

УДК 622.276

АНАЛИЗ ОБЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТАНТ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Фоминых О.В.

*Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень
e-mail: fov@tsogu.ru*

Аннотация. *Константы фазового равновесия часто применяются при расчетах различных технологических процессов подготовки нефти. Существующие методики расчета констант громоздки, что приводит к сложности определения величины констант при различных термобарических условиях. В данной статье рассмотрено как изменяются значения констант, рассчитанных по различным методикам в зависимости от давления, предлагается простой расчетный метод.*

Ключевые слова: *константа фазового равновесия, изменение констант, уравнение Рауля - Дальтона, методики расчета, зависимость констант от давления*

Как известно, существует множество методик расчета констант фазового равновесия. Все они получены из уравнения Ван-дер-Ваальса путем введения различных коэффициентов, учитывающих те или иные свойства реальных газов. В этой связи уравнения представляют собой довольно сложный набор переменных, и редко могут использоваться в явном виде. Анализируя различные методики расчета констант, приходим к выводу, что в связи со сложностью самих методик, четкой зависимости величины константы фазового равновесия от давления не должно наблюдаться. Поэтому построим графики зависимости констант фазового равновесия, рассчитанных по различным методикам от давления. Значения констант рассчитывались по известным зависимостям, либо использовались литературные источники [1]. Для того, чтобы анализ был достоверным, значения взяты для метана, бутана и гексана при различных температурах.

На рис. 1 - 3 приведены графики зависимости константы фазового равновесия рассчитанной по уравнению Пенга - Робинсона.

Анализ полученных зависимостей показывает, что изменение констант, рассчитанных по уравнению Пенга - Робинсона, от давления подчиняется единой закономерности для различных углеводородов. На рис. 4 - 6 приведены графики, построенные по значениям констант из справочника [2].

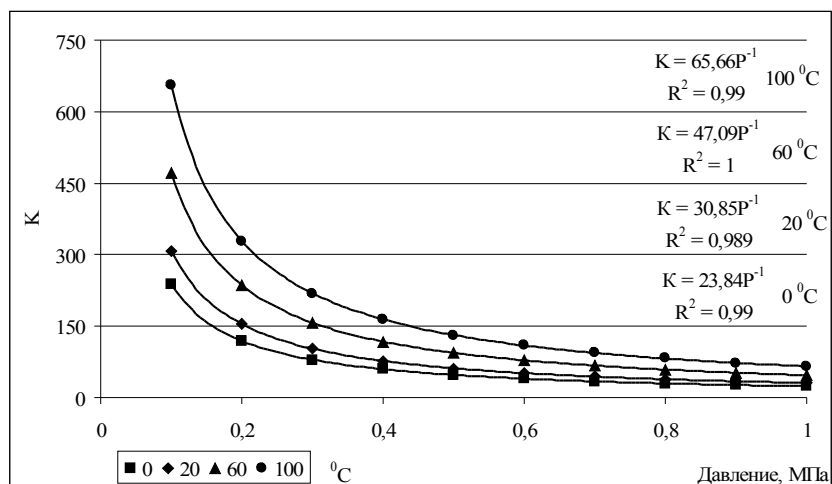


Рис. 1. Зависимость константы фазового равновесия метана от давления при различных температурах

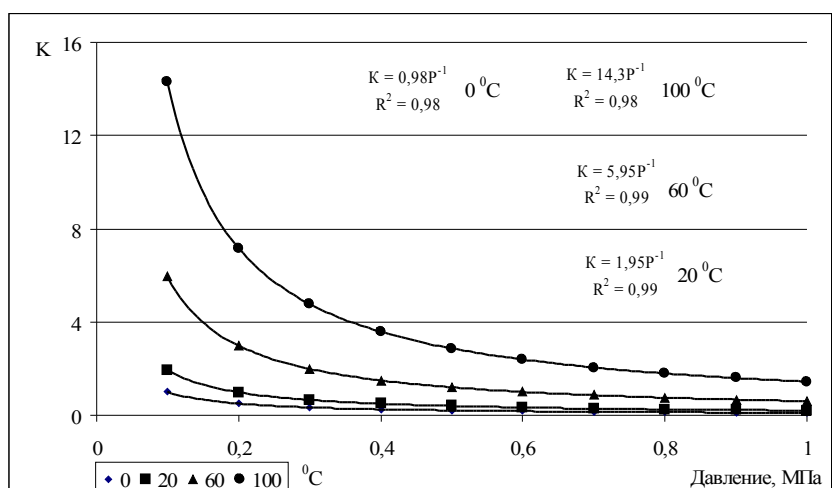


Рис.2. Зависимость константы фазового равновесия бутана от давления при различных температурах

