

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"**

Кафедра морского
нефтегазового дела

**Физические свойства
многокомпонентного газа N-
месторождения при различных
термобарических условиях**

*Методические указания к выполнению курсовой
работы по дисциплине «Физические процессы при
добыче полезных ископаемых» для обучающихся по
специальности 21.05.05 Физические процессы
горного или нефтегазового производства и по
направлению 21.03.01 Нефтегазовое дело
Очной и заочной формы обучения*

Мурманск
2019

Составители – Коротаев Борис
Александрович, доцент кафедры морского
нефтегазового дела,
Коротаев Александр Борисович, старший
преподаватель кафедры морского
нефтегазового дела.

Методические указания рассмотрены и
одобрены кафедрой морского
нефтегазового дела 17 января 2019 г.,
протокол №5/18

Рецензент – Васёха Михаил Викторович,
доктор технических наук, директор
Института арктических технологий МГТУ.

*Электронное издание подготовлено в
авторской редакции*

Мурманский государственный технический университет
183010, Мурманск, ул. Спортивная д. 13 тел. (8152) 25-40-72
Уч.-изд. л. 1,125. Заказ 2543

Мурманский государственный технический университет,
2019

© Б. А. Коротаев, 2019

Оглавление

Введение	3
Оцифровка графика зависимости давления насыщенных паров этана от температуры	4
Критические параметры чистых компонент Ямбургского месторождения	7
Расчёт начальных значений констант фазового равновесия по уравнению Пенга-Робинсона для идеальных констант	10
Расчет забойной температуры газа.....	17
Газогидраты	20
Список литературы	25

Введение

Природные газы, добываемые из чисто газовых, нефтяных и конденсатных месторождений состоят из углеводородов гомологического ряда метана с общей формулой C_nH_{2n+2} , а также не углеводородных компонентов: азота (N_2), углекислого газа (CO_2), сероводорода (H_2S) и редкоземельных (инертных) газов. Как известно, например метан, может находиться в трех фазовых состояниях. При разработке месторождений приходится учитывать эти фазовые состояния, кроме этого существуют проблемы транспортировки газа по магистральным трубопроводам. Конденсат может выпасть в пласте, в магистральном газовом трубопроводе могут образовываться газогидраты. Исторически газовая промышленность зародилась более 150 лет назад. Искусственный газ в то время получали из твердого топлива путем сухой перегонки и его использовали для освещения жилых домов, освещения улиц и домов [2].

Углеводородный газ и его состояние в координатах температуры и давления может быть представлено следующей зависимостью, рис.1.

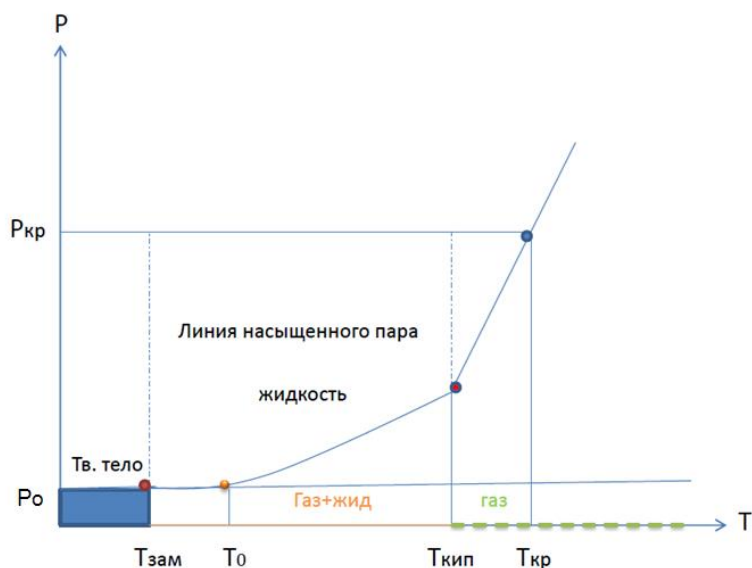


Рис. 1 Примерное состояние газа по справочным данным [2]

где $T_{зам}$ - температура заморзания,

T_0 - температура 273 К,

$T_{кип}$ - температура кипения,

$T_{кр}$ - критическая температура,

$P_{кр}$ - критическое давление,

P_0 - атмосферное давление.

Оцифровка графика зависимости давления насыщенных паров этана от температуры

Все расчеты будем производить в среде Mathematica. Необходимо аппроксимировать наклонную линию упругости насыщенного пара по рис. 2 и по полученным данным получить интерполяционное уравнение данного газа.

Введем исходные данные:

$$T_{cr} = 306.2 \text{ К}$$

$$\omega = 0.105;$$

$$P_{cr} = 4.9 \text{ МПа}$$

Заданный график упругости насыщенных паров (по Ширковскому А.И.)[2]:

