

Казанский федеральный
университет
Институт геологии и нефтегазовых
технологий



КАФЕДРА
разработки и
эксплуатации
месторождений
трудноизвлекаем
ых углеводородов

ФИЗИКА ПЛАСТА

Презентация учебного
курса

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

В процессе разработки месторождений в пластах непрерывно изменяются давление, температура, количественное соотношение нефти и газа. Это сопровождается непрерывным изменением состава газовой и жидкой фаз и переходом различных углеводородов из одной фазы в другую.

Особенно быстро такие превращения происходят при движении нефти по стволу скважины от забоя к устью. Вследствие быстрого падения давления из нефти выделяется значительное количество газа и около устья поток превращается иногда в тонкодисперсную взвесь микрокапель нефти в газовой среде.

Дальнейшее движение нефти и газа к потребителю также сопровождается непрерывными фазовыми превращениями.

Например, газ, содержащий значительное количество бензиновых фракций в парообразном состоянии, проходит специальную обработку, при которой из него извлекается газовый бензин; из нефти, уже не содержащей газ, стараются извлечь и уловить наиболее летучие жидкие фракции для уменьшения потерь нефтепродуктов от испарения при хранении их в резервуарах и т. д.

Закономерности фазовых переходов и фазовое состояние газонефтяных смесей при различных условиях необходимо знать для решения многих задач.

Интенсивность выделения газовой фазы из нефти зависит от многих факторов, основными из которых являются:

- темп снижения давления и температуры при движении нефтяного потока;
- наличие в составе нефти лёгких углеводородов (C₂–C₆);
- молекулярная масса нефти;
- вязкость нефти.

Закономерности фазовых переходов и фазовое состояние газонефтяных смесей при различных условиях необходимо знать для решения многих задач. Например, с учетом закономерности фазовых изменений углеводородов составляется проект разработки газоконденсатных месторождений. Теорией фазовых изменений пользуются для расчета количества и состава газа, выделяющегося из нефти при различных давлениях и температурах, количества и состава бензиновых фракций, содержащихся в газе, и т. д.

Равновесие в гетерогенных системах, в которых не происходит взаимодействия между составными частями, не изменяется их химический состав, а имеют место лишь фазовые переходы, называются фазовыми равновесиями.

При изучении фазовых равновесий принято пользоваться понятиями “фаза”, “компонент”, “фазовый переход” .

Фазой называется совокупность гомогенных частей системы, обладающих в равновесном состоянии одинаковыми термодинамическими параметрами (физическими и химическими свойствами), ограниченная от других частей системы поверхностью раздела.

Понятие фазы применимо к системам, в которых объемы гомогенных частей не слишком малы. **Жидкие и твердые фазы называют конденсированными.**

По числу фаз (Φ) системы делятся на **однофазные**, **двухфазные**, **трехфазные** и **многофазные**.

Термодинамическая система состоит из одного или нескольких веществ. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы простыми препаративными методами (кристаллизация, осаждение, испарение и т.п) и существовать вне её самостоятельно называются, называются **компонентами**.

По числу компонентов системы могут быть одно-, двух-, многокомпонентными.

В системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, находящихся в равновесии, возможны переходы вещества из одной фазы в другую.

Такие переходы называются **фазовыми переходами**.

Любая термодинамическая система обладает определенными термодинамическими свойствами.

Термодинамические свойства, наименьшее число которых необходимо для описания состояния данной системы, называется параметрами состояния.

В качестве параметров состояния выбирают такие термодинамические свойства, которые можно легко измерить: **температура**, **давление**, **концентрация** (в массовых или молярных долях или процентах).

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 координатах:

- 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 оС) позволило существенно скорректировать понятия о фазовых превращениях углеводородных газожидкостных систем.

Схема фазовых превращений однокомпонентных СИСТЕМ

Известно, что углеводородные газы изменяют объем подобно всем индивидуальным веществам в зависимости от температуры и давления примерно в соответствии с графиками, приведенными на рис. 1.

Как видно, каждая из кривых соответствует фазовым изменениям однокомпонентного газа при постоянной температуре и имеет три участка.

