

4

Фазовое поведение и свойства жидкостей

Фазовое поведение нефти, воды и жидкостей, задействованных в процессах повышения нефтеотдачи, является основой для понимания механизма вытеснения процессов повышения нефтеотдачи. Это поведение включает в себя поведение двух и трех фаз в случае систем ПАВ – минерализованная вода – нефть, двух или более фаз, образовавшихся в системах нефть – растворитель, смешивающийся с нефтью, и поведение таких фаз, как пар – нефть – минерализованная вода при термозаводнениях. В данной главе не дается исчерпывающего описания фазового поведения. Мы сконцентрируем наше внимание на аспектах фазового поведения, более всего имеющих отношение к повышению нефтеотдачи. (Более полную трактовку фазового поведения дают Франсис, 1963; Сэйдж и Лэйси, 1939; и Стэндинг, 1977.)

4-1 Фазовое поведение чистых компонентов

В этом разделе мы рассмотрим фазовое поведение чистых компонентов на примере диаграмм давление – температура (P-T) и давление – молярный объем.

Определения

Система – это определенное количества вещества, которое предстоит изучить. В других главах слово *система* относится к проницаемой среде, включая жидкость с поровым пространством. В этой главе данное слово относится только к жидкостям. При этом определении система может быть описана с помощью одного или нескольких *свойств*, любым из нескольких свойств системы, которое можно измерить. Это определение несет с собой количественную сущность физических свойств – т.е. физическому свойству может быть назначено численное значение.

Свойства бывают двух типов: *экстенсивные свойства*, это свойства, которые зависят от количества массы в системе (сама масса, объем, энтальпия, внутренняя энергия и т.д.), и *интенсивные свойства* – свойства, которые не зависят от количества массы (температура, давление, плотность, удельный объем, фазовый состав и т.д.). Часто мы обозначаем интенсивную величину атрибутом *удельный* (качество по единице массы) или *молярный* (количество на грамм-молекулу). Законы термодинамики и физические свойства обычно выражаются на основе интенсивных свойств. Наиболее важными интенсивными свойствами в этой главе являются следующие:

ρ = плотность, масса на объем (или г/см^3 в системе СИ)

\bar{V} = удельный объем, объем на массу (или величина, обратная ρ)

\bar{V}_M = удельный молярный объем, объем на количество (или $\text{м}^3/\text{кг-моль}$ в системе СИ)

ρ_M = молярная плотность, грамм-молекул на объем (или величина, обратная \bar{V}_M)

Часто стандартная плотность жидкости дается как удельная масса, где

$$\gamma = \begin{cases} \frac{\rho}{\rho_{\text{воды}}}, & \text{для жидкости} \\ \frac{\rho}{\rho_{\text{возд.}}}, & \text{для газа} \end{cases} \quad (4.1-1)$$

Все плотности в уравнении (4.1-1) оцениваются в стандартных условиях при температуре 273 К и давлении примерно 0.1 МПа. В нефтяной литературе используются другие стандарты (температура - 60⁰ F и абсолютное давление - 14.7 фунтов на кв. дюйм).

При рассмотрении фазового поведения важно понимать разницу между компонентом и фазой. *Фаза* – это однородная область вещества. Понятие однородный означает, что можно переходить от любой точки в этой области до любой другой, не обнаруживая скачкообразных изменений в свойстве. Такое изменение имеет место, когда точка пересекает *границу раздела*, и, следовательно, система состоит из нескольких фаз. Три основных типа фаз – это газ, жидкость и твердое вещество, но что касается двух последних, то их может быть несколько типов.

Компонент – это любой определяемых химический элемент. Это определение достаточно широкое, чтобы идентифицировать все типы химических изомеров или даже химических видов, отличающихся только замещением радиоактивных меченых элементов. Примерами служат H_2O , CH_4 , C_4H_{10} , Na^+ , Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Природные системы содержат много компонентов, и мы обычно вынуждены объединять несколько компонентов в *псевдокомпоненты*, чтобы облегчить отображение фазового поведения и последующие расчеты.

Зависимость между количеством компонентов N_C , количеством фаз N_P , количеством химических реакций N_R и “степенью свободы” N_F системы дается правилом фаз Гиббса:

$$N_F = N_C - N_P + 2 - N_R \quad (4.1-2)$$

Во многих пособиях количество компонентов определяется как $N_C - N_R$, т.е. общее количество химических видов минус химические реакции, в которых они участвуют, или количество независимых видов. Результирующее N_F – то же самое. +2 в уравнении (4.1-2) учитывает интенсивные свойства – температуру и давление. Если определено одно или оба этих свойства, уравнение должно быть приведено соответственно.

Значение N_C и N_R в уравнении (4.1-2) достаточно ясно, но N_F неизменно требует некоторого разъяснения. Степени свободы согласно правилу фаз является определенное количество независимых интенсивных термодинамических переменных, которое должно быть постоянным, определяющим термодинамическое состояние всех свойств системы. Интенсивные термодинамические переменные включают в себя фазовые составы (ω_{ij} в Главе 2) в отличие от общих составов объемных долей (W_i и S_j в Главе 2), которые не являются термодинамическими свойствами. Правило фаз само по себе не определяет ни значения переменных N_F , ни идентифицирует переменные; оно просто дает требуемое число.

Интуитивно, для чистого компонента мы предполагаем зависимость между тремя интенсивными свойствами: температурой, давлением и молярным объемом. Используя плотность, молярную плотность или удельный объем вместо молярного объема не означало бы потерю универсальности. Однако, в двух измерениях трудно полностью представить эту зависимость, но мы можем легко построить кривую любой из этих двух переменных.

Диаграмма Давление-Температура

На Рис. 4-1 дается схематическое изображение графика зависимости давления-температуры для чистого компонента. Линии на диаграмме представляют температуру и давление, при которых происходят фазовые переходы. Эти линии или фазовые границы разделяют диаграмму на области, в которых система является однофазной.

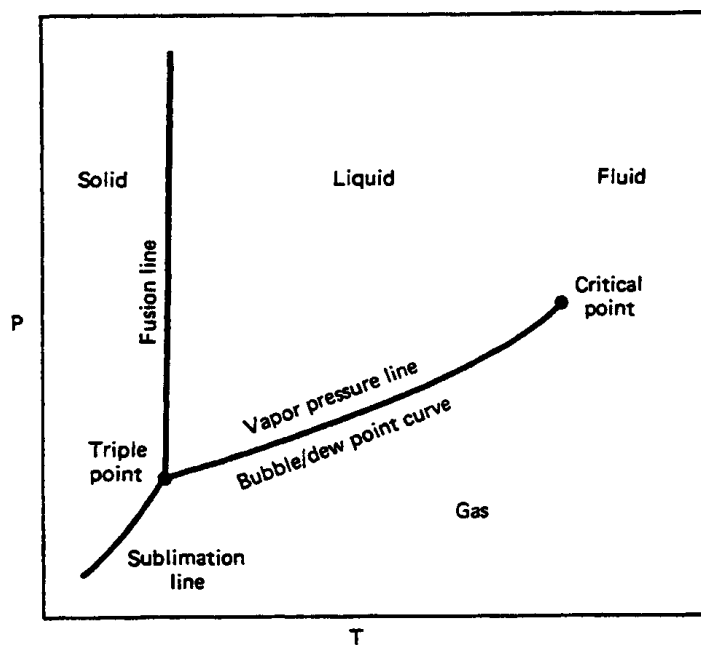


Рис. 4-1. Диаграмма давление-температура для чистого компонента (постоянный состав)

В частности, фазовая граница, разделяющая твердую и жидкую фазы, является кривой *размягчения* или плавления, которая между твердой и газовой фазами, является кривой *сублимации*, и, которая между жидкой и парообразной фазами, является кривой *давления насыщенного пара*. Исходя из нашего определения фазы, разрывное изменение в свойствах системы будет происходить, когда пересекается любая фазовая граница.

Фазовые переходы, на которые мы ссылаемся в этой главе, это переходы жидкостей, находящихся в термодинамическом равновесии. Таким образом, жидкость, существующая в конкретной фазе, может через минуту существовать на координате давление-температура, соответствующей другой фазе. Но это условие непостоянно, так как вещество, в конце концов, перешло бы в соответствующее стабильное равновесное состояние.

Из правила фаз мы знаем, что, когда сосуществуют две фазы, N_F равно 1. Это может произойти для чистого компонента только на фазовых границах, так как кривая имеет одну степень свободы. Согласно тому же аргументу, три фазы могут сосуществовать только в одной точке области кривой давление-температура, так как $N_F = 0$ при этом условии. Эта единственная точка является *тройной точкой*, показанной на Рис. 4-1 как точка, в которой пересекаются три фазовые границы. Могут также существовать другие тройные точки, как, например, три твердых вещества. Для чистых компонентов правило фаз гласит, что при любом давлении и температуре может образоваться не более трех фаз.

Каждой фазовой границе заканчивается в *критической точке*. Наибольший интерес представляет критическая точка при завершении кривой давления насыщенного пара. Координатами критической точки на графике давление-температура являются критическая температура T_c и критическое давление P_c , соответственно. Формально P_c определяется как давление, выше которого жидкость не может испаряться в газ независимо от температуры. T_c определяется как температура, выше которой газ не может конденсироваться в жидкость, независимо от давления. В критической точке свойства газа и жидкостей идентичны. Очевидно, область выше критической точки представляет собой переход из жидкого в газообразное состояние без разрывного изменения в свойствах. Так как эта область в чистом виде не является ни жидкой, ни газообразной, иногда ее называют *сверхкритической жидкостной* областью. Точное определение жидкостной области произвольно: в большинстве работ ее рассматривают как область, находящуюся справа от критической температуры ($T > T_c$), хотя казалось бы, что поведению смесей больше соответствовало бы определение ее как области справа и выше критической точки ($T > T_c$ и $P > P_c$).

Поведение, показанное на Рис. 4-1 для чистого компонента, является правильным с качественной точки зрения, хотя показано оно с меньшими деталями, чем можно наблюдать. Здесь может существовать фактически больше одной тройной точки, в которой наблюдаются равновесия твердое вещество - твердое вещество - жидкость. Вода – известный пример чистого компонента с таким поведением. Примечательно, что также сообщалось и о наблюдении множественных газообразных фаз для чистых компонентов (Шнайдер, 1970). Такие нюансы не рассматриваются в этой статье, которая сконцентрирована на равновесиях газ – жидкость и жидкость – жидкость. Фактически при всех последующих обсуждениях фазового обсуждения мы не будем принимать во внимание тройные точки и равновесия твердых фаз. Даже при таких допущениях диаграммы давление-температура, представленные в этой главе, являются правильными только с качественной точки зрения, так как критическая точка и кривая давления насыщенного пара сильно разнятся от компонента к компоненту. Некоторые количественные сравнения приведены на Рис. 7-2.

Критические явления, несомненно, играют важную роль в свойствах жидкостей, применяемых в процессах повышения нефтеотдачи. Если лабораторный динамометрический

элемент содержит чистый компонент на своей кривой давления насыщенного пара (Рис. 4-1), то в этой точке чистый компонент существует в двух фазах (газообразной и жидкой), и давление элемента равно P_c . Таким образом, элемент будет содержать две области, явно разных свойств. Если одним из этих свойств является плотность, одна фаза будет отделяться к верхней части элемента, другая к нижней. Вероятнее всего, фазы будут иметь различную прозрачность, так что одна фаза, обычно верхняя или легкая фаза, будет прозрачной, тогда как другая, нижняя или тяжелая фаза, будет полупрозрачной или темной.

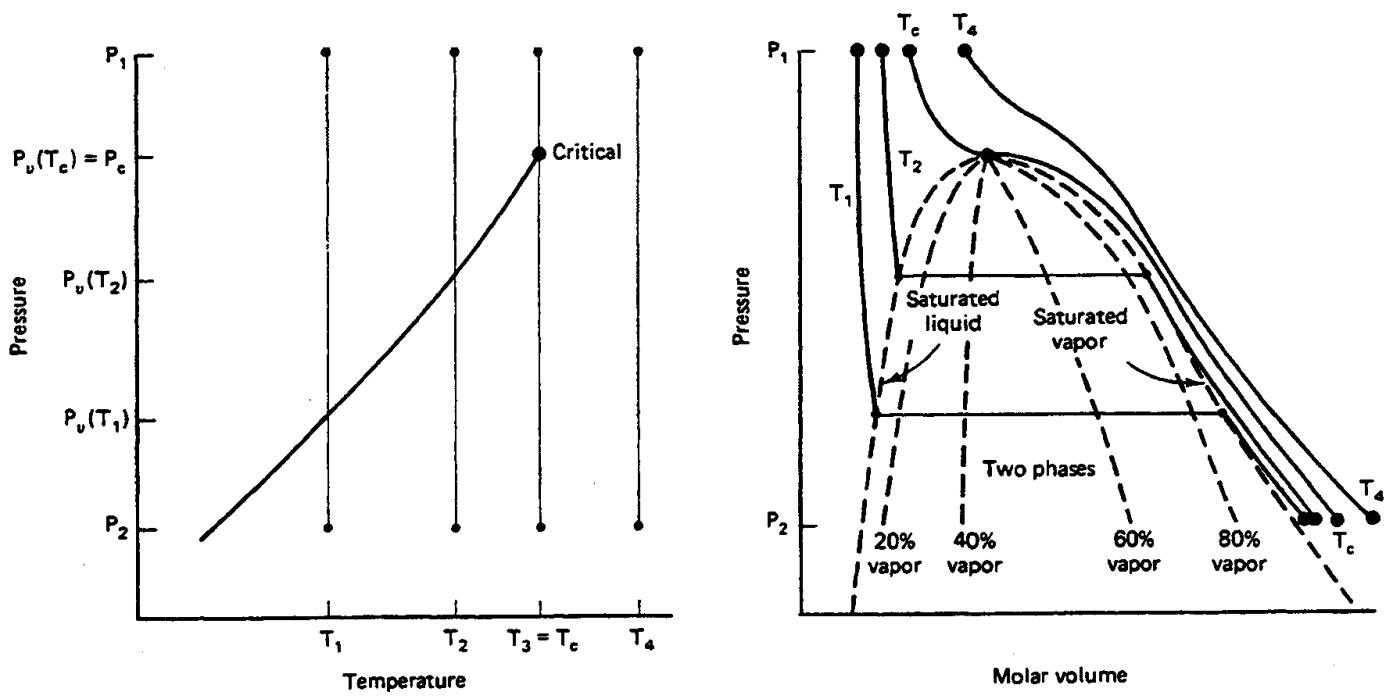
Мы можем одновременно установить определенное количество теплоты, передаваемое на элемент, так что относительные объемы каждой фазы остаются постоянными, а температура и давление элемента возрастают, если жидкость остается на кривой давления насыщенного пара. На большем отрезке перехода от начальной точки до критической, состояние вещества, находящегося в элементе, не меняется. Но свойства отдельных фаз приближаются друг к другу. В какой-то области около критической точки легкая фаза становится темнее, а тяжелая - светлее. Очень близко от критической точки граница раздела между фазами, которая была резкой при первоначальной температуре и давлении, станет смазанной и может даже приобрести конечную толщину. В критической точке эти тенденции будут продолжаться до тех пор, пока не исчезнет различие между фазами, то есть две фазы прекратят свое существование. Если мы продолжим кривую давления насыщенного пара, это будет фаза однокомпонентной жидкости и постепенное изменение в свойствах.

Диаграмма давление – молярный объем

Диаграмма давление – молярный объем является способом отражения того, как в критической точке исчезает прерывистость в интенсивных свойствах между фазами. На Рис. 4-2 такая диаграмма сравнивается с диаграммой давление-температура. Обе схематические диаграммы показывают *изотермы* – изменения в давлении от высокого P_1 до низкого P_2 при четырех постоянных температурах $T_1 - T_4$.