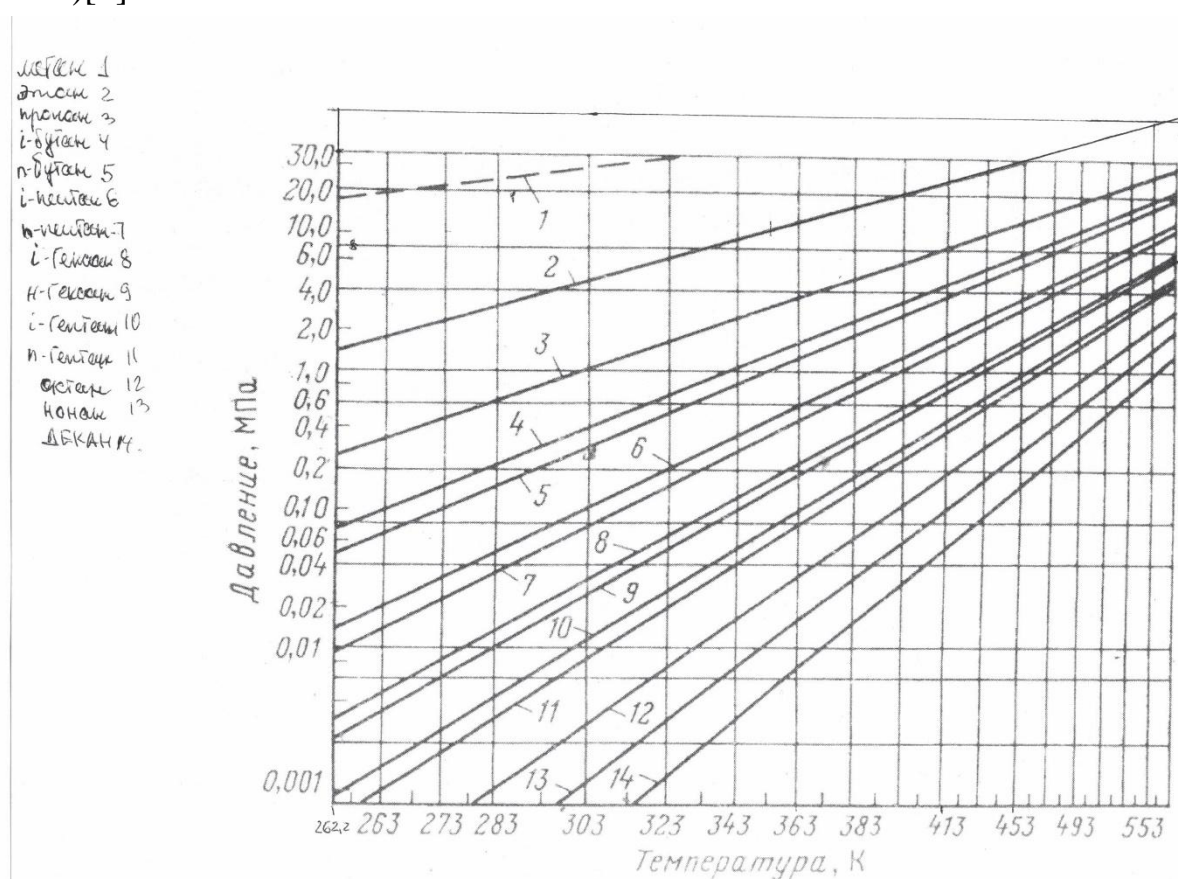


Рис.2 Упругость насыщенных паров индивидуальных газов [2]

Уравнение для построения теоретического графика зависимости упругости насыщенного пара от температуры:

$$Q_{sr} = \text{Exp} \left[5.373(1 + \omega) \left(1 - \frac{T_{cr}}{X} \right) \right] P_{cr}; \quad (P \text{ в МПа})$$

Полученная аналитическая зависимость насыщенного пара этана по обработке рис.2 представлена ниже:

$$y = -6.851198 + 0.120797 x - 0.000725 x^2 + 0.00000149 x^3;$$

График, построенный по теоретической зависимости, рис.3:

```
y1=Plot[Qsr3,{x,184.6,306.2},PlotStyle->{Thickness[0.01],Red}]
```

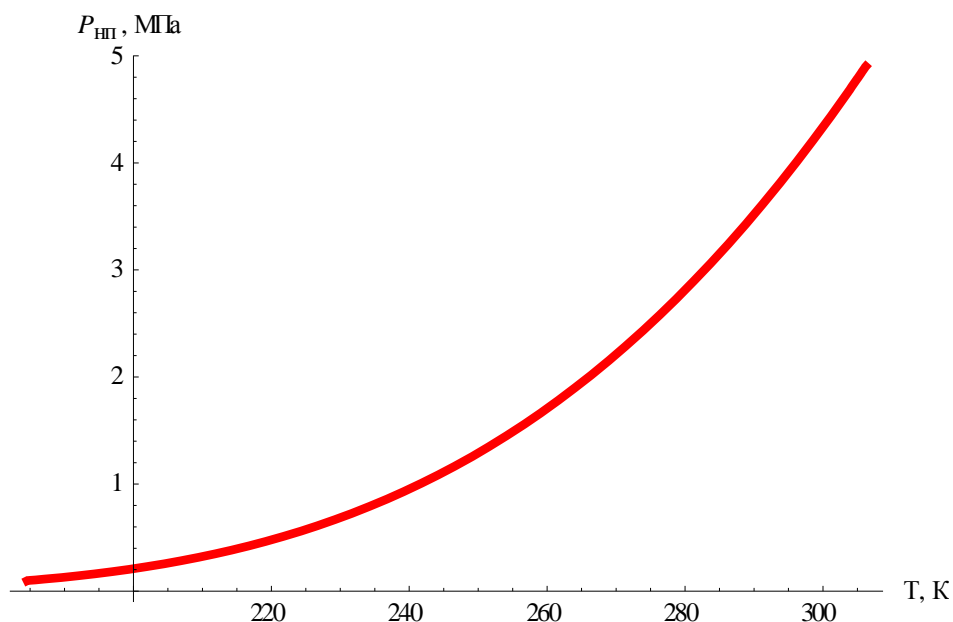


Рис. 3 График насыщенного пара этана

График построенный по полученной аналитической зависимости:

```
y2=Plot[y,{x,184.6,306.2},PlotStyle->{Thickness[0.01],Blue}]
```

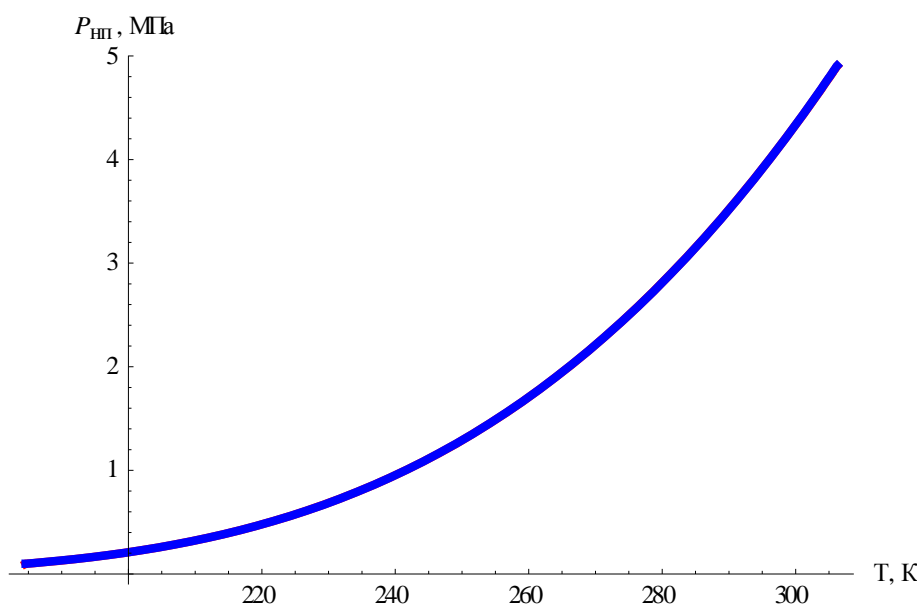


Рис.4 График насыщенного пара этана построенный по аналитической зависимости

```
z=Graphics[{PointSize[0.02],Point[{{Tcr,Pcr}},VertexColors->{Green}]}];
```

(*Z – критическая точка*)

```
s=Graphics[{PointSize[0.02],Point[{{184.6,0.09810633020268122`}},VertexColors->{Red}]}];
```

(*S – точка кипения*)