Справа от пунктирной линии отрезок соответствует газовой фазе, горизонтальный участок — двухфазной газожидкостной области и левый участок — жидкой фазе.

Отрезок пунктирной кривой вправо от максимума в точке C называется кривой точек конденсации (или точек росы), а влево от максимума — кривой точек парообразования (кипения).

В точке C пунктирной линии кривые парообразования и конденсации сливаются. Эта точка называется критической.

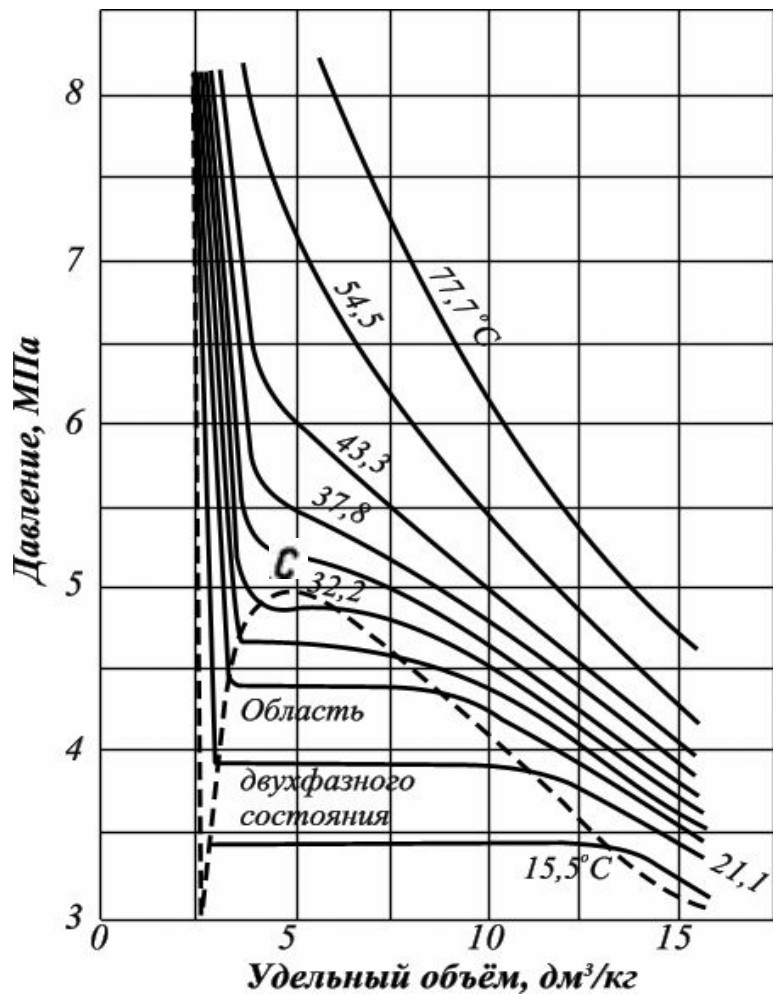


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния чистого этана

С приближением давления и температуры к их критическим значениям свойства газовой и жидких фаз становятся одинаковыми, поверхность раздела между ними исчезает, и плотности их уравниваются. Следовательно, с приближением к критической точке по кривой начала кипения плотность жидкой фазы будет непрерывно убывать.

Если же к ней приближаться по линии точек конденсации, то плотность пара будет непрерывно возрастать.

Для изотермических фазовых превращений однокомпонентных газов характерно постоянство давления в двухфазной области, т. е. после начала конденсации газа дальнейшее превращение его в жидкость с уменьшением объема системы происходит при постоянном давлении до тех пор, пока весь газ не превратится в конденсат.

Точно так же со снижением давления после начала парообразования дальнейшее кипение (испарение) жидкой фазы происходит при постоянном давлении.

Обе фазы (жидкость и пар) при данной температуре присутствуют в системе только в том случае, если давление равно упругости насыщенного пара этой жидкости.