При условиях $(P, T)_1$ чистый компонент является однофазной жидкостью. По мере того, как давление уменьшается при постоянной температуре, молярный объем увеличивается, но очень незначительно, так как жидкости относительно несжимаемы. При $P=P_v(T_1)$ молярный объем возрастает прерывисто от некоей небольшой величины до гораздо более высокой величины по мере того, как вещество меняется от фазы однокомпонентной жидкости до фазы однокомпонентного газа. Так как изменение происходит при постоянной температуре и давлении, это испарение проявляется в виде горизонтальной линии на Рис. 4-2(b). Последующее понижение давления опять вызывает увеличение молярного объема, теперь уже более быстрое, так как сжимаемость газовой фазы гораздо больше, чем сжимаемость жидкой фазы. Конечные точки горизонтального отрезка диаграммы давление - молярный объем представляются собой две сосуществующие фазы в равновесии друг с другом при одной и той же температуре и давлении. Жидкостная и паровая фазы именуется *насыщенными* при $P=P_v(T_1)$.

При более высокой температуре T_2 поведение в качественном аспекте то же самое. Изотерма начинается при слегка более высоком молярном объеме, испарение при $P = P_v(T_2)$ происходит при повышенном давлении, а прерывистое изменение от насыщенной жидкости до насыщенного пара \bar{V}_M не такое большое, как при T_1 . Несомненно, эти тенденции продолжают по мере того, как изотермическая температура приближается к $T_3 = T_c$.



(a) Диаграмма давление-температура

(b) Диаграмма молярный объем

Рис. 4-2 Схематические диаграммы давление-температура и давление - молярный объем

Все изотермы на диаграмме давление – молярный объем являются непрерывно невозрастающими функциями с прерывистыми первыми производными на линии давления насыщенного пара.

При критической температуре две фазы становятся идентичными, и молярные объемы насыщенной жидкости и насыщенного газа совпадают. Так как эта температура только инфинитезимально выше температуры, при которой все еще существуют различаемые жидкая и газовая фазы, изотерма при $T=T_c$, критическая изотерма, непрерывно уменьшается с непрерывными первыми производными. В критической точке $P = P_c$ критическая изотерма должна иметь нулевой угол наклона и нулевую кривизну, или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}_M} \right)_{T_c, P_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}_M^2} \right)_{T_c, P_c} = 0 \quad (4.1-3)$$

Эти критические ограничения вытекают из физического аргумента, приведенного выше, и могут быть также выведены путем установления минимума свободной энергии Гиббса в критической точке (Денбих, 1968).

При изотермических температурах выше критической температуры, $T = T_4$ на Рис. 4-2, изотерма монотонно понижается с непрерывными первыми производными, но без точек нулевого наклона или кривизны.

Конечные точки всех горизонтальных участков ниже критических точек на диаграмме давление – молярный объем определяют двухфазную область, как на Рис. 4-2(b). Хотя это редко делается, можно также показать линии постоянных относительных количеств жидкости и газа внутри двухфазной области. Эти линии качества (пунктирные линии на Рис. 4-2(b)) должны сходиться в критической точке. Двухфазная область на диаграмме

давление – молярный объем для чистого компонента, которая проецируется на линию в диаграмме давление – температура, не то же самое, что двухфазная область на диаграмме давление – температура для смесей.

И Рис. 4-2(a), и 4-2(b) являются просто отдельными плоскими изображениями трехмерной зависимости между температурой, давлением и молярным объемом. На Рис. 4-3 показан трехмерный характер этой зависимости для воды.

И, наконец, хотя мы показываем фазовую область для чистого компонента на диаграмме давление – молярный объем, прерывистости в свойствах ниже критической точки присутствуют во всех других интенсивных свойствах за исключением температуры и давления (см. Рис. 11-3 диаграмму давление – энтальпия для воды).

4-2 Фазовое поведение смесей

Так как целью процесса повышения нефтеотдачи является добыча сырой нефти, т.е. неочищенного продукта, нет необходимости рассматривать фазовое поведение чистых компонентов, кроме как в целях изучения смесей. Так как фазовое поведение углеводородных смесей настолько сложное, в этом и последующем разделе мы просто сравним фазовое поведение смесей с чистыми компонентами и введем диаграммы давление – состав (P - z) и тройные диаграммы.

Диаграммы давление – температура

Для многокомпонентной смеси, когда присутствуют две фазы, $N_F > 2$. Следовательно, две (или больше) фазы могут сосуществовать в плоской области в пространстве давление-температура, наравне с однокомпонентным случаем, когда две фазы сосуществуют только вдоль линии в пространстве давление – температура. Смесей имеют две фазы в области или *огibaющей*, в пространстве давление-температура (Рис. 4-4).

Рассмотрим наряду с этим рисунком изменение давления от P_1 до P_5 при постоянной температуре T_2 . Фазовая область постоянна при постоянном общем составе (ω_i или z_i). Так как указанное изменение обычно вызывается изменением объема динамометрического элемента при постоянном составе и температуре, процесс часто называют расширением *постоянного состава*.

От P_1 до P_3 вещество в элементе представляет собой фазу однокомпонентной жидкости. При P_3 начинает образовываться небольшое количество парообразной фазы. Верхняя граница фазовой области, проходящая через эту точку, является *кривой температуры кипения*, а координата у в этой точке является *давлением в точке кипения* при постоянной температуре. От P_3 до P_5 , последовательно, образуется больше газа по мере того, как испаряется жидкостная фаза. Это испарение происходит в конечном диапазоне давления в противоположность поведению чистого компонента. Продолжение расширения постоянного состава до давлений, более низких, чем P_5 , привело бы в конечном итоге к достижению давления, при котором жидкостная фаза исчезла бы, появившись непосредственно перед этой точкой только в виде капелек. Давление, при котором жидкость исчезает, называется *давлением в точке росы* при постоянной температуре, и нижняя граница фазовой области является *кривой температуры конденсации*.

Для чистого компонента (Рис. 4-1) кривые температур конденсации и кипения совпадают.

В пределах двухфазной области существуют линии качества, которые, как и раньше, указывают на постоянные относительные количества жидкости или пара. Состав жидкостной

и газообразной фаз различен в каждой точке в пределах этой области, и оба параметра непрерывно изменяются по мере уменьшения давления.

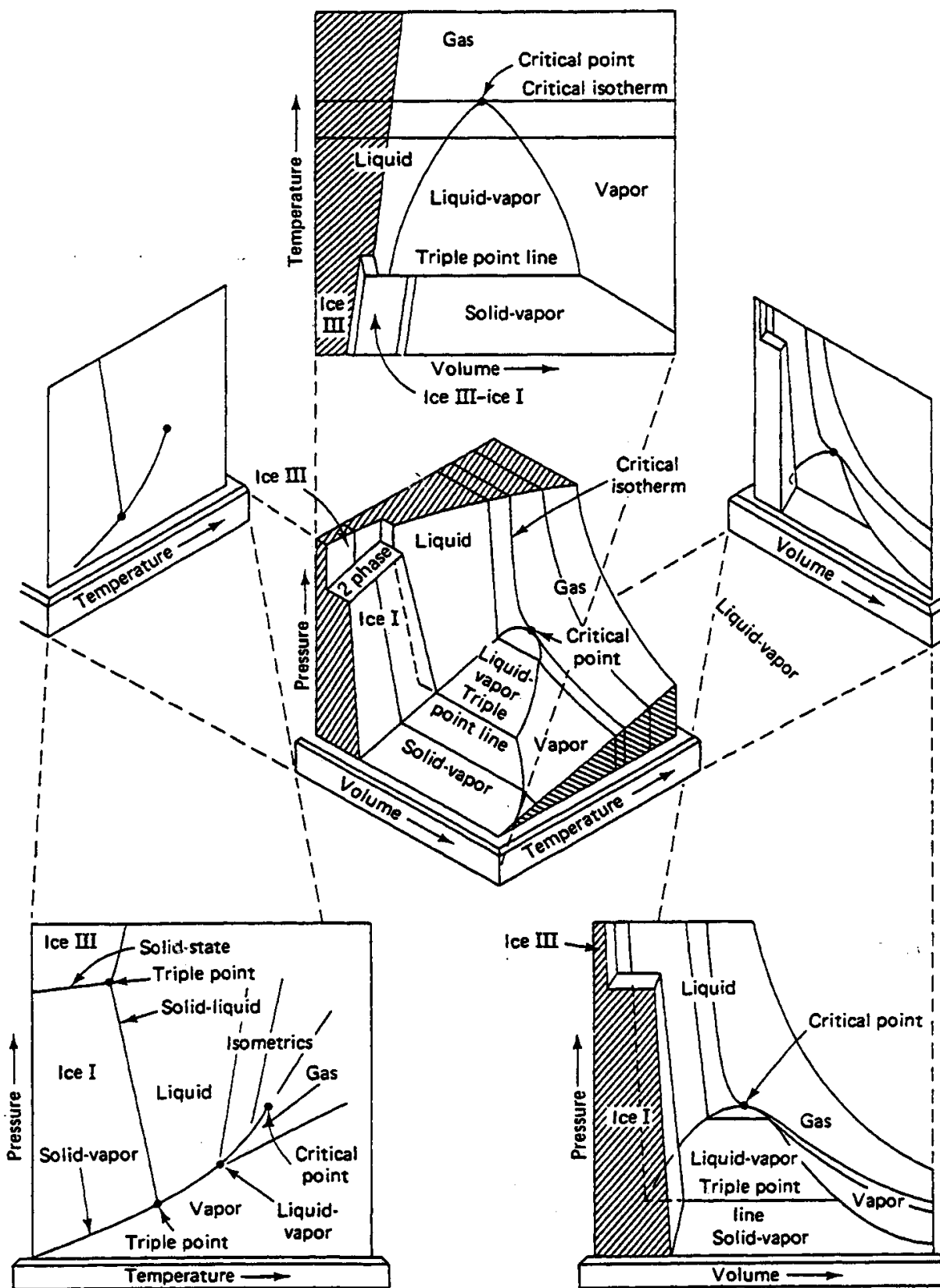


Рис. 4-3 Схематические диаграммы и проекции зависимости давление – удельный объем – температура (Гиммельблау, 1982).

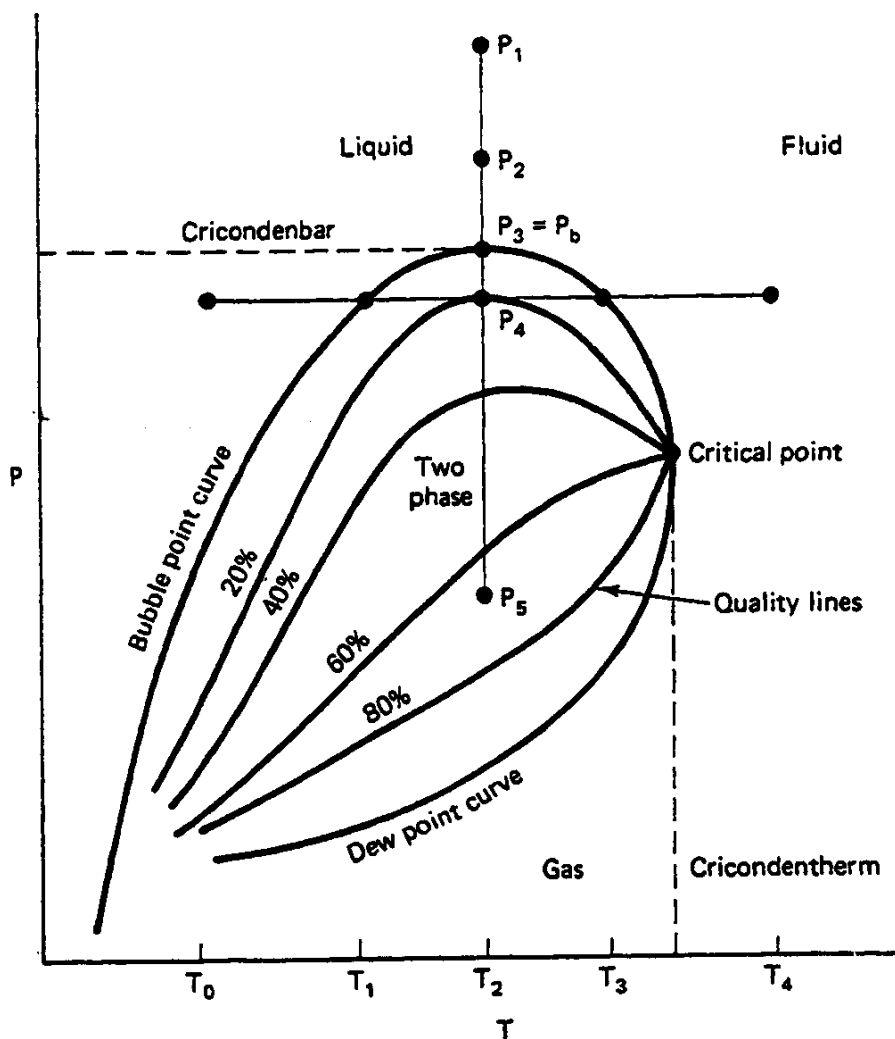


Рис. 4-4 Схематическая диаграмма давление – температура для углеводородных смесей (постоянный состав)

Фазовые составы не показаны на графике зависимости давление – температура. Но мы точно знаем, что жидкостная и газообразная фазы насыщены относительно друг друга в двухфазной области. Поэтому при любой T и P в пределах этой области жидкостная фаза находится в точке кипения, а газообразная фаза - в точке росы. Линии качества сходятся в общей точке при критической точке смеси, хотя эта точка, как правило, не возникает при крайних значениях температуры и давления на границе фазовой области. Максимальным давлением на границе фазовой области является *криконденбар* – давление, выше которого жидкость не может испаряться. Максимальной температурой на границе фазовой области является *крикондентерм* - температура, выше которой газ не может конденсироваться. Эти определения те же самые, что и для критической точки в системах чистых компонентах; поэтому лучшим определением критической точки для смесей является температура и давление, при которых две фазы становятся идентичными.

Для смесей, как правило, существует диапазон давлений между криконденбаром и P_c и между крикондентермом и T_c , в котором может иметь место *обратное* поведение. Горизонтальная линия постоянного давления на Рис. 4-4 при $P = P_4$ начинается в жидкостной области при T_0 и заканчивается в газообразной области при T_4 . По мере повышения температуры, при температуре кипения T_1 начинает образовываться газ, и с этого момента его количество увеличивается.

Но в T_2 количество газа начинает уменьшаться, и газообразная фаза исчезает полностью во второй точке кипения T_3 . От T_2 до T_3 поведение противоположно тому, что можно было бы ожидать, - газообразная фаза исчезает по мере увеличения температуры, и это явление называется обратным испарением.

Обратное поведение не наблюдается по всему диапазону между двумя точками кипения, а только в диапазоне от T_2 до T_3 . Осуществляя вышеупомянутое в опыте при нескольких давлениях, можно показать, что обратное поведение происходит только в области, ограниченной справа кривой температуры кипения и слева - кривой, соединяющей точки нулевого наклона на линиях качества (МакКейн, 1973).

Хотя это невозможно показать на диаграмме давление – температура на Рис. 4-4, обратные явления также отмечаются при изменениях в давлениях при постоянной температуре. Этот случай, который представляет в большей степени интерес для инженера-разработчика, имеет место, когда критическая температура больше T_c , а постоянная температура находится между этими предельными значениями. Этот тип обратного поведения является известной особенностью многих углеводородных пластов, но это оказывает незначительное влияние на процесс повышения нефтеотдачи.

