

УДК 532+541.11

*Маринин В.С., д-р техн наук, вед. науч. сотр., ИПМаш НАНУ,
Умеренкова К.Р., канд. техн. наук, ст. преп., УГЗУ*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СМЕСЕЙ

(представлено д-ром техн. наук Кривцовой В.И.)

Проанализированы методики расчета фазовых равновесий и термодинамических свойств многокомпонентных смесей. Определяемые параметры используются для анализа оценки риска возникновения пожаровзрывоопасных ситуаций при разработке и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений

Постановка проблемы. Безопасная промышленная подготовка газа (разработка нефтяных и газовых месторождений) и безаварийная эксплуатация газохимических комплексов, создаваемых на базе газоконденсатных месторождений, невозможны без учета особенностей фазового состояния пластовых смесей этих месторождений. Например, при начале эксплуатации месторождения увеличение температуры или снижение давления по сравнению с температурой и давлением, полученными при исследовании разведочных скважин, может привести к переходу конденсата смеси в двухфазное парожидкостное состояние. При этом легкокипящие углеводородные фракции при добыче газоконденсата из пласта не выносятся. При утечке газовой фазы углеводородных продуктов из пластов вследствие их неизбежного контакта с кислородом воздуха может образоваться газоздушная взрывопожароопасная смесь, что влечет за собой возникновение аварийной ситуации. Кроме того, это может привести к загрязнению окружающей среды.

Экспериментальное изучение фазового состояния пластовых смесей газоконденсатных месторождений – это трудоемкая и длительная работа, в результате которой, как правило, определяют далеко не весь необходимый комплекс данных. В составе пластовых систем многих месторождений содержатся неуглеводородные компоненты, обладающие высокой коррозионной активностью и токсичностью. Это создает дополнительные трудности при проведении экспериментальных исследований. Поэтому важное значение приобретает прогнозирование свойств природного газа (ПГ) и га-

зового конденсата (ГК), т.е. расчет требуемых характеристик при отсутствии экспериментальной информации или на основе минимального числа легкодоступных исходных данных.

В настоящее время серьезное развитие получают математические модели, описывающие процессы, происходящие в пласте, скважинах и промышленном оборудовании при разработке газоконденсатонефтяных месторождений. Как неотъемлемая составная часть в эти модели должен входить эффективный расчет фазового состояния, термических и калорических свойств газоконденсатонефтяных систем.

Анализ последних исследований и публикаций. В результате проведения исследований по патентной документации и научно-технической литературы [1-5] установлено, что разработки зарубежных и отечественных фирм направлены, в основном, на разработку и усовершенствование способов и установок определения теплоемкостей, плотности газовых и газоконденсатных смесей.

Основными тенденциями развития в разработках ведущих фирм являются упрощение процесса измерения, расширение функциональных возможностей, сокращение времени и увеличение точности измерения.

Методам расчета парожидкостного равновесия и калорических свойств посвящена весьма обширная литература, в том числе и справочная. Анализ изложенных в литературе методов [3-5] показал, что

- описание термодинамических свойств жидкостей, газов и их смесей, а также фазовых превращений, базируется на применении термодинамического метода исследования физических свойств и агрегатных состояний тел и проводится путем построения эмпирических уравнений, применимых в ограниченных областях состояний;

- для расчетов необходима значительная исходная информация о свойствах компонентов и их смесей;

- не учитываются особенности химического состава пластовых смесей месторождений природных газов.

Постановка задачи и ее решение. Одно из важных условий успешного исследования степени опасности и возможности количественной оценки риска аварий – это использование современных инженерных методов расчета парожидкостного равновесия и термодинамических свойств ПГ и ГК. Эти методы расчета

должны удовлетворять одновременно таким требованиям, как точность и возможность применения в широком диапазоне давлений, температур и составов.

Фазовые превращения природных смесей при их фильтрации в пласте, движении в стволе скважины и наземном оборудовании и коммуникациях исследуют, как правило, при условиях устойчивого равновесия.

В ИПМаш НАН Украины разработана методика определения термодинамических свойств и фазовых равновесий реальных многокомпонентных смесей углеводородов – природного газа и газового конденсата [6]. Эта методика основана на оригинальной статистико–механической схеме – модифицированной термодинамической теории возмущений (МТВ). Пластовые системы газовых и газоконденсатных месторождений рассматриваются как многокомпонентные смеси углеводородов и других газов.

