы.

Теоретически ретроградные явления объясняются допущением существования сил взаимодействия между молекулами. В случае неполярных веществ, таких как углеводороды,

эти силы являются чисто ван-дер-ваальсовыми и определяются членом a/V_2 , входящим в уравнение состояния Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/V_2)(V - b) = nRT,$$

где b – величина, вычитаемая из общего объема V ; V – объем, занимаемый молекулами; $(V - b)$ – чистое пространство, в котором движутся молекулы; a/V_2 – величина, часто называемая внутренним давлением. Эта поправка прибавляется к внешнему давлению (p), будучи вызвана взаимным притяжением молекул друг к другу при данном расстоянии между ними. Если температура превышает критическую, силы притяжения не в состоянии обеспечить сохранность жидкой фазы вследствие высокой кинематической энергии молекул, связанной с высокой температурой. При давлении ниже давления насыщенного пара жидкости силы притяжения уменьшаются вследствие большого расстояния между молекулами, и поэтому жидкая фаза опять-таки не может существовать.

Те же самые силы притяжения заставляют одно вещество растворяться в другом и определяют распределение молекул между фазами. Чем меньше молекулярное притяжение и чем

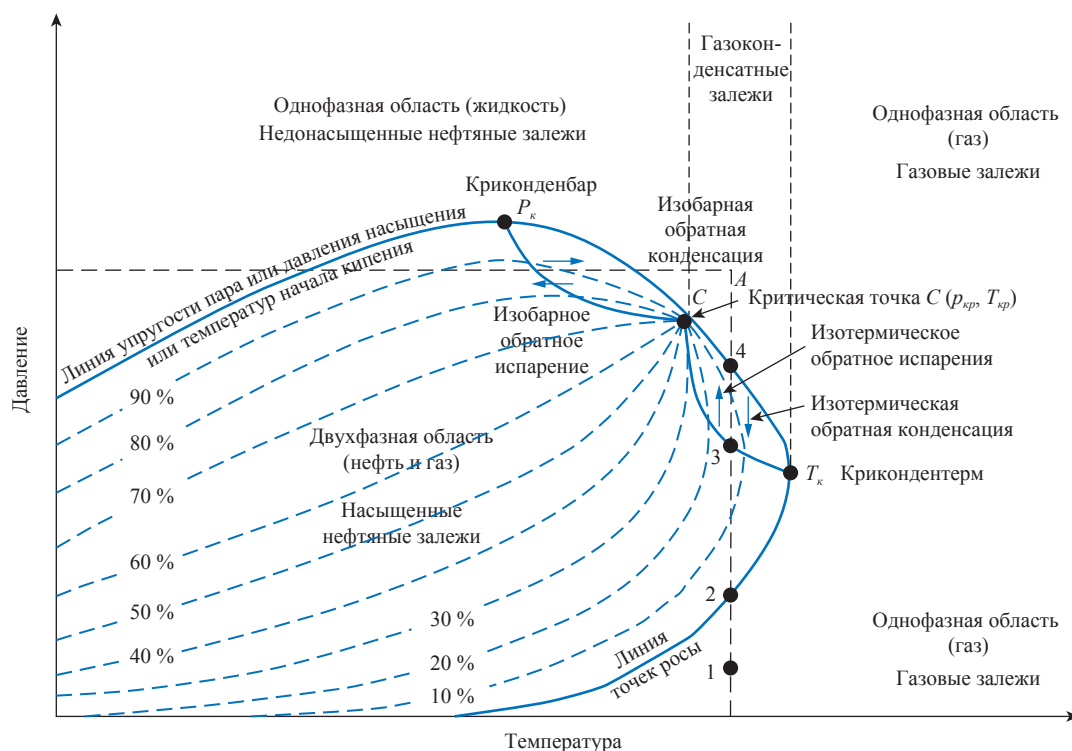


Рис. 4. Фазовые соотношения и возможные типы нефтяных и газовых залежей со сложными углеводородными смесями [11]

меньше постоянная, тем более летучим является данное вещество. Несмотря на то что уравнение Ван-дер-Ваальса с количественной стороны оказывается неточным при высоких давлениях, оно позволяет дать простое объяснение фазовому поведению газа.