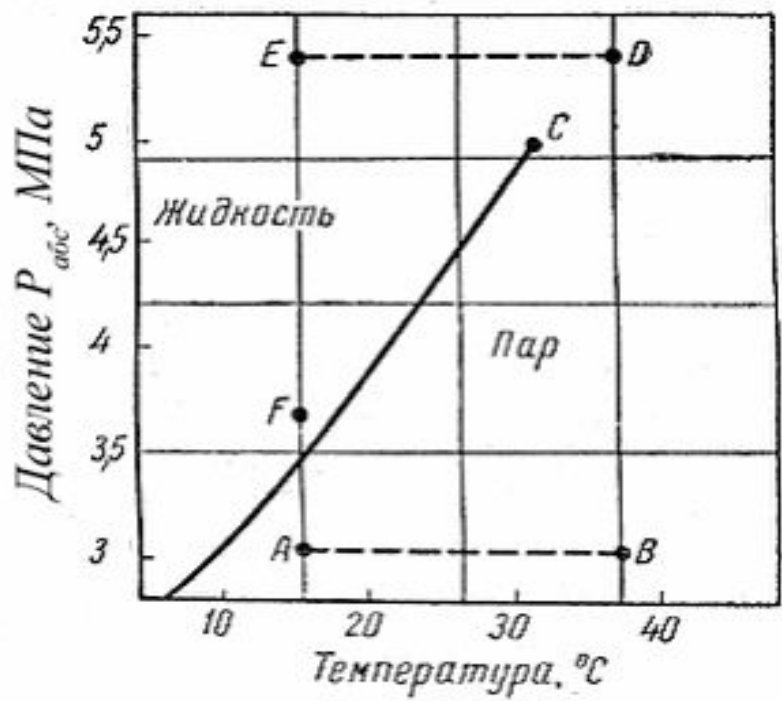


Рис. 2. Кривая упругости насыщенных паров этана

Фазовые превращения углеводородов можно представить также в координатах «давление – температура T » (рис.2).

Для однокомпонентной системы кривая давления насыщенного пара на графике «давление – температура» является одновременно кривой точек начала кипения и линией точек росы.

При всех других давлениях и температурах, значения которых не располагаются на этой кривой, вещество находится в однофазном состоянии – **в жидком, если при данной температуре давление выше кривой давления насыщенного пара.**

Если при той же температуре **давление ниже давления насыщенного пара, вещество находится в паровой или газовой фазе в ненасыщенном состоянии.**

Фазовая диаграмма индивидуальных углеводородов в координатах «давление – температура» ограничивается критической точкой С. Для однокомпонентных систем эта точка определяется наивысшими значениями давления и температуры, при которых еще могут существовать две фазы одновременно.

Из рис. 2 видно, что путем соответствующих изменений давления и температуры углеводороды можно перевести из парообразного состояния в жидкое, минуя двухфазную область.

Действительно, газ, характеризующийся параметрами в точке А, можно путем изобарического нагрева довести до температуры в точке В, а затем, повысив давление в системе при постоянной температуре, перевести вещество в область (точка D), расположенную выше критической точки С, и далее в область точки Е.

Свойства системы при этом изменяются непрерывно и разделения углеводорода на фазы не произойдет. При дальнейшем охлаждении системы (от точки D до точки Е), а затем и при снижении давления до значения в точке F вещество приобретает свойства жидкости, минуя область двухфазного состояния вещества.

Значительно сложнее закономерности фазовых переходов двух- и многокомпонентных систем.

Схема фазовых превращений двух- и многокомпонентных систем

С появлением в системе двух и более компонентов в закономерностях фазовых изменений возникают свои особенности. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость «объем – давление» для смеси пентана и гептана с массовой концентрацией последнего 52,4%.

Аналогично диаграмме на рис. 1, зона вправо от пунктирной линии (кривой точек конденсации) также является областью чистого газа, в которой изотермы двух- и многокомпонентных систем аналогичны изотермам чистых компонентов.