Мы не рассматриваем подробно характер зависимости давление – молярный объем для углеводородных смесей. Основные различия между поведением чистых компонентов и смесей заключаются в том, что прерывистые изменения в \bar{V}_M не происходят при постоянном P , и критическая точка больше не возникает на вершине двухфазной области (см. Пример 4В). Эти различия являются причиной интересных изменений в форме диаграмм давление – молярный объем для смесей, но и в этом случае не имеют непосредственного отношения к процессу повышения нефтеотдачи.

Так как процесс повышения нефтеотдачи в значительной степени зависит от состава, поведение области давления – температуры, рассматриваемой в качестве области изменений общего состава смеси, имеет очень большое значение. Рассмотрим разбавление нефти M_4 более летучим чистым компонентом A , как показано на Рис. 4-5. По мере того, как общая мольная доля A возрастает, фазовая область перемещается в направлении вертикальной оси, увеличивая размер газовой области. Одновременно, фазовая область сжимается, по мере того как она приближается к кривой давления насыщенного пара чистого компонента A . Конечно существует бесконечно большое множество смесей (Рис. 4-5 показывает только три из них) нефти с A . Каждая смесь имеет свою соответствующую критическую точку в пространстве давление – температура, которая также перемещается к критической точке чистого компонента на *критической траектории*. Общий состав смеси в критической точке является критической смесью при данной температуре и давлении.

Диаграмма давление – состав

Фазовое поведение разбавления, представленное на Рис. 4-5 непосредственно показывает информацию о составе на графике зависимости мольной доли компонента A от давления при постоянной температуре. Такой график является графиком *зависимости состава от давления* или графиком $P-z$. График $P-z$ для ряда смесей, представленных на Рис.4-5, показан на Рис.4-6. Т.к. диаграмма давление – температура на Рис.4-5 показывает только три смеси и не показывает линий качества, границы фазовой области представлены в относительно малом количестве точек на Рис.4-6 (см. Пример 4С).

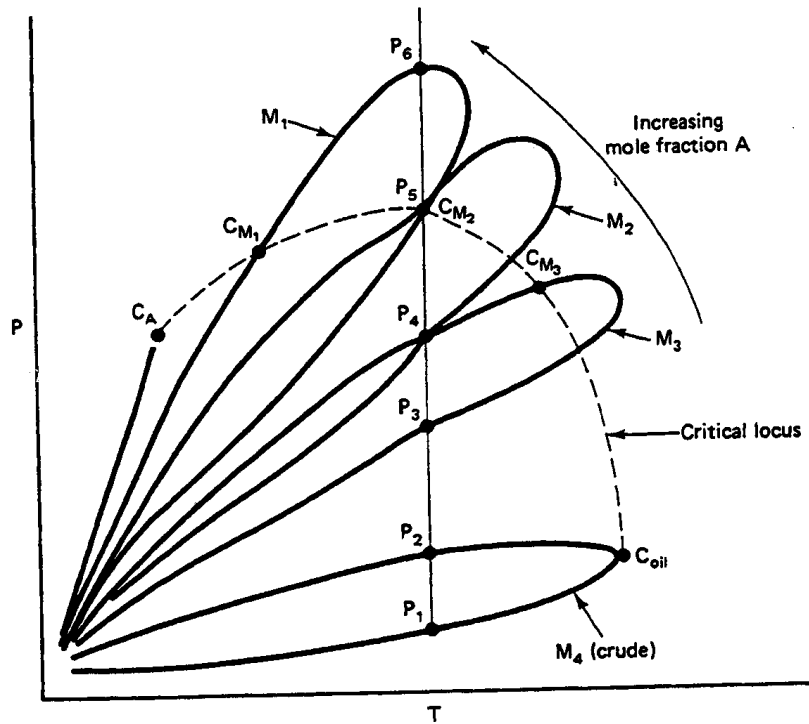


Рис.4-5 Схематическое изображение разбавления сырой нефти более летучим чистым компонентом

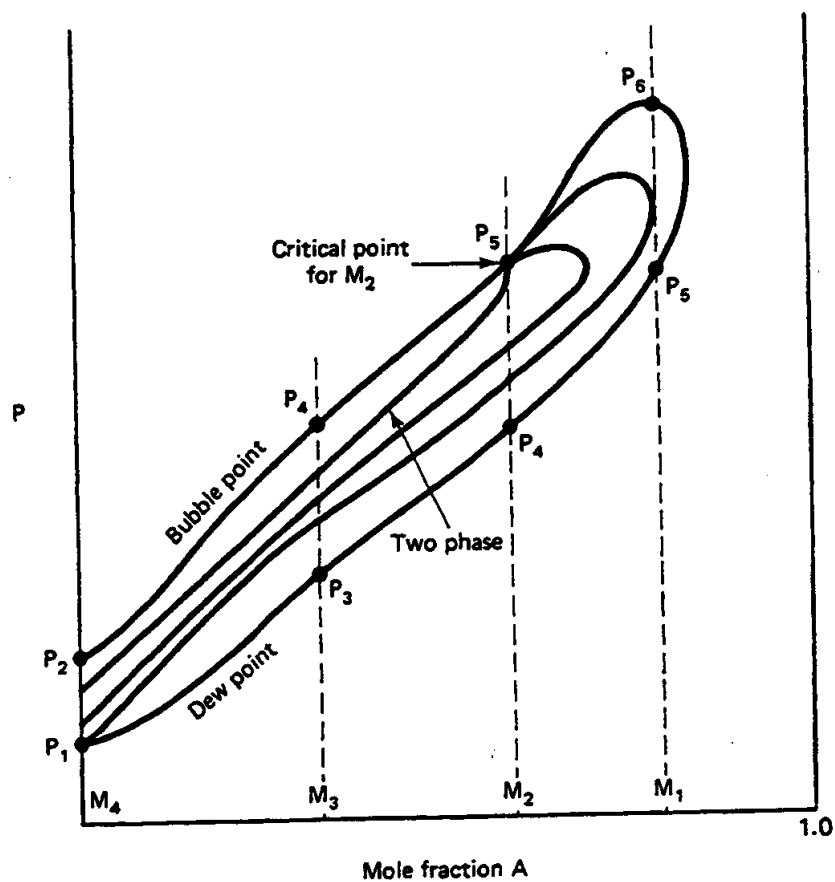


Рис.4-6 График зависимости давления от состава для процесса разбавления, представленного на Рис.4-5

Начиная с некоего высокого давления и придерживаясь линии постоянной температуры по мере уменьшения давления, получаем кривую температуры конденсации для смеси M_1 при давлении P_6 . Т.к. эта смесь богата компонентом А, эта точка наносит на график ближайшую правую вертикальную ось на Рис.4-6 на координате давления P_6 . Продолжая вниз линию постоянной температуры, в P_5 получаем критическую точку для смеси M_2 (смесь M_2 является критическим составом при этой температуре и давлении). Но эта точка является так же и второй температурой конденсации для смеси M_1 ; следовательно P_5 наносится на одну и ту же вертикальную координату для обеих смесей на Рис.4-6, но с другими горизонтальными координатами. P_4 – это температура начала кипения для смеси M_3 и температура конденсации для M_2 . Эти точки опять определяют соответствующие фазовые границы графика P-z на Рис.4-6. Таким образом процесс продолжается до последовательно более низких давлений. Каждое давление ниже критического является одновременно давлением температуры начала кипения и температуры конденсации смесей с различным общим составом. Давления P_2 и P_1 являются давлениями температуры начала кипения и температуры конденсации неразбавленной сырой нефти. Двухфазная область на Рис.4-6 не пересекает правую вертикальную ось, т.к. постоянная температура выше критической температуры чистого компонента А. Диаграмма показывает смыкание двухфазной области, а так же нескольких линий качества.

Т.к. вся диаграмма построена при постоянной температуре, мы не можем представить фазовое поведение при другой температуре, не показав несколько диаграмм. Что еще более важно, состав, вычерченный на горизонтальной оси графика P-z является общим составом, не любым из фазовых составов. Таким образом, горизонтальные линии не соединяют равновесные смеси. Такие рабочие линии существуют, но, вообще говоря, ориентированы на горизонтальную линию в гиперпространстве, чьими координатами являются фазовые составы. Однако для двойных смесей рабочие линии находятся в плоскости графика P-z, а критическая точка обязательно расположена на вершине двухфазной области. И, наконец, хотя Рис.4-6 является схематическим, он содержит качественное подобие с фактическими диаграммами P-z на Рис.7-10 – 7-12.

4-3 Тройные диаграммы

На графика P-z мы жертвуем степенью свободы (температуры), чтобы получить информацию о составе. Но диаграммы могут показать только состав одного компонента, а такое изображение часто недостаточно для множества составов, которые могут образовываться при вытеснении в процессах повышения нефтеотдачи. Диаграммой, которая предоставляет больше информации о составе, и является *тройная диаграмма*.

Определения

Вообразите смесь при постоянной температуре и давлении, состоящую из трех компонентов, 1, 2 и 3. Компоненты могут представлять собой чистые компоненты. Но, как правило, в процессах повышения нефтеотдачи, это псевдокомпоненты, состоящие из нескольких чистых компонентов. Составом смеси будет точка на графике зависимости мольной доли компонента 3 от мольной доли компонента 2. Фактически все это двухмерное пространство составлено из точек, которые представляют концентрацию компонентов всех возможных смесей.

Нам нужно построить график концентраций только двух компонентов, так как концентрация третьего компонента может быть всегда получена путем вычитания суммы мольных долей компонентов 2 и 3 из 1.

Это означает, что все возможные составы будут представлены графически в виде прямоугольного треугольника, гипотенуза которого представляет собой линию от 1.0 на оси Y до 1.0 на оси X. Несмотря на то, что тройные диаграммы от случая к случаю представляют таким образом (см. Рис. 7-15), чаще всего они строятся таким образом, что прямоугольный треугольник изменяется на равнобедренный, как на Рис. 4-7.

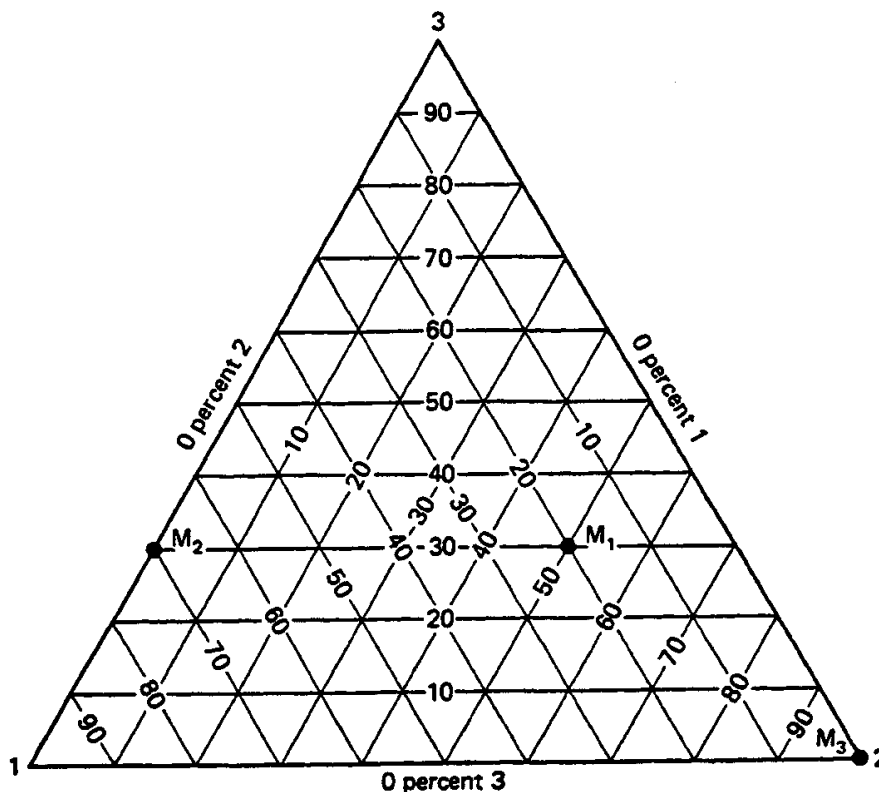
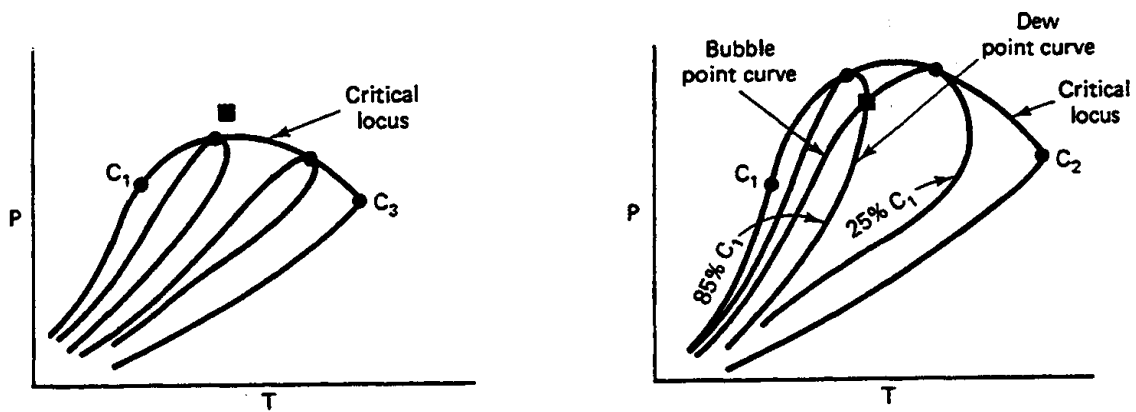


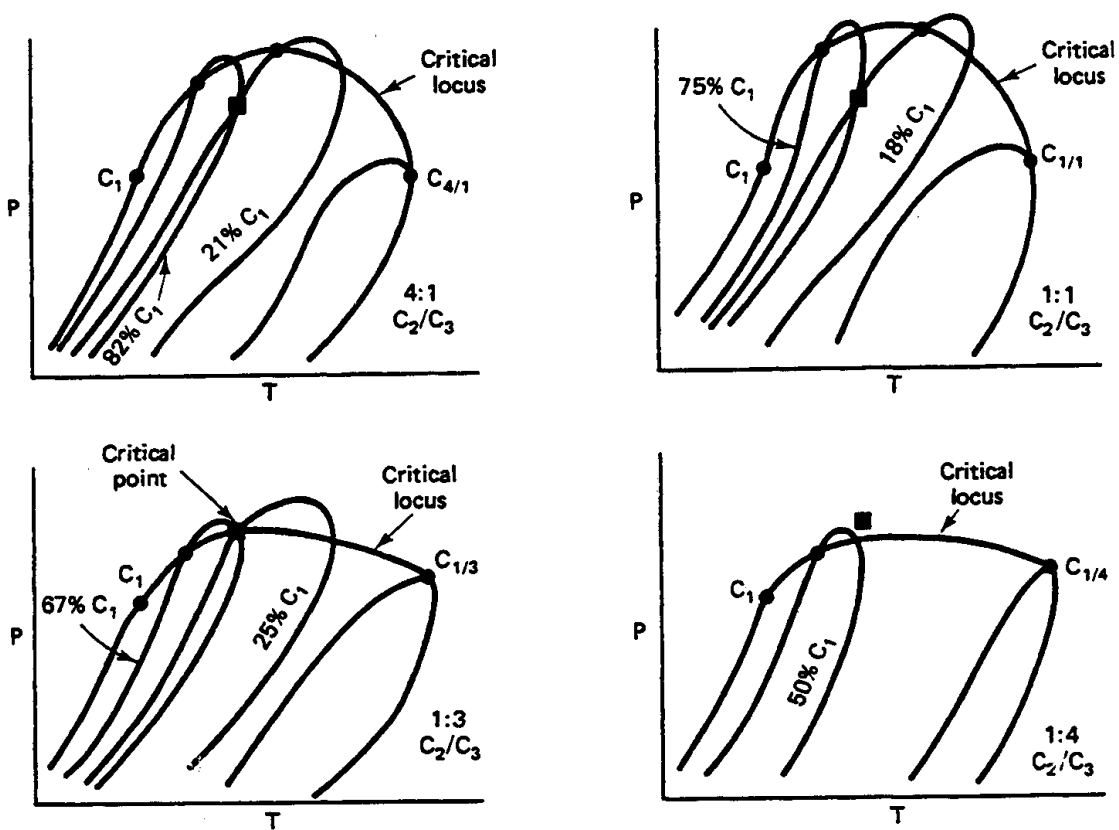
Рис. 4-7. Тройная диаграмма

Все возможные тройные составы приходится на внутреннюю часть равностороннего треугольника; границы треугольника представляют двойные смеси (компонент на вершине, противоположной конкретной стороне, отсутствует), а вершины представляют собой чистые компоненты. Таким образом, на Рис. 4-7 точка M_1 представляет собой смесь, состоящую на 20%, 50% и 30% из компонентов 1, 2 и 3 соответственно; точка M_2 представляет собой двухкомпонентную смесь, на 70% состоящую из компонента 1 и на 30% - из компонента 3; а точка M_3 – это на 100% компонент 2. Изображение составов таким образом возможно при любой переменной величине концентрации (мольная доля, объемная доля, весовая доля), которая суммируется в константу.