Совместим оба графика:

```
Show[y1,y2,z,s]
```

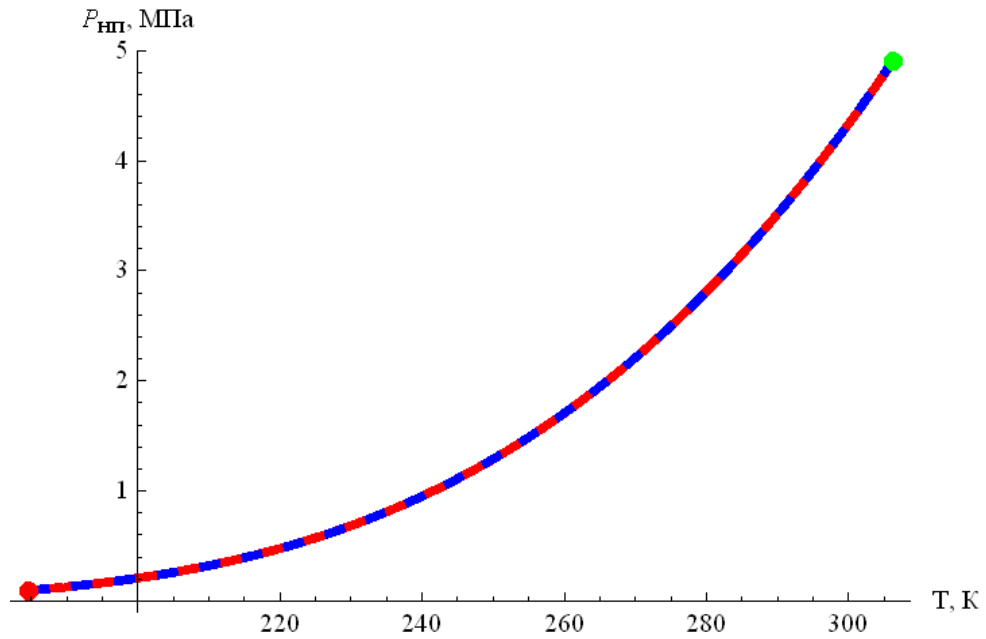


Рис.5 Совмещенный график насыщенного пара этана

0.004

Молекулярные массы:

$$M_1=16.043; M_2=30.07; M_3=44.097; M_4=58.124; M_5=72.151; M_6=44.01; \\ M_7=34.081; M_8=28.013;$$

Критические давления и температуры, Мпа и К:

$$p_{cr}=\{4.58, 4.86, 4.34, 3.57, 3.30, 7.496, 8.89, 3.46\}; \\ T_{cr}=\{190.7, 306, 369.8, 425.2, 470.4, 304.2, 373.6, 126.1\};$$

Температура кипения:

$$T_{boil} = \{273.16 - 161.52, 273.16 - 88.58, 273.16 - 42.07, \\ 273.16 - 0.49, 273.16 + 36.06, 273.16 - 78.51, \\ 273.16 - 60.31, 273.16 - 195.8\}$$

Средняя массовая величина для представленного состава смеси:

$$M_{mid} = \sum_{i=1}^{Length[Mix]} M_i \cdot Mix[[i]]/100 = 18.78$$

Средняя плотность газа при нормальных ($T^0C = 0^0C$, $P = 0.1$ Мпа), $кг/м^3$.

$$\rho_{mid} = \sum_{i=1}^{Length[Mix]} \frac{M_i}{22.41} * Mix[[i]]/100 = 0.838$$

Плотность газа при стандартных условиях ($T^0C = 20^0C$, $P = 0.1$ Мпа), $кг/м^3$:

$$\rho_{min} = \sum_{i=1}^{Length[Mix]} \frac{M_i}{24.04} * Mix[[i]]/100 = 0.781$$

Относительная плотность газа по воздуху, $\frac{кг}{м^3}$:

$$\Delta = \frac{\rho_{min}}{1.206} = 0.648$$

Критическое давление смеси, Мпа:

$$P_{crmix} = \sum_{i=1}^{Length[Mix]} p_{cr}[[i]] Mix[[i]]/100 = 4.58$$

Критическая температура смеси, К:

$$T_{crmix} = \sum_{i=1}^{Length[Mix]} T_{cr}[[i]] Mix[[i]]/100 = 206.3$$

Нормальное атмосферное давление:

$$p_{standard} = 1.01325; (\text{Па})$$

Ацентрический фактор i – го компонента смеси (формула Эдмистэра):

$$\text{Do}[\omega_i = \frac{3 \text{Log}[10, p_{cr}[[i]] * 10 / p_{standard}]}{7(T_{cr}[[i]] / T_{boil}[[i]] - 1)} - 1; \text{Print}[\omega_i, "", \text{Name}[[i]], \{i, 1, 8\}]]$$

0.002	CH ₄
0.095	C ₂ H ₆
0.165	C ₃ H ₈
0.185	C ₄ H ₁₀
0.244	C ₅ +
0.423	CO ₂
0.103	H ₂ S
0.043	N ₂ +R

Построим график распределения ацентрический фактора в зависимости от компонентов:

```
ListPlot[{ $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4, \omega_5, \omega_6, \omega_7, \omega_8$ }, Filling  $\rightarrow$  Axis, AxesLabel  $\rightarrow$  {"Component",  $\omega_i$ }]
```

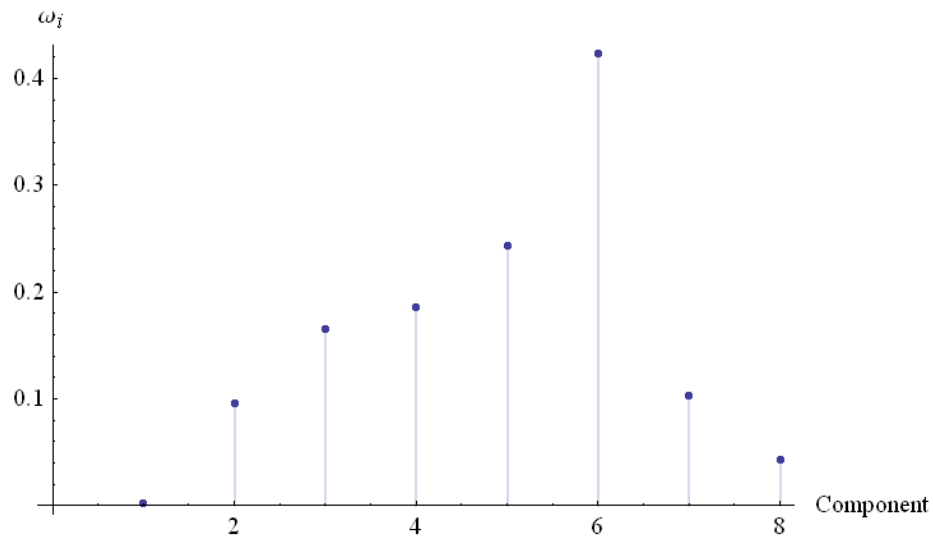


Рис.6 Распределение ацентрического фактора в зависимости от компонент

Расчёт начальных значений констант фазового равновесия по уравнению Пенга-Робинсона для идеальных констант

Зададим начальные условия P,T:

$$p_n=20; \text{ МПа}$$

$$t_n=60; \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_n=t_n+273.16=333.2 \text{ К}$$