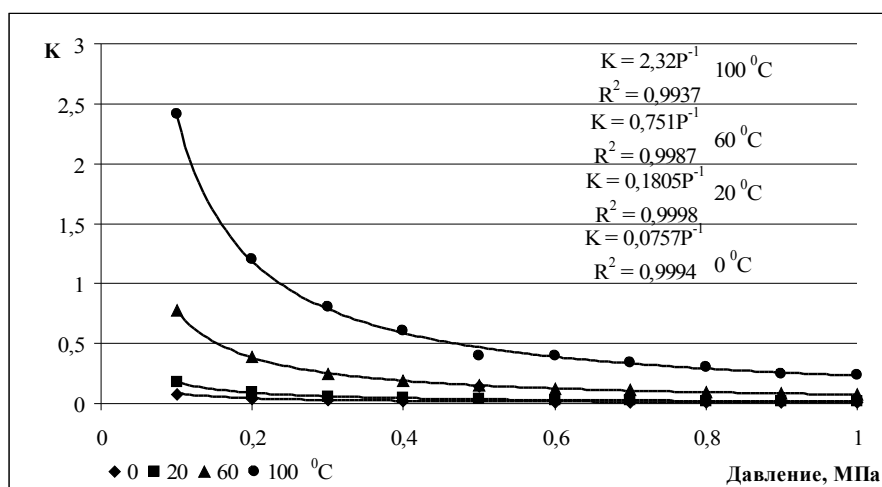


Рис. 3. Зависимость константы фазового равновесия гексана от давления при различных температурах

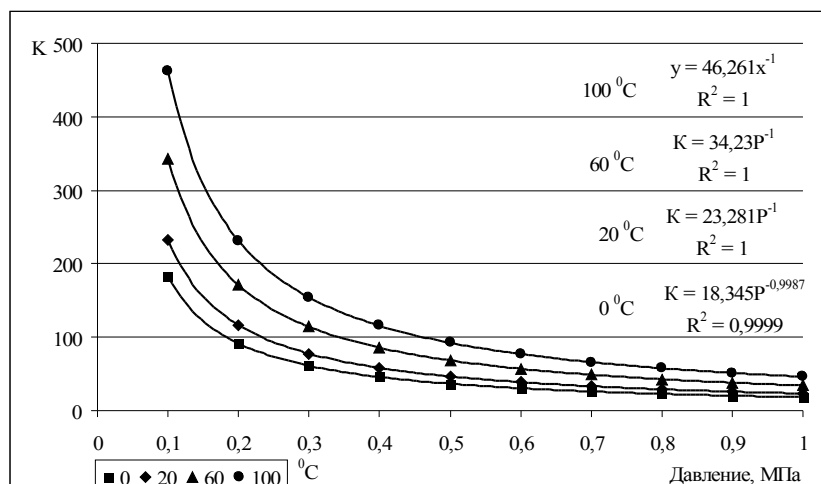


Рис. 4. Зависимость константы фазового равновесия метана от давления при различных температурах

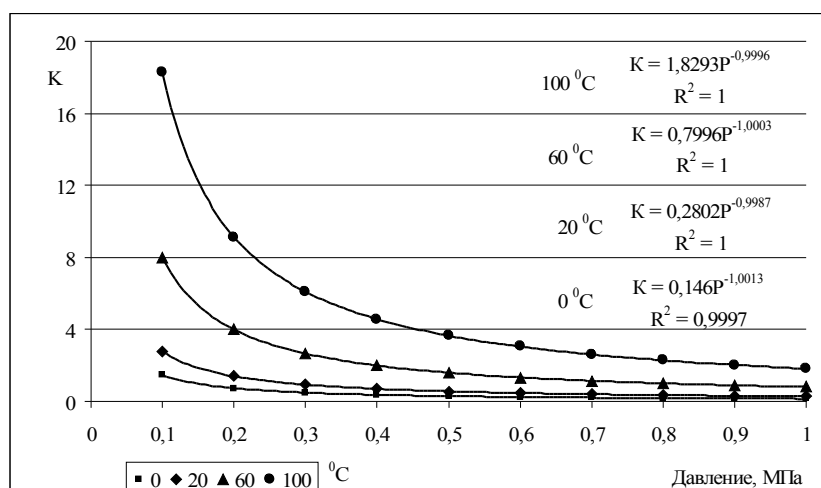


Рис. 5. Зависимость константы фазового равновесия бутана от давления при различных температурах