В то время как обычные процессы испарения и конденсации являются, главным образом, следствием взаимного притяжения тяжелых молекул, ретроградные связаны с притяжением между легкими и тяжелыми молекулами. Притяжение первого типа стремится втянуть молекулу в жидкую фазу, тогда как притяжение второго – втянуть более тяжелые молекулы в газовую фазу (последняя становится достаточно плотной) именно при высоких давлениях.

Ретроградная конденсация (испарение) первого типа будет происходить при изменении давления в заштрихованной области, расположенной с правой стороны от критической точки (см. рис. 4). В точке 1 рис. 4 газожидкостная система находится в парообразном состоянии. С повышением давления газ приближается к состоянию насыщения и при пересечении кривой точек росы в точке 2 становится предельно насыщенным. Дальнейшее повышение давления сопровождается образованием жидкой фазы, количество которой по мере повышения давления увеличивается и при давлении, соответствующем точке 3, достигает максимума. Далее, однако, увеличение давления приводит к уменьшению количества жидкой фазы, и при вторичном пересечении кривой точек росы в точке 4 вся смесь переходит в газообразное состояние, которое сохраняется, несмотря на дальнейшее повышение давления. Испарение смеси, вызванное повышением давления (участок 3–4), получило название обратного или ретроградного испарения.

При изотермическом снижении давления также имеем обратимый процесс, при котором возможно наблюдать обратную или ретроградную конденсацию (участок 3–4). Согласно рис. 4, максимальное количество жидкости увеличивается с понижением температуры.

Обратное (ретроградное) влияние температуры наблюдается между точками C и P_c . В этой области изобарическое изменение температуры в одном направлении приводит к тому, что жидкая смесь через двухфазное состояние опять приводится к жидкому состоянию.

Если в случае газоконденсатной залежи начальные пластовые давления и температура со-

ответствуют точке A , то при истощении залежи при постоянной температуре, сопровождающемся уменьшением давления ниже точки начала конденсации 4, в пласте начнутся конденсация и выпадение жидкой фазы. Исходя из ранее приведенных фазовых диаграмм (см. рис. 2, 3) можно предположить, что продолжающееся уменьшение давления до уровня ниже точки росы приведет к полному испарению выпавшего конденсата. Однако результаты экспериментальных исследований [11–15] показали, что подобный вид фазовой диаграммы (обычно приводимый в научных изданиях) следует считать «гипотетическим».

Пластовый газ может содержать значительное количество жидких углеводородных компонентов, начиная с легких C_{5+} до тяжелых C_{40} и более. Поэтому, как отмечает автор работы [8], полного испарения C_{5+} не происходит, поскольку после уменьшения давления ниже точки 4 (см. рис. 4) суммарная молекулярная масса углеводородов, оставшихся в пласте, увеличивается за счет тяжелых углеводородов C_{5+} , выпадающих первыми вследствие ретроградной конденсации. В связи с этим линии, ограничивающие двухфазную область для смеси пластовых флюидов, должны смещаться вправо–вниз, что препятствует испарению.

Для выявления вида «реальных» фазовых диаграмм газоконденсатных, нефтегазоконденсатных залежей месторождений, с помощью которых возможно описать фазовые превращения природных газоконденсатных смесей, проведены экспериментальные и аналитические исследования различных модельных и реальных систем, а также выполнен анализ видов фазовых диаграмм, представленных в работах [11, 16, 17].

На рис. 5 представлена фазовая диаграмма в координатах p – T для смеси природного газа–лина [11].

Следует отметить, что исследованная система имеет высокое содержание жидких углеводородов (C_{5+} – 16,64 % мол.), что и позволило получить полную фазовую диаграмму в рассматриваемом термобарическом диапазоне.

Для уточнения вида реальных фазовых диаграмм различных пластовых газожидкостных систем (газовых, газоконденсатных, нефтяных) авторами введено понятие «реальный термобарический диапазон», определяющее диапазон давлений и температур, присущих горно-геологическим условиям залегания продуктивных пластов.