Давление насыщенного пара (Мпа)

$$Do[Ps_i = \text{Exp}[5.373(1 + \omega_i)$$

$$(1 - \frac{T_{cr}[[i]]}{T_n})] \cdot p_{cr}[[i]]; \text{Print}[Ps_i, " ", \text{Name}[[i]], \{i, 1, 8\}]$$

Получаем:

$$45.743 \quad \text{CH}_4$$

$$7.852 \quad \text{C}_2\text{H}_6$$

$$2.180 \quad \text{C}_3\text{H}_8$$

$$0.615 \quad \text{C}_4\text{H}_{10}$$

$$0.210 \quad \text{C}_5+$$

$$14.572 \quad \text{CO}_2$$

$$4.331 \quad \text{H}_2\text{S}$$

$$112.652 \quad \text{N}_2+\text{R}$$

Рассчитаем начальные значения идеальных констант фазового равновесия компонентов исходной смеси:

$$Do[k_i = \frac{Ps_i}{p_n}; \text{Print}[k_i, "", \text{Name}[[i]], \{i, 1, 8\}]$$

Получаем:

$$2.287 \quad \text{CH}_4$$

$$0.393 \quad \text{C}_2\text{H}_6$$

$$0.109 \quad \text{C}_3\text{H}_8$$

$$0.031 \quad \text{C}_4\text{H}_{10}$$

$$0.011 \quad \text{C}_5+$$

$$0.729 \quad \text{CO}_2$$

$$0.217 \quad \text{H}_2\text{S}$$

$$5.633 \quad \text{N}_2+\text{R}$$

Мольные доли паровой фазы:

$$\text{sol} = \text{FindRoot}[0 == \sum_{i=1}^8 \frac{\text{Mix2}_i \cdot (k_i - 1)}{V \cdot (k_i - 1) + 1}, \{V, .01\}]$$

{V → 0.944}

$$V = \frac{V}{\text{sol}} = 0.944$$

$$L = 1 - V = 0.056$$

Молярные концентрации i -го компонента в жидкой фазы, x_i :

$$\text{Do}[x_i = x_j = \frac{\text{Mix2}_i}{V \cdot (k_i - 1) + 1}; \text{Print}[x_i, " ", \text{Name}[[i]], \{i, 1, 8\}]$$

Получаем:

0.407	CH ₄
0.101	C ₂ H ₆
0.094	C ₃ H ₈
0.082	C ₄ H ₁₀
0.303	C ₅ +
0.012	CO ₂
0.	H ₂ S
0.001	N ₂ +R

$$X = \sum_{i=1}^8 x[i] = 1$$

Молярные концентрации i -го компонента в жидкой y_i фазы:

$$\text{Do}[y_i = y_j = \frac{\text{Mix2}_i \cdot k_i}{V \cdot (k_i - 1) + 1}; \text{Print}[y_i, " ", \text{Name}[[i]], \{i, 1, 8\}]$$

Получаем:

0.931	CH ₄
0.040	C ₂ H ₆
0.010	C ₃ H ₈
0.003	C ₄ H ₁₀
0.003	C ₅ +
0.009	CO ₂
0.	H ₂ S
0.004	N ₂ +R

$$Y = \sum_{i=1}^8 y[i] = 1$$

Модель реального газа по Пенгу – Робинсону:

Расчет коэффициентов α и β уравнения состояния Пенга – Робинсона

1) Коэффициент a рассчитывается по формуле:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \eta_i \cdot \eta_j \cdot a_{ij}$$

Перекрестный коэффициент α_{ij} рассчитывается по формуле:

$$a_{ij} = (1 - c_{ij}) \cdot (a_i^{0.5} \cdot a_j^{0.5}) \quad (1)$$

$$a_i = a_j = a_i' \cdot a_i \quad (2)$$

$$a_i' = \frac{0.45724 \cdot R^2 \cdot T_K^2}{P_K} \quad (3)$$

$$a_i = (1 + m(1 - T_{np}^{0.5}))^2 \quad (4)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

2) Коэффициент "b" рассчитывается по формуле: $b = \sum_{i=1}^n \eta_i \cdot b_i$

$$b_i = \frac{0.0778 \cdot R \cdot T_K}{P_K}$$

Расчет коэффициента "a":

$$\begin{aligned} \text{Do}[\text{If}[\omega_i \leq 0.49, m[i] = 0.37464 + 1.5422 \cdot \omega_i - 0.26992 \cdot \omega_i^2, m[i] \\ = 0.379642 + 1.48503 \cdot \omega_i - 0.1644 \cdot \omega_i^2 \\ + 0.016667 \cdot \omega_i^3], \{i, 1, 8\}]; \end{aligned}$$

$$\text{Do}[a[i] = (1 + m[i] \cdot (1 - (\frac{T_n}{T_{cr}[[i]]})^{0.5}))^2, \{i, 1, 8\}];$$

$R = 10.732$, газовая постоянная

$$\text{Do}[A[i] = 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{cr}[[i]]^2}{p_{cr}[[i]] \cdot 10^6}, \{i, 1, 8\}]$$

$$\text{Do}[a[i] = a[j] = A[i]a[i], \{i, 1, 8\}]$$

Коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов газа:

Needs["Units`"];

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ " + "	CO ₂	H ₂ "S"	N ₂ " + R"
CH ₄	0	0.005	0.01	0.025	0.03	0.105	0	0.025
C ₂ H ₆	0.005	0	0.005	0.01	0.01	0.13	0	0.01
C ₃ H ₈	0.01	0.005	0	0	0.002	0.125	0	0.09
c = C ₄ H ₁₀	0.025	0.01	0	0	0.005	0.115	0	0.095 ;
C ₅ " + "	0.03	0.01	0.002	0.005	0	0.115	0	0.1
"CO ₂ "	0.105	0.13	0.125	0.115	0.115	0	0	0
H ₂ "S"	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂ " + R"	0.025	0.01	0.09	0.095	0.1	0	0	0

$$Do[a[i, j] = (1 - c \cdot [[i + 1, j + 1]]) \cdot (a[i]^{0.5} \cdot a[j]^{0.5}), \{i, 1, 8\}, \{j, 1, 8\}]$$

Коэффициент "a" для газовой фазы :

$$av = \sum_{i=1}^8 \left(\sum_{j=1}^8 y_i \cdot y_j \cdot a[i, j] \right) = 0.359$$

Коэффициент "a" для жидкой фазы :

$$al = \sum_{i=1}^8 \left(\sum_{j=1}^8 x_i \cdot x_j \cdot a[i, j] \right) = 1.531$$

Расчет коэффициента "b" :

$$Do \left[b[i] = 0.0778 \frac{R \cdot T_{cr}[[i]]}{p_{cr}[[i]]}, \{i, 1, 8\} \right]$$

