

**Aspekty termodynamiczne zatłaczania dwutlenku
węgla w procesach intensyfikacji wydobywania ropy
naftowej i gazu ziemnego (EOR/EGR)**

*Thermodynamic aspects of carbon dioxide injection in
enhanced oil/gas recovery processes (EOR/EGR)*

Łukasz Habera

**Aspekty termodynamiczne zatłaczania
dwutlenku węgla w procesach intensyfikacji
wydobycia ropy naftowej i gazu ziemnego
(EOR/EGR)**

*Thermodynamic aspects of carbon dioxide
injection in enhanced oil/gas recovery processes
(EOR/EGR)*

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

2016

Redaktor naukowy: prof. nzw. dr hab. Piotr Such

Recenzent: prof. nzw. dr hab. inż. Jan Lubaś

DOI: 10.18668/PN2016.210

Wydawca:

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Lubicz 25A

31-503 Kraków

Redaktor wydania: Agnieszka J. Kozak

Korekta językowa: Katarzyna Wróbel

Skład i łamanie, DTP, projekt okładki: Paweł Noszkiewicz

Druk i oprawa:

Drukarnia K&K reklama i poligrafia

ul. Zakopiańska 9, 30-418 Kraków

Nakład: 70 egz.

Copyright © 2016 INiG – PIB Kraków, ul. Lubicz 25A, Poland

ISSN 2353-2718, ISBN 978-83-65649-15-7

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej publikacji nie może być, bez uprzedniej pisemnej zgody wydawcy, gromadzona w systemach zbierania informacji, transmitowana lub reprodukowana, włączając w to fotokopie, fotografie, zapis magnetyczny lub inny.

Prenumeratę i wysyłkę prac naukowo-badawczych oraz materiałów informacyjnych prowadzi redakcja.

Spis treści

Streszczenie	10
Abstract	11
Rozdział I – Wprowadzenie	12
1.1. Cele pracy.....	12
1.2. Konstrukcja monografii.....	14
1.3. Prace innych autorów.....	15
Rozdział II – CO₂ w procesach intensyfikacji wydobywania węglowodorów (EOR/EGR)	18
2.1. Fizyczna natura dwutlenku węgla (CO ₂).....	18
2.2. Laboratoryjne metody wyznaczania MMP.....	23
2.2.1. Test na cienkiej rurce (<i>slim tube test</i>).....	23
2.2.2. Test wznoszącej bańki (<i>rising bubble test</i>).....	25
2.2.3. Badania kontaktowe w komorze PVT.....	26
2.3. Korelacje empiryczne do wyznaczania MMP.....	28
2.4. Metody numeryczne obliczania MMP.....	32
2.5. Analityczne rozwiązania problemu mieszalności płynów.....	32
Rozdział III – Mechanizmy wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla (CO₂)	39
3.1. Mieszanie proste – pierwszokontaktowe.....	39

3.2. Mieszanie wielokontaktowe – <i>multicontact miscibility</i>	42
3.3. Mechanizm parowania – <i>vaporizing gas drive (VGD)</i>	43
3.3.1. Układ linii kompozycyjnych (<i>tie-lines</i>) w procesie parowania.....	44
3.4. Mechanizm kondensacji – <i>condensing gas drive (CGD)</i>	46
3.4.1. Układ linii kompozycyjnych (<i>tie-lines</i>) w procesie kondensacji.....	48
3.5. Połączony mechanizm parowo-kondensacyjny (<i>combined mechanism</i>).....	49
Rozdział IV – Badania laboratoryjne	52
4.1. Materiał badawczy.....	52
4.2. Przebieg badań.....	55
4.3. Odbierane medium.....	55
4.4. Analiza chromatograficzna.....	63
4.5. Podsumowanie badań laboratoryjnych.....	76
Rozdział V – Model analityczny do wyznaczenia minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) i szacowania współczynnika szcerpania złoża (RF, <i>recovery factor</i>)	78
5.1. Kluczowe założenia modelu.....	78
5.2. Moduł obliczeń termodynamicznej równowagi faz.....	81
5.2.1. Stałe równowagi fazowej w modelu analitycznym.....	82
5.2.2. Wyznaczenie udziału fazy gazowej.....	82
5.2.3. Wyznaczenie współczynników ściśliwości i fugatywności z zastosowaniem równania stanu Soave’a–Redlicha–Kwonga.....	84
5.3. Wyznaczenie niezbędnej liczby iniekcji do <i>slim tube</i>	88
5.4. Funkcja symulująca pracę jednego kroku iniekcji gazu do <i>slim tube</i>	91
5.5. Usuwanie nadmiaru objętości przekraczającej objętość komórki.....	92

5.6. Multiplikacja obliczeń blokowych – komórki zestawione w serię o liczebności 100	97
5.7. Obliczanie współczynnika szcerpania RF (<i>recovery factor</i>, %)	99
5.8. Wyznaczanie MMP dla wypierania mieszalnego (<i>miscible</i>)	103
5.9. Wyznaczanie MMP na podstawie długości linii kompozycyjnych TL (<i>tie-lines</i>)	105
5.10. Przykład obliczenia współczynnika odropienia (RF) i minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) z wykorzystaniem równania stanu SRK	108
5.10.1. Opracowanie wyników symulacji – test pierwszy ($P_{inj} = 8$ MPa).....	109
5.10.2. Opracowanie wyników symulacji – test drugi ($P_{inj} = 12$ MPa).....	115
5.10.3. Opracowanie wyników symulacji – test trzeci ($P_{inj} = 15$ MPa).....	120
5.11. Wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania MMP dla testowego układu CO₂–ropa naftowa ze złoża Radoszyn	126
5.11.1. Dokładność modelu.....	127
5.11.2. Dokładność modelu – pierwszy przykład porównawczy.....	127
5.11.3. Dokładność modelu – drugi przykład porównawczy.....	133
Rozdział VI – Symulacja numeryczna testu <i>slim tube</i> z wykorzystaniem symulatora złożowego	137
6.1. Opis i parametry symulatora.....	138
6.2. Wyniki symulacji numerycznej eksperymentu <i>slim tube</i>	140
6.3. Wyznaczenie współczynnika szcerpania (RF, <i>recovery factor</i>) dla 1,2 PV w przeprowadzonym eksperymencie <i>slim tube</i>	150
Rozdział VII – Podsumowanie	154
Literatura.....	158
Spis fotografii, rysunków, tabel i wykresów.....	162

Streszczenie

W monografii przedstawiono metody laboratoryjne, korelacje empiryczne i rozwiązania analityczne wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania (MMP, *minimum miscibility pressure*), jako kluczowego parametru w projektowaniu procesu podziemnego zatłaczania CO₂ ukierunkowanego na zwiększenie odzysku płynu złożowego.

W pracy przybliżono fizyczną naturę dwutlenku węgla (CO₂), podkreślono rolę mieszalnego charakteru wypierania ropy naftowej oraz wskazano metody wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania. Przedstawiono mechanizmy, które powodują, że szcerpanie węglowodorów w procesach intensyfikujących wydobywanie osiąga wysoki poziom. Termofizyczne własności ropy i zatłaczanego dwutlenku węgla (CO₂) determinują istnienie złożonych procesów mieszania płynów zachodzących w wyniku występowania przejść fazowych, którym towarzyszy migracja składników układu. Scharakteryzowano mechanizm parowania, kondensacji i mechanizm złożony, łączący cechy obu wcześniej wymienionych.

Rozważania na temat podziemnego zachowania CO₂ oparto na badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych przez autora rozprawy na fizycznym modelu złoża typu *slim tube*. Kluczową część pracy stanowi autorski model analityczny do wyznaczania współczynnika szcerpania złoża RF oraz minimalnego ciśnienia mieszania układu ropa naftowa–CO₂. Proponowany model oparty jest na metodzie wielokrotnego kontaktu płynów (zatłaczanego i wypieranego) w koncepcyjnych komorach mieszania, symulując przebieg testu laboratoryjnego typu *slim tube*. Sercem modelu jest moduł obliczeń termodynamicznej równowagi fazowej z wykorzystaniem, jako przykładowego, równania stanu Soave'a–Redlicha–Kwonga (SRK).

Abstract

This monograph presents empiric correlations as well as laboratory and analytical methods to predict Minimum Miscibility Pressure, which is a crucial parameter of Enhanced Oil and Gas Recovery process.

Moreover, the vaporizing, condensing and combined gas drive were demonstrated as displacement mechanisms that occur during the CO₂-EOR process. The description of CO₂-Oil interaction was based on laboratory Slim Tube tests conducted by the author.

The focal point of the thesis is the analytical model designed to determine minimum miscibility pressure (MMP) and recovery factor (RF). The model is based on the multiple contact of CO₂ as an injected fluid and oil at virtual mixing cells. In the aforementioned model only thermodynamic relation describe the system and Soave-Redlich-Kwong equation of state was used, as a paradigm in order to perform numerous flash calculations.

Rozdział I – Wprowadzenie

1.1. Cele pracy

Minimalne ciśnienie mieszania (MMP, *minimum miscibility pressure*) to kluczowy parametr procesu zatłaczania CO₂ do złóż węglowodorów w procesach EOR/EGR, a jego właściwe oszacowanie często decyduje o ekonomicznym sukcesie zabiegu. W niniejszej monografii zweryfikowano hipotezę: „Czy model analityczny bazujący na równaniu stanu (np. Soave’a–Redlicha–Kwonga) jest właściwym i wystarczającym narzędziem do wyznaczenia i modelowania minimalnego ciśnienia mieszania układu ropa naftowa–CO₂?”. Cel ten został zrealizowany poprzez budowę usprawnionego modelu analitycznego, bazującego na znanych częściowo rozwiązaniach innych autorów, w szczególności R. S. Metcalfe’a – prekursora testów multikontaktowych oraz J. N. Jauberta – współczesnego termodynamika, propagatora testów i symulacji typu *cell to cell calculations*. Zaproponowany model analityczny symuluje przepływ CO₂ przez wirtualne złożo reprezentowane przez sekwencję 100 wirtualnych komórek PVT wypełnionych ropą naftową. Modyfikacje zaproponowane przez autora monografii skutkują znacznym usprawnieniem modelu występują w następujących płaszczyznach:

- 1) **Dowolna liczba składników zatłaczanego gazu** – ma to szczególne znaczenie przy projektowaniu i symulacji procesu zatłaczania CO₂ wzbogaconego o lekkie węglowodory bądź często stosowany azot, N₂.
- 2) **Dowolna liczba składników wypieranego płynu** – im więcej składników reprezentuje płyn złożowy, tym wiarygodniejsze są wyniki symulacji. Brak ograniczeń technicznych pozwala na szersze scharakteryzowanie wypieranego płynu, nie-

- ograniczające się jedynie do frakcji C_{7+} . Symulacja systemu przekraczającego 10–13 składników wymaga jednak od użytkownika modelu więcej cierpliwości.
- 3) **Szeroki zakres temperatur** – model symulacyjny sprawdza się dla całego zakresu stosowalności kubicznego równania stanu dla gazów rzeczywistych.
 - 4) **Dowolne proporcje zatłaczanego gazu** – w literaturze przedmiotu najczęściej stosowane i rekomendowane przez innych autorów proporcje zatłaczanego gazu do objętości pojedynczej komórki to $GOR = 0,3$ (*gas oil ratio*). Jednak wartość ta dobrana została w sposób intuicyjny, dlatego zmodyfikowany model analityczny pozostawia użytkownikowi możliwość iniekcji gazu w dowolnej proporcji, przy czym zalecany jest przedział $GOR (0,1-1)$.
 - 5) **Dowolna objętość całkowita przetłoczonego gazu** – w przeważającej liczbie doniesień literaturowych objętość CO_2 przeznaczona do przetłoczenia przez serię komórek to 1,2 sumy ich objętości. Nowy model daje możliwość dowolnej zmiany tego parametru, przy czym realnie uzasadnione (w kontekście MMP) wydaje się pozostawanie w zakresie $(1,0-2,0)$.
 - 6) **Stosunkowo niewielka liczba komórek** – liczebność serii już na poziomie 100 wirtualnych komórek daje bardzo dobre rezultaty obliczeniowe. Wyeliminowana została konieczność tworzenia zespołu komórek o liczebności np. n_c (liczba komórek) = 1000 i więcej często obserwowana u innych autorów. W każdym przypadku ograniczenie liczby komórek skutkuje krótszym czasem trwania symulacji i ograniczeniem zapotrzebowania na moc obliczeniową wykorzystywanego narzędzia.
 - 7) **Niezależne obliczanie współczynnika szcerpania RF i długości linii kompozycyjnych TL (*tie-line length*)** – zmodyfikowany model analityczny efektywnie wykorzystuje licznie zebrane wyniki obliczeń równowagowych i transferowych. Bazując na jednym zbiorze wyników, model umożliwia wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania MMP jednocześnie na podstawie współczynnika szcerpania węglowodorów RF oraz obliczanych długości linii kompozycyjnych TL. Ma to szczególne znaczenie, gdy niefortunnie wybrana funkcja aproksymująca RF zwraca wartość daleko odbiegającą od tej zaobserwowanej (*lab.*) lub zamodelowanej (*sym.*). Wówczas niezależne rozwiązanie oparte na długości linii kompozycyjnych stanowić będzie element korekcyjny, spełniając również rolę kontrolną ostatecznego wyniku.
 - 8) **Dowolne równanie stanu** – prezentowany model i przeprowadzone przez autora obliczenia równowagowe wykorzystują równanie stanu Soave'a–Redlicha–Kwon-

ga. Jest to jednak równanie przykładowe i może być z powodzeniem zastąpione innymi kubicznymi równaniami stanu dla gazów rzeczywistych.

Zakres niniejszej monografii obejmuje również przeprowadzenie badań laboratoryjnych zatłaczania CO₂ do fizycznego modelu złoża typu *slim tube* oraz symulację tego procesu w symulatorze złożowym.

Zaprojektowane badania mają ponadto za cel unaoczniczyć charakter i wielkość zmian współczynnika szczypania złoża (RF, *recovery factor*) w procesach zatłaczania CO₂ prowadzonych w zakresach ciśnień poniżej i powyżej MMP.

1.2. Konstrukcja monografii

Praca powstała w oparciu o ukończone trzy projekty naukowo-badawcze finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego:

- 1) *Badania laboratoryjne zatłaczania CO₂ do fizycznego modelu złoża typu cienka rurka (slim tube test)*, Nr 1179/ST/KB/2008, okres realizacji: 05.2008–07.2008;
- 2) *Identyfikacja zjawisk fizycznych towarzyszących procesowi zatłaczania CO₂ z wykorzystaniem laboratoryjnego modelu złoża typu cienka rurka*. Praca Statutowa INiG Nr 036/ST/2009, okres realizacji: 01.2009–11.2009;
- 3) *Termodynamiczne aspekty procesu wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla w procesach intensyfikacji wydobywania EOR (enhanced oil recovery)*, Praca Statutowa INiG Nr 105/ST/2010, okres realizacji: 01.2010–10.2010.

Rozdział pierwszy stanowi wprowadzenie w tematykę monografii, prezentuje jej cele, strukturę oraz naświetla obecny stan wiedzy w dziedzinie przedmiotu na podstawie prac innych autorów.

W rozdziale drugim przybliżono fizyczną naturę dwutlenku węgla (CO₂), podkreślono rolę mieszalnego charakteru wypierania ropy naftowej oraz wskazano metody wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania. Przedstawiono metody laboratoryjne, korelacje empiryczne, analityczne i numeryczne podejście do rozwiązywania problemów mieszalności płynów i wyznaczania współczynnika szczypania RF (*recovery factor*).

Rozdział trzeci przedstawia mechanizmy, które powodują, iż szczypanie węglodorów w procesach intensyfikujących wydobywanie osiąga wysoki poziom. Termofizyczne własności płynu złożowego i zatłaczanego CO₂ determinują istnienie złożonych proce-

sów przejść fazowych, którym towarzyszy migracja składników układu. Przedstawiono mechanizm parowania, kondensacji i mechanizm złożony, łączący cechy obu wcześniej wymienionych.

Rozważania na temat podziemnego zachowania CO₂ oparto na danych literaturowych, jak również na przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych. Rozdział czwarty poświęcony jest prezentacji wyników badań wypierania ropy naftowej ze złoża Radoszyn dwutlenkiem węgla w warunkach laboratoryjnych przeprowadzonych na fizycznym modelu złoża typu cienka rurka (*slim tube test*).

Kluczową częścią pracy jest rozdział piąty. Zawarto w nim autorski model analityczny do wyznaczania współczynnika szczypania złoża (RF, *recovery factor*) i minimalnego ciśnienia mieszania układu ropa naftowa–CO₂. Model, opracowany na podstawie równania stanu Soave'a–Redlicha–Kwonga, wykorzystuje właściwości termodynamiczne płynu złożowego i reguły przejść fazowych Gibbsa. Integralną częścią rozdziału jest prezentacja obliczeń MMP dla układu ropa naftowa–CO₂ badanego uprzednio w laboratorium. Rozdział ten zamyka ocena dokładności modelu przeprowadzona na podstawie danych publikowanych przez innych autorów.

W rozdziale szóstym przedstawiono uproszczony model numeryczny zbudowany w symulatorze złożowym. Przeprowadzona symulacja odzwierciedla przebieg badań laboratoryjnych typu *slim tube* jednowymiarowego, izotermicznego wypierania ropy naftowej, wykazując przy tym zadowalającą zbieżność z wynikami obliczeń modelu analitycznego.

1.3. Prace innych autorów

Proces mieszalnego zatłaczania gazu należy do najczęściej stosowanych wtórnych lub trzecich metod oddziaływania na złoża w celu zwiększenia stopnia szczypania węglowodorów. Literatura przedmiotu potwierdza i dokumentuje znaczący wzrost współczynnika szczypania złoża przy wykorzystaniu mieszalnego procesu zatłaczania dwutlenku węgla [3, 17, 35]. Obecnie proces ten jest dobrze rozpoznany, a coraz szersze jego stosowanie na świecie potwierdza, że mieszalne wypieranie węglowodorów dwutlenkiem węgla pozwala osiągnąć wyższy stopień szczypania złoża i umożliwić wydobycie zasobów, które w innym przypadku byłyby trudne bądź niemożliwe do odzyskania. W celu efektywnego zaprojektowania procesu mieszalnego zatłaczania gazu nieodzowne jest rozumienie mechanizmów, dzięki którym zatłoczony gaz (CO₂) wypiera ropę w przestrzeni porowej. Chociaż model

matematyczny opisujący ilościowo proces mieszalnego wypierania ropy jest znacznie bardziej skomplikowany niż jego opis jakościowy, to jednak fizyczna natura procesu jest relatywnie prosta. Wypieranie ropy można ogólnie przedstawić jako proces, w którym (jeśli spełnione są pewne warunki) zatłoczony gaz miesza się z pierwotnym płynem złożowym i poprzez wielokrotny kontakt płynów ropa i gaz tworzą jedną mobilną fazę. Wskutek tego wyparta z przestrzeni porowej ropa może być efektywnie wydobyta na powierzchnię. Istnieje kilka czynników, które ograniczają zakres penetracji przestrzeni porowej przez zatłoczony gaz. Należą do nich: niejednorodność strukturalna zbiornika, rozprzestrzenianie się języków wiskotycznych i segregacja grawitacyjna [38]. Wysoką efektywność procesu wypierania osiąga się na skutek kompleksowej interakcji multiskładnikowego płynu w przepływie dwufazowym, który silnie zależy od charakteru samych zachowań fazowych.

Głównym parametrem związanym z opisem procesu podziemnego zatłaczania dwutlenku węgla jest minimalne ciśnienie mieszania (MMP, *minimum miscibility pressure*). Przy tym ciśnieniu, wskutek wielorazowego kontaktu, zatłoczony gaz i pierwotna ropa naftowa osiągają stan mieszalności i efektywny poziom wypierania. Gdy proces wypierania scharakteryzujemy jako przepływ jednowymiarowy, dwufazowy i wolny od dyspersji, wówczas przy ciśnieniu MMP wypieranie można zobrazować jako tłokowe, a szczypanie płynu złożowego osiąga 100% przy zatłoczeniu gazu w ilości 100% objętości porowej.

W projektowaniu zabiegu zatłaczania CO₂ wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji procesu, łącząc wzrost współczynnika szczypania złoża i redukcję kosztów operacyjnych. W przypadku zbyt małego ciśnienia tłoczenia wypieranie będzie zachodziło w sposób niemieszalny – spowodowany przepływem dwóch faz, a lokalne odropienie (szczypanie) przestrzeni porowej pozostanie poniżej żądanego poziomu. Gdy ciśnienie tłoczenia jest za wysokie, mimo osiągnięcia warunków mieszalnych i wysokiego poziomu odropienia koszty sprężania gazu będą wyższe, niż to konieczne. Zatem minimalne ciśnienie mieszania (MMP) to optymalna wartość ciśnienia tłoczenia w procesie podziemnego zatłaczania gazu. Wielkością ściśle związaną z MMP jest minimalny poziom wzbogacenia (MME, *minimum miscibility enrichment*). Jest to poziom wzbogacenia strumienia tłoczonego gazu (CO₂) w pojedyncze składniki lub grupę składników, które umożliwiają osiągnięcie warunków mieszalności w istniejących warunkach złożowych. Konceptyjnie MMP i MME są tożsame, opisują ten sam mechanizm, ale z różnych punktów widzenia: ciśnienia tłoczenia i kompozycji zatłaczanego gazu. Dokładne określenie minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) lub poziomu wzbogacenia (MME) stanowi ważny czynnik optymalizujący techniczną stronę procesu, jak i ekonomię przedsięwzięcia. Zazwyczaj MMP (lub MME) wyznacza się numerycznie i eksperymentalnie.

Tradycyjne rozumienie procesu mieszalnego wypierania węglowodorów z przestrzeni porowej bazuje na zachowaniu fazowym płynu złożowego reprezentowanego przez trzy pseudoskładniki [4]. Mechanizmy, które powodują rozwój warunków mieszalnych wskutek wielokrotnego kontaktu płynów, sklasyfikowano w dwie kategorie: mechanizm parowania (*vaporizing gas drive*) i mechanizm kondensacji (*condensing gas drive*). Analiza zjawiska mieszalności płynów w układzie trójskładnikowym odzwierciedla przebieg testu wielokrotnego kontaktu w jednej komorze mieszania (*single mixing cell*). Mankamentem takiej analizy jest konieczność założenia a priori mechanizmu wypierania i dalszego jej prowadzenia według ustalonego algorytmu.

W przypadku systemów z większą liczbą składników rozwój zjawiska mieszalności płynów może się jednak znacząco różnić zarówno od parowalnego, jak i kondensacyjnego mechanizmu wypierania. W 1986 r. A. A. Zick [56] jako pierwszy przeprowadził badania eksperymentalne, dowodząc, że ich rezultatów nie można opisać wyłącznie jednym ze zdefiniowanych dotychczas mechanizmów. Proces wypierania zdradzał cechy obydwu mechanizmów, dlatego A. A. Zick nazwał go *condensing/vaporizing gas drive* – w niniejszej pracy będzie on zamiennie nosił nazwę mechanizmu łączonego lub złożonego. Zastanawiające wówczas cechy nowego złożonego mechanizmu wypierania zostały wyjaśnione wraz z powstaniem rozwiązania analitycznego dla układu czteroskładnikowego [48, 49, 54]. Zick wskazał, że w przypadku takiego układu istnieje, oprócz linii kompozycyjnej początkowej i iniekcyjnej, dodatkowa linia kompozycyjna „przecinająca” (*crossover*), która determinuje rozwiązanie. Johns, Dindoruk i Orr również potwierdzili, że mieszalne wypieranie powodowane mechanizmem łączonym (*condensing/vaporizing*) to proces, w którym o rozwoju warunków mieszalnych decyduje przecinająca linia kompozycyjna [38, 25, 26].

Dla układu trójskładnikowego z zatłaczanym jednoskładnikowym gazem linie kompozycyjne mogą zostać wyznaczone przez algorytm obliczeń równowagi faz. Wang i Orr [49] podają przykład potwierdzający, że zaproponowana przez nich metoda przecinających się linii kompozycyjnych precyzyjnie lokalizuje wszystkie kluczowe linie kompozycyjne dla układu z dowolną liczbą komponentów, używając w tym celu równania stanu Penga–Robinsona.

Rozdział II – CO₂ w procesach intensyfikacji wydobycia węglowodorów (EOR/EGR)

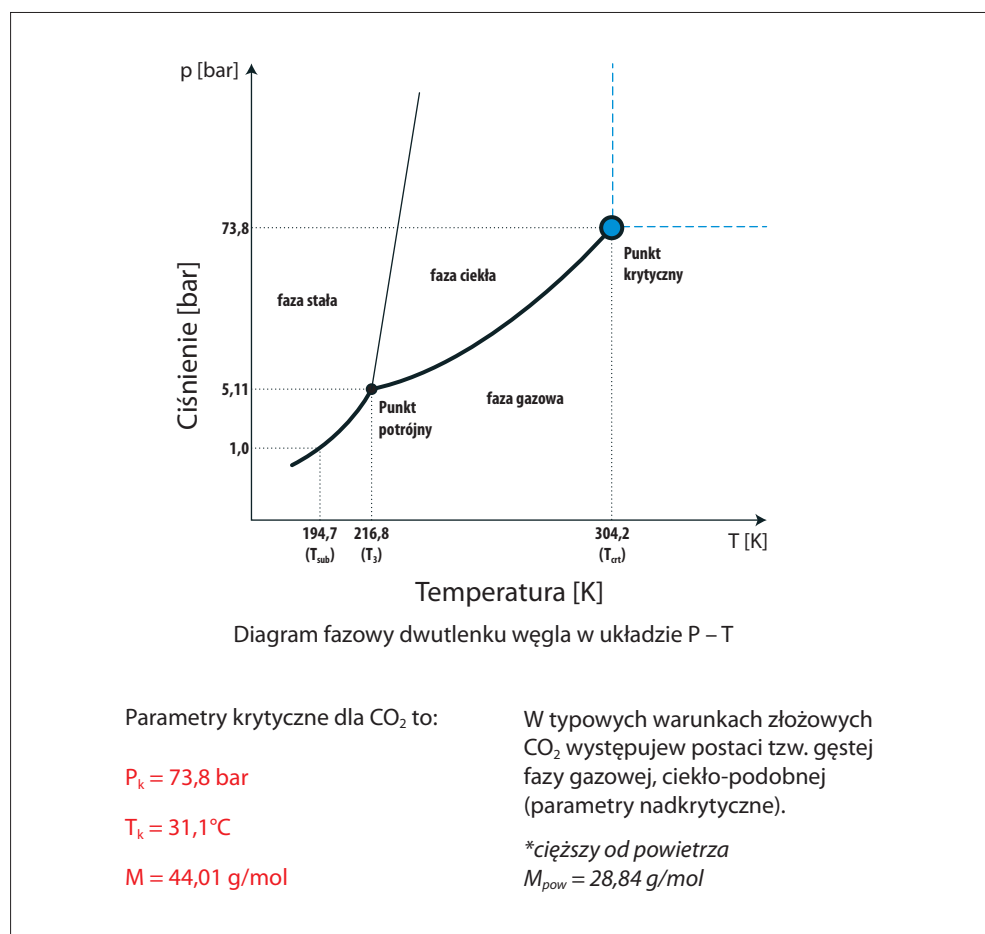
2.1. Fizyczna natura dwutlenku węgla (CO₂)

CO₂ jest bezbarwny, bezwonny, a w warunkach atmosferycznych ciśnienia i temperatury jest gazem nieco cięższym od powietrza. Powyżej swojej temperatury i ciśnienia krytycznego (31°C i 74 bar) CO₂ znajduje się w fazie nadkrytycznej (*super critical*), przyjmując właściwości fizyczne charakterystyczne dla płynów w fazie ciekłej. Zakładając gradient geotermiczny na poziomie 3°C/100 m oraz hydrostatyczne ciśnienie górotworu, CO₂ będzie występował w fazie nadkrytycznej – ciekłopodobnej (*liquid-like*) dla każdej głębokości poniżej ~900 m. Poniżej 1500 m gęstość CO₂ ulega niewielkim zmianom, utrzymując się na niemal stałym poziomie 680 kg/m³, co oznacza, iż 1 tona CO₂ zajmuje w tych warunkach 1,5 m³.

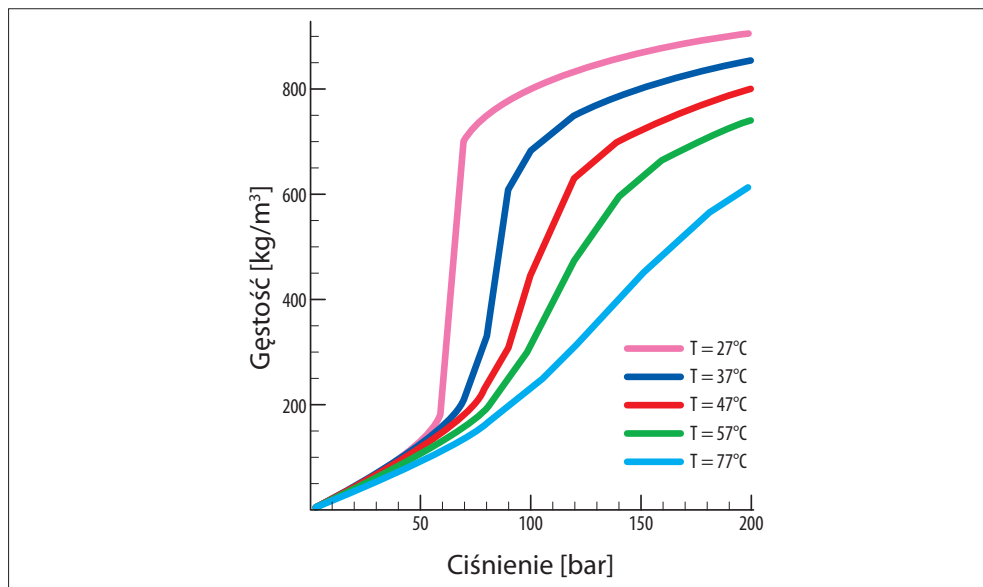
W kontakcie z ropą naftową (w warunkach złożowych) CO₂ zachowuje się jak rozpuszczalnik: obniża ciśnienie kapilarne, zmniejszając napięcie międzypowierzchniowe, zwiększa objętość płynu złożowego, zmniejsza jego lepkość, poprawiając tym samym mobilność ropy w przestrzeni porowej, co skutkuje wyższym wskaźnikiem szczypania złoża (*recovery factor*).

W zależności od temperatury i składu płynu złożowego gęstość CO₂ konieczna do zapewnienia mieszalnego charakteru wypierania typowej ropy lekkiej wynosi 420 kg/m³ i niemal odpowiada gęstości krytycznej CO₂ – 468 kg/m³ [5, 6]. W zakresie ciśnień od 50 do 100 bar powyżej temperatury krytycznej obserwuje się znaczny wzrost gęstości i lepkości CO₂. W przypadku ciśnień powyżej 100 bar gęstość CO₂ stabilizuje się na poziomie 600–700 kg/m³. Stosunek lepkości dwutlenku węgla do lepkości wody w typowych warunkach

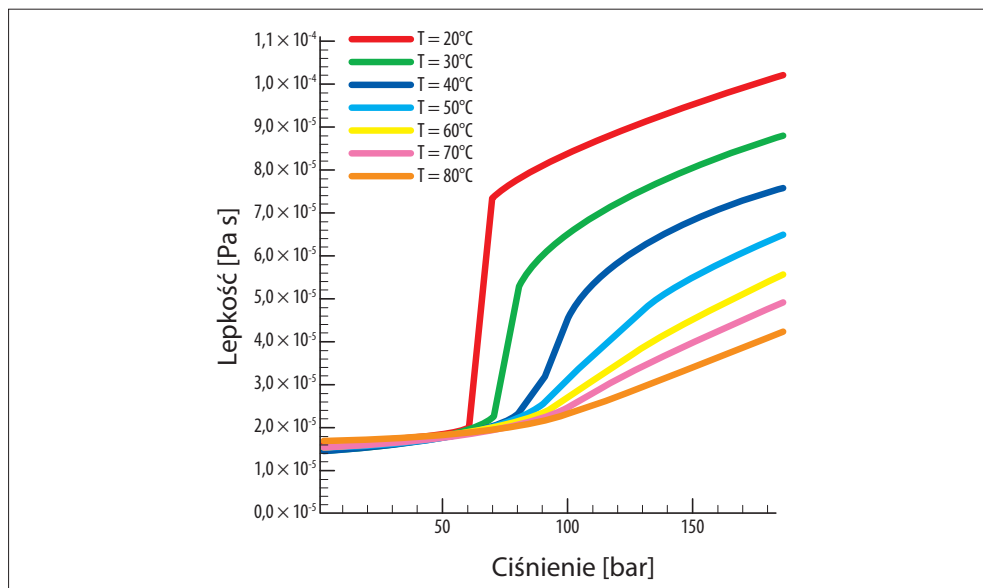
złożowych zmienia się w zakresie 0,02–0,3. Dla poprawnego zrozumienia fizycznej natury CO₂ zasadne jest zestawienie wykresów gęstości i lepkości oraz rozważne wyciąganie z nich wniosków. Choć z wykresów 2.2–2.3 można łatwo wywnioskować, że gęstość i lepkość CO₂ rosną wraz ze wzrostem ciśnienia, to na większą uwagę zasługuje inne spostrzeżenie: przy zadanym ciśnieniu (np. złożowym) zarówno gęstość, jak i lepkość CO₂ znacząco maleją ze wzrostem temperatury. Ta równoległa i – co ważniejsze – wyraźnie uwidaczniająca się cecha fizyczna klasyfikuje CO₂ jako płyn przydatny w procesach intensyfikujących wydobycie ropy naftowej i gazu ziemnego (EOR/EGR) [7, 8].



Wykres 2.1. Wykres fazowy dwutlenku węgla

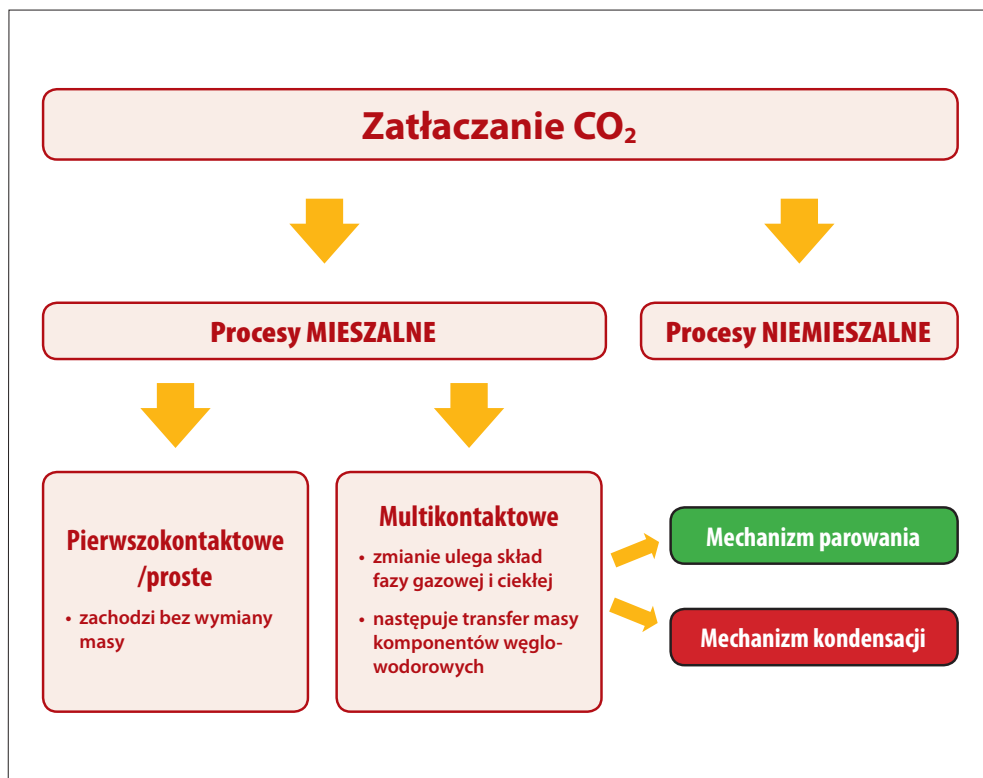


Wykres 2.2. Zmiany gęstości dwutlenku węgla w funkcji ciśnienia [32]



Wykres 2.3. Zmiany lepkości dwutlenku węgla w funkcji ciśnienia [32]

Z punktu widzenia efektywności procesu EOR pożądane jest zachowanie mieszalnego charakteru wypierania ropy naftowej. Liczne doświadczenia dużych światowych koncernów naftowych pozwoliły na wyodrębnienie poszczególnych kategorii procesu zatłaczania CO₂, co przedstawia rysunek 2.1.



Rys. 2.1. Warianty procesu zatłaczania CO₂

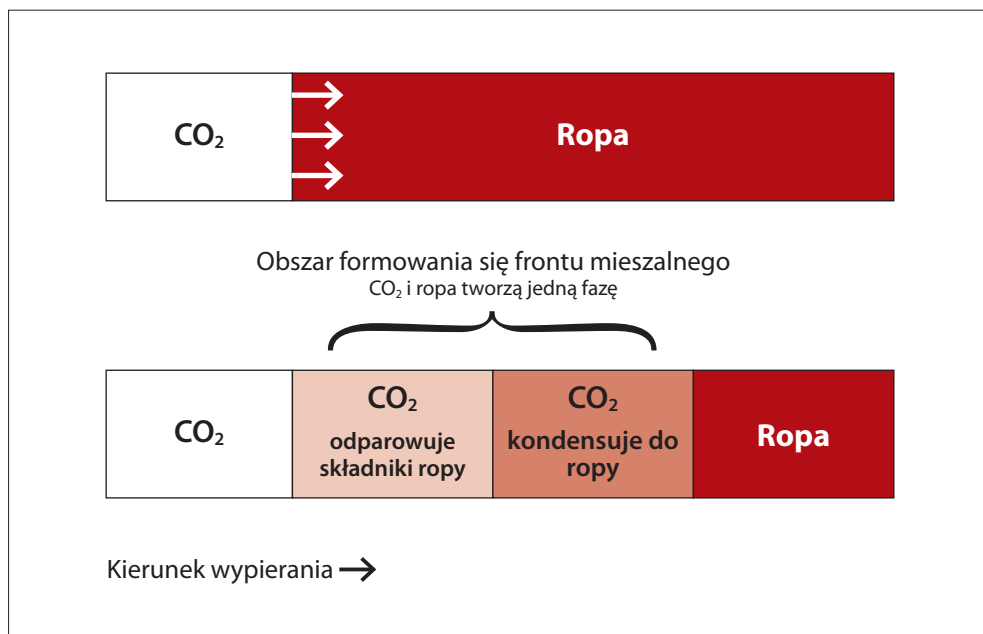
Wielu autorów prac dotyczących problemów zatłaczania CO₂ w różny sposób definiuje zjawisko mieszania się płynów – kilka z tych definicji zostało przytoczonych poniżej:

Mieszalność płynów:

- Mieszalne wypieranie jest procesem, w którym nie obserwuje się granicy faz i napięć międzypowierzchniowych pomiędzy płynem wypieranym i wypierającym (F. I. Stalkup) [45].

- Dwa płyny uważa się za mieszające, gdy mogą być zmieszane w różnych proporcjach, a każdy ich roztwór utworzy tylko jedną fazę (Holm, Josendal) [17].
- Mieszalność to warunki fizyczne pomiędzy dwoma lub wieloma płynami, które pozwalają zmieszać je w dowolnych proporcjach bez możliwości rozróżnienia ich granic (Metcalf) [34].

Złożoność procesu zatłaczania CO₂ wynikającą z transferu komponentów fazy zatłaczanej i wypieranej (rys. 2.2) omówiono na przykładzie trzech różnych mechanizmów mieszalnego wypierania ropy naftowej: kondensacyjnego, parowalnego i mieszanego [7].



Rys. 2.2. Formowanie się frontu mieszania fazy tłoczonyj i wytłaczonyj – istnienie połączonego mechanizmu parowania i kondensacji [8]

Kluczową rolę w identyfikacji rodzaju procesu odgrywa zmiana długości linii kompozycyjnej (*tie-line*) oraz zmienność jej położenia względem krzywej koegzystencji faz i punktu krytycznego – szczegóły przedstawiono w rozdziale czwartym.

2.2. Laboratoryjne metody wyznaczania MMP

Badania laboratoryjne stanowią najbardziej rozpowszechnioną metodę wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania (MMP, *minimum miscibility pressure*). Choć kosztowne i czasochłonne, w opinii ekspertów pozostają najbardziej wiarygodne i stanowią fizyczną podstawę do dalszego numerycznego modelowania zjawisk mieszalności i wypierania płynów. W niniejszej monografii zaprezentowano trzy z nich: test na cienkiej rurce (*slim tube test*), test wznoszącej bańki (*rising bubble test*) i badania kontaktowe w komorze PVT.

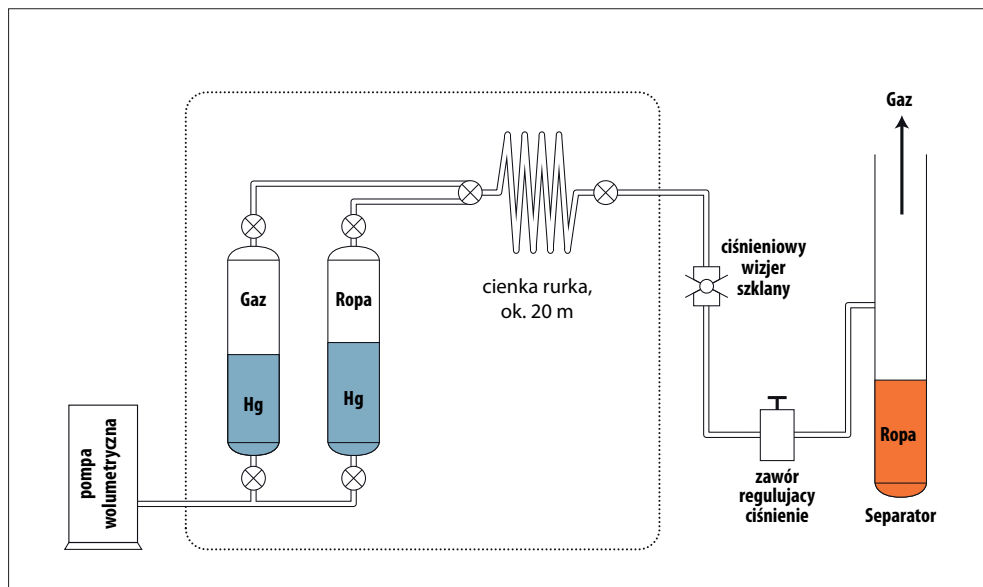
2.2.1. Test na cienkiej rurce (*slim tube test*)

Do praktyki przemysłowej weszły badania laboratoryjne zatłaczania gazów, w tym czystego CO₂, do fizycznego modelu złoża, nazywanego cienką rurką (*slim tube*) [24]. W skali Polski pionierskie badania w tej dziedzinie były realizowane w krośnieńskim oddziale Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego przez zespół kierowany przez mgra Józefa Sucha. Pierwsze obserwacje i wnioski z eksperymentów przetarły szlak i ułatwiły dalszą pracę młodszym badaczom podejmującym tę tematykę.