Метод теории возмущений основан на использовании достаточно простых модельных систем (для свойств которых известны точные аналитические выражения) в качестве нулевых приближений. Тот факт, что структурные свойства реальных систем (ПГ) определяются главным образом отталкивательным взаимодействием [7], позволяет учесть вклады межмолекулярных сил притяжения путем их статистического усреднения по состояниям базисной системы (с отталкивательным взаимодействием). В качестве нулевого приближения МТВ используется система твердых сфер (ТС) с постоянным диаметром [6]. Это упрощает расчеты теплофизических характеристик, получаемых на основе выражения для свободной энергии исходной системы $F=Nf$;

$$\beta f = \beta f_0 + \frac{\rho^*}{T^*} (I_1 + \frac{I_2}{T^*}), \quad (1)$$

где f_0 – свободная энергия системы ТС; N – число частиц; $\beta=1/kT$; k – постоянная Больцмана; $T^*=kT/\varepsilon$; $\rho^*=\rho\sigma^3$ – приведенная плотность числа частиц ρ ; ε и σ – параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия (используется потенциал Леннард-Джонса (ЛД) $\varphi(x)=4(x^{-12} - x^{-6})$).

Быстрая сходимость рядов МТВ типа (1) позволяет ограничиться малым количеством членов в дополнение к нулевому: для термических величин – первого порядка (групповой интеграл I_1 ,

зависящий от функции распределения ТС $g_0(r/d)$, для калорических и смешанных - второго порядка (I_2).

Фактор сжимаемости z , определяющий уравнение состояния $p(v, T) = (N_A kT/v)z(v, T)$, равен

$$z = p^* / (T^* \rho^*) = \rho^* \left(\partial(\beta f) / \partial \rho^* \right)_{T^*}, \quad (2)$$

где $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$, $\rho^* = N_A\sigma^3/v$; v – молярный объем.

В рамках предложенной схемы теории возмущений получены аналитические выражения, описывающие термодинамические свойства и фазовые равновесия жидкость-пар ЛД-системы, моделирующей реальные системы – ПГ и ГК.

Равновесие фаз обеспечивается равенством давлений p и химических потенциалов μ сосуществующих фаз:

$$\begin{cases} p(\rho_L^*, T^*) = p(\rho_V^*, T^*); \\ \beta\mu(\rho_L^*, T^*) = \beta\mu(\rho_V^*, T^*), \end{cases} \quad (3)$$

где ρ_L^* и ρ_V^* – плотности жидкой и паровой фаз; $\beta\mu = G/NkT$; G – энергия Гиббса.

Детальные расчеты проведены путем численного решения системы уравнений (3). При этом $p^* = T^* \rho^* z$, а химический потенциал равен $\beta\mu = \beta f + z$.

Для описания p, D, T –соотношений и равновесий жидкость–пар компонентов ПГ применена изложенная выше модифицированная схема теории возмущений в ее первом порядке (МТВ–1). Соотношения между параметрами состояния T^*, ρ^*, p^* ЛД–системы и температурой, массовой плотностью и давлением (T, D, p) для компонента с молярной массой M и параметрами ε, σ имеют вид

$$\begin{cases} T^* = kT/\varepsilon = T/E, \\ \rho^* = \rho\sigma^3 = D/\tilde{D}, \\ p^* = p\sigma^3/\varepsilon = p/\tilde{P}, \end{cases} \quad (4)$$

где E , \tilde{D} , \tilde{P} (параметры приведения для температуры, массовой плотности и давления) связаны с ε , σ посредством выражений $E = \varepsilon/k$, $\tilde{D} = M/(N_A \sigma^3)$, $\tilde{P} = RE\tilde{D}$.

Плотности жидкой D_L и паровой D_V фаз на линии насыщения определяются из условий равенства давлений и химических потенциалов фаз:

$$\begin{cases} p(D_L, T) - p(D_V, T) = 0; \\ \mu(D_L, T) - \mu(D_V, T) = 0, \end{cases} \quad (5)$$

а плотность вещества $D(p, T)$, кг/м³ в однофазной области в термодинамическом состоянии p , МПа и T , К – из уравнения

$$p(D, T) - p = 0. \quad (6)$$

Зависимости ортобарических плотностей $D_L(T)$, $D_V(T)$, давления насыщенного пара $p_S(T) = p(D_L, T)$, плотностей $D(p, T)$ по изобарам и изотермам находятся из решения системы нелинейных уравнений (5) и из уравнения (6). Молярный объем $v_m = 10^3 M/D$, см³/моль и фактор сжимаемости $z = 10^3 p/RTD$.

