

УДК 622.276.031:532.529.5

Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский

Математическое моделирование *PVT*-свойств газоконденсатных систем, контактирующих с остаточной водой в пористой среде

Ключевые слова:

PVT-модель,
Хьюрон–Видаль,
CVD-тест,
многофазное
моделирование,
остаточная вода.

Keywords:

PVT-model,
Huron–Vidal,
CVD,
multiphase
equilibrium,
residual water.

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 то или иное количество паров 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, на давление начала конденсации и максимальной конденсации, коэффициент извлечения конденсата и компонентоотдачу углеводородов (УВ). 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 (например, в [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].

Аналитические математические методы учета наличия водного раствора в многокомпонентной смеси при моделировании *PVT*-свойств природной углеводородной системы основаны на применении уравнений состояния [6, 7] или коэффициентов активности [8, 9].

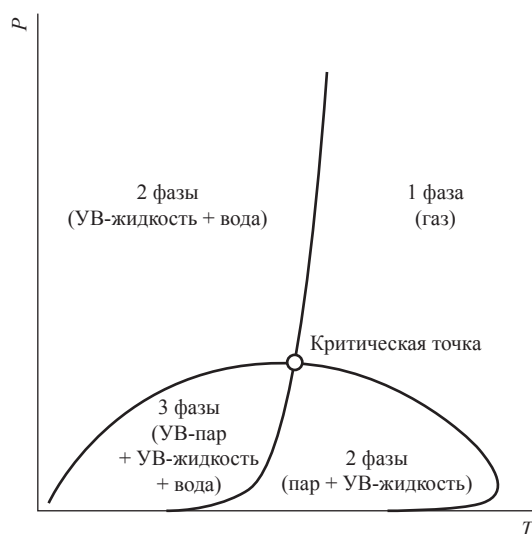


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы «пластовая углеводородная газоконденсатная смесь – вода»

Одним из современных и удобных методов моделирования многофазного равновесия в системе «природная многокомпонентная углеводородная система – минерализованный раствор воды» при проектировании и мониторинге разработки газоконденсатных месторождений является расчет с использованием уравнения состояния и правила смешивания Хьюрона–Видаля [10, 11]. Этот метод применяется в специализированных *PVT*-симуляторах и основан на совместном использовании уравнений состояния и коэффициентов активности.

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 (Д.С. Абрамс и Дж.М. Праусниц [8]) или UNIFAC (А. Фреденсланд и др. [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 уравнений состояния (Сорейда–Витсона, Хьюрона–Видаля, Кабади–Даннера) [7, 10, 11].

Правило смешивания Хьюрона–Видаля

М.Дж. Хьюрон и Дж. 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 (G_∞^E) можно рассчитать следующим образом:

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

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; B_j – параметр уравнения состояния для j -й компоненты; y_i – мольная доля i -й компоненты; α_{ij} – параметр, учитывающий, насколько мольная доля компоненты i , находящейся вокруг компоненты j , может отклоняться от средней величины мольной доли компоненты i в фазе (т.е. данный параметр учитывает неслучайность распределения молекул в смеси; если параметр $\alpha_{ij} = 0$, то молекулы смеси располагаются в фазе равномерно); τ_{ij} – параметр правила смешивания, который определяется следующим образом:

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

где g_{ij} – коэффициент взаимодействия между молекулами разных компонент; g_{ji} – коэффициент взаимодействия между молекулами одной компоненты. Таким образом, параметр τ_{ij} выражает отклонение между энергией взаимодействия компонент i и j между собой и энергией взаимодействия молекул компоненты j друг с другом.

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

В результате М.Дж. Хьюрон и Дж. 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 , B – параметры уравнения состояния для N -компонентной смеси; A_i , B_i – параметры уравнения состояния для i -й компоненты; λ – константа, которая для уравнения состояния Пенга–Робинсона вычисляется по формуле:

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

Коэффициент летучести ($\ln(\varphi_i)$) в этом случае рассчитывается следующим образом:

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

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

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

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

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

Таким образом, вместо одного параметра для классического правила смешивания (коэффициента парного взаимодействия) в правиле смешивания Хьюрона–Видыля используются два параметра (α_{ij} и τ_{ij}).

Значения параметров правила смешивания Хьюрона–Видыля 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_{ji} правила смешивания Хьюрона–Видыля необходимо определять только для пар компонент, одна из которых является полярной (например, вода, спирты, соли). При этом для взаимодействия неполярных компонент между собой будет использоваться классическое правило смешивания.