Тройные диаграммы являются чрезвычайно полезными средствами в процессах повышения нефтеотдачи, так как они могут одновременно представлять фазовые и суммарные составы, также как и относительные количества. Соответствие диаграммы давление – температура тройной диаграмме, представленной на Рис. 4-8 и 4-9, уподобляется диаграмме P-z на Рис. 4-5 и 4-6. Здесь мы рассматриваем тройную систему, состоящую из компонентов 1, 2 и 3 и рассматриваем разбавление смесей, имеющих постоянные соотношения компонентов 2 и 3, компонентом 1. Каждое разбавление представляет линию, соответствующую постоянному соотношению 2:3 на тройной диаграмме, представленной на Рис. 4-9.



(a) Разбавление чистыми компонентами



(b) Разбавление двухкомпонентными смесями

Рис. 4-8 Схематическое изображение изменения диаграммы давление – температура в трехкомпонентных системах

Мы хотим проследить образование и исчезновение фаз на тройной диаграмме при постоянных температуре и давлении, обозначенных квадратом на Рис. 4-8. Для разбавления компонента 3 компонентом 1 исходная температура и давление находятся выше критической траектории верхней левой части Рис. 4-8(a). Таким образом, ось C_1C_3 на тройной диаграмме обозначает, что фазовые изменения отсутствуют. Двойное разбавление C_1C_2 в верхней части Рис. 4-8(a) наталкивается на фазовые изменения, и фактически исходная температура и давление являются температурой начала кипения для смеси, состоящей на 25% из компонента C_1 , и температурой конденсации для смеси, состоящей на 85% из компонента C_1 . Эти фазовые переходы показаны на оси C_1-C_2 на тройной диаграмме.

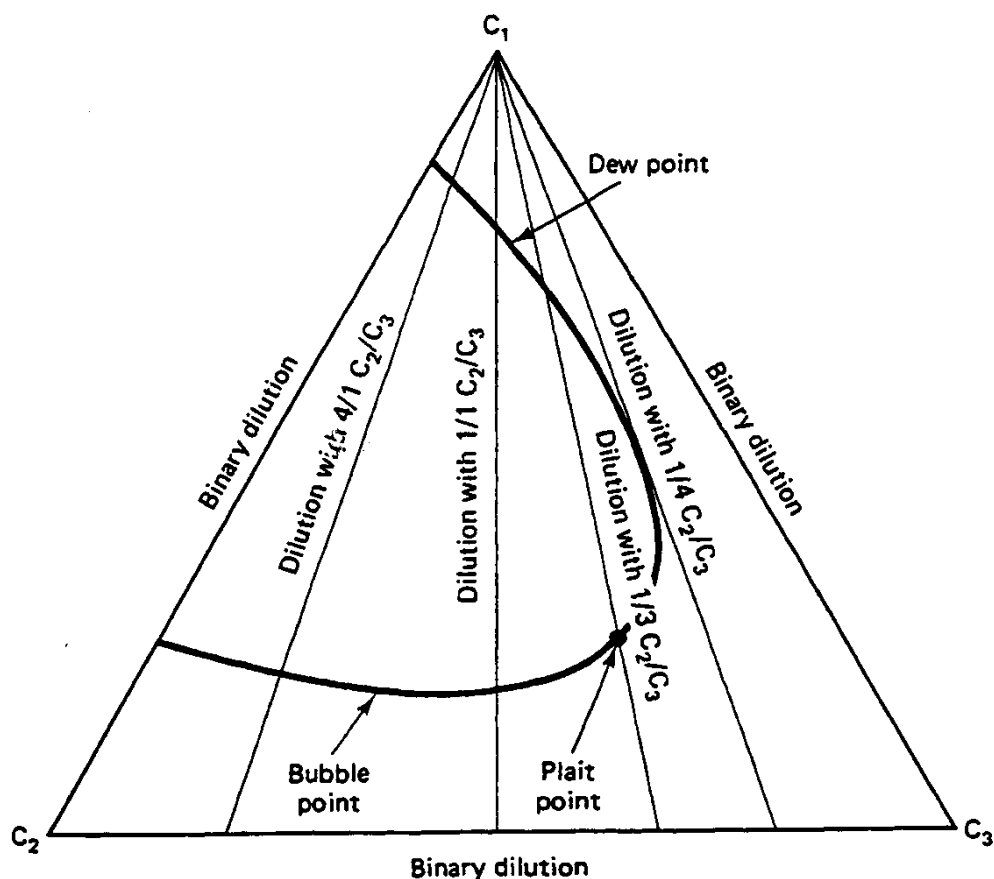


Рис. 4-9 Схематическое изображение тройной диаграммы разбавлений, показанных на Рис. 4-8

Разбавление, представленное в средней левой части Рис. 4-8(b), показывает фазовые переходы при 82% и 21% соответственно, которые также изображены на тройной диаграмме. При разбавлении смеси с соотношением компонентов 1:3 критическая траектория проходит через постоянную температуру и давление, и этот состав, 25% C_1 , является критическим составом трехкомпонентной смеси. Этот состав показан на тройной диаграмме на Рис. 4-9 в виде точки полного смешения частично смешивающихся жидкостей после более общего обозначения критической смеси в жидкостно-жидкостных фазовых равновесиях. При постоянных температуре и давлении может существовать второй фазовый переход – температура конденсации при 67% C_1 – при той же температуре и давлении. После того, как несколько разбавлений пройдут через тройную диаграмму, точки, в которых происходят фазовые переходы, выстраиваются в замкнутую кривую, показанную на Рис.4-9. Эта кривая – *бинодальная* кривая – разделяет области одно- и двухфазного поведения. В области, заключенной внутри бинодальной кривой, существуют две фазы, за пределами этой области все компоненты существуют в виде одной фазы.

Фазовые составы

Одной полезной, но иногда сбивающей с толку характерной чертой тройных диаграмм является то, что можно изобразить состав фаз, так же как и суммарный состав, на одной и той же диаграмме. Рассмотрим суммарный состав C_i внутри бинодальной кривой на Рис.4-10

$$C_i = C_{i1}S_2 + C_{i2}S_2, \quad i=1,2,3 \quad (4.3-1)$$

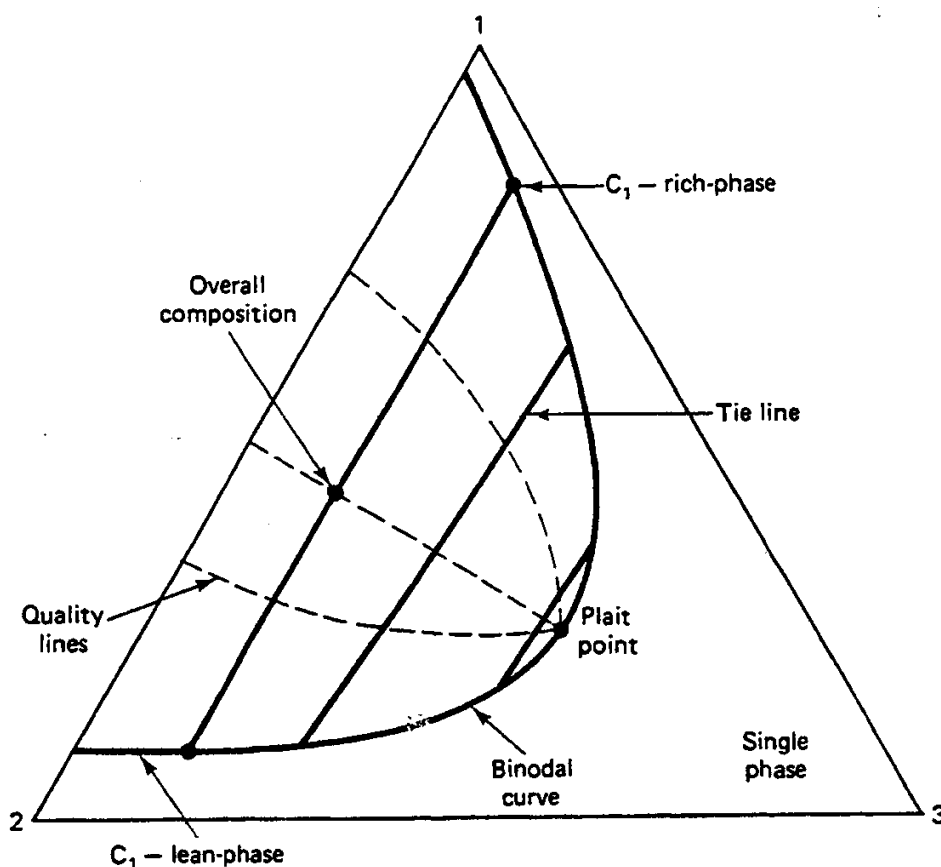


Рис.4-10 Двухфазные тройные равновесия

где C_{ij} – концентрация компонента i в фазе j , а S_j – соответствующее количество фазы j . Условно примем фазу 1 за фазу, насыщенную C_1 , а фазу 2 за фазу, обедненную C_1 . Т.к. $S_1 + S_2 = 1$, мы можем исключить S_1 из двух равенств в уравнении (4.3-1), получая:

$$S_2 = \frac{C_3 - C_{31}}{C_{32} - C_{31}} = \frac{C_1 - C_{11}}{C_{12} - C_{11}} \quad (4.3-2)$$

Это уравнение свидетельствует о том, что линия, проходящая через состав фазы 1 и суммарный состав, имеет тот же угол наклона, что и линия, проходящая через состав фазы 2 и суммарный состав. Обе линии, поэтому, являются просто отрезками одной и той же прямой, проходящей через оба фазовых состава и суммарный состав. Пересечение этих *рабочих линий* с бинодальной кривой дает фазовые составы, показанные на Рис.4-10. Вся область в пределах бинодальной кривой может быть заполнена бесконечным числом этих рабочих линий, которые должны исчезать по мере приближения к точке полного смешения частично смешивающихся жидкостей, т.к. все фазовые составы уравниваются в этой точке. Конечно, рабочие линии в однофазной области отсутствуют.

Далее, уравнение (4.3-2) означает, по простому аргументу треугольника, что длина отрезка прямой между C_i и C_{i1} , разделенная на длину отрезка между C_{i2} и C_{i1} , представляет собой относительное количество S_1 . Это, конечно же, хорошо известное *правило рычага*, которое можно вывести так же и для S_1 . Сохраняя S_2 постоянным и изменяя C_i , мы можем построить линии качества, как показано на Рис.4-10, которые так же должны сходиться в точке полного смешения частично смешивающихся жидкостей, как и рабочие линии.

Рабочие линии являются графическим изображением равновесных зависимостей (уравнение 2.2-11). Предположим на мгновение, что вершины тройной диаграммы представляют собой истинные компоненты, тогда по правилу фаз для смесей, находящихся внутри бинадальной кривой, $N_F = 1$ степени свободы, т.к. температура и давление уже заданы. Таким образом, достаточно определить одну концентрацию в любой фазе, чтобы полностью определить состояние смеси. Одна координата любой точки на бинадальной кривой дает оба фазовых состава, если известны рабочие линии. Этот пример не определяет относительные количества присутствующих фаз, т.к. они не являются фазовыми переменными. Не определяет он так же в достаточной мере и единичную координату суммарного состава, т.к. они вообще не находятся на бинадальной кривой. Конечно, можно рассчитать фазовые составы и относительные количества из равновесных зависимостей, но эти расчеты должны быть дополнены в «расчетах испарения» дополнительными соотношениями баланса массы, чтобы можно было получить количество каждой фазы.

Трехфазное поведение

Когда образуются три фазы, степени свободы отсутствуют ($N_F = 0$). Состояние системы полностью определено. Из этого следует, что трехфазные области представлены на тройных диаграммах в виде меньших по размеру треугольников, вставленных в больший тернарный треугольник (Рис.4-11). Т.к. в трехфазных областях рабочие линии отсутствуют, вершины или *инвариантные* точки меньших треугольников дают фазовые составы любого суммарного состава в пределах этого треугольника. Графическое построение, представленное на Рис.4-11, дает относительные количества трех присутствующих фаз (см. Хауген и др., 1966, и Пример 4D).

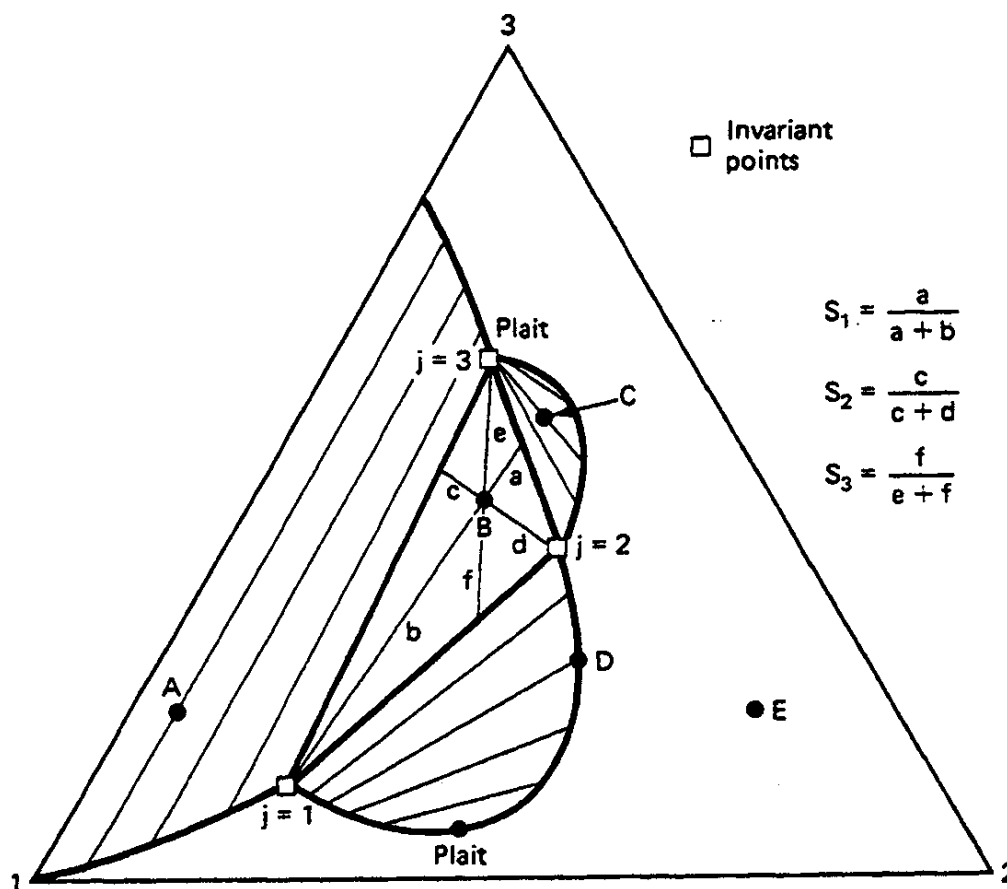


Рис.4-11 Пример трехфазной диаграммы (Лэйк, 1984)

Точка на стороне маленького треугольника, не примыкающей к вершине, может рассматриваться, как точка, принадлежащая одновременно к трехфазной области или двухфазной области; таким образом, маленький треугольник должен всегда на стороне, противоположной вершине, ограничиваться двухфазной областью, для которой сторона этого треугольника является рабочей линией примыкающей двухфазной области. Согласно тому же аргументу, вершины маленького треугольника должны примыкать, по крайней мере в некоей ненулевой области, к однофазной области. Примыкающие двухфазные области могут быть довольно маленькими (см. Рис. 9-6).