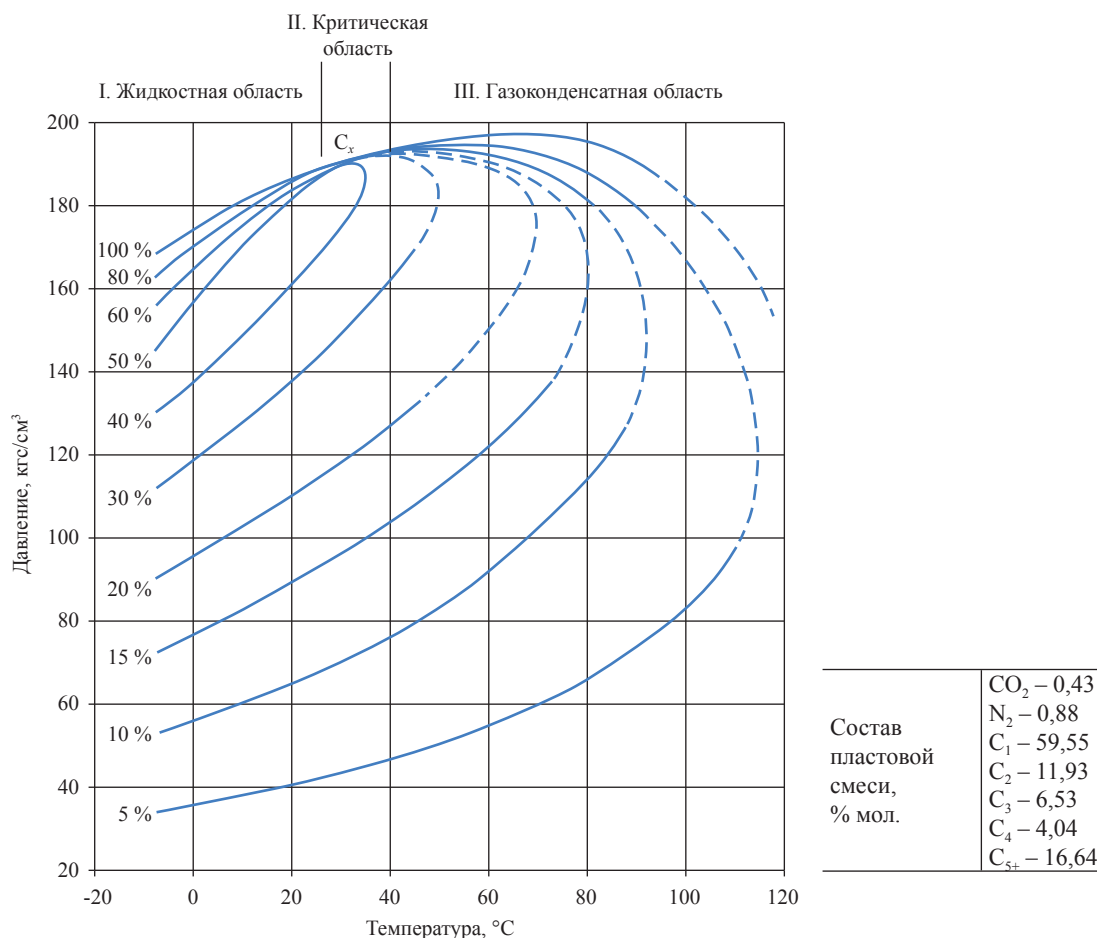


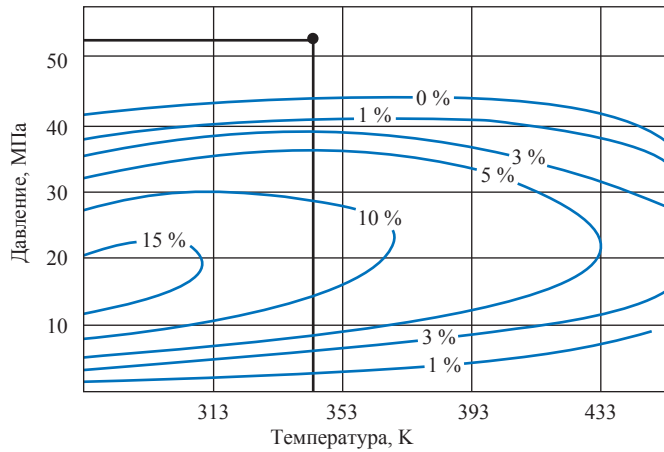
Рис. 5. Фазовая диаграмма смеси природного газа с газOLIном [11]

