

4. Солодкий В.М., Павленко П.Т., Стасів О.С., Фірман М.А. Умови седиментації — визначальний фактор нафтогазоносності піднять зони красноріцьких скидів // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ: Всеукраїнський щоквартальний науково-технічний журнал. — 2005. — № 2(15). — С. 70-74.

5. Геология и нефтегазоносность Днепровско-Донецкой впадины. Нефтегазоносность // Кабышев Б.П., Шпак П.Ф., Билык О.Д. и др.; Отв. ред. П.Ф.Шпак; АН УССР, Ин-т геологических наук. — К.: Наук. думка, 1989. — 204 с.

УДК 622.276.72

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СОЛЕЙ У СТОВБУРІ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ СВЕРДЛОВИНИ

М.М.Яцишин, Т.В.Дитко, І.В.Броновський

ІФНТУНГ; 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42127;
e-mail: pn@nung.edu.ua

Прогнозирование отложения солей в стволе скважины является собой важный практический интерес, вызванный переходом многих месторождений Украины в позднюю стадию разработки и прогрессирующим обводнением скважин. В этих условиях растет вероятность отложения солей в стволе скважин, что снижает их производительность, и в случае наличия агрессивных солей приводит к разрушению колонны скважины.

Предлагается применение компьютерной технологии определения условий фазовых переходов для предотвращения возможности их последующего возникновения в процессе разработки месторождений, используя физико-математическую модель прогнозирования фазовых превращений в стволе скважины в однокомпонентной системе, разработанной путем анализа термодинамических процессов в скважине.

При експлуатації газових і газоконденсатних свердловин виникає проблема відкладення нашарувань по стовбуру свердловини. До складу цих відкладень входять як органічні, так і неорганічні речовини. У відкладеннях утворюються агресивні сполуки неорганічного походження, які негативно впливають на стан колон експлуатаційної свердловини. Важливою є проблема формалізації процесу поведінки хімічного складу пластових вод, які транспортуються по стовбуру свердловини при різних термодинамічних умовах.

При розробці математичних залежностей розрахунку фазових перетворень в однокомпонентній сольовій системі пропонується такий метод.

У результаті аналізу літературних джерел [1-4] виявилось, що внутрішня енергія U характеризує всі власні запаси усіх видів руху і взаємодії тіл і часто, з яких складається система. Енергію атомізації кристалічних тіл і матеріалів можна розглядати як частину енергії, що міститься в системі у даний момент. Вона складається з внутрішньої енергії, процентна частка якої від загальної кількості енергії невідома.

Prognostication of deposit of salts in the trunk of mining hole shows itself the important practical interest caused by transition of many deposits in Ukraine in the late stage development and progressive drowning. In these circumstances probability of salting-up process in one-component system increases in the trunk of mining holes, that reduces their productivity, and in the case of presence of aggressive salts results destruction of column in mining hole.

Applying computer technology to determination of phases transitions terms is offered to prevent the possibility of their subsequent origin in mining operations, by using the physic-mathematical model of prognostication phases transformations in the trunk of the mining hole, in one-component system, which was developed by means of thermodynamic analysis of processes in a mining hole.

Однак повну сукупність усіх видів взаємодії складених елементів системи важко врахувати й оцінити кількісно. Тому неможливо визначити абсолютну величину внутрішньої енергії будь-якої системи.

Для термодинамічного аналізу процесів цілком достатньо знати величину dU — зміна внутрішньої енергії в ході процесу. З першого закону термодинаміки і випливає, що величина dU може бути визначена як величина різниці щодо теплового ефекту ізохорних процесів у закритих системах:

Таким чином, з першого закону термодинаміки маємо [1]

$$d'Q + \sum_1^m \mu_m \times dn_m = dU + d'A, \quad (1)$$

де: $d'Q$ — кількість енергії отриманої системою; μ_m — нормальний хімічний потенціал; dn_m — зміна кількості молей речовини при фазовому переході; dU — внутрішня енергія суміші; $d'A$ — кількість енергії, потрібної для протидії зовнішнім силам.

Прийmemo, що зовнішнім впливів на систему немає ($d'A=0$); тоді

$$dU = d'Q + \sum_1^m \mu_m \times dn_m. \quad (2)$$

Таким чином, збільшення внутрішньої енергії відкритої системи виразиться як різниця між енергією, отриманою системою у вигляді тепла та в результаті зміни маси усіх або частини речовин у ній, і енергією, витраченою системою на роботу проти зовнішніх сил.

Як бачимо, у формулі (1) та (2) вводиться член $\sum_1^m \mu_m \times dn_m$ для вираження термодинамічної функції в системах з постійно змінною величиною молей речовини.