Таким образом, точки А и С на Рис. 11 представляют собой двухфазные смеси, точка В является трехфазной смесью, а точки D и E – однофазными, хотя точка D является насыщенной по отношению к фазе 1. (Подробности по геометрическим и термодинамическим ограничениям тройных равновесий см. Франсис, 1963.)

4-4 Количественное изображение двухфазных равновесий

В предыдущем разделе несколько математических зависимостей описывают качественные изображения. Наиболее распространенные основаны на (1) равновесных соотношениях мгновенного испарения, (2) уравнениях состояния и (3) множестве эмпирических зависимостей. В этом разделе мы сосредоточим свое внимание только на тех аспектах двухфазного равновесия, которые непосредственно связаны с повышением нефтеотдачи. Расчеты трехфазных равновесий описаны в литературе (Мегра и др., 1980; Риснес и Дален, 1982; Пенг и Робинсон, 1976) и в Главе 9, в которой рассматриваются трехфазные равновесия для мицеллярных систем.

Равновесные соотношения мгновенного испарения

Если x_i и y_i – мольные доли компонента i в жидкости и контактируют с парообразной фазой, равновесное соотношение мгновенного испарения для компонента i определяется как

$$K_i \frac{y_i}{x_i}, i = 1, \dots, N_C \quad (4.4-1)$$

Эта величина известна как величина K для компонента i .

При низких давлениях значения K легко соотносятся с температурой и давлением смеси. Парциальное давление компонента i в газовой фазе низкого давления равно $y_i P$, исходя из закона Дальтона об аддитивных давлениях. По закону Рауля парциальное давление компонента i в парообразном состоянии выше идеальной жидкой фазы равно $x_i P_{vi}$, где P_{vi} – это давление насыщенного пара компонента i (см. Рис.4-1 и 7-2). При равновесии в этом особом случае парциальные давления компонента i , рассчитанные любым способом, должны быть равными; отсюда,

$$K_i \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_{vi}}{P}, i = 1, \dots, N_C \quad (4.4-2)$$

Уравнение (4.4-2) показывает, что при низких давлениях график равновесной величины K , построенный в двойном логарифмическом масштабе, для конкретного компонента при постоянной температуре будет представлять собой прямую линию с углом наклона -1.

В этих условиях сама величина K может быть определена по данным давления насыщенного пара чистого компонента.

При более высоких давлениях, когда предположения, сделанные на основании закона Дальтона и Рауля неточны, значения K являются функциями суммарного состава. Дополнительная информация о составе, обычно основанная на составе жидкой фазы, может быть включена в *давление сходимости*, которое затем коррелируется с величинами K . Взаимосвязи давлений сходимости обычно представлены в графической форме (справочник GPSA, 1983) или в виде уравнений. Введение переменной состава непосредственно в функции величин K существенно осложняет процедуру расчета мгновенного испарения.

Расчет мгновенного испарения проходит следующим образом: Пусть z_i будет суммарной мольной долей компонента i в смеси (аналогично ω_i – суммарной доли массы в Главе 2).

Тогда

$$z_i = n_L x_i + n_V y_i, \quad i=1, \dots, N_C \quad (4.4-3)$$

где n_L и n_V являются относительными молярными количествами жидкой и газообразной фаз соответственно. Так как все величины в уравнении (4.4-3) являются относительными, они подвержены нижеследующим ограничениям

$$\sum_{i=1}^{N_C} x_i = \sum_{i=1}^{N_C} y_i = \sum_{i=1}^{N_C} z_i = n_L + n_V = 1 \quad (4.4-4)$$

Исключая n_L из уравнения (4.4-3) с помощью этого уравнения и подставляя определение (уравнение 4.4-1) для γ_i , получаем следующее для состава жидкой фазы:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)n_V}, \quad i=1, \dots, N_C \quad (4.4-5)$$

Но эти концентрации, кроме того, в сумме должны быть равны 1.

$$\sum_{i=1}^{N_C} \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)n_V} = 1 \quad (4.4-6a)$$

Уравнение (4.4-6a) представляет собой единое многочленное выражение для n_V с известными значениями K_i и z_i , которое должно быть решено методом проб и ошибок. Само по себе это уравнение не уникально, так как мы могли бы исключить n_V и x_i из уравнения (4.4-3), получив эквивалентный результат:

$$\sum_{i=1}^{N_C} \frac{z_i}{1 + \left(\frac{1}{K_i} - 1\right)n_L} = 1 \quad (4.4-6b)$$

Обычной методикой расчета мгновенного испарения является расчет n_V или n_L методом проб и ошибок, а затем использование уравнений (4.4-1) и (4.4-5) для расчета фазовых концентраций.

В качестве альтернативы, уравнения (4.4-6a) и (4.4-6b) могут использоваться для расчета линий качества на диаграмме давление – температура путем определения n_V или n_L и

последующего нахождения решения для давления при различных фиксированных температурах методом проб и ошибок. Два частных случая вышеупомянутой процедуры следуют ниже. Кривую температуры начала кипения для смеси ($n_L = 1$) получаем неявно из уравнения (4.4-6b) как

$$1 = \sum_{i=1}^{N_C} z_i K_i \quad (4.4-7a)$$

а кривую температуры конденсации ($n_v = 1$) – из уравнения (4.4-6a) как

$$1 = \sum_{i=1}^{N_C} \frac{z_i}{K_i} \quad (4.4-7b)$$

Эти уравнения свидетельствуют о необходимости выполнения расчета мгновенного испарения. Т.к. величина K возрастает с увеличением температуры, смесь суммарного состава z_i при фиксированных давлении и температуре будет двухфазной только если

$$\sum_{i=1}^{N_C} z_i K_i > 1 \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^{N_C} \frac{z_i}{K_i} > 1 \quad (4.4-8)$$

Если первое неравенство в уравнении (4.4-8) нарушается, смесь представляет собой однофазную жидкость; если нарушается второе неравенство, смесь представляет собой однофазный газ.

Уравнения состояния

Хотя метод величины K , несомненно, является наиболее общим изображением двухфазных равновесий, он страдает от недостатка всеобщности и может привести к неточностям, особенно около давления сходимости. В последние годы отмечалась тенденция к изображению двухфазных равновесий через уравнения состояния, т.к. они потенциально способны работать вблизи критической точки и дают внутренне не противоречащие плотности и молярные объемы. (Более полную информацию по уравнениям состояния и термодинамическим принципам, лежащим в их основе, см. у Смита и ван Несса, 1975, а так же у Денбига, 1968.)

Чистые компоненты. Уравнение состояния является любой математической зависимостью между тремя интенсивными свойствами: молярным объемом, температурой и давлением. Обычно зависимость записывается виде явной функции давления $P = (\bar{V}_M, T)$, а наиболее элементарной формой является уравнение идеального газа

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_M} \quad (4.4-9)$$

Это уравнение применяется только к газам при низком давлении. Уравнение (4.4-9) можно скорректировать, чтобы иметь возможность применять его к реальным газам, введя поправочный коэффициент z – *коэффициент сжимаемости*

$$P = \frac{zRT}{\bar{V}_M} \quad (4.4-10)$$

Коэффициент сжимаемости сам по себе является функцией температуры и давления, о чем говорится в разных источниках (например, см. МакКэйна, 1973). Т.к. уравнение (4.4-

10) фактически является определением коэффициента сжимаемости, уравнение может также применяться к газам и жидкостям, хотя последнее делается редко. Дав зависимость между z , T и P , уравнение (4.4-10) могло бы спрогнозировать объемные характеристики при всех T и P .

Рассмотрим характер изменения давления от молярного объема чистого компонента, как показано на Рис.4-2. На Рис.4-12 также показан этот тип графика с двумя изотермами T_1 и T_2 , причем обе находятся ниже критической температуры. Уравнение (4.4-9) – это уравнение гиперболы на этом графике, который хорошо соответствует экспериментальной изотерме при низком давлении или высоком молярном объеме. Уравнение состояния идеального газа оказалось совершенно несостоятельным в области жидкости, особенно для прогноза давлений, т.к. оно прогнозирует нулевое значение асимптоты на оси молярного объема. Это равноценно утверждению, что сами молекулы компонентов не имеют характеристического объема даже при самом высоком давлении, что, несомненно, является основной гипотезой при выведении уравнения состояния идеального газа из статистической механики.

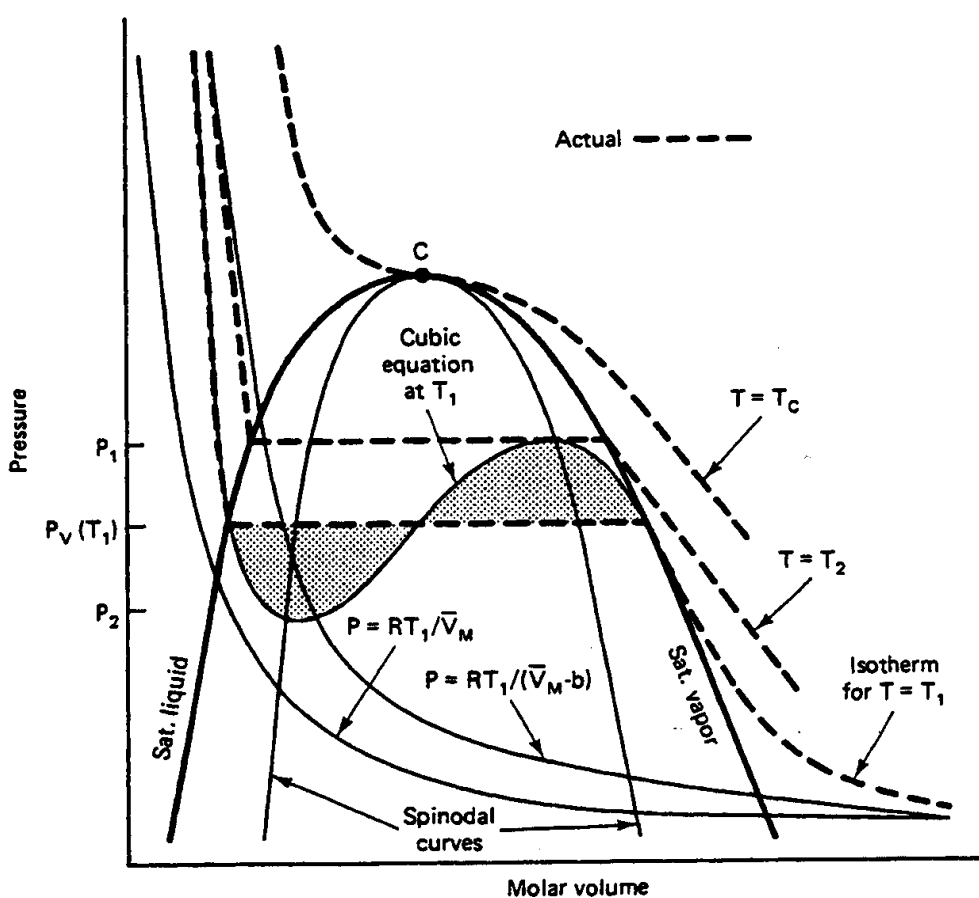


Рис.4-12 Общие черты кубических уравнений состояний

Чтобы ввести ненулевую асимптоту, мы испытаем уравнение вида

$$P = \frac{RT}{(\bar{V}_M - b)} \quad (4.4-11)$$

где b - теперь асимптотическое значение \bar{V}_M по мере возрастания давления. Рис. 4-12 показывает, что это уравнение может быть составлено таким образом, чтобы достаточно хорошо соответствовать молярным объемам жидкости при высоких давлениях.

Величина b – характеристический молекулярный объем – обычно так мала, что уравнение (4.4-11) по-прежнему дает хорошую оценку при низких давлениях.

Но уравнение (4.4-11) все же несостоятельно при комбинациях температуры и давления, довольно близких к кривой давления насыщенного пара чистого компонента. Для того, чтобы прогнозировать молярный объем до и включая кривую давления насыщенного пара, требуется функция вида:

$$P = \frac{RT}{(\bar{V}_M - b)} - f(T, \bar{V}_M) \quad (4.4-12)$$

где член $f(T, \bar{V}_M)$ является индивидуальным для конкретного уравнения состояния. Уравнение (4.4-12) часто интерпретируется как сумма сил: первый член является силой, которая не позволит молекулам сжаться до нулевого объема (сила отталкивания), а второй – это сила, обусловленная межмолекулярным притяжением молекул.

Практическое уравнение состояния должно быть точным, внутренне согласующимся вблизи критической точки и относительно простым. Кроме того, так как мы должны использовать его для прогноза равновесий пар-жидкость, оно должно прогнозировать свойства как жидкости, так и газа.

Для чистых компонентов при конкретной температуре и давлении могут существовать два значения молярного объема; следовательно, уравнение (4.4-12) должно иметь, по крайней мере, два действительных корня в этой точке. Кроме того, так как P является монотонно убывающей функцией \bar{V}_M независимо от идентичности жидкой фазы, f должна быть, по меньшей мере, второго порядка в \bar{V}_M , так что вся функция (уравнение 4.4-12) должна быть, по меньшей мере, кубической в молярном объеме. Поэтому, кубические уравнения состояния являются простейшим видом, которые удовлетворяют три упомянутых критерия. Хотя в технической литературе предлагалось более ста уравнений состояния, многие из которых являются довольно сложными и строгими в термодинамическом отношении, мы рассматриваем только кубические уравнения состояния, так как они являются классом уравнений, наиболее часто используемым в расчетов процессов повышения нефтеотдачи.

Вблизи кривой давления насыщенного пара (давления от P_1 до P_2 при температуре T_1 в Рис. 4-12) существует три действительных корня для кубических уравнений состояния. Давление пара P_v , соответствующее T_1 , - это величина координаты y , которая является причиной того, что заштрихованные области выше и ниже P_v имеют равные площади. (Эббот и ван Несс, 1972). При давлениях выше P_v только наименьший корень имеет реальное значение и соответствует \bar{V}_M сжатой жидкости; при давлениях ниже P_v наибольший корень соответствует \bar{V}_M перегретого пара. При давлении насыщенного пара, как наименьший, так и наибольший корень имеет реальное значение, соответствующее молярным объемам насыщенной жидкости и пара, соответственно. Средний корень не имеет реального значения.