Плотность является базовой характеристикой, от точности определения которой зависит точность описания основных термодинамических свойств. В табл. 1 проведено сравнение экспериментальных [8,9] и расчетных значений плотностей жидких углеводородов, входящих в состав ПГ и ГК. Приведенные погрешности описания плотности по различным уравнениям состояния Пателла-Тея, Брусиловского, Старлинга-Хана [8,9] и полученные на базе МТВ показывают очевидные преимущества предложенного выше метода расчета.

В табл. 2 приведено сравнение расчетных и экспериментальных [8,9] значений молярных объемов реальных газоконденсатных смесей. Расчеты проведены как в рамках предложенной методики (МТВ), так и базе различных уравнений состояния [8,9]. Можно видеть, что методика МТВ обеспечивает в среднем в 3 раза меньшие погрешности описания по сравнению с другими методиками.

Таблиця 1 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений плотностей жидких углеводородов

Т, К	Р, МПа	D _{лиг.} , кг/м ³	Расчет по МТВ		УС Патела-Тяя		УС Брусиловского		УС Старлинга-Хана	
			D _{расч.} , кг/м ³	погреш- ность, %						
100	0,1	438,24	438,974	+0,167	448,0	+2,2	425,0	-3,0	441,0	+0,6
140	1,0	377,49	378,011	+0,146	375,4	-0,6	357,1	-5,4	378,6	+0,3
180	4,0	285,14	302,759	+6,1	257,8	-9,6	248,4	-12,9	289,8	+1,6
Средняя погрешность, %			2,14		4,13		7,1		0,83	
ЭТАН										
100	0,1	640,01	641,196	+0,185	642,9	+0,5	602,5	-5,9	651,8	+1,8
220	0,5	496,76	500,438	+0,74	500,9	+0,8	491,3	-1,1	490,1	-1,3
Средняя погрешность, %			0,462		0,66		3,5		1,55	
Н-ПЕНТАН										
233,15	0,1	628,5	680,82	-0,246	686,1	+0,5	685,3	+0,4	681,2	-0,2
293,15	0,1	626,2	625,11	-0,173	635,4	+1,4	630,0	+0,6	624,3	-0,3
373,15	0,6	537,7	534,62	-0,574	535,0	-0,5	522,8	-2,8	541,8	+0,8
423,15	1,6	460,4	465,61	+1,13	434,0	-5,7	419,7	-8,8	467,8	+1,6
Средняя погрешность, %			0,53		2,054		3,15		0,725	
Н-ГЕПТАН										
293,15	0,1	683,6	683,482	-0,017	683,9	0,0	676,5	-1,0	681,2	-0,4
373,15	0,11	612,4	612,629	+0,037	618,1	+0,9	600,4	-2,0	612,9	+0,1
473,15	1,0	495,2	499,54	+0,876	477,0	-3,7	451,2	-8,9	502,5	+1,5
Средняя погрешность, %			0,31		1,6		3,63		0,67	
Н-ДЕКАН										
293,15	0,1	729,9	729,887	-0,0018	711,4	-2,5	714,4	-2,2	727,9	-0,3
373,15	0,1	666,8	668,691	+0,283	668,1	+0,2	668,1	-1,4	664,8	-0,3
443,15	0,1	608,0	605,264	-0,45	613,9	+1,0	613,9	-2,8	608,2	0,0
Средняя погрешность, %			0,245		1,23		2,13		0,2	
Средняя погрешн. для 5 компонентов, %			0,737		1,935		3,902		0,795	

Таблица 2 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений молярных объемов углеводородных газоконденсатных смесей

Состав смеси. Молярные доли компонентов, %	T, К	P, МПа	V _{эксп} , м ³ /кмоль	Расчет по МТВ		УС Патела–Тейя		УС Брусилловского	
				V _{расч} , м ³ /кмоль	погреш- ность, %	V _{расч} , м ³ /кмоль	погреш- ность, %	V _{расч} , м ³ /кмоль	погреш- ность, %
CH ₄ =72,27									
C ₂ H ₆ =4,551									
C ₃ H ₈ =2,474									
n-C ₅ H ₁₂ =5,205	338,71	22,62	0,09469	0,096	1,38	0,09487	0,2	0,0946	0,1
C ₇ H ₁₆ =3,65									
C ₁₀ H ₂₂ =2,814									
N ₂ =3,02									
CO ₂ =3,015									
H ₂ S=3,001									
CH ₄ =77,43									
C ₂ H ₆ =5,74									
C ₃ H ₈ =2,99	338,71	21,75	0,1003	0,1004	0,09	0,09762	-2,7	0,09656	-3,8
n-C ₅ H ₁₂ =4,66									
C ₇ H ₁₆ =3,59									
C ₁₀ H ₂₂ =2,63									
H ₂ S=2,96									
CH ₄ =80,97									
C ₂ H ₆ =5,66									
C ₃ H ₈ =3,06	366,45	21,63	0,1134	0,1134	0,00	0,116	2,3	0,1131	-0,3
n-C ₅ H ₁₂ =4,57									
C ₇ H ₁₆ =3,3									
C ₁₀ H ₂₂ =2,44									
Средняя погрешность $\bar{\delta} = \sum \delta/N $, %					0,49		1,73		1,4