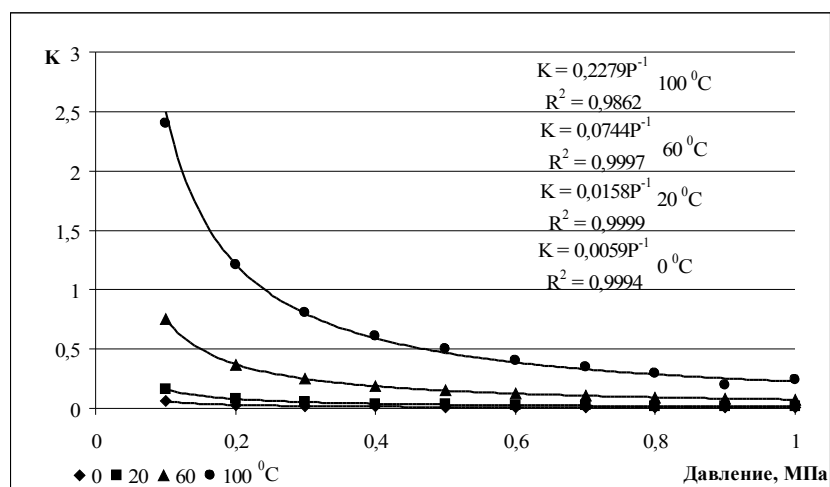


Рис. 6. Зависимость константы фазового равновесия гексана от давления при различных температурах

Как видно из рис. 4-6, зависимость аналогична приведенным выше (рис. 1-3). Подобные исследования по другим методикам проведены в работе [3], полученные результаты аналогичны. Отсюда следует, что изменение констант фазового равновесия подчиняются единой зависимости, которую можно представить в виде

$$K = \frac{n}{P}, \quad (1)$$

где K – константа фазового равновесия;

n – коэффициент, зависящий от температуры и молекулярной массы компонента;

P – давление в системе, Па.

Так как K есть величина безразмерная, то для того чтобы совпала размерность в выражении (1), коэффициент n должен иметь размерность давления – Па.

С целью определения значения коэффициента n применим совместное решение уравнений Рауля и Дальтона, которое имеет вид

$$y'_i = \frac{p_i}{P} \cdot x'_i = K_i x'_i \Rightarrow K_i = \frac{p_i(T)}{P}, \quad (2)$$

где P – давление в системе, Па;

$p_i(T)$ – парциальное давление i -го компонента, Па;

x'_i – мольная доля компонента в жидкой фазе, д.ед.;

y'_i – мольная доля компонента в газовой фазе, д. ед.

Зависимости (1) и (2) аналогичны, следовательно, значения констант фазового равновесия, рассчитанные по различным методикам, подчиняются единой закономерности. Действительно, если посмотреть на значения коэффициента n по рис. 1 - 6, оно равно давлению насыщенного пара компонента при данной температуре. Давление насыщенного пара для рассматриваемых давлений с высокой достоверностью определяется по уравнению Антуана

$$\ln P = A - \frac{B}{C + t}, \quad (3)$$

где P – давление, Па; A, B, C – коэффициенты, характерные для каждого углеводорода в определенных пределах температуры [2], t – температура, °С. Таким образом, выражение (1) для расчета константы фазового равновесия для низких давлений (до 1МПа) примет вид [4]:

$$K = \frac{e^{A - \frac{B}{C+t}}}{P}, \quad (4)$$

где P – давление в системе, Па.