По мере приближения к критической точке все три корня стремятся к величине \bar{V}_M в критической точке \bar{V}_{M_c} . При температурах выше T_c кубические уравнения имеют только один действительный корень – корень молярного объема жидкости. Для самой критической изотермы также существует только один действительный корень, и критические ограничивающие условия равнения (4.1-3) удовлетворяются при критическом давлении.

В пределах двухфазной области на графике зависимости давления от молярного объема кривые второго порядка, определяемые $(\partial P / \partial \bar{V}_M)_T = 0$ при $P < P_c$, являются *кривыми спинодали*. Они представляют максимальную степень перенасыщения относительно конкретного фазового перехода. Таким образом, по крайней мере, теоретически мы могли бы, не изменяя фазы, снизить давление до P_2 в однокомпонентной сжатой жидкой фазе при T_1 . Жидкость между P_v и P_2 является

перенасыщенной относительно парообразной фазы. Фазовый переход должен произойти выше этого давления, так как частная производная $(\partial P / \partial \bar{V}_M)_T$, исходя из термодинамических и физических условий, должна быть отрицательной величиной. Аналогичным образом, парообразная фаза при давлении P_1 могла бы быть переохлаждена только до температуры T_2 без фазового изменения, а пар при P_1 и T_2 перенасыщен относительно жидкой фазы. Это - метастойчивые состояния, которые изменятся до устойчивых состояний при фазовом возмущении.

В вышеприведенном обсуждении приведены свойства любого общего кубического уравнения состояния. Частный вид таких уравнений, конечно же, может быть самым разным. Эбботт (1973) дает общий вид

$$P = \frac{RT}{(\bar{V}_M - b)} - \frac{\theta(\bar{V}_M - \eta)}{(\bar{V}_M - b)(\bar{V}_M^2 + \delta\bar{V}_M + \epsilon)} \quad (4.4-13)$$

параметры которого θ , η , δ и ϵ приведены в Таблице 4-1 для конкретных уравнений состояния. Уравнение (4.4-13), возможно, не самый общий вид из имеющихся кубических уравнений (Мартин, 1979), но оно включает в себя большинство из общепринятых уравнений, используемых для прогноза фазового поведения жидкостей, вовлеченных в процесс повышения нефтеотдачи.

В оригинальной работе Эббота (1973) приведен полный перечень ссылок по каждому из уравнений, представленных в Таблице 4-1. До сих пор только два из этих уравнений широко использовались для прогноза фазового поведения жидкостей в процессе повышения нефтеотдачи: уравнение Редлиха-Квонга, модифицированное Соавом (1972), и уравнение Пенга-Робинсона (1976). Мы рассмотрим здесь эти два уравнения.

За исключением уравнения Клаусиуса, все уравнения, приведенные в Таблице 4-1, являются двухпараметрическими уравнениями. Величина этих параметров может быть выбрана таким образом, чтобы сделать с помощью уравнения внутренне согласующиеся прогнозы около критической точки для чистых компонентов. Таким образом, значения параметров исходят из введения в действие критических ограничивающих условий (уравнение 4.1-3) и из оценки исходного уравнения в критической точке. Т.к. имеется три уравнения, этот метод также определяет удельную величину критического молярного объема \bar{V}_M или критического фактора z , z_c , в добавление к a и b .

Для определения параметров a и b несколько легче, хотя совершенно равноценно, применять метод Мартина и Хоу (1955). Уравнение Редлиха-Квонга, выраженное через z -фактор, исключит \bar{V}_M между уравнением (4.4-10) и уравнением Редлиха-Квонга. Применив правило корней Декартеса к этому уравнению, будем иметь один или три положительных и отсутствие отрицательных действительных корней.

Таблица 4-1 Классификация некоторых кубических уравнений состояния (Эбботт, 1978)

Уравнение	θ	η	δ	ϵ
ван дер Ваальса (1873)	a	b	0	0
Бертелота (1900)	a/T	b	0	0
Клаусиуса (1880)	a/T	b	$2c$	c^2
Редлих-Квонга (1949)	$a/T^{1/2}$	b	b	0
Уилсона (1964)*	$\theta_w(T)$	b	b	0
Пенг-Робинсона (1976)	$\theta_{PR}(T)$	b	$2b$	$-b^2$
Ли-Эрбара Эдмистера (1973)	$\theta_{LEE}(T)$	(T)	b	0

* Так же Барнер и др. (1966) и Соав (1972)

Уравнение, выраженное через z-фактор, оцененное в критической точке, должно иметь только один критический корень; поэтому:

$$(z-z_c)^3 = z^3 - 3z_c z^2 + 3z_c^2 z - z_c^3 = 0 \quad (4.4-14)$$

Это уравнение тождественно равно виду, приведенному в Таблице 4-2; поэтому, уравнивая коэффициенты, мы непосредственно имеем $z_c = 1/3$ и

$$3z_c^2 = A - B - B^2 \quad (4.4-15a)$$

$$z_c^2 = AB \quad (4.4-15b)$$

Исключение A из этих уравнений дает кубическую форму

$$27B^3 + 27B^2 + 9B = 1 \quad (4.4-16)$$

Кроме того, при применении правила Декартеса, отсюда следует, что это уравнение имеет только один реальный положительный корень, который может быть непосредственно вычислен, давая $B = (2^{1/3} - 1)/3 = 0.08664$. Определяя A из уравнения (4.4-15b), получаем $A = (9(2^{1/3} - 1))^{-1} = 0.4247$. Используя определения для A и B, получаем формы для a и b, представленные в Таблице 4-2.

Несомненно, вышеописанная процедура имеет силу для любых a и b, которые являются функцией только температуры. Чтобы экспериментальные данные давления насыщенного пара соответствовали докритическим температурам, значение a, полученное этим методом, умножается на коэффициент α_i – функцию температуры, которая сводится к 1 при критической температуре. Коэффициент α_i является также компонентом, специфическим из-за его зависимости от лишнего центра фактора ω_i . Факторы, лишние центра, приблизительно выражают отклонение формы молекулы от формы шара и имеются в обширных табличных данных (Рейд и др., 1977).

Смеси. Подлинной проверкой и практическим применением любого уравнения состояния является его прогноз свойств смесей. Для смесей многие из аргументов, выдвинутых выше в связи с Рис. 4-12, неприменимы. В частности, критические ограничивающие условия больше не удовлетворяются в критической точке, так как эта точка больше не находится на вершине двухфазной области.

Как показано в Таблице 4-2, параметры a_i и b_i чистого компонента происходят из различных правил смешивания, объясняя поведение смеси. Включение показателя компонента в Таблицу 4-2 означает, что параметры, используемые в определении этих величин – T_{ci} , P_{ci} и ω_i – это параметры для чистого компонента i.

Наиболее общий вид правил смешивания включает в уравнение Редлиха-Квонга, модифицированное Соавом, и уравнение Пенга-Робинсона еще один параметр – *коэффициент бинарного взаимодействия* δ_{ij} – который учитывает молекулярные взаимодействия между двумя молекулами, не являющимися подобными. По определению δ_{ij} равна 0, когда i и j представляют один и тот же компонент; является небольшой величиной, когда i и j представляют компоненты, не сильно различающиеся между собой (например, если i и j оба были бы алканами); и является большой величиной, когда i и j представляют компоненты, свойства которых различаются существенно. В идеале, δ_{ij} не зависит ни от температуры, ни от давления (Зудкевич и Иоффе, 1970), а зависит только от идентичности компонентов i и j. Хотя коэффициенты взаимодействия гораздо менее доступны, чем лишние центра факторы, табулирование в литературе становится все более распространенным (Ярборо, 1978; Уитсон, 1982; Прауэриц и др., 1980).

Таблица 4-2 Сравнение уравнений состояния Редлиха-Квонга-Соава и Пенга-Робинсона (из Нгхием и Азиз, 1979)

	Редлих-Квонг-Соав	Пенг-Робинсон
Уравнение	$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}_M(\bar{V}_M + b)}$	$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}_M^2 + 2b\bar{V}_M - b^2}$
z-фактор	$z^3 - z^2 + z(A - B - B^2) - AB = 0$ $A = \frac{aP}{(RT)^2}$	$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^3 - B^2) = 0$ $B = \frac{bP}{RT}$
Чистый компонент <i>i</i> пусть $a = a_i$ $b = b_i$	$a_i = \frac{0.42747R^2T_{ci}^{2.5}\alpha_i}{P_{ci}}, z_C = 0.333$ $b_i = \frac{0.08664RT_{ci}}{P_{ci}}$ $m_i = 0.480 + 1.57\omega_i - 0.17\omega_i^2$	$a_i = \frac{0.45724R^2T_{ci}^{2.5}\alpha_i}{P_{ci}}, z_C = 0.307$ $b_i = \frac{0.07780RT_{ci}}{P_{ci}}$ $m_i = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2$
	$\alpha_i = \left[1 + m_i \left[1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^{1/2} \right] \right]^2$	
Смесь пусть $a = a_i$ $b = b_i$	$a_m = \sum_{ij} \sum x_i x_j a_{ij}, b = \sum_i x_i b_i$ $a_{ij} = (1 - \sigma_{ij})(a_i a_j)^{1/2}$	
Легучесть чистого Компонента используем z^L при f^L z^V при f^V	$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \cdot \ln \left[\frac{z + B}{z} \right]$	$\ln \frac{f}{P} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \cdot \ln \left[\frac{z + 2.441B}{z - 0.414B} \right]$
Легучесть компонента <i>i</i> используем z^L и x^i при f_i^L z^V при f_i^V	$\ln \left(\frac{f_i}{P_{x_i}} \right) = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} \right) \ln \left(\frac{z + B}{z} \right)$	$\ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = \frac{b_i}{b} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right)$

Расчеты испарения. Чтобы рассчитать для смесей равновесные состояния пара – жидкости по уравнению Редлиха-Квонга-Соава, нужно выражение для летучести компонента i в смеси. Удобнее всего это сделать, введя коэффициент летучести компонента i , определяемый как

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad (4.4-17)$$

В уравнении (4.4-17) и во всех последующих уравнениях этого раздела переменной величиной состава может быть либо мольная доля жидкой фазы x_i при расчете коэффициента летучести компонента i в жидкой фазе, либо мольная доля парообразной фазы y_i при расчете коэффициента летучести в парообразной фазе. Согласно аргументам, приведенным в стандартных текстах (Смит и ван Несс, 1975), коэффициент летучести для смеси равен:

$$\ln \phi_i = \int_{\bar{V}_M}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial(nz)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n} - 1 \right] \frac{d\bar{V}_M}{\bar{V}_M} - \ln z \quad (4.4-18a)$$

и для чистого компонента

$$\ln \phi = \int_{\bar{V}_M}^{\infty} (z-1) \frac{d\bar{V}_M}{\bar{V}_M} + z - 1 - \ln z \quad (4.4-18b)$$

Уравнение (4.4-18b) является частным случаем уравнения (4.4-18a), когда один из x_i равен единице. Частная производная в интеграле уравнения (4.4-18a) берется при постоянной температуре и общем объеме V , где n – общее количество молей в смеси, а n_i – общее количество молей видов i в фазе. Несомненно,

$$V = n\bar{V}_M, n = \sum_{i=1}^{N_c} n_i, \quad \text{и} \quad x_i = n_i/n.$$

Определение коэффициента летучести (4.4-18a) также может быть записано в самых разнообразных, полноценных видах (Смит и ван Несс, 1975; Коац, 1980). Чтобы вычислить интеграл в уравнении (4.4-18a) удобно выразить z в явном виде

$$z = \frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_M - b} - \frac{a}{RT(\bar{V}_M + b)} \quad (4.4-19)$$

Умножив уравнение (4.4-19) на n и введя правила смешивания для a и b из Таблицы 4-2, получаемое выражение можно дифференцировать по n_i . После определенных расчетов получаем

$$\left(\frac{\partial(nz)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n} = \frac{\bar{V}_M}{\bar{V}_M - b} - \frac{\bar{V}_M b_i}{(\bar{V}_M - b_m)^2} - \frac{1}{RT} \frac{\sum_j x_j a_{ij}}{\bar{V}_M + b_m} - \frac{ab_i}{(\bar{V}_M + b_m)^2} \quad (4.4-20)$$

Уравнение (4.4-20) явное при величине \bar{V}_M , которая, при подстановке в уравнение (4.4-18a) и интегрировании, дает выражение закрытого вида, приведенное в Таблице 4-2. Аналогичные приемы могут быть использованы с уравнением Пенга-Робинсона (см. Пример 4F).

Реальный расчет состояния равновесия пара – жидкости следует из двух общих методик, основанных на применении уравнений состояния. Из уравнений (4.4-1) и (4.4-17) равновесные величины K принимают вид:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}, i = 1, \dots, N_C \quad (4.4-21)$$

так как летучесть компонентов равна в равновесном состоянии. Таким образом, исходя из начального приближения K_i , расчет испарения, как описано выше, получит составы парообразной и жидкой фаз из уравнения (4.4-5), определения величины K и расчетной величины K_i , определяемой уравнением (4.4-21). Если оценки начальной и исходной величины K согласуются, рассчитанные составы верны; если они не согласуются, необходимо определить новые значения K_i , и вся процедура повторяется до тех пор, пока значение K не перестанет меняться. Так как расчет испарения сам по себе производится методом проб и ошибок, он в какой-то степени аналогичен методу сходимости давления, который мы уже описывали.

Второй метод расчета равновесных состояний пара-жидкости по уравнениям состояния заключается в непосредственном использовании равновесных ограничивающих условий. Таким образом, уравнения:

$$f_i^L = f_i^V, i = 1, \dots, N_C \quad (4.4-22a)$$

могут рассматриваться как система нелинейных независимых от N_C уравнений либо в x_i , либо в y_i (но не в той и в другой одновременно, так как x_i , и y_i связаны значениями K), которые могут линеаризоваться, решаться в виде системы линейных уравнений и итерироваться до тех пор, пока фазовые композиции не перестанут изменяться. Расчет в любом направлении довольно свернут, так что не удивительно, что существует множество разновидностей этой методики. (Фассеелл и Фасселл, 1979; Мехра и др. 1980).

Уравнение (4.4-22a) легко обобщается на условие равновесия между любым количеством фаз N_p :

$$f_{ij} = f_{ik}, i = 1, \dots, N_C; j = 1, \dots, N_p \quad (4.4-22b)$$

Эмпирические отображения

Существует три общих эмпирических отображения фазового поведения. Все используются, главным образом, для равновесных состояний жидкость - жидкость.

Правило Хенда. Хенд (1939) дает довольно простое отображение двухфазных равновесий, которые оказались полезными для некоторых систем, применяемых в процессах повышения нефтеотдачи (Поуп и Нельсон, 1978; Янг и Стефенсон 1982). Методика основана на эмпирическом наблюдении, заключающемся в том, что определенные соотношения концентраций равновесных фаз представляют собой прямые линии на графиках в двойном логарифмическом масштабе или *графиках Хенда*.

В этом разделе переменная концентрации C_{ij} является объемной долей компонента i ($i = 1, 2$ или 3) в фазе j ($j = 1$ или 2). Использование объемных долей стало обычным в отображениях Хенда, так как это удобно при равновесных состояниях жидкость - жидкость.