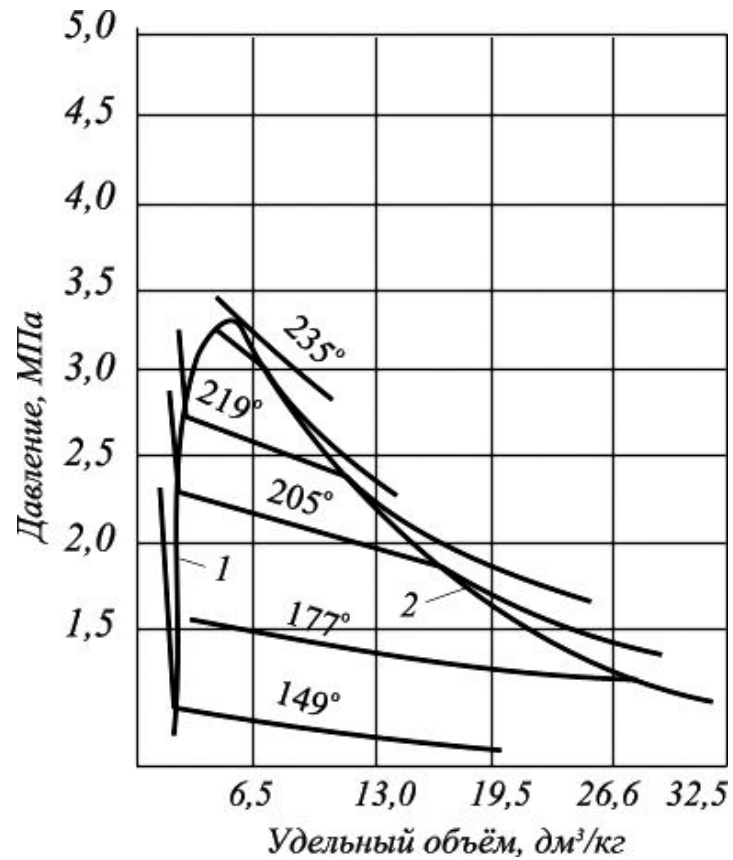


Рис. 3. Диаграмма фазового состояния смеси пентана и гептана

Влево от кривой точек парообразования изотермы жидкой фазы круто возрастают с уменьшением объема и они также аналогичны изотермам области жидкости чистых компонентов.

В двухфазной же области двух- и многокомпонентных систем имеются значительные изменения.

Было показано (рис. 1), что в области двухфазного состояния чистых углеводородов изотермы характеризуются горизонтальными линиями, т. е. давление не изменялось до полной конденсации газа.

Для двух- и многокомпонентных систем, как это следует из рис. 3, давление в процессе сжатия в двухфазной области не остается постоянным и для конденсации газа необходимо повышать его для полного превращения газовой фазы в жидкость.

Поэтому давление точки парообразования (кипения) для двух- и многокомпонентной смеси выше точек конденсации. В соответствии с этим не одинаков и состав жидкой и газовой фаз в точках парообразования и конденсации. Вскоре после начала конденсации газа состав последнего еще близок к составу всей системы.

Точно так же вблизи точки парообразования состав жидкой фазы близок к составу исходной смеси. **В двухфазной же области состав жидкой и газовой фаз отличен от состава исходной смеси и он непрерывно изменяется в соответствии с давлением и объемом системы.**

Бинарные и многокомпонентные системы также имеют свои особенности и в области, лежащей вблизи критических давлений и температур.

Критическая точка чистых веществ (или однокомпонентных систем) характеризуется самыми высокими давлениями и температурой, выше которых невозможно одновременно существование двух фаз – жидкой и газообразной.

В бинарных и многокомпонентных системах критическая точка характеризуется лишь одинаково интенсивными свойствами газовых и жидких фаз.

При этом в зоне пересечения кривых точек конденсации и парообразования образуется область, в которой могут существовать две фазы даже при температурах и давлениях, превышающих критические значения.

С появлением в системе второго компонента большие различия появляются также в диаграммах «давление — температура».

Кривые точек начала кипения и точек росы не совпадают и образуют фазовую диаграмму, на вид которой, кроме температуры и давления влияет исходный состав смеси.

Крайние левая и правая кривые на диаграмме (рис. 4) соответствуют давлениям насыщенного пара для чистых компонентов — этана и н-гептана с критическими точками С и С7.