Правило Хьюрона–Видыля 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–Видыля.

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

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

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

Здесь $i - \text{H}_2\text{O}$; $j - \text{N}_2, \text{CO}_2, \text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, n\text{C}_4$; коэффициенты g'_{ij} , g''_{ij} , g'_{ji} , g''_{ji} являются константами.

Также в работе [11] были предложены значения параметров α_{ij} , τ_{ji} , τ_{ij} , где $i - \text{H}_2\text{O}$ или CH_3OH (метанол), а $j - \text{N}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, n\text{C}_4, i\text{C}_5, n\text{C}_5, n\text{C}_6$.

Как известно, пластовая вода содержит в своем составе ряд различных солей: NaCl, KCl, CaCl₂ и др. Применение трехпараметрического уравнения состояния Пенга–Робинсона с использованием правила смешивания Хьюрона–Видалья позволяет при расчете фазового равновесия в системе «природная газоконденсатная смесь – остаточная вода» учитывать наличие солей в минерализованном растворе воды. Значения параметров правила смешивания Хьюрона–Видалья для взаимодействия солей с остальными компонентами смеси были получены К.Ш. Педерсен [11].

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 [12], авторами данной статьи

были получены значения параметров α_{ij} , g'_{ij} , g''_{ij} , g'_{ji} , g''_{ji} 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 до 150 °С, а давления – от 10 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 5 %. В качестве примеров на рис. 2, 3 приведены результаты расчетов для бинарных смесей воды с метаном и диоксидом углерода.

При температуре свыше 200 °С погрешность увеличивается во всем диапазоне изменений давления. Для тяжелых фракций были использованы не зависящие от температуры параметры правила смешивания Хьюрона–Видалья, полученные авторами работ [11] и [13].

В инженерной практике для описания насыщенности паровой фазы водой используют величину W (влагосодержание), выражаемую в г/м³ (или кг/1000 м³). 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 в 1955 г.

Таблица 1

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

Второй компонент	$\frac{(g'_{12} - g'_{22})}{R}$ (К)	$\frac{(g''_{12} - g''_{22})}{R}$ (-)	$\frac{(g'_{21} - g'_{11})}{R}$ (К)	$\frac{(g''_{21} - g''_{11})}{R}$ (-)	α_{ij}
N ₂	-64,50	-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

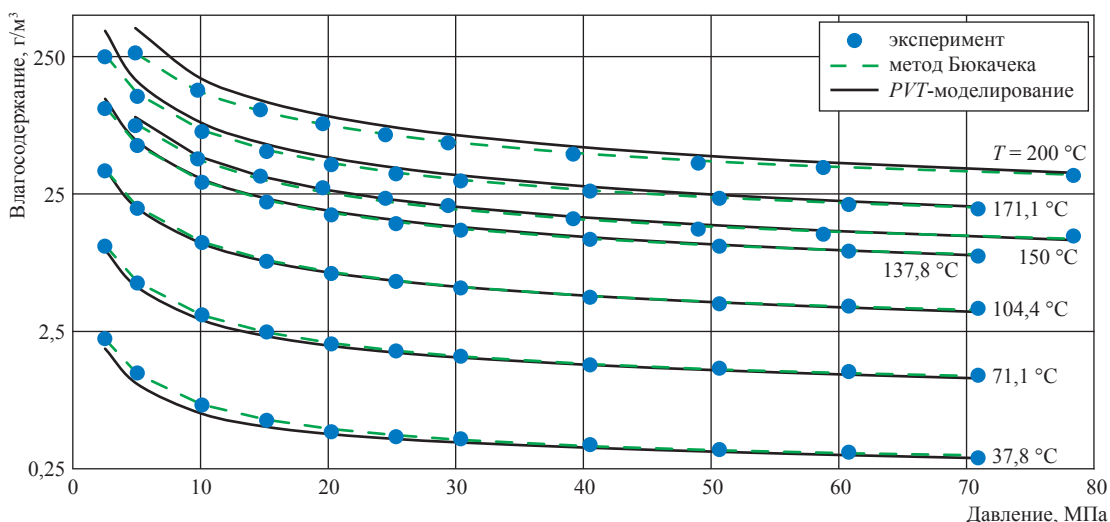


Рис. 2. Содержание водяных паров в паровой фазе, находящейся в равновесии с метаном (CH_4) в воде (использованы данные А.Ю. Намиота [12])