На Рис. 4-13 показана одно- и двухфазная области на тройной диаграмме и их соответствие графику Хенда. Отрезки прямой AP и PB представляют собой участки бинодальной кривой для фазы 1 и 2 соответственно, а кривая CP представляет собой кривую распределения указанных компонентов между двумя фазами. Соотношения на кривой распределения аналогичны, но совершенно отличаются от определений величин K, приведенных выше. Следующие отношения равновесия основаны на графике Хенда:

$$\frac{C_{3i}}{C_{2j}} = A_H \left(\frac{C_{3i}}{C_{1j}} \right)^{B_H}, j = 1, 2 \quad (4.4-23)$$

$$\frac{C_{32}}{C_{22}} = E_H \left(\frac{C_{31}}{C_{11}} \right)^{F_H} \quad (4.4-24)$$

где A_H , B_H , E_H , F_H – эмпирические параметры. Уравнение (4.4-23) отображает бинодальную кривую, а уравнение (4.4-24) – кривую распределения. В этом виде эти уравнения требуют, чтобы бинодальная кривая дошла до соответствующей вершины тройной диаграммы. Простая модификация преодолевает то ограничение (см. Пример 4G).

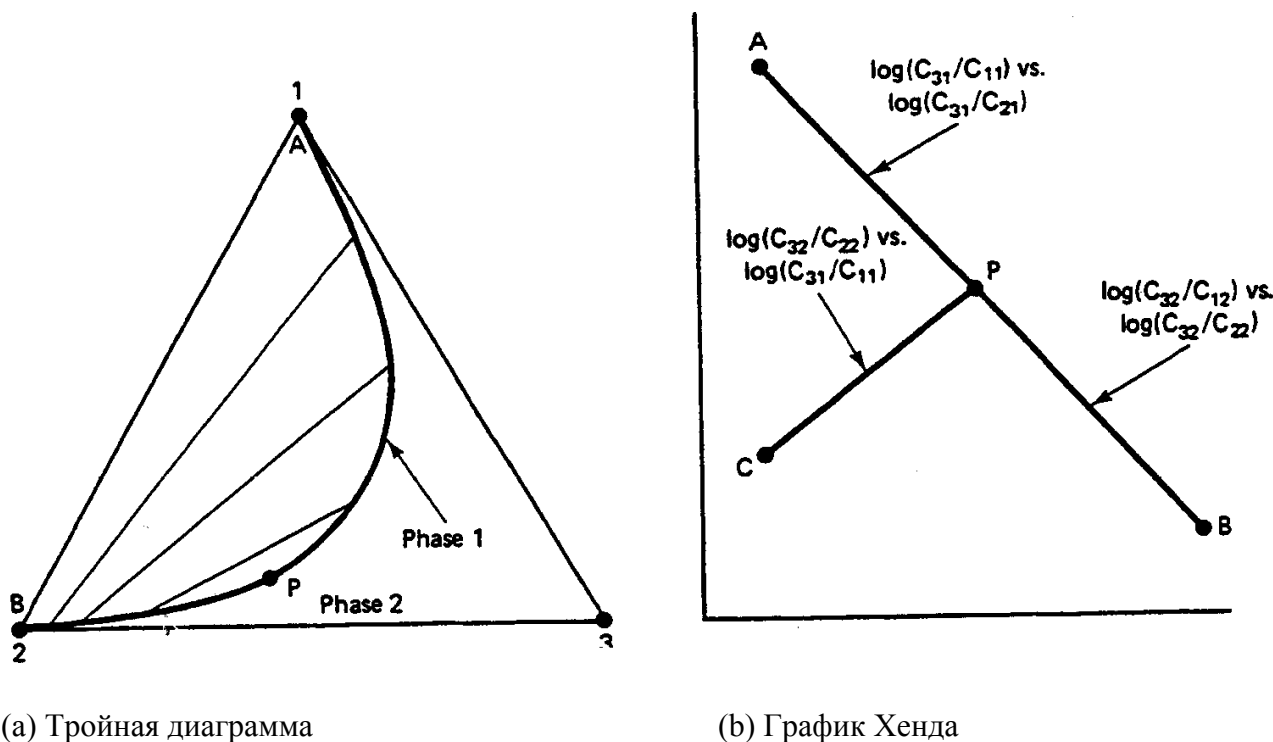


Рис. 4-13 Соответствие между тройной диаграммой и графиком Хенда

В пределах двухфазной области бинодальной кривой имеется шесть неизвестных - фазовые концентрации C_{ij} и пять равенств - три из уравнений (4.4-23) и (4.4-24) и два условия согласованности.

$$\sum_{i=1}^3 C_{ij} = 1, j = 1, 2 \quad (4.4-25)$$

Таким образом, имеется одна степень свободы $N_F = 1$, как требует правило фаз, так как температура и давление – постоянные величины для тройных равновесий.

Расчет испарения по методике Хенда определяет относительные количества двух фаз. Это вводит в расчет две дополнительные переменные S_1 и S_2 , но теперь существуют три дополнительных равенства, баланс масс из уравнения (4.3-1) с известными общими концентрациями C_i и $S_1 + S_2 = 1$. Как во всех расчетах испарения при фазовых равновесиях, используется метод проб и ошибок для определенных частных случаев, фазовая концентрация следует из непосредственного расчета. Итерационный метод заключается в том, чтобы сначала выбрать фазовую концентрацию (скажем, C_{32}), рассчитать все другие фазовые концентрации по уравнениям (4.4-23) – (4.4-25), и затем подставить их в рабочую линию, определяемую уравнением (4.3-2). Если условия этого уравнения удовлетворены, сходимость достигнута; если нет, то нужно выбрать новую величину C_{32} , и процедура повторяется до тех пор, пока C_{32} не перестанет изменяться или не будут удовлетворены условия уравнения (4.3-2).

Представляют интерес два других эмпирических отображения распределения компонентов между фазами: кривая сопряжения и кривая продолжения рабочей линии. Обе требуют отдельных отображений бинодальной кривой, как в уравнении (4.4-23).

Кривая сопряжения. Кривая сопряжения – это кривая в пространстве тройной диаграммы, чьи координаты определяют концы рабочих линий. Таким образом, для фаз 1 и 2, кривая сопряжения будет иметь вид

$$C_{11} = f(C_{22}) \quad (4.4-26)$$

Рис. 4-14 показывает проекции координат этой кривой на бинодальную кривую. Кривая распределения Хенда имеет вид, показанный в уравнении (4.4-26). Кривая сопряжения должна проходить через точку полного смешения частично смешивающихся жидкостей.

Кривая продолжения рабочей линии. Кривая продолжения рабочей линии является еще одной кривой $C_3^0 = f(C_2^0)$ в пространстве тройной диаграммы, которая проходит через точку полного смешения частично смешивающихся жидкостей, через которую проходит касательная к бинодальной кривой (Рис. 4-15а). Рабочие линии двухфазной области представляют собой продолжения касательных от этой кривой через бинодальную кривую. Таким образом, уравнения рабочих линий даются прямыми, имеющими равенство

$$C_{3j} - f(C_2^0) = f'|_{C_2^0} (C_{2j} - C_2^0), j = 1 \text{ или } 2 \quad (4.4-27a)$$

где $f'|_{C_2^0}$ - угол наклона кривой продолжения рабочей линии, определенной в координате C_2^0 . Рабочие линии следуют из уравнения (4.4-27a), уравнения кривой продолжения и уравнения бинодальной кривой.

Полезный частный случай кривой продолжения рабочей линии имеет место, когда все рабочие линии доходят до общей точки, как показано на Рис. 4-15(b). Нам надо лишь определить координаты этой общей точки, чтобы найти уравнения для рабочих линий

$$C_{3j} - C_3^0 = \eta(C_{2j} - C_2^0), j = 1 \text{ или } 2 \quad (4.4-27b)$$

где η – угол наклона рабочей линии. Отметим, что если $C_3^0 > 0$, избирательность компонентов по отношению к двум фазам может быть обратной вблизи основания тройной диаграммы. Отображение чрезвычайно простое, так как для него требуется только две величины: любые две из координат C_i^0

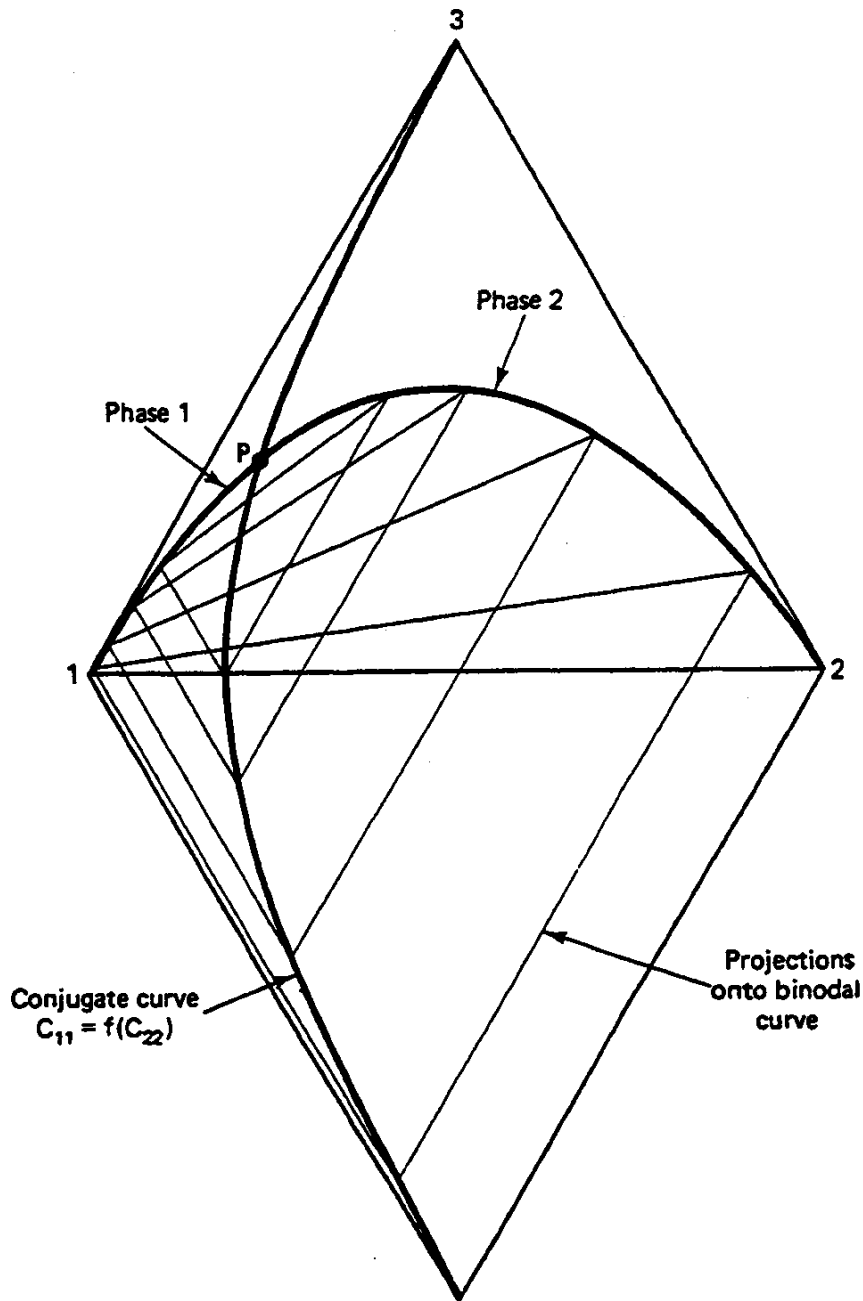


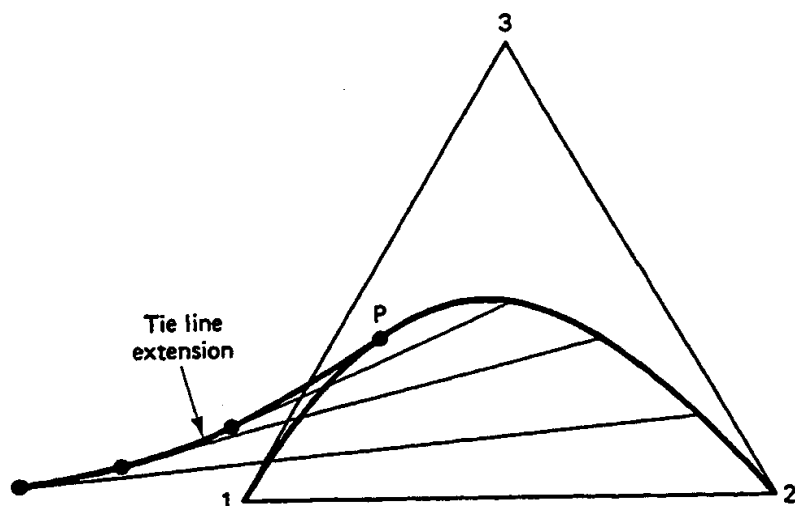
Рис. 4-14 Схематическое отображение кривой сопряжения

или, в качестве альтернативы, любая из координат точки полного смешения частично смешивающихся жидкостей и одна из C_i^0 , так как рабочие линии здесь должны быть касательными к бинодальной кривой.

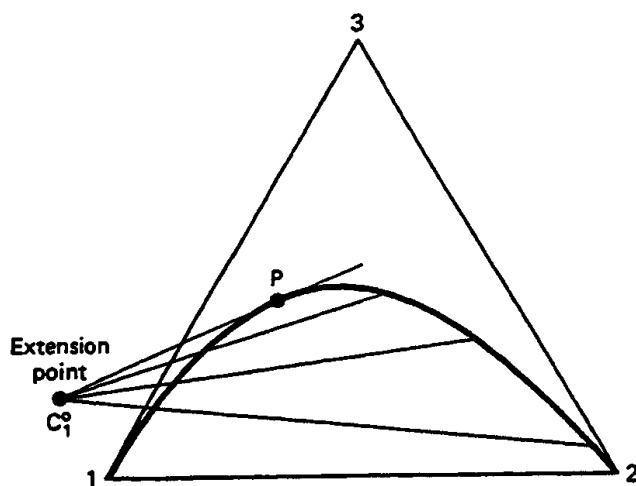
Это отображение гораздо менее обобщенное, чем уравнения (4.4-24), (4.4-26) или (4.4-27). Но точность эксперимента часто бывает недостаточной, чтобы оправдать применение более сложных уравнений. Более того, форма (уравнение 4.4-27b) чрезвычайно удобна для расчета поведения потока двухфазных смесей; мы широко ее используем в Главах 7 и 9.

4-5 Заключительные примечания

Многочисленные отображения фазового поведения являются четким доказательством, что ни один отдельно взятый метод не является достаточным. В большинстве случаев мы пытаемся найти компромисс между точностью и математической легкостью в результирующем расчете. Наша цель



(a) Кривая продолжения рабочей линии



(b) Рабочие линии, сходящиеся в точке

Рис. 4-15 Отображение фазового поведения с помощью продолжения рабочих линий

здесь - это описание принципов, лежащих в основе явлений повышения нефтеотдачи; поэтому мы делаем акцент на отображениях фазового поведения, поддающихся визуальному или графическому анализу в последующих расчетах, до тех пор, пока сами отображения являются правильными с качественной точки зрения. В таком случае, важными моментами в этой главе, которые надо усвоить, являются графические отображения в Разделе 4-3, особенно по отношению к тройной диаграмме; физическое значение рабочих линий и бинаодальных кривых; распределение компонентов, выраженное уравнениями (4.4-23), (4.4-24) и (4.4-27b).