В таблице приведены термобарические параметры различных пластовых флюидальных систем (газовых, газоконденсатных и нефтяных), характеризующихся различными типами коллекторов. Данные залежи обладают достаточно широким спектром изменения пластовых давлений и температур и являются представительной выборкой для установления реального термобарического диапазона. Учитывая, что верхняя граница

существования газоконденсатных залежей согласно работе [6] оценивается температурой 200–220 °С, при более высоких температурах возможна деструкция более тяжелых C₅₊, а давление на глубинах 6000–6500 м может (с учетом аномально высокого пластового давления) достигать 100 МПа. Реальный термобарический диапазон включает изменения начальных пластовых давлений от 8,0–100 МПа и температур – 9–200 °С.

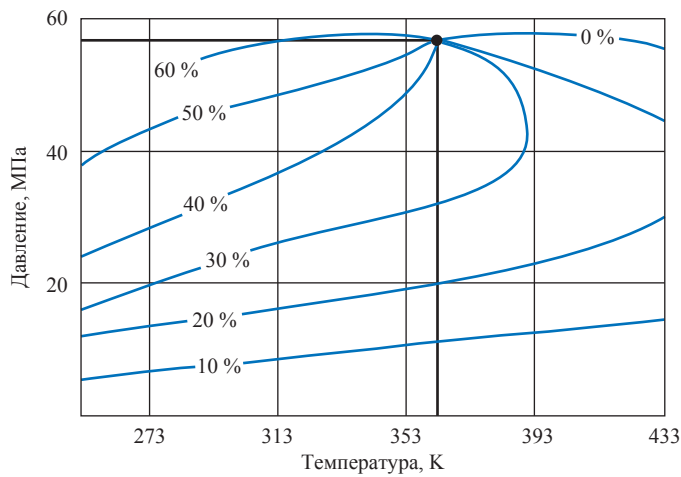
Термобарические параметры газовых, газоконденсатных и нефтяных залежей

Месторождения	Глубина залегания продуктивных пластов, м	Начальные термобарические условия		Содержание углеводородов C ₅₊ , см ³ /м ³
		P _{пл} , МПа	T _{пл} , °С	
Медвежье (газовое)	1100	11,6	27	~ 0,4
Чаяндинское (газоконденсатные залежи)	1300–1800	13,2	9,0–15	18,0
Оренбургское (газоконденсатное)	1600–1900	20	32	100
Вуктыльское (газоконденсатное)	2400–3300	36,3	62	480
Шатлык Восточный (газоконденсатное)	3400	36,6	130	15
Некрасовское (газоконденсатное)	3450	35	137	40
Анастасиевское (газоконденсатное)	4815	487	120	1290
Тенгизское (нефтяное)	3800–5300	80–86	90–120	Более 2000
Малосеа (Италия) (газоконденсатное)	5830	104,6	155	814



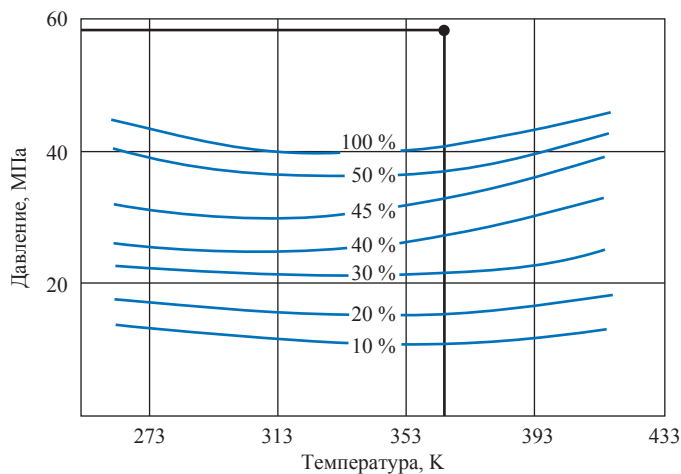
Состав смеси, % мол.	C_1 – 72,29
	C_2 – 5,69
	C_3 – 3,26
	C_4 – 3,14
	H_2S – 4,79
	CO_2 – 3,27
	N_2 – 0,57
	C_{5+} – 7,49
Плотность C_{5+} , г/см ³	0,766
Недонасыщенность, МПа	До 7,6
Пластовое давление, МПа	52,6
Пластовая температура, К	345
Глубина залегания, м	4000