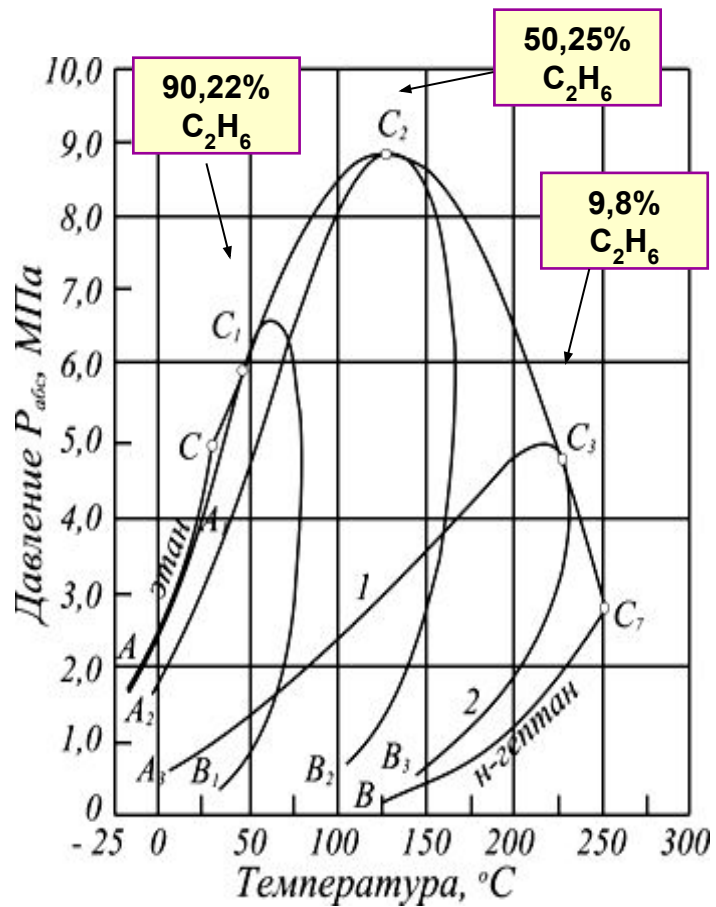


Рис. 4. Диаграмма фазового состояния смеси этана и н-гептана

Между ними расположены фазовые диаграммы смесей этана с н-гептаном с массовой концентрацией этана 90,22; 50,25 и 9,8% с соответствующими критическими точками С1, С2 и С3.

Пунктирная линия представляет собой огибающую критических точек системы этан — н-гептан. Линии А1С1, А2С2 и А3С3 представляют собой линии точек начала кипения рассматриваемых смесей (выше и слева от них смесь находится в жидком состоянии), В1С1, В2С2 и В3С3 — линии точек росы соответствующих смесей.

Ниже и справа от этих линий смесь находится в газообразном состоянии. Между линиями точек начала кипения и точек росы располагается двухфазная область.

Из рис. 4 видно, что с увеличением содержания н-гептана в системе критическая точка, располагающаяся слева от максимальных значений давления и температуры, при которых две фазы могут существовать в равновесии, сдвигается вправо от нее.

Кривые же точек росы и начала кипения при этом приближаются к кривой давления насыщенного пара, преобладающего в смеси компонента — н-гептана. Аналогично изменяются также критические температуры и давления при изменении состава смеси.

Величина критической температуры различных смесей находится между критическими температурами компонентов.

По имеющимся экспериментальным данным для ее вычисления можно использовать свойство аддитивности (расчетные значения критических температур при этом получаются более близкими к действительным при выражении состава в процентах по массе, а не в молярных).

Критическое же давление смеси обычно выше, чем критическое давление чистых компонентов, кроме тех случаев, когда в смеси один из компонентов содержится в значительном количестве (т. е. правило аддитивности для вычисления $p_{кр}$ смеси нельзя применять).

Отклонение фактической величины $p_{кр}$ от вычисленного критического давления по правилу аддитивности возрастает с увеличением разницы между молекулярными массами чистых компонентов. Наибольшее критическое давление обычно наблюдается у смеси с близким массовым содержанием обоих компонентов.

Как видно из рис. 4, размеры двухфазной области также зависят от состава смеси — они возрастают по мере того, как в составе смеси распределение между компонентами становится более равномерным.