Примеры

4А. Фазовое поведение чистого компонента. Опишите в общих чертах следующее для чистого компонента:

- Линии постоянного давления на графике зависимости температуры от молярного объема
- Линии постоянной температуры на графике зависимости плотности от давления
- Линии постоянного молярного объема на графике зависимости температуры от давления

4В. Траектории на графике зависимости давления от объема. Покажите траектории AA', BB' и DD', представленные на графике зависимости давления от удельного объема (Рис. 4В) на соответствующем графике давление – температура.

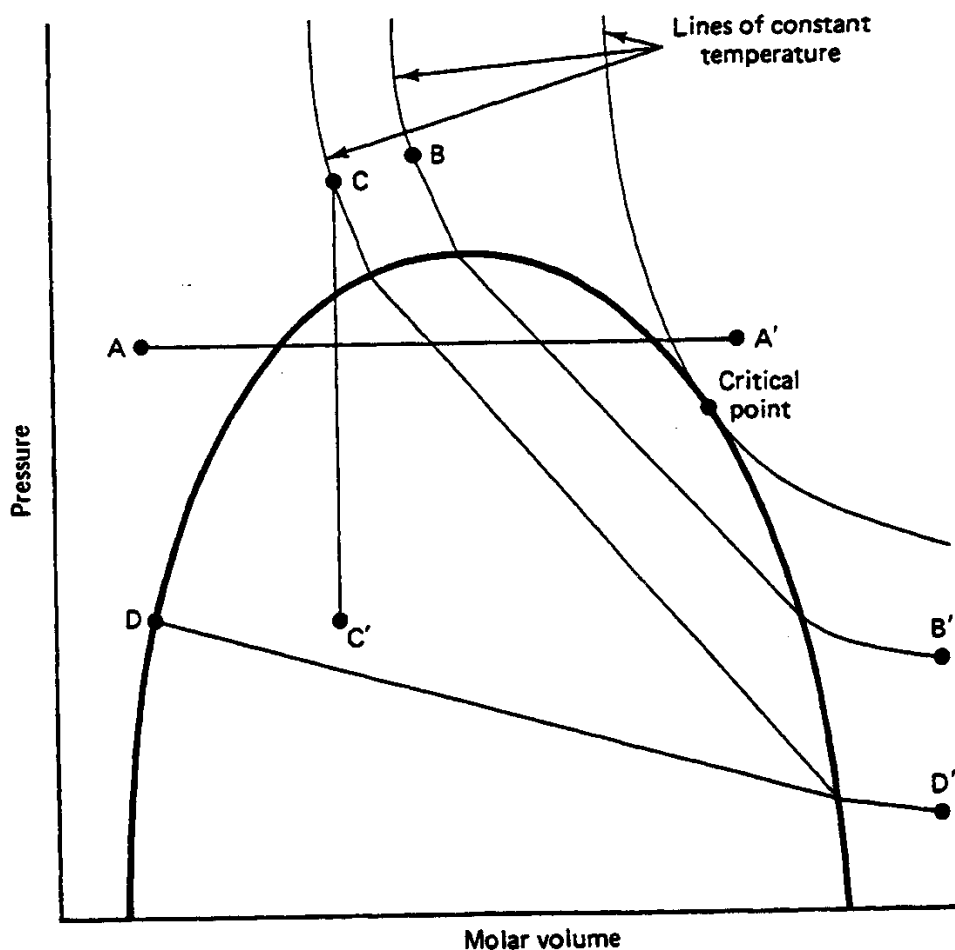


Рис. 4В График зависимости давления от удельного объема для Примера 4В

4С. Перемещение области зависимости давления от температуры. На Рис. 4С показано гипотетическое изменение области зависимости давления от температуры для нефти, разбавляемой более летучим компонентом (CO_2). Линии качества в пределах каждой области даны в объемных процентах. По этим данным изобразите в общих чертах диаграмму зависимости давления от состава при 340К и 359К (152°F и 180°F). Эти температуры являются критическими для смесей, содержащих 40% и 20% CO_2 . Включите как можно больше линий качества.

4D. Применение правила рычага. Рассмотрите трехкомпонентную систему, изображенную на Рис. 4-11.

- Определите относительные количества каждой фазы, присутствующей при общих составах А, С, D, и E.
- Выведите выражение (указанное на рисунке) для относительных количеств каждой фазы, присутствующей при трехфазном общем составе.
- Определите относительные количества каждой фазы, присутствующее при В.

4Е. Параметры для уравнений состояния Редлиха-Квонга-Соава и Пенга-Робинсона.

- Выведите параметры а и b для уравнения Редлиха-Квонга-Соава, используя критические ограничивающие условия и исходное уравнение, приведенное в Таблице 4-1.
- Выведите параметры а и b для уравнения Пенга-Робинсона, используя методику Мартина и Хоу (1955). Сравните свои результаты с Таблицей 4-2.

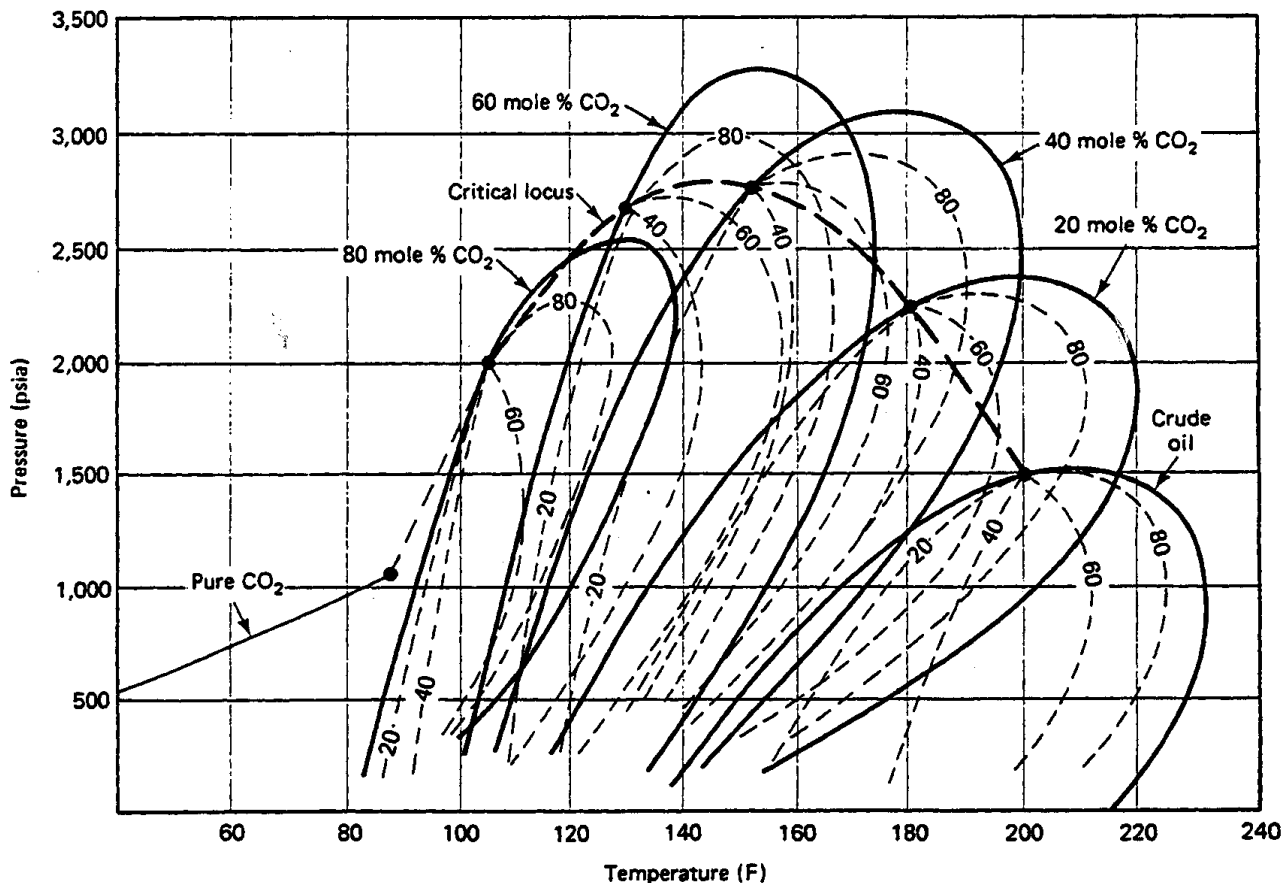


Рис. 4С Изменения в диаграмме зависимости давления нефти от температуры при разбавлении CO₂

4F. Коэффициент летучести из уравнения состояния.

- (a) Выведите выражения коэффициента летучести для уравнения Пенга-Робинсона, начав с уравнения (4.4-18a).
- (b) Покажите для обоих уравнений, как Пенга-Робинсона, так и Редлиха-Квонга-Соава, что коэффициент летучести для смеси приближается к коэффициенту летучести чистого компонента по мере того, как один из x_i стремится к 1.

4G. Частично растворимые двухкомпонентные смеси (Уэлч, 1982). для случаев, когда частично растворимые смеси на тройной диаграмме имеют какую-то взаиморастворимую область, отображение Хенда может быть изменено как

$$\frac{C'_{3j}}{C'_{2j}} = A_H \left(\frac{C'_{3j}}{C'_{1j}} \right)^{B_H}, j = 1, 2 \quad (4G-1)$$

и

$$\frac{C'_{32}}{C'_{22}} = E_H \left(\frac{C'_{31}}{C'_{11}} \right)^{F_H} \quad (4G-2)$$

где C_{ij} – нормализованная концентрация

$$C'_{1j} = \frac{C_{1j} - C_{1L}}{C_{1U} - C_{1L}} \quad (4G-3)$$

$$C'_{2j} = \frac{C_{2j} - (1 - C_{1U})}{C_{1U} - C_{1L}} \quad (4G-4)$$

$$C'_{3j} = \frac{C_{3j}}{C_{1U} - C_{1L}} \quad (4G-5)$$

C_{1U} и C_{1L} – верхний и нижний пределы растворимости 1-2 двухкомпонентной смеси. Для нижеследующего примем $V_H = -1$, а $F_H = 1$.

- Выведите выражение для A_H на основе истинной максимальной высоты бинадальной кривой C_1 - C_2 . Покажите, что бинадальная кривая принимает значения $C_{3\max}$ при $C'_1 = C'_2$ (симметричные в нормированных концентрациях).
- Выразите E_H в виде функции A_H и координаты точки полного смешения частично смешивающихся жидкостей для компонента 1 (C_{1p}). A_H и E_H в частях (a) и (b) будут также функциями C_{1U} и C_{1L} .
- Постройте бинадальную кривую и две репрезентативные рабочие линии для $C_{1U} = 0.9$, $C_{1L} = 0.2$, $C_{3\max} = 0.5$ и $C_{1p} = 0.3$.

4H. *Использование отображений Хенда.* Нижеприведенные данные были получены в трехкомпонентной системе при постоянной температуре и давлении.

Фаза 1		Фаза 2	
Компонент 1	Компонент 2	Компонент 1	Компонент 2
0,45	0,31	0,015	0,91
0,34	0,40	0,020	0,89
0,25	0,48	0,030	0,85
0,15	0,60	0,040	0,82

Концентрации даны в объемных долях.

- На тройной диаграмме постройте как можно больше рабочих линий и изобразите бинадальную кривую.
- Постройте график Хенда по данным и определите параметры A_H , V_H , E_H и F_H .
- Рассчитайте координаты точки полного смешения частично смешивающихся жидкостей по графику в части (b).

4I. *Применение кривой сопряжения.* Рассмотрите тройную диаграмму на Рис. 4I для трехкомпонентной системы. Бинадальная кривая изображена сплошной линией, а кривая сопряжения – пунктирной.

- Изобразите три репрезентативные рабочие линии.
- Для общего состава, обозначенного A , найдите равновесные фазовые составы и относительные количества обеих фаз.
- Постройте двухфазные равновесия на графике Хенда.
- Если уравнения Хенда подходят, определите параметры A_H , V_H , E_H и F_H .

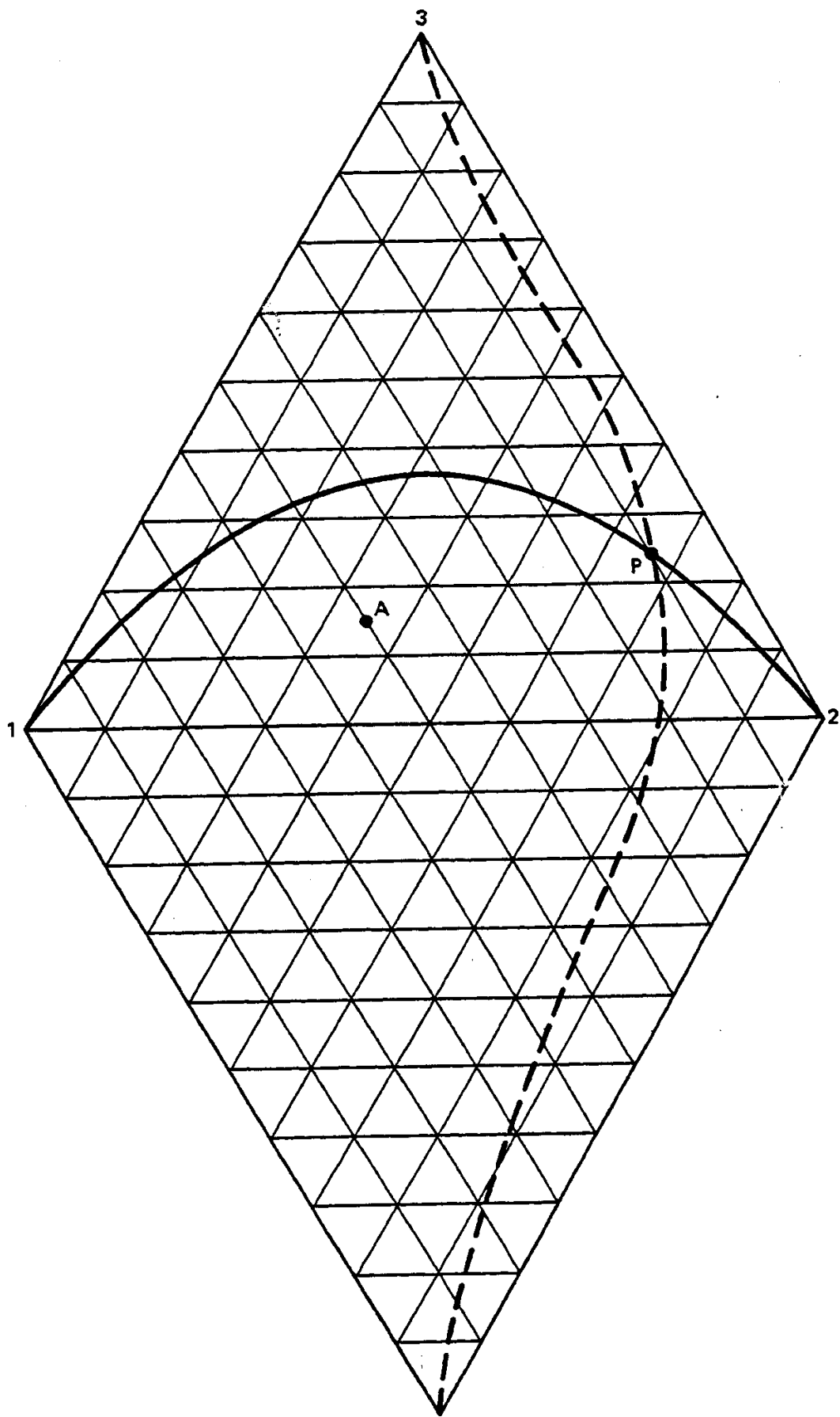


Рис. 4I Диаграмма для примера 4I