Выводы. Получаемые в результате расчетов характеристики могут быть использованы для анализа и оценки риска аварий, а также для определения технических мероприятий, обеспечивающих безопасную эксплуатацию работающих под давлением хранилищ сжиженных углеводородных газов, трубопроводов, промышленного оборудования.

Совокупность приведенных результатов показывает, что в целом описание термодинамических свойств смесей может быть успешно проведено в рамках разработанного метода. По всему комплексу свойств этот метод имеет значительные преимущества перед существующими модельными и эмпирическими методами.

Методика позволяет по результатам исследования разведочных скважин (пластовое давление, пластовая температура и состав пластовой смеси) определить расчетным путем: плотность газовой и жидкой фаз, газосодержание, энтальпию, энтропию, теплоемкость (при постоянном давлении и постоянном объеме), коэффициент термического расширения, давление насыщения.

Применение разработанного метода оперативного и надежного определения термодинамических свойств многокомпонентных смесей позволяет исключить проведение дорогостоящих и длительных экспериментальных исследований.

При использовании метода необходимо минимальное число исходных данных (давление, температура, состав смеси).

Метод применяется для обширного класса веществ и их смесей в широких областях состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реферативный журнал “Химия” №1, 1996 – №5, 2005, “Горное дело”, №1, 1996–№5, 2005.
2. Реферативная информация “Изобретения стран мира” № 1, 1985 – № 24, 1996, № 1, 1999 – № 24, 2001.
3. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд . – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
4. Гуревич Г.Р. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей / Г.Р.Гуревич, А.И. Брусиловский. – М.: Недра, 1984. – 264 с.
5. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.

6. Маринин В.С. Теплофизика альтернативных энергоносителей. – Харьков: Форт, 1999. – 212 с.
7. Крокстон К. Физика жидкого состояния. – М.: Мир, 1978. – 400 с.
8. Jarborough L. Vapor-liquid equilibrium data for multicomponent mixture containing hydrocarbon and non-hydrocarbon components // AIChE J. – 1972. – Vol. 17, № 2. – P. 129–133.
9. Метан жидкий и газообразный. Таблицы стандартных справочных данных. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 11 с.

УДК 621.372

*Марчук В.С., канд. техн. наук, проф., ХНУРЭ,
Фещенко А.Б., канд. техн. наук, ст. преп., УГЗУ,
Колтыков А.В., аспирант, ХНУРЭ*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ОПЕРАТИВНО-ДИСПЕТЧЕРСКОЙ СВЯЗИ

(представлено д-ром физ.-мат. наук Яковлевым С.В.)

Рассмотрены особенности применения вейвлет-преобразования в открытых оптических системах связи для снижения вероятности ошибки цифровых систем связи. Разработана экспериментальная линия связи FSO, на основе которой проведены натурные исследования блока вейвлет-фильтрации. Приведен анализ полученных результатов и показано, что применение блоков вейвлет-фильтрации в открытых оптических системах связи позволяет повысить качество передачи данных.

Постановка проблемы. Оперативное реагирование на чрезвычайные ситуации (ЧС), обеспечение своевременного прохождения информации об их возникновении, взаимодействие сил и служб оперативного реагирования и экстренной помощи является актуальной проблемой соответствующих служб и подразделений МЧС. В настоящее время при угрозе и возникновении ЧС важную роль играют дежурные и диспетчерские органы оперативных служб, которые находятся в постоянной готовности и уполномочены принимать решения для осуществления необходимых экстренных мер. Однако существующие сегодня телекоммуникационные сети не в полной мере отвечают нуждам оперативно-

Марчук В.С., Фещенко А.Б., Колтыков А.В.