Естественные углеводородные смеси отличаются большим разнообразием состава. Поэтому фазовые диаграммы нефтегазовых смесей, сохраняя принципиальные черты фазовых переходов двухкомпонентных систем, обладают еще своими в основном количественными особенностями, зависящими от состава нефти и газа.

Поведение бинарных и многокомпонентных систем в критической области

Типовые изотермы многокомпонентных углеводородных смесей вблизи критической области показаны на рис. 5. Как уже упоминалось, основным признаком критической точки — одинаковые свойства газовой и жидкой фаз, т. е. она находится в точке соединения кривых начала конденсации и парообразования (в точке С).

Из этого рисунка следует, что в критической точке давление и температура не наибольшие, при которых еще возможно одновременное существование обеих фаз. Действительно, если давление несколько меньше p' , но больше, чем критическое P_c , в системе появляется газовая фаза, находящаяся в равновесии с жидкой. Это относится ко всей области ADCA.

Точно так же в области CNBC существуют одновременно две фазы несмотря на то, что при этом температура в системе выше критической T_c . Наибольшее давление (p' на рис. 5), при котором жидкость и пар могут существовать в равновесии, принято называть **к р и к о н д е н б а р**. Наивысшая температура (T' на рис. 5), при которой жидкость и пар существуют в равновесии, называется **к р и к о н д е н т е р м**.

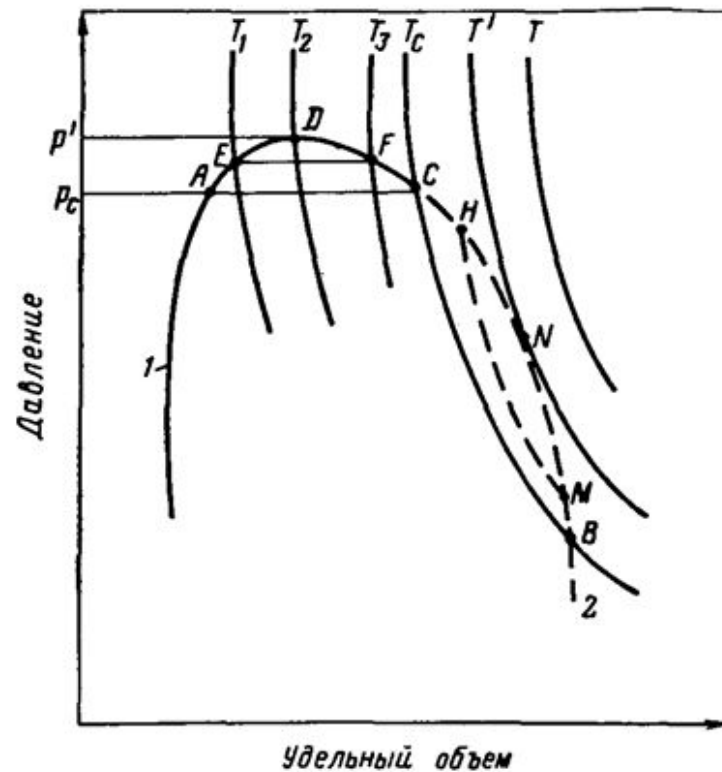


Рис.5 Типовые изотермы многокомпонентных углеводородных смесей вблизи критической области
 1 – кривая точек парообразования; 2 – кривая точек конденсации

В области выше критической с изменением температуры и давления в многокомпонентной системе происходят необычные фазовые превращения.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим изобарическое расширение насыщенной газом жидкости по линии EF (рис.5) вследствие повышения температуры от T_1 до T_3 . В точке E с увеличением температуры жидкость закипает.

По мере увеличения температуры вначале объем газовой фазы увеличивается. Однако с дальнейшим повышением температуры объем газовой фазы, достигнув максимума, очевидно, вновь начинает уменьшаться, так как в точке F1, так же как и в точке E, лежащей на кривой начала парообразования, содержание паровой фазы в системе равно нулю.

Необычные процессы испарения и конденсации возможны также и при температурах выше критических — в области CNBC. Например, при изотермическом расширении от точки N до M, расположенных на линии точек начала конденсации, система проходит двухфазную область. Причем количество конденсата в ней вначале увеличивается.