Так, для вільної енергії за Гіббсом

$$dZ = -S \times dT + Vdp + \sum_1^m \mu_m \times dn_m, \quad (3)$$

де: dZ – зміна енергії Гіббса; S – ентропія суміші; V – об'єм суміші; dP – зміна тиску; μ_m – нормальний хімічний потенціал; dn_m – зміна кількості молей речовини при фазовому переході; dT – зміна температури,

або

$$dZ = -SdT + Vdp + \mu_1 \times dn_1 + \mu_2 \times dn_2 + \dots + \mu_m \times dn_m. \quad (4)$$

Тут μ — кількість енергії, внесена в систему одним молям речовини, $\mu_m \cdot dn_m$ – зміна кількості молей.

Рівняння (4) відноситься до ізобарно-ізотермічних процесів і вказує на зв'язок хімічного потенціалу з вільною енергією, за Гіббсом. Для процесів, що проходять в інших умовах, величина хімічного потенціалу для тієї ж речовини буде мати значення, визначне іншими залежностями

$$\mu_i = \mu_i^o + R \times T \times \ln p_i, \quad (5)$$

де: μ_i — нормальний хімічний потенціал речовини; p_i — його парціальний тиск у суміші газів; R – універсальна газова стала.

В даному випадку μ_i^o являє собою те значення, що буде мати хімічний потенціал i -го газу, коли його парціальний тиск стане рівним одиниці.

Аналогічно (5) можна записати для ідеальних рідких розчинів

$$\mu_i = \mu_i^o + R \times T \times \ln c_i. \quad (6)$$

Для реальних газів і розчинів у рівняння (5, 6) входять фугітивність f або активність a , і вони перетворюються в такі вирази:

$$\mu_i = \mu_i^o + R \times T \times \ln f; \quad (7)$$

$$\mu_i = \mu_i^o + R \times T \times \ln a. \quad (8)$$

Величина фугітивності f пов'язана з парціальним тиском p_i через коефіцієнт фугітивності γ

$$f_i = \gamma \cdot p_i, \quad (9)$$

де: f_i – величина фугітивності i -го елемента суміші; γ – коефіцієнт фугітивності відповідної речовини; p_i – парціальний тиск i -го елемента суміші;

Активність іонів є ефективною концентрацією, що виявляє себе при хімічних реакціях; звичайної ж концентрації вказують лише на кількість речовини, що знаходиться в розчині, [1, 2]

$$a = \gamma \times c_i, \quad (10)$$

де: a – активність іонів відповідної речовини; c_i – питома теплоємність i -го елемента суміші.

Складна залежність величин a від концентрації, теоретичні і практичні труднощі визначення значення μ^o унеможливають встановлення абсолютної величини хімічного потенціалу навіть для ідеальних газів і розчинів. Для реальних розчинів рідких речовин і кристалічних фаз прості співвідношення між хімічним потенціалом компонентів, складом і властивостями речовини поки що не виявлені [3].

Загалом хімічний потенціал залежить як від концентрації даного компонента, так і від виду і концентрації кожного з інших компонентів даної фази. Тому його конкретне вираження в будь-яких числах і дослідне визначення його величини практично неможливе. Проте поняття хімічного потенціалу має велике значення і широке використовується при теоретичному розгляді умов рівноваги у відкритих системах.

У нашому випадку однокомпонентної системи рівняння (2) набуде вигляду

$$dU = d'Q + \mu \times dn, \quad (11)$$

або, використавши формулу (8), отримаємо

$$dU = d'Q + (\mu_i^o + R \times T \times \ln a) \times dn. \quad (12)$$

Як відомо, величина $d'Q$ при нагріванні пов'язана із загальною теплоємністю термодинамічної системи C , яка у свою чергу при розчленуванні на індивідуальні речовини пов'язана з його мольною теплоємністю c і числом молей n_m залежністю

$$d'Q = n_m \times c \times dT, \quad (13)$$

де n_m – числом моль;

Теплоємність не тільки різна для різних температур, але також по-різному змінюється при різних умовах протікання процесу.

Враховуючи формулу (13), вираз (12) набуде вигляду

$$dU = n_m \times c \times dT + (\mu_i^o + R \times T \times \ln a) \cdot dn. \quad (14)$$

Розрахунок потенціалу Гіббса для індивідуальних речовин при довільній (нестандартній) температурі зводиться до розв'язку рівняння

$$\Delta Z_T^O = \Delta Z_{298}^O - \int_{298}^T SdT, \quad (15)$$

або

$$\Delta Z_T^O = \Delta Z_{298}^O - \Delta'. \quad (16)$$

Величина Δ' залежить від перепаду температур і поведження ентропії при даному температурному переході. Як відомо, значення ентропії змінюється з підвищенням тиску і залежить, у свою чергу, від іншої змінної величини — теплоємності. Використовуючи три різних способи вираження теплоємності і взявши подвійний інтеграл, одержимо три різні формули. Для підрахунку Δ' беремо ту, яка дає найточніший результат,

$$\Delta' = \Delta S_{298}^0(T - 298) + a \cdot (T \ln T - T - T \ln 298 + 298) + b \cdot \frac{(T - 298)^2}{2} - c \cdot \left(\frac{T}{2 \cdot 298^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298} \right), \quad (17)$$

де: Δ' – зміна енергії Гіббса при сталому тиску [калорія/моль]; a, b, c – коефіцієнти для визначення Δ' .