а



Состав смеси, % мол.	C_1 – 62,05
	C_2 – 6,27
	C_3 – 2,68
	C_4 – 1,11
	H_2S – 4,69
	CO_2 – 3,94
	N_2 – 1,23
	C_{5+} – 18,26
Плотность C_{5+} , г/см ³	0,807
Пластовое давление, МПа	56
Пластовая температура, К	355
Глубина залегания, м	5000

б



Состав смеси	пластовая нефть
Газосодержание, м ³ /м ³	500
Плотность C_{5+} , г/см ³	0,854
Пластовое давление, МПа	59,4
Пластовая температура, К	360
Глубина залегания, м	5200

в

Рис. 6. Фазовые диаграммы газожидкостных систем, составленных из газов сепарации и C_{5+} , отобранных на Карачаганакском месторождении:
а – фазовая диаграмма (без критической точки); б – полная фазовая диаграмма, включающая газоконденсатную, критическую и газожидкостную области;
в – газожидкостная (нефтяная) фазовая диаграмма

Следует отметить, что текущие пластовые давления при разработке на режиме истощения могут уменьшаться до 1,5–2,0 МПа (давление забрасывания).

Современные установки фазовых равновесий [16] обеспечивают проведение термобарических исследований в обозначенном реальном термобарическом диапазоне. Экспериментально [13–15, 18] и аналитически для переходных систем и легких нефтей [4, 12] установлено, что в реальном термобарическом диапазоне вид фазовых диаграмм реальных нефтегазоконденсатных смесей (в отличие от гипотетических) зависит от содержания углеводородов C_{5+} .

Рассмотрим фазовое поведение нефтегазоконденсатной смеси Карачаганакского месторождения, расположенного в Прикаспийской впадине в интервале глубин 5600–3600 м. Месторождение связано с крупным массивом (15 × 30 км), высота продуктивной толщи – 1600 м. В продуктивной части обосновано выделение девонской, каменноугольной и пермской систем. Коллекторские свойства пород недостаточно изучены. Средняя пористость коллекторов – 9 %, проницаемость – $0,14 \cdot 10^{-12}$ м².

Пластовое давление в залежи меняется от 52,0 МПа у кровли (–3700 м) до 60,0 МПа у подошвы (–5200 м). Пластовая температура возрастает с глубиной от 343 (–3700 м) до 355 К (–5200 м). Залежь является классическим примером, когда влияние сил гравитации приводит к существенному изменению состава и свойств пластовой системы по толщине залежи. Наиболее выражена дифференциация по высокомолекулярным углеводородам C_{5+} (концентрация которой увеличивается с глуби-

ной в три и более раз) от 400 г/м³ до пластовой нефти.

В целях разработки и эксплуатации Карачаганакского месторождения была проведена существенная детализация фазового состояния как газоконденсатной, так и нефтяной частей месторождения в широком интервале давлений и температур. Для экспериментального исследования фазовых переходов были использованы газ сепарации и конденсат (середина интервалов перфорации – 4082–4983 м), а также нефть с глубины 5177 м.

Фазовые диаграммы углеводородных смесей, характерных для различных глубин Карачаганакского месторождения, приведены на рис. 6.

Таким образом, в зависимости от содержания углеводородов C_{5+} в смеси фазовые диаграммы могут включать газоконденсатную, полную и газожидкостную составляющие. Причем полная фазовая диаграмма включает критическую область.