Коэффициент "b" для газовой фазы :

$$bv = \sum_{i=1}^8 y_i b[i] = 36.249$$

Коэффициент "b" для жидкой фазы :

$$bl = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot b[i] = 70.79$$

Коэффициенты AA и BB для расчета коэффициента сжимаемости жидкой фазы :

$$AAI = \frac{al \cdot p_n \cdot 10^6}{R^2 T_n^2} = 2.395$$

$$BBI = \frac{bl \cdot p_n}{R \cdot T_n} = 0.396$$

Коэффициент сжимаемости жидкой фазы :

$$\text{NSolve}[0 == z1^3 - (1 - BB1) \cdot z1^2 + (AA1 - 3BB1^2 - 2BB1) \cdot z1 - (AA1 \cdot BB1 - BB1^2 - BB1^3), z1, Reals] \{z1 \rightarrow 0.650583\}$$

$$\{z1 \rightarrow 0.634\}$$

$$z1 = 0.634;$$

Коэффициент AA и BB для расчета коэффициента сжимаемости газовой фазы :

$$AAv = \frac{av \cdot p_n \cdot 10^6}{R^2 \cdot T_n^2} = 3.561$$

$$BBv = \frac{b1 \cdot p_n}{R T_n} = 0.396$$

Коэффициент сжимаемости газовой фазы :

$$\text{NSolve}[0 == zv^3 - (1 - BBv) \cdot zv^2 + (AAv - 3BBv^2 - 2BBv) \cdot zv - (AAvBBv - BBv^2 - BBv^3), zv, Reals]$$

$$\{zv \rightarrow -0.585\}, \{zv \rightarrow -0.005\}, \{zv \rightarrow 1.194\}$$

$$zv = 1.194;$$

Коэффициент летучести i - го компонента газовой фазы :

$$\frac{b[i]}{bv} (zv - 1) - \text{Log}[zv - BBv] - \frac{AAv}{22^{0.5} BBv} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^8 y_j a[i, j]}{av} - \frac{b[i]}{bv} \right) \text{Log} \left[\frac{zv + (1 + 2^{0.5}) BBv}{zv - (2^{0.5} - 1) BBv} \right]$$

$$\text{Do}[\Psi v[i] = e$$

$$\text{Print}[\Psi v[i]], \{i, 1, 8\}]$$

1.069

0.847

0.746

0.709

0.643

0.907

0.680

1.311

Коэффициент летучести i - го компонента жидкой фазы :

$$\frac{b[i]}{b1} (z1 - 1) - \text{Log}[z1 - BB1] - \frac{AA1}{22^{0.5} BB1} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^8 x_j a[i, j]}{a1} - \frac{b[i]}{b1} \right) \text{Log} \left[\frac{z1 + (1 + 2^{0.5}) BB1}{z1 - (2^{0.5} - 1) BB1} \right]$$

$$\text{Do}[\Psi 1[i] = e$$

$$\text{Print}[\Psi 1[i]], \{i, 1, 8\}]$$

1.201

0.355

0.147

0.062

0.027

0.685

0.242

2.742

Определение точных $K[i]$:

$$\text{Do}[K[i] = \frac{\Psi_l[i]}{\Psi_v[i]}; \text{Print}[K[i]], \{i, 1, 8\}]$$

1.123

0.419

0.197

0.087

0.042

0.755

0.355

2.091

$$\text{NSolve}[0 == \sum_{i=1}^8 \frac{\text{Mix}2_i \cdot (K[i] - 1)}{V_r \cdot (K[i] - 1) + 1}, V_r]$$

{{Vr → 4.002},

{Vr → 1.514},

{Vr → 1.1833},

{Vr → 1.081},

{Vr → -0.962},

{Vr → 0.506}}

Vr = 0.506;

$$\text{Do}[x_r[i] = \frac{\text{Mix}2_i}{V_r \cdot (K[i] - 1) + 1}; \text{Print}[x_r[i]], \{i, 1, 8\}]$$

0.849

0.061

0.025

0.013

0.039

0.010

0.000

0.006

$$Xr = \sum_{i=1}^5 xr[i] = 1$$

Do[yr[i] = K[i]xr[i]; Print[yr[i]], {i, 1,8}]

0.954

0.026

0.005

0.001

0.002

0.008

0.

0.005

Таблица начальных значений k_i и конечных K_i :

$$k_i = \text{Table}[k_i, \{i, 1, 8\}];$$

$$K_i = \text{Table}[K[i], \{i, 1, 8\}];$$

$$\text{MatrixForm}[\{\{k[i], k_i\}, \{K[i], K_i\}\}]$$

$$\left(\begin{array}{l} k[i] \\ K[i] \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \{2.287, 0.393, 0.109, 0.031, 0.011, 0.729, 0.217, 5.633\} \\ \{1.123, 0.419, 0.197, 0.087, 0.042, 0.755, 0.355, 2.091\} \end{array} \right)$$

Таблица начальных и конечных x_i (жидкая фаза) :

$$x_i = \text{Table}[x_i, \{i, 1, 8\}];$$

$$xr_i = \text{Table}[xr[i], \{i, 1, 8\}];$$

$$\text{MatrixForm}[\{\{x[i], x_i\}, \{xr[i], xr_i\}\}]$$

$$\left(\begin{array}{l} x[i] \\ xr[i] \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \{0.407, 0.101, 0.094, 0.082, 0.303, 0.012, 0., 0.001\} \\ \{0.849, 0.061, 0.025, 0.013, 0.039, 0.010, 0., 0.003\} \end{array} \right)$$

Таблица начальных и конечных y_i (газовая фаза) :

$$y_i = \text{Table}[y_i, \{i, 1, 8\}];$$

$$yr_i = \text{Table}[yr[i], \{i, 1, 8\}];$$

$$\text{MatrixForm}[\{\{y[i], y_i\}, \{yr[i], yr_i\}\}]$$

$$\left(\begin{array}{l} y[i] \\ yr[i] \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \{0.931, 0.040, 0.010, 0.003, 0.003, 0.009, 0., 0.004\} \\ \{0.954, 0.026, 0.005, 0.001, 0.002, 0.008, 0., 0.005\} \end{array} \right)$$

Расчет молекулярной массы жидкой и газовой фаз:

$$Ml = \sum_{i=1}^8 M_i \cdot xr[i] = 20.648$$

$$Mv = \sum_{i=1}^8 M_i \cdot yr[i] = 16.961$$

Расчет плотностей жидкой и газовой фаз.