После достижения максимума жидкая фаза далее в точке M исчезает. Аналогичные явления в области выше критических p_c и T_c наблюдаются не только при изотермическом или изобарическом расширении и сжатии смеси, но также и при осуществлении процесса по любой другой кривой.

Рассмотренные необычные процессы фазовых превращений двух и многокомпонентных систем в области выше критической называются процессами обратного или ретроградного испарения и конденсации. Фазовая диаграмма, приведенная на рис. 5, типична для многих систем.

Однако условия возникновения ретроградных явлений и вид PVT -диаграммы (V — удельный объем, p — давление и T — абсолютная температура) в области критических точек могут быть в зависимости от состава углеводородных смесей другими.

Так, например, на рис. 6 показаны фазовые диаграммы в координатах $P - T$ (давление — температура), построенные для других условий возникновения ретроградных явлений. Диаграмма (рис. 6, а) аналогична зависимости $p - V$, приведенной на рис. 5.

Здесь в области BCN возникают процессы обратной изотермической конденсации, а в области ACD — процессы обратного изобарического испарения. Если критическая область характеризуется диаграммой (рис. 6,б), где критическая точка C существует при давлении и температуре ниже максимальных p' и T' , лежащих на кривой парообразования, то изотермическое обратное испарение происходит в области CBN , а изобарическое ретроградное испарение — в области $ACND$.

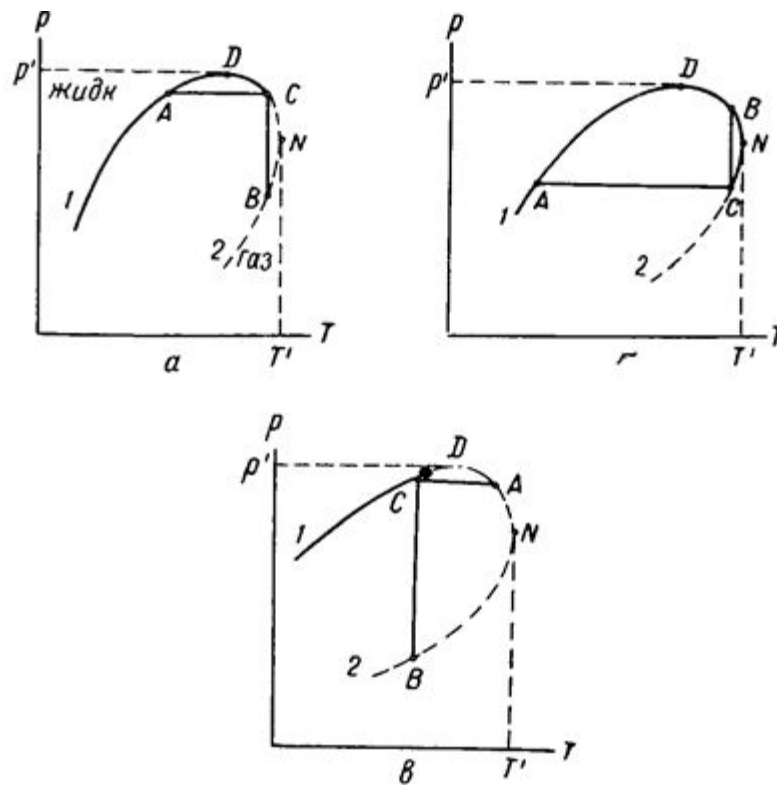


Рис.6 Различные виды фазовых диаграмм
 1 – кривая точек парообразования; 2 – кривая точек конденсации

Если критическая область характеризуется диаграммой (рис. 6,б), где критическая точка С существует при давлении и температуре ниже максимальных p' и T' , лежащих на кривой парообразования, то изотермическое обратное испарение происходит в области CBN, а изобарическое ретроградное испарение — в области ACND.

Обычно критическая точка находится справа от максимального давления, при котором могут одновременно сосуществовать жидкая и газовая фазы, когда в углеводородной смеси массовая концентрация гептана и более тяжелых фракций высокая, а метана низкая (см. рис. 4).

Ретроградные явления характеризуются диаграммой вида (рис. 6, в), когда максимальное давление p' находится на кривой точек конденсации, а критическое давление — между p' и давлением, соответствующим критической температуре T' .