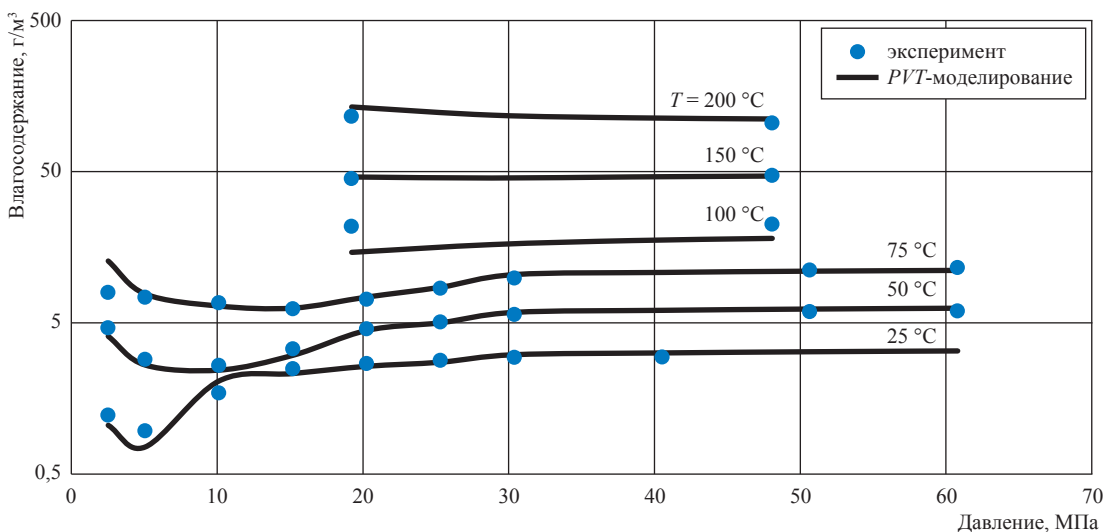


Рис. 3. Содержание водяных паров в паровой фазе, находящейся в равновесии с диоксидом углерода (CO_2) в воде (использованы данные А.Ю. Намиота и К. Тодхейде [12])

Считается, что на основе формулы Бюкачека можно оценить влагосодержание метанового газа 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 использовани-

ем формулы Бюкачека и моделирования парожидкостного равновесия с применением уравнения состояния Пенга–Робинсона и правила смешивания Хьюрона–Видалья. Расхождение в результатах расчета влагосодержания метана, находящегося в равновесии с водой, методом Бюкачека и методом, основанным на применении уравнения состояния, не превысило 5 % для давлений до 100 МПа и температур от 50 до 200 °С (см. рис. 2). 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.

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 выпадения и последующего испарения жидкой фазы при уменьшении давления, составе и свойствах добываемой смеси, коэффициентах конденсато- и компонентоотдачи.

При этом стандартные *CVD*-тесты не учитывают наличия остаточной минерализованной воды в порах коллектора и, соответственно, ее влияния на *PVT*-свойства пластовой углеводородной системы при разработке залежи. Ни в одном из современных *PVT*-симуляторов не реализован алгоритм расчета многофазного *CVD*, который смог бы учитывать 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 остаточной воды на *PVT*-свойства природной газоконденсатной углеводородной системы 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 примера выбрана высококонденсатная углеводородная смесь с небольшим содержанием диоксида углерода и сероводорода, находящаяся в пластовых условиях при высокой температуре. Источником исходных данных для создания *PVT*-модели послужил технический отчет о лабораторных исследованиях представительных проб газоконденсатной углеводородной пластовой смеси. С использованием алгоритма адаптации *PVT*-модели к экспериментальным данным, описанным в работе [14], создана модель пластовой газоконденсатной углеводородной смеси, которая с высокой точностью воспроизводит основные *PVT*-свойства системы (погрешность составляет менее 1 %), в том числе и кривые потерь насыщенного конденсата при *CVD*-тесте. Компонентный состав и основные *PVT*-свойства углеводородной смеси приведены в табл. 2.

Углеводородная смесь смешивалась с водой таким образом, что при пластовых условиях объемная доля воды равнялась 10 и 40 % (молярная доля воды – 0,33 и 0,75) соответственно.