Следовательно, рассчитать константу фазового равновесия при давлениях, не превышающих 1 МПа, возможно, зная лишь величину давления насыщенного пара данного компонента при заданной температуре. Стоит отметить, что для расчета давления насыщенного пара компонентов, которое невозможно опреде-

лить экспериментально, существует много методик. В этой связи необходимо выявить наиболее достоверную из них, отвечающую сформулированным И.И. Дунюшкиным [5] и А.Ю. Намиотом [6] требованиям к расчету технологических процессов добычи нефти.

Выводы

1. Изменение констант фазового равновесия, определенных по различным методикам, которых более 150 [3] подчиняется единой зависимости.
2. Величина константы равновесия обратно пропорционально росту давления.
3. Для низких давлений, характерных для систем сбора и подготовки скважинной продукции, константа фазового равновесия с высокой достоверностью определяется по предложенной зависимости (4).

Литература

1. Фоминых О.В., Леонтьев С.А., Галикеев Р.М. Расчеты констант фазового равновесия. СПб: Недра, 2010. – 105 с.
2. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Определение и корреляция, «Химия», 1971. – 701 с. (пер. с англ.).
3. Фоминых О.В. Исследования констант фазового равновесия и обоснования метода их расчета для снижения потерь нефти при разработке месторождения: Дисс. канд. техн. наук. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – 107 с.
4. Леонтьев С.А., Фоминых О.В. Определение констант фазового равновесия по данным исследования глубинных проб нефти // Известия вузов. Нефть и газ. 2009. № 4. С. 84-87.
5. Дунюшкин И.И., Мищенко И.Т., Елисеева Е.И. Расчеты физико-химических свойств пластовой и промысловой нефти и воды / Учебное пособие для вузов. М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. 448 с.
6. Намиот А.Ю. Фазовые равновесия в добыче нефти. М.: Недра, 1976. – 183 с.

THE ANALYSIS OF THE GENERAL LAWS OF VARIATION PHASE EQUILIBRIUM CONSTANTS FROM PRESSURE

O.V. Fominykh

*Tyumen State Oil and Gas University, Tyumen, Russia
e-mail: fov@tsogu.ru*

Abstract. *Phase equilibrium constants is often applied at calculations of various operating procedures of an oil treatment. Existing design procedures of constants are bulky, that leads to complexity of definition of size of constants at various pressure and temperatures. In produced article it is considered as value of the constants calculated on different technique depending on pressure varies, offers a simple method of calculation.*

Keywords: *phase equilibrium constant, variation the constants, Raoult's and Dalton's equation, methods calculation of constants, the dependence of constants from pressure*

References

1. Fominykh O.V., Leont'ev S.A., Galikeev R.M. Raschety konstant fazovogo ravnovesiya (The calculations of phase equilibrium constants). СПб: Недра, 2010. – 105 с.
2. Rid R., Shervud T. Svoistva gazov i zhidkosti. Opredelenie i korrelyatsiya (Свойства газов и жидкостей. Определение и корреляция). Saint-Peterburg: Khimiya, 1971. 701 p. (Transl. from eng.).
3. Fominykh O.V. Issledovaniya konstant fazovogo ravnovesiya i obosnovaniya metoda ikh rascheta dlya snizheniya poter' nefi pri razrabotke mestorozhdeniya (The study of phase equilibrium constants and the justification of the method of their calculation to reduce the losses of oil in the field development). PhD. Thesis. Tyumen: TyumGNGU, 2011. 107 p.
4. Leont'ev S.A., Fominykh O.V. Opredelenie konstant fazovogo ravnovesiya po dannym issledovaniya glubinnykh prob nefi (Determination of phase equilibrium constants based on the data of subsurface oil samples study/determination of phase equilibrium constants based on the data of subsurface oil samples study). *Izvestiya vuzov. Neft' i gaz*. 2009, Issue 4, pp. 84-87.
5. Dunyushkin I.I., Mishchenko I.T., Eliseeva E.I. Raschety fiziko-khimicheskikh svoystv plastovoi i promyslovoi nefi i vody / Uchebnoe posobie dlya vuzov (Calculations of physical and chemical properties of oil and water under reservoirs conditions and oilfields. Textbook for high schools). Moscow: Publishing house «Neft' i gaz» of Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2004. 448 p.
6. Namiot A.Yu. Fazovye ravnovesiya v dobyche nefi (Phase equilibriums in the oil production). Moscow: Nedra, 1976. 183 p.