Изотермическая ретроградная конденсация возникает тогда по любой вертикальной линии в области BCDN. В области CAD могут происходить явления обратной изобарической конденсации. Такие диаграммы характерны для жирных и конденсатных газов.

Из рис. 5 и 6 следует, что изотермические ретроградные явления происходят только при температурах выше критической и ниже максимальной двухфазной температуры (крикондентермы). Изобарические процессы испарения и конденсации наблюдаются между критическим и максимальным двухфазным давлением (криконденбарой).

Ретроградные процессы испарения и конденсации сопровождаются непрерывным изменением состава и объемного соотношения жидкой и паровой фаз.

Например, по диаграмме (рис. 7), соответствующей фазовой диаграмме, приведенной на рис. 6,в, можно проследить за течением процессов обратного испарения и конденсации.

На рис. 7 нанесены дополнительные кривые, характеризующие количество (в процентах) углеводородов в системе, находящихся в жидком состоянии при различных давлениях и температурах. По изотерме (допустим, АМ) от давления начала конденсации до области более высоких давлений можно проследить за характером ретроградного процесса.

При давлении, соответствующем точке О, молекулы приблизятся друг к другу достаточно, чтобы силы притяжения начали действовать между тяжелыми молекулами; образуется жидкая фаза, состоящая в основном из тяжелых углеводородов. Этот процесс будет происходить до давления p_k . При этом давлении выделяется максимальное количество жидкой фазы.

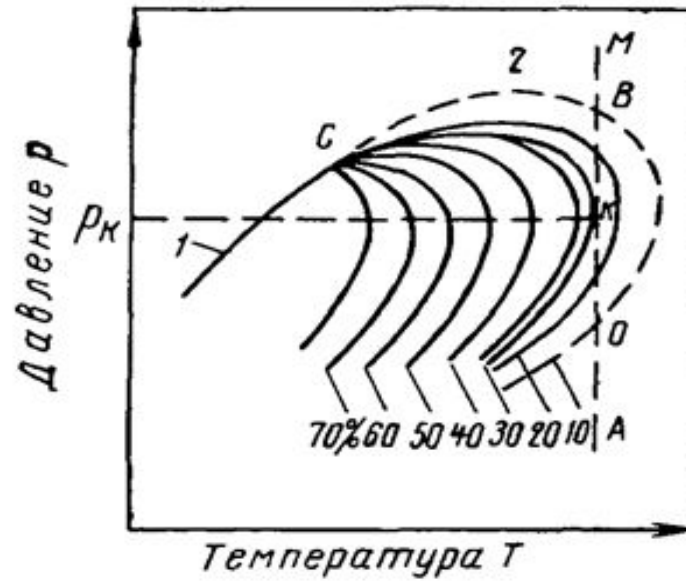


Рис. 7 Фазовая диаграмма вблизи критической точки
 1 – кривая точек парообразования; 2 – кривая точек конденсации

и называется оно **давлением максимальной конденсации**.

С дальнейшим повышением давления притяжение между легкими молекулами, оставшимися в газе, до этого слабое станет более эффективным из-за большей близости молекул. С этого момента молекулы сконденсировавшихся углеводородов начинают вновь втягиваться в паровую фазу.

С увеличением давления выше p_k взаимодействие молекул в жидкости также несколько уменьшается вследствие растворения в ней легких углеводородов.

Относительная плотность газовой фазы увеличивается, и компоненты жидкой фазы начинают все более и более растворяться в плотной газовой фазе до тех пор, пока не закончится процесс ретроградного испарения.

Из сказанного следует, что процесс ретроградного испарения можно упрощенно рассматривать как процесс растворения тяжелых компонентов в плотной паровой фазе подобно тому, как тяжелые фракции нефти растворяются в легком бензине.

Описанные явления обратной конденсации часто встречаются в природных условиях. Залежи, которым свойственны ретроградные явления, называются газоконденсатными.

ЛИТЕРАТУРА

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. Козлов Н.Ф. Термодинамическая характеристика флюидалных систем глубокозалегающих месторождений / Н.Ф. Козлов // Газовая промышленность. – 1998. – № 3. – С. 31–34.