Для углеводородной смеси, находящейся в контакте с водой, рассчитывалось давление начала ретроградной конденсации, моделировался

Таблица 2

Компонентный состав и *PVT*-свойства газоконденсатной углеводородной смеси

Параметры		Компонент	% мол.
Пластовая температура, °С	107,9	CO ₂	0,544
Пластовое давление, МПа	65,4	N ₂	0,255
Давление начала конденсации, МПа	50,5	C ₁	78,813
		C ₂	7,682
Z-фактор при пластовых условиях	1,48	C ₃	4,058
		iC ₄	0,942
		nC ₄	1,309
Потенциальное содержание (C ₅₊) конденсата в пластовом газе, г/ст. м ³ сухого газа	430	iC ₅	0,455
		nC ₅	0,43
Конденсатогазовый фактор, см ³ /м ³	761	C ₆	0,525
Температура сепарации, °С	12	C ₇	0,744
Давление сепарации, МПа	4,51	C ₈	0,913
		C ₉	0,526
Плотность стабильного конденсата, кг/м ³	793	C ₁₀	0,444
		C ₁₁₊	2,359
Молекулярная масса стабильного конденсата	159		

CVD-тест и оценивалось изменение основных *PVT*-параметров системы. По итогам проведенного моделирования выполнено сравнение кривых потерь насыщенного конденсата, а также содержания стабильного конденсата в добываемом газе от давления.

Как показано на рис. 4, 5, наличие воды в системе повышает значение давления начала ретроградной конденсации и увеличивает выпадение конденсата при близких к нему давлениях. Если в системе без воды давление начала конденсации составляло 49,04 МПа, то при объемной доле воды 0,1 давление начала кон-

денсации равняется 50,28 МПа, а при объемной доле воды 0,4 – 50,37 МПа.

В ряде экспериментальных работ [5] оценивается влияние воды на поведение *PVT*-свойств пластовой системы в процессе разработки. В этих работах указывается, 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, коррессируются

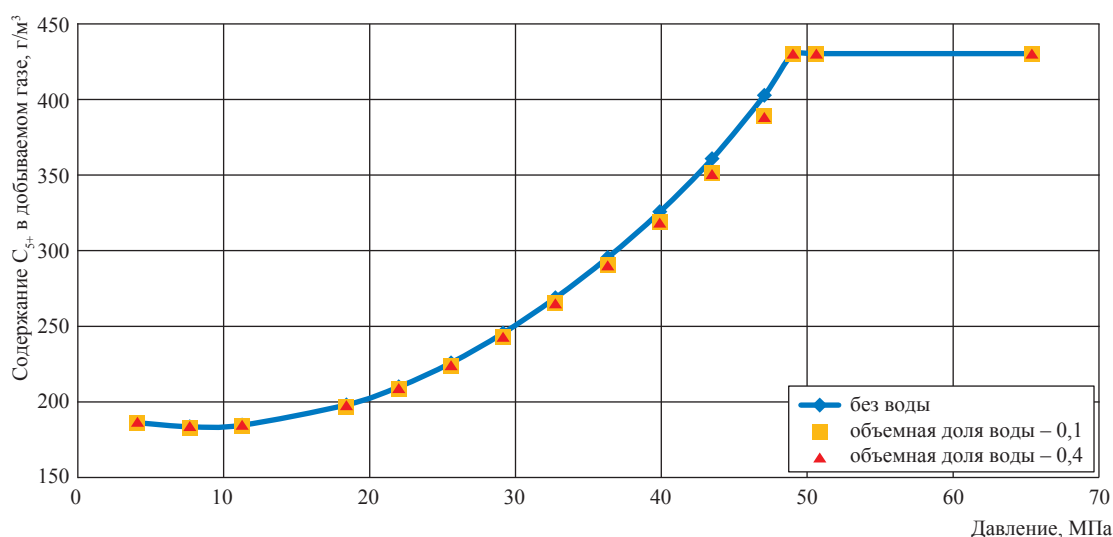


Рис. 4. Содержание стабильного конденсата в добываемом газе при различном содержании воды в системе