Остаточну величину стандартного потенціалу Гіббса при температурі T знайдемо за рівнянням

$$\Delta Z_T^0 = \Delta Z_{298}^0 - \Delta'. \quad (18)$$

Виходячи з того, що зміна внутрішньої енергії дорівнює зміні внутрішньої енергії Гіббса, позначимо у виразі (17)

$$A = a \cdot (T \ln T - T - T \cdot \ln 298 + 298) + b \cdot \frac{(T - 298)^2}{2} - c \cdot \left(\frac{T}{2 \cdot 298^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298} \right),$$

$$B = \Delta S_{298}^0(T - 298)$$

і, враховуючи те, що тиск мало впливає на ентропію[1],

$$dZ = \Delta Z_{298}^0 - (B + A). \quad (19)$$

Враховавши вираз (15), далі одержимо

$$(dn + n_2) \times c \times dT + (\mu_i^0 + R \times T \times \ln a) \times dn = \Delta Z_{298}^0 - (B + A), \quad (20)$$

де: dn – кількість молей речовини, яка перейшла в іншу фазу (в даному випадку у фазу кристалізації); n_2 – кількість молей речовини, яка залишилася у початковій фазі. Таким чином, отримаємо, враховавши (13),

$$dn = \frac{\Delta Z_{298}^0 - (B + A) + N_A \times n_2 \times c \times dT}{\mu_i^0 + R \times T \times \ln(\gamma \times c) + cdT}. \quad (21)$$

Кінетика кристалізації солей визначаються не тільки кінцевими рівноважними станами, але й також кінетикою цих процесів [3].

Загалом кінетика кристалізації залежить від природи, кількості і ступеня подрібнення мінералів, складу і температури розчинів, апаратних і технічних умов кристалізації.

Для виразу швидкостей розчинення служить диференціальне рівняння

$$\frac{dx}{d\tau} = k \times S \times (c - a), \quad (22)$$

де: dx – кількість солі, що кристалізувалася за час $d\tau$ на поверхні S ; k – коефіцієнт швидкості кристалізації; a – розчинність солі; c – вміст тієї ж солі в розчині.

Наше завдання — визначення кількості солі, яка кристалізувалася на поверхні, отже:

$$dx = \int_0^{\infty} k \times S \times (c - a) d\tau. \quad (23)$$

Окремі параметри із рівняння треба визначати за такими формулами:

$$S = D \times \pi \times l, \quad (24)$$

де: l – крок, з яким ми рухаємось по стовбуру свердловини; D – діаметр свердловини.

Коефіцієнт швидкості кристалізації будемо визначати, взявши похідну від кількості молекул, що кристалізуються (21),

$$k = (dn)_{c,T}'. \quad (25)$$

Коли ми візьмемо похідну за c і T , то отримаємо вираз

$$k = \frac{(\mu^0 + RT \ln(\gamma c) + c dT)(ndT + n dT)}{(\mu^0 + RT \ln(\gamma c) + c dT)^2} - \frac{(B + A + n c dT) \left(RT \frac{1}{\gamma c} + R \ln(\gamma c) + c + dT \right)}{(\mu^0 + RT \ln(\gamma c) + c dT)^2}. \quad (26)$$

Запропонована математична модель кристалізації неорганічних речовин може використовуватись для комп'ютерного прогнозування солевих відкладень у стовбурі нафтогазових свердловин.

Для визначення шару відкладень по стовбуру свердловини використовуються такі параметри:

- діаметр свердловини;
- глибина свердловини;
- температура суміші на гирлі свердловини;
- вміст солі у суміші на гирлі свердловини;
- коефіцієнт фугітивності відповідної речовини;
- нормальний хімічний потенціал відповідної речовини.

Література

1. Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии: Изд. 2-е, перераб. и доп. – Л.: Недра, 1974. – 185 с.
2. Математика в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1980.
3. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. – М.: Наука, 1972. – 177 с.
4. Довідник з нафтогазової справи / За заг. ред. д-рів техн. наук В.С.Бойка, Р.М.Кондрата, Р.С.Яремійчука. – К.–Львів, 1996. – С. 620.