В заключение необходимо подвести некоторые итоги. В настоящей статье авторами выяснены особенности фазовых диаграмм чистого углеводородного компонента и двухкомпонентной углеводородной смеси.

Показано, что гипотетические фазовые диаграммы не позволяют в полной мере описать фазовые состояние и поведение пластовых газожидкостных смесей в области низких давлений.

В работе проведены анализ видов реальных фазовых диаграмм углеводородных смесей на примере диаграммы Катца и др. [11], а также термодинамические исследования. Построены фазовые диаграммы пластовых углеводородных смесей различного типа Карачаганакского месторождения.

Список литературы

1. Степанова Г.С. Фазовые превращения в месторождениях нефти и газа / Г.С. Степанова. – М.: Недра, 1983. – С. 181.
2. Газоконденсатные системы и методы их изучения // УкрНИГРИ. – М.: Недра, 1984. – Вып. XXXII. – 152 с.
3. Амикс Дж. Физика нефтяного пласта / Дж. Амикс, Д. Басс, Р. Уайтинг. – М.: Госттехиздат, 1962. – 571 с.
4. Баталин О.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов / О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, М.Ю. Захаров. – М.: Недра, 1992. – 224 с.
5. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта / Ш.К. Гиматудинов, А.И. Ширковский. – М.: Недра, 1981. – 311 с.
6. Дурмишьян А.Г. Газоконденсатные месторождения / А.Г. Дурмишьян. – М.: Недра, 1979. – 335 с.

7. Уолш М. Первичные методы разработки месторождений углеводородов / М. Уолш, Л. Лейк. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2008. – 672 с.
8. Дейк Л.П. Основы разработки нефтяных и газовых месторождений / Л.П. Дейк. – М.: Премиум инжиниринг, 2009.
9. Пирсон С.Д. Учение о нефтяном пласте / С.Д. Пирсон. – М.: Гостехиздат, 1961. – 570 с.
10. Clark N. It pays know your petroleum / N. Clark // Wold oil. – 1953.
11. Катц Д.Л. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа / Д.Л. Катц, Д. Корнелл, Р. Кобаяши и др. – М.: Недра, 1965. – 676 с.
12. Козлов Н.Ф. Термодинамическая характеристика флюидальных систем глубокозалегающих месторождений / Н.Ф. Козлов // Газовая промышленность. – 1998. – № 3. – С. 31–34.
13. Лапшин В.И. Фазовые превращения ретроградных газоконденсатных систем при разработке нефтегазоконденсатных месторождений / В.И. Лапшин // Разработка месторождений углеводородов. – М.: ВНИИГАЗ, 2008. – С. 201–211. – (Серия «Вести газовой науки»).
14. Лапшин В.И. Физическое моделирование фазовых превращений нефтегазоконденсатных систем сложного состава в процессе разведки, разработки и эксплуатации глубокозалегающих месторождений: дисс. ... докт. техн. наук / В.И. Лапшин. – Астрахань, 2000. – 331 с.
15. Лапшин В.И. Экспериментальные исследования фазового состояния УВ Карачаганакского месторождения / В.И. Лапшин, Г.Р. Гуревич // Геология нефти и газа. – 1990. – № 2. – С. 30–32.
16. Лапшин В.И. Установки для термодинамических исследований пластовых нефтегазоконденсатных систем месторождений ОАО «Газпром» / В.И. Лапшин, А.Н. Волков, И.М. Шафиев; под. ред. Б.А. Григорьева // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – Ч.1. – С. 92–102. – (Серия «Вести газовой науки»).
17. Kats D.L. Retrograde condensation / D.L. Kats, F. Kurata // Ind. End. Chem. – V. 6. – 1940.
18. Тер-Саркисов Р.М. Моделирование разработки месторождений природных газов с воздействием на пласт / Р.М. Тер-Саркисов, Н.А. Гужов, А.А. Захаров и др. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. – 590 с.
19. Weinaug C.F. Phas Behavior jf a Natural Hydrocorbon Systems / C.F. Weinaug, H.V. Bradley // Trans. AIME. – 1951. – P. 192–233.