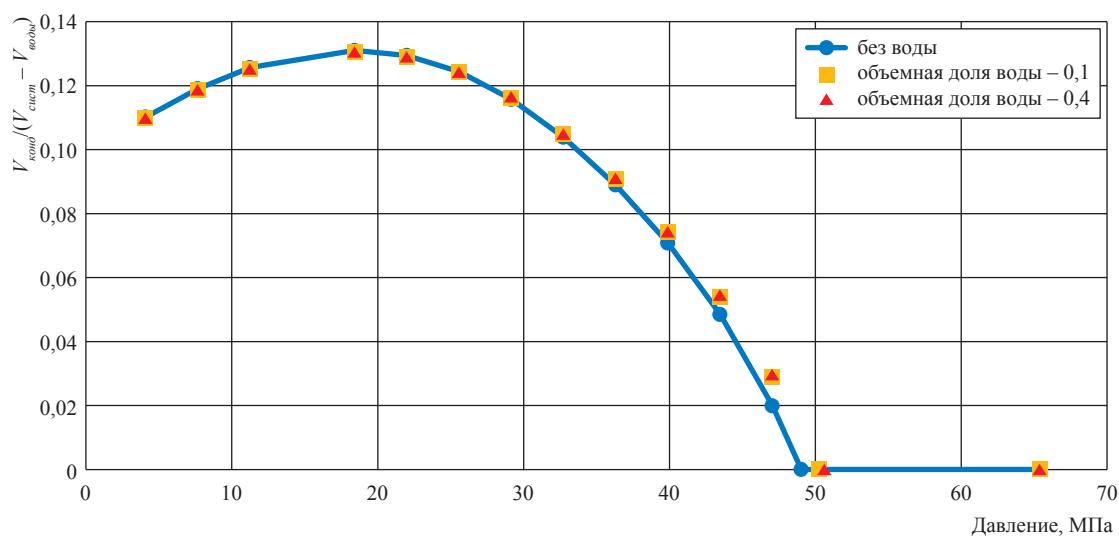


Рис. 5. Кривые потерь насыщенного конденсата по результатам *CVD*-теста при различном содержании воды в системе (V)

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.

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–Видаля, может быть успешно использован для учета влияния остаточной воды в порах коллектора на *PVT*-свойства реальных газоконденсатных систем в процессе разработки месторождений. Использование правила смешивания Хьюрона–Видаля с коэффициентами, предложенными в статье, позволяет с высокой точностью рассчитывать влагосодержание газоконденсатной смеси в широком диапазоне давлений и температур, а также корректно моделировать трехфазное равновесие в газоконденсатных системах, содержащих воду.

Список литературы

1. Мирзаджанзаде А.Х. Разработка газоконденсатных месторождений / А.Х. Мирзаджанзаде, А.Г. Дурмишьян, А.Г. Ковалев. – М.: Недра, 1967. – 356 с.
2. Тер-Саркисов Р.М. Разработка месторождений природных газов / Р.М. Тер-Саркисов. – М.: Недра, 1990. – 659 с.
3. Гриценко А.И. Исследование влияния воды на фазовые превращения газоконденсатных смесей / А.И. Гриценко // Газовое дело. – 1964. – № 4. – С. 3–11.
4. Лапшин В.И. Аналитическая и экспериментальная оценка влагоемкости природных газов и влияния конденсационной воды на фазовые характеристики / В.И. Лапшин, А.Н. Волков, И.М. Шафиев и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 79–85.
5. Радченко В.В. Особенности фазовых переходов углеводородных систем в присутствии воды, находящихся в различных термобарических условиях: дисс. ... канд. техн. наук / Радченко В.В. – М., 2000. – 164 с.
6. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
7. Whitson C.H. Phase behavior / C.H. Whitson, M.R. Brule. – Monograph volume 20. – 2000. – 235 p. – (SPE H.L. Doherty series).
8. Abrams D.S. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the Gibbs energy of partly or completely miscible systems / D.S. Abrams, J.M. Prausnitz // AIChE Journal. – 1975. – Vol. 21 (1). – P. 116–128.
9. Fredenslund A. Group-contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures / A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz // AIChE Journal. – 1975. – Vol. 21. – P. 1086.
10. Huron M.J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures / M.J. Huron, J. Vidal // Fluid Phase Equilibria. – 1979. – № 3. – P. 255–271.
11. Pedersen K.S. Phase behavior of petroleum reservoir fluids / K.S. Pedersen, P.L. Christensen. – New York: CRC Press, 2007. – 407 p.
12. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти / А.Ю. Намиот. – М.: Недра, 1976. – 183 с.
13. Zaghoul J.S. Multiphase analysis of three-phase (gas – condensate – water) flow in pipes / J.S. Zaghoul // Petroleum and natural gas engineering. – 2006. – 344 p.
14. Ющенко Т.С. Методика создания адекватной *PVT*-модели природной газоконденсатной смеси / Т.С. Ющенко, А.И. Брусиловский // Газовая промышленность. – 2015. – № 1. – С. 46–50.