

ПРОГНОЗНЫЕ МОДЕЛИ ОСАЖДЕНИЯ ПАРАФИНА В ТРУБОПРОВОДАХ

PREDICTIONAL MODELS FOR PARAFFIN DEPOSITION IN PIPELINES

G. Yelighbayeva,
doctor of chemical sciences,
professor;

head of the Department;

G. Moldabayeva,
doctor of technical sciences,
professor;

D. Ismailova,
doctor PhD,
associate professor;

A. Mukashev,
undergraduate of technical sciences,
junior researcher,
KazNITU named after K. Satpayev
Republic of Kazakhstan.

Paraffin deposition process and number of numerical methods for stability analysis based on the Gibbs tangent plane criterion are described in this article.

Keywords: paraffin deposition, paraffin control, Gibbs energy.

В этом году исполняется 115 лет со дня рождения горного инженера-геолога, ученого с мировым именем, академика Акжана Машанова. Имена Каныша Сатпаева и Акжана Машанова, неутомимых исследователей недр, внесены в историко-биографическую летопись «Жизнь замечательных людей». Если подземные недра рано или поздно иссякают, то память — неисчерпаемое богатство, как и то духовное богатство, которое оставили своей земле эти одаренные личности. Оценивая роль и переосмысливая их вклад в развитие геологии и ГКМ Казахстана, можно с уверенностью сказать, что многие их идеи актуальны и сегодня.

Многие страны мира ежегодно тратят огромные средства на очистку нефтепроводов от вредных асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Основу этих отложений составляют именно парафины, поэтому далее в тексте они называются просто парафиновыми отложениями (ПО). Для борьбы с ними периодически проводят специальные мероприятия, связанные с нагревом трубы, применением специальных механических скребков, использованием химических растворителей или промывающей горячей воды. Если вовремя не производить такую очистку, то эффективное сечения нефтепровода может недопустимо сильно сузиться, сильно затрудняя или вообще перекрывая при этом транспортировку нефти. АСПО отрицательно влияют на эффективность работы трубопроводов, т.к. постепенно сужают эффективный внутренний диаметр трубопровода и могут перекрыть его полностью (рис. 1). При ужении эффективного

Г.Ж. Елигбаева,
доктор химических наук,
профессор,
заведующий кафедрой;

Г.Ж. Молдабаева,
доктор технических наук,
профессор;

Д.А. Исмаилова,
доктор PhD,
доцент;

А.Т. Мукашев,
магистр технических наук,
младший научный сотрудник,
Институт геологии, нефти и газа
КазННТУ имени К.И. Сатпаева,
Республики Казахстан.

Ключевые слова: парафиновое отложение, борьба с парафином, энергия Гиббса.

диаметра нефтепровода ухудшается его пропускная способность и происходит перегрузка насосов, которые могут выйти из строя.

Для удаления АСПО из труб применяют механические, тепловые, химические способы, а также их комбинации. В механических способах используют перемещающиеся внутри трубы специальные очистные снаряды в виде поршней, щеток или скребков.

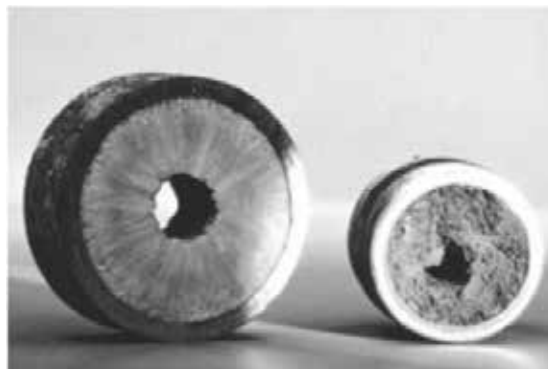


Рис. 1. Образцы срезов нефтепроводов с АСПО.

АСПО разделяют на два вида по условиям образования: парафиновые отложения и осадки. Парафиновые отложения образуются, как правило, при кристаллизации твердых углеводородов на поверхности НКТ и промышленного оборудования согласно направленности теплопередачи в ходе добычи нефти [1].

Осадки образуются, как правило, в донной части резервуаров, емкостей и при условиях малых скоростях потока в нижней части труб и трубопроводов в результате оседания взвешенных в жидкости частиц АСПО и механических примесей. По составу отложения и осадки практически идентичны, однако осадки менее плотны.

Существуют основные условия формирования отложения:

- 1) наличие парафина в нефти с содержанием высокомолекулярных углеводородов;
- 2) понижение температуры потока добычи нефти до предела, при котором проявляется выделение из нефти — твердой фазы;
- 3) наличие плоскости с низкой температурой, которая дает возможность кристаллизации углеводорода.