$$\rho_l = \frac{p_n M_l}{z_l R T_n} = 0.182 \text{ (lb/ft}^3\text{)}$$

$$\rho_v = \frac{p_n M_v}{z_v R T_n} = 0.079 \text{ (lb/ft}^3\text{)}$$

Плотности в $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$:

$$\rho_{ll} = \rho_l \cdot 0.0160 = 0.0029$$

$$\rho_{vv} = \rho_v \cdot 0.0160 = 0.0013$$

Расчет конденсатогазового фактора:

$$\Gamma_1 = \frac{(Vr - 1) M_l}{0.02404 Vr} = 839.14$$

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_1}{\rho_{ll}} = 28739$$

Расчет забойной температуры газа

Рассчитаем конечную температуру газа t_2 в конце процесса дросселирования газа Ямбургского месторождения и среднее значение коэффициента Джоуля-Томсона при следующих исходных данных:

$$P_1 = 203.94, \text{ кгс/см}^2$$

$$t_n = 60, \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_n = t_n + 273.16 = 333.2, \text{ K}$$

$$P_2 = 180, \text{ кгс/см}^2$$

Рассчитаем давление:

$$p = \frac{P_1 - P_2}{2 P_{\text{crmix}}} = 2.615$$

Найдем изобарную молярную теплоемкость (по Л.М. Гухману и Т.В. Нагаревой):

$$C_p = 3.15 + 0.02203 \cdot T_n - 0.149 \cdot 10^{-4} \cdot T_n^2 + \frac{0.238 \cdot M_{\text{mid}}}{(T_n/100)^{5.08}} \cdot p^{1.124} = 8.864 \text{ (ккал/кмоль K; } T - \text{K, } P - \text{кгс/см}^2\text{)}$$

Рассчитаем приведенные коэффициенты:

$$P_m = \frac{98068 \cdot p}{10^6 \cdot P_{\text{crmix}}} = 0.056$$

$$T_m = \frac{T_n}{T_{\text{crmix}}} = 1.615$$

Коэффициент адиабаты:

$$k = \frac{C_p}{C_p - 9.4 P_m^{1/4} / T_m} = 1.47 \quad (C_p - \text{ккал/кмоль } K)$$

Приближенная конечная температура газа после дросселирования:

$$(C = 3.57 \div 4.8)$$

$$C_i = 3.57;$$

$$\Delta T = \frac{C_i \cdot (P_m)^{-0.25}}{C_p \cdot T_m} \left(0.005 \cdot 10^{-3} \text{Log} \left[\frac{P_1}{P_2} \right] + 0.29 \cdot 10^{-7} \cdot (P_1^2 - P_2^2) - 209 \cdot 10^{-7} (P_1 - P_2) \right) = -0.00012$$

Clear[T2]

$$\text{Solve} \left[\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_2} == \Delta T, T_2 \right]$$

$$\{\{T_2 \rightarrow 332.5\}\}$$

Уравнение коэффициента сверхсжимаемости по И.М. Мищенко:

$$zm = 1 - 10^{-2} \cdot \left(0.76 \cdot \left(\frac{T_n}{T_{\text{crmix}}} \right)^3 - 9.36 \cdot \frac{T_n}{T_{\text{crmix}}} + 13 \right) \cdot \left(7.36 - \frac{p \cdot 98068}{P_{\text{crmix}} \cdot 10^6} \right) \frac{p \cdot 98068}{P_{\text{crmix}} \cdot 10^6} = 0.996$$

Clear[T1]

Эффект Джоуля-Томсона состоит в следующем:

если $\left(\frac{dz}{dT}\right)_p > 0$ то $\epsilon > 0$ то газ в процессе дросселирования охлаждается,

если $\left(\frac{dz}{dT}\right)_p < 0$ то $\epsilon < 0$ и газ в процессе расширения нагревается. Если

имеем $\left(\frac{dz}{dT}\right)_p = 0$ то имеем точку инверсии.

$z = \text{Graphics}[\{\text{PointSize}[0.02], \text{Point}[\{\{418.08\}\}], \text{VertexColors} \rightarrow \{\text{Green}\}\}\};$

(z – точка инверсии)

$$zm = 1 - 10^{-2} \cdot \left(0.76 \cdot \left(\frac{T1}{T_{\text{crmix}}} \right)^3 - 9.36 \cdot \frac{T1}{T_{\text{crmix}}} + 13 \right) \cdot \left(7.36 - \frac{p \cdot 98068}{P_{\text{crmix}} \cdot 10^6} \right) \frac{p \cdot 98068}{P_{\text{crmix}} \cdot 10^6}$$

$$y = \text{Plot}[zm, \{T1, 273, 750\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{T, k, Z\}];$$

$$y = \partial_{T1} zm$$

$$-0.004091831770064529(-0.04536136433026563 + 2.595168886218173 \times 10^{-7}T1^2)$$

Найдём точку инверсии:

Solve[y == 0, T1]

{{T1 → -418.081}, {T1 → 418.081}}

Построим график зависимости коэффициента сверхсжимаемости от температуры с точкой инверсии:

y = Plot[zm, {T1, 273, 700}, AxesLabel → {T, k, Z}];

Show[y, z]

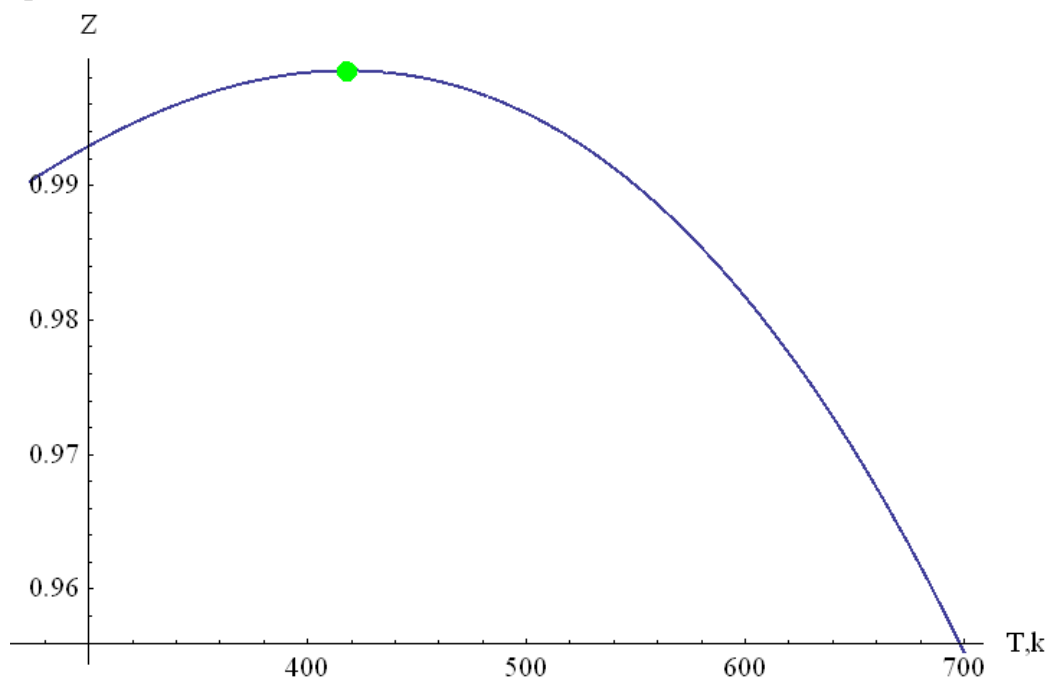


Рис.7 Зависимость коэффициента сверхсжимаемости газа от температуры

Определим коэффициенты дифференциального дроссель-эффекта и Джоуля-Томсона для газа Ямбургского месторождения:

Относительная плотность газа по воздуху, кг/м³:

$M_B = 29$ (M_B – молярная масса воздуха)

$$\Delta_{cm} = \frac{M_{mid}}{M_B} = 0.648$$

Рассчитаем коэффициент дифференциального дроссель-эффекта:

$$f = 2.343 \cdot T_m^{-2.04} - 0.071 \cdot (P_m - 0.8) = 0.935, \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Рассчитаем коэффициент Джоуля-Томсона:

$$\xi_i = \frac{f \cdot T_{crmix}}{C_p \cdot P_{crmix}} = 4.752, \text{ К}/\text{МПа}$$

Газогидраты

Гидраты газов достаточно широко распространены. Имеют шесть различных форм в зависимости от молекулярной характеристики и структурных форм внутренних ячеек. Гидраты газов представляют собой твердые соединения (клатраты), в которых молекулы газов при определенных РТ условиях заполняют структурные пустоты кристаллической решетки, образованной молекулами воды с помощью прочной водородной связи. Энергия связи в клатратной молекуле равна около 20-40 кДж/моль. Молекулы воды при образовании гидрата и сооружения полостей как бы раздвигаются молекулами газа, заключенными в эти полости, удельный объём воды в гидратном состоянии возрастает до 1.26-1.32 см³/г. Удельный объём воды в состоянии льда 1.09 см³/г, откуда и получается плотность льда 0.917 г/см³. Лед не содержит полостей, в которых могли бы разместиться молекулы газов. В гидратах длина водородных связей составляет 0.275 нм, у льда – 0.276 нм. Размер полостей додекаэдров, образуемых молекулами воды в гидратах, достаточен для размещения в них молекул аргона (0.308 нм), криптона (0.338 нм), ксенона (0.38 нм), метана (0.406 нм), сероводорода (0.42 нм) – это самые большие диаметры перечисленных молекул. Элементарная ячейка гидрата газа состоит из определенного числа молекул воды и газа. Соотношение воды и газа зависит от размера молекул газа-гидратообразователя. Один объём воды в гидратном состоянии связывает в зависимости от характеристики исходного газа от 70 до 300 объемов газа. Гидраты индивидуальных газов характеризуются структурами I и II. В малых полостях структуры I могут располагаться молекулы газа с диаметром не более и равно 0.52 нм, а в больших 0.59 нм [1].

Состав газов определяется по выражению:



Если размер молекулы превышает 0.52 нм, то заполняются только большие полости.

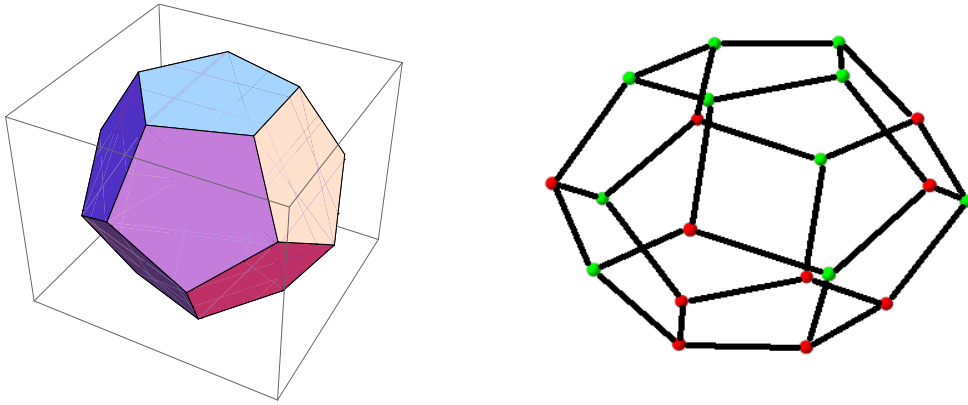


Рис. 8 Молекула газогидрата метана

Состав гидратов:

Состав гидрата отдельного газа-гидратообразователя остается неизменным в широком диапазоне давлений и температур; меняется лишь его молярное соотношение с водой (n) по мере изменения степени заполнения элементарных ячеек молекулами газа. Зная парциальные давления P_i компонентов в газовой фазе и константу Лэнгмюра C_i можно рассчитать степень заполнения малых θ_M и больших θ_6 полостей гидрата гидратообразующими компонентами [1]:

$$C_i = P \cdot e^{A-B \cdot T} \quad (6)$$

Где A и B табличные данные для малых и больших полостей.

$$\theta_M = \frac{C_i \cdot P_i}{1 + \sum_{i=0}^n C_i \cdot P_i} \quad (7)$$

$$\theta_6 = \frac{C_i P_i}{1 + \sum_{i=0}^n C_i P_i} \quad (8)$$

Плотность газового гидрата первой структуры:

$$\rho_h = \frac{(46 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6 \cdot M \cdot \alpha_1) \left(\frac{1}{N}\right)}{a^3} \quad (9)$$

где N – число Авогадро, H_2O – молекулярная масса воды и гидратообразователя M (например, метана), α_1 – степень заполнения полостей в кристаллической решетке гидрата, a – постоянная кристаллической решетки.

Плотность газового гидрата второй структуры:

$$\rho_h = \frac{(136 \cdot \text{H}_2\text{O} + 8 \cdot M \cdot \alpha_2) \left(\frac{1}{N}\right)}{a^3} \quad (10)$$

Расчет дает хорошие результаты при равновесных давлениях состояния гидрата при температуре $T \approx 0, ^\circ\text{C}$.

При этих условиях, при $T \approx 0, ^\circ\text{C}$ плотность гидрата можно описать моделью вида:

$$\text{Weibull Model: } y = a - b \cdot \exp(-c \cdot x^d)$$

$$\text{Coefficient Data: } a = 1.2918,$$

$$b = 0.40085155,$$

$$c = 0.017377371,$$

$$d = 0.48842228,$$

$$s=0.0000001; \text{ (среднее квадратичное отклонение)}$$

$$r=0.9999999; \text{ (коэффициент корреляции)}$$

Для равновесных давлений при $T \approx 0$

$$a = 1.2917892,$$

$$b = 0.40085155,$$

$$c = 0.017377371,$$

$$d = 0.48842228,$$

$$\rho_h = a - b e^{-c P^d}$$

График зависимости плотности гидрата от давления

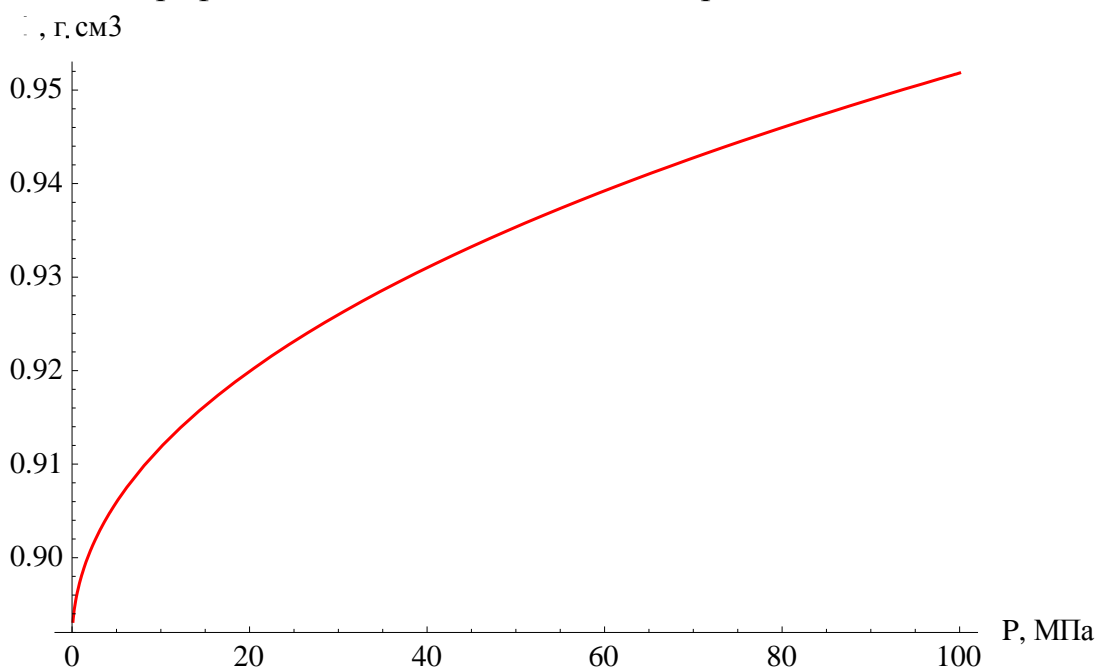


Рис. 9 Зависимость плотности гидрата метана от температуры

$$P = 0.1 \text{ МПа}$$

$$\rho_h = a - b e^{-c P^d} = 0.893 (\text{г/см}^3)$$

$$Na = 6.022 * 10^{23}; \left(\frac{1}{\text{МОЛЬ}}, 6.02472\right)$$

$$\alpha_1 = 0.3; \text{ (степень заполнения)}$$

$$a = 1.20210^{-9}; \text{ (параметр решетки)}$$

Плотность первой структуры

$$\rho_h = \frac{(46.18 + 6.16.043 \alpha_1) \left(\frac{1}{Na}\right)}{1000a^3} = 819.340$$

Clear[x]

Для более высоких температур и давлений плотность гидратов можно определить по следующему выражению:

$$T = 273;$$

$$A_M = 6.9153;$$

$$B_M = 0.0316;$$

$$A_G = 6.0966;$$

$$B_G = 0.0279;$$

$$P_i = 0.9; \text{ (для метана, структура 1)}$$

$$\rho_1 = 0.9; \left(\frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}\right)$$

$$\rho_0 = \rho_h = 819.340$$

$$C_M = e^{A_M - B_M T} = 0.180 \text{ (константа Лэнгмюра для малых полостей)}$$

$$C_G = e^{A_G - B_G T} = 0.218 \text{ (константа Лэнгмюра для больших полостей)}$$

$$\theta_M = \frac{C_M P_i}{1 + \sum_{i=0}^1 C_M P_i} = 0.2$$

(степень заполнения малых полостей одним метаном)

$$\theta_G = \frac{C_G P_i}{1 + \sum_{i=0}^1 C_G P_i} = 0.15$$

(степень заполнения больших полостей)

Оцифровка графика кривой гидратообразования газа:

Газ-гидратообразователь	№
Метан	1
Этан	2
Пропан	3
H₂S	4
CO₂	5
Метан	6
Этан	7
Пропан	8

H₂S	9
CO₂	10
Метан	11
Этан	12
Пропан	13
H₂S	14
CO₂	15

Гидратообразующий компонент - этан

$$x_i = y[[i]]/K[[i]]$$

$$T = \{-30, -20, -15, -10, 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20\};$$

$$x = \{0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.6, 0.78, 0.98, 1.25, 1.6, 2, 2.8, 4, 6.3, 9\};$$

$$Y = \{1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1\};$$

ListPlot[Table[{T[[i]], x[[i]]}, {i, 1, 14}], Joined → True, InterpolationOrder
→ 1]

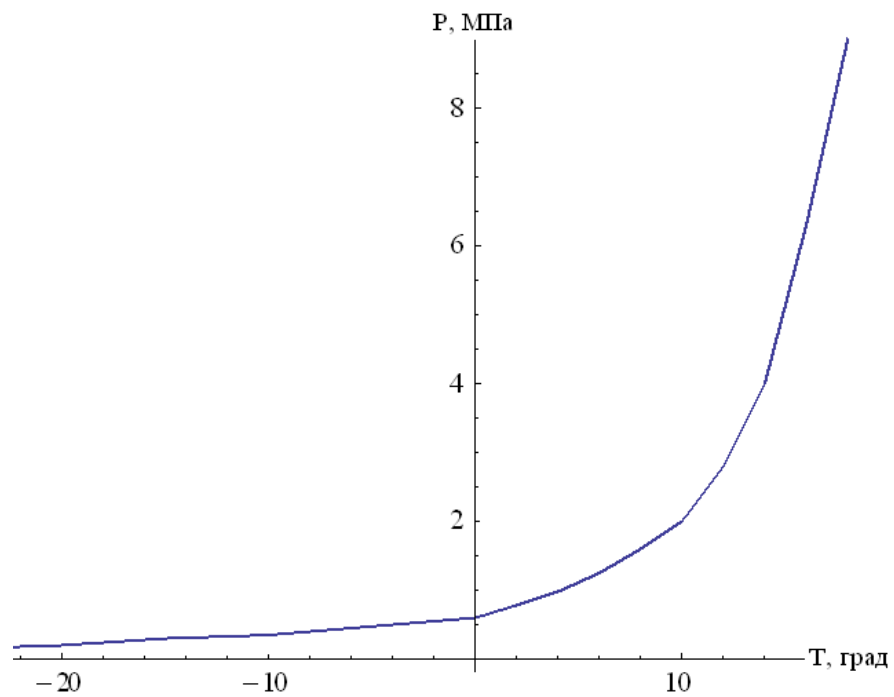


Рис. 10 Равновесная кривая газогидрата этана.

Список литературы

1. Макогон, Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования – М.: Недра, 1986 – 231с.
2. Ширковский, А. И. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений – М.: Недра, 1987 – 300 с.