Согласно суждению многих учёных, условием, характеризующим парафинообразование, считается понижение температуры согласно направлению продвижения продукта: в подъемных колоннах и выкидных линиях скважин, резервуарах промысловых сборных пунктов и т.п. Понижение температуры до величины, при которой происходит формирование парафина в твердую фазу, охарактеризовано изначальным содержанием парафина в нефти. В лабораторных условиях, установив температуру начала кристаллизации парафина или температуру насыщения нефти парафином, можно определить начало выделения парафина из нефти.

Методы исследования. Известно, что нефтяные жидкости содержат тяжелые парафины, которые при низких температурах могут образовывать твердые парафиновые фазы. Проблемы, вызванные выпадением парафиновых осадков, такие как снижение темпов добычи, увеличение потребностей в электроэнергии и выход из строя объектов, являются серьезной проблемой при добыче и транспортировке углеводородных флюидов.

Общеизвестно, что опубликованные методы описания осаждения парафина часто плохо согласуются с экспериментальными данными. Они склонны переоценивать количество парафина при температурах ниже температуры кристаллизации, то есть температуры, при которой парафин начинает выпадать в осадок. Для моделирования осаждения парафина были предложены вычислительные инструменты, основанные на теории смесей с регулярным решением, а также на уравнениях состояния углеводородов (УВ), для вычисления прогнозирования выпадения парафина. Каждая из корреляций была получена в результате лабораторных экспериментов с нефтью [2].

В ходе данной работы были взяты две модели для прогнозирования выпадения парафина (рис. 2) с целью вычисления факторов, при которых происходит выпадение парафина, перехода в твердое состояние и т.п.

Модель «Solid-State». Температура точки возникновения или температура появления парафина, при которой парафин впервые обнаруживается при охлаждении, обычно измеряется в лабораториях. Данная модель, во-первых, требует реше-

ния задачи, связанной с анализом и подготовкой данных с использованием доступных литературных данных и полевых данных.

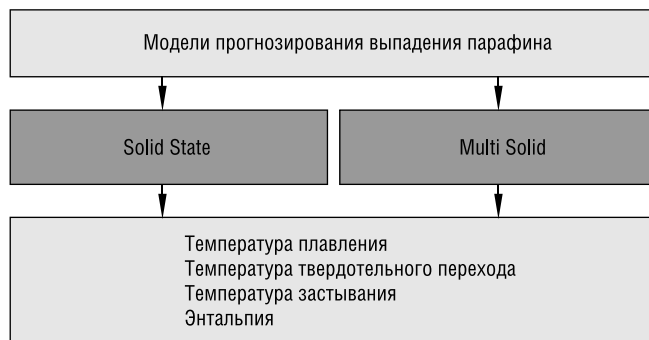


Рис. 2. Используемые модели.

Вторая задача связана с расчетом свойств плавления.

Третья задача касается прямой минимизации свободной энергии Гиббса. Подход анализа стабильности показал превосходство над другими методами оптимизации. Зная химический потенциал в смеси, функция расстояния между поверхностью свободной энергии Гиббса и ее касательной плоскостью в составе будет минимизирована по отношению к независимым переменным. В данной работе представлена модель равновесия твердого тела и жидкости, основанная на описании образования парафина. Модель энергии Гиббса содержит вклад, основанный на теории многокомпонентных полимерных растворов Флори, и вклад метастабильного переохлажденного состояния, которого достигают нефтяные смеси.

Модель «Multi Solid». Данная модель предназначена для расчета прогнозирования выпадения парафина. Как было сказано ранее, осаждение парафина является серьезной проблемой в нефтяной промышленности, поскольку оно может привести к закупорке стволов скважин, производственных объектов и транспортных трубопроводов при добыче нефти и газа. Изменение температуры, давления и состава нефти и газа может привести к выпадению парафина. Для эффективного проектирования процессов добычи нефти и газа большое значение имеет прогнозирование температуры появления парафина и количества осажденного парафина [3].

Далее переходим к свободной энергии Гиббса. Согласно второму закону термодинамики в изолированной системе условием самопроизвольно протекающих процессов является увеличение энтропии ($dS > 0$), а максимум энтропии — условие равновесия ($dS = 0$). Но большинство процессов, существующих в природе, протекают в неизолированных системах, тем самым определять направление химических реакций по энтропийному фактору не является удобным. Исходя из этого, в неизолированных системах нужно определять направление химических реакций к изменению энергии Гиббса, учитывая, что системы должны иметь или постоянное давление, или постоянный объем. На практике рассматривают системы при постоянных давлении и температуре ($P = \text{const}$; $T = \text{const}$), по причине того, что эти процессы встречаются чаще остальных.

Функцией, имеющей размерность энергии, вытекающей из I и II законов термодинамики, называется энергией Гиббса. Имеет формулу:

$$d(U - TS + pV)_{T,P} \leq 0, \text{ где } G = U - TS + pV. \quad (1)$$

Отрицательное значение энергии Гиббса является условием самопроизвольности процесса, т. е. $dG_{T,P} \leq 0$ или $\Delta G_{T,P} \leq 0$. В то время, как для равновесия системы.

Данная статья преследует цель анализа алгоритмов минимизации энергии Гиббса для определения состава в состоянии химического равновесия. Первый рассмотренный алгоритм представляет собой нестехиометрический (твердые неорганические соединения) подход для расчета составов системы с фазовым и химическим равновесием. Свободная энергия Гиббса всей системы G_{total} для общей системы с N_c компонентами и N_p фазами определяется выражением

$$G_{Total} = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{i=1}^{N_c} n_{ij} \bar{G}_{ij}(T, P); \quad (2)$$

где N_{ij} — число молей компонента i в фазе j и $\bar{G}_{ij}$ — молярная свободная энергия Гиббса компонента при данных температуре (T) и давлении (P). Компоненты в системе находятся в состоянии равновесия и перераспределяются между различными фазами, так что функция свободной энергии Гиббса системы G_{total} достигает своего минимума.

Преимущество подхода состоит в том, что не требуется знать реакции, происходящие в системе. Для этого подхода требуются только компоненты и их стандартное состояние. Поскольку моли компонентов могут изменяться из-за реакций, в систему добавляется ограничение элементарного баланса. Тогда равновесный состав является решением следующей задачи минимизации

$$\min G_{Total} = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{i=1}^{N_c} n_{ij} \bar{G}_{ij}(T, P); \quad (3)$$

при условии, что $AN = E \quad n \geq 0$.

Здесь N — матрица числа молей всех компонентов во всех фазах, а A — матрица элементов со столбцами, содержащими количество элементов в каждом компоненте.

Имеется практический метод использования функции свободной энергии Гиббса для интеграции расчетов фазового равновесия и геохимических реакций. Эта структура с использованием функции свободной энергии Гиббса обеспечивает возможность интеграции различных термодинамических моделей, которые более точно описывают фазы: модель коэффициента активности для водной фазы, а также модели EOS для других фаз. В дополнение к известному углеводородному составу компоненты водной фазы могут быть выбраны в зависимости от состава раствора месторождения, на котором планируется закачка. Следовательно, эта модель может быть адаптирована к любой комбинации системы углеводород (раствор) кальцит при условии, что параметры Питцера доступны для этой конкретной комбинации. Концентрации компонентов, полученных с помощью этого подхода, также могут быть использованы для моделирования изменения смачиваемости в результате реактивного переноса.

Таким образом, изменения фазового поведения и минимальное давление смещиваемости, ожидаемые из-за геохимических реакций, могут помочь определить априори, следует ли вообще учитывать геохимические реакции во время закачки CO_2 в резервуары. Эта модель может быть интегрирована в любой симулятор коллектора, потому что любой алгоритм может быть использован для минимизации функции свободной энергии Гиббса всей системы [4].

Прямая минимизация свободной энергии Гиббса возможна как средство объединения геохимических (фазовых равновесий) реагирующих систем.

Получен новый алгоритм глобальной минимизации свободной энергии Гиббса для изотермических и изобарических потоков. Преимущество нового алгоритма с точки зрения надежности и эффективности более выражено для более сложного фазового поведения, в котором присутствуют множественные локальные минимумы свободной энергии Гиббса. Новый алгоритм может быть инициализирован как смещенной, так и с несмещенной схемой, поскольку он может обрабатывать произвольное количество составов выборки. Это также дает гибкость, которую предлагает алгоритм с точки зрения надежности и эффективности. ■

Данный литературный обзор был сделан в рамках проекта AP09058452 «Разработка PVT-модели для прогноза парафиновых осадков» молодых ученых на 2021-2023 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинин А. С. Термодинамические методы в химии металлургии, 1994.
2. Ashwin Venkatraman, Larry W. Lake, Russell T. Johns. Gibbs Free Energy Minimization for Reactive Flow in Porous Media, 2013.
3. Sara Eghbali and Ryosuke Okuno, University of Alberta. Successive Substitution Augmented for Global Minimization of the Gibbs Free Energy, 2015.
4. Мукашев А.Т., Исмаилова Д.А., А.К. Абдукаримов А.К. Минимизация энергии Гиббса// Сатпаевские чтения-2021. - Алматы: КазННТУ, 2021. Т. 1. - С. 261-265.



МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОЮЗ МАШИНОСТРОИТЕЛЕЙ

Информируем Вас

При содействии Международного союза машиностроителей ДонНТУ издает Международный студенческий научно-технический журнал «ИНЖЕНЕР», в 2022 году выйдут № 1(31) – 2 (32). Срок подачи статей до 10.09.2022 г.
Более детальная информация приведена на сайтах: <http://tm.donntu.org>, <http://tm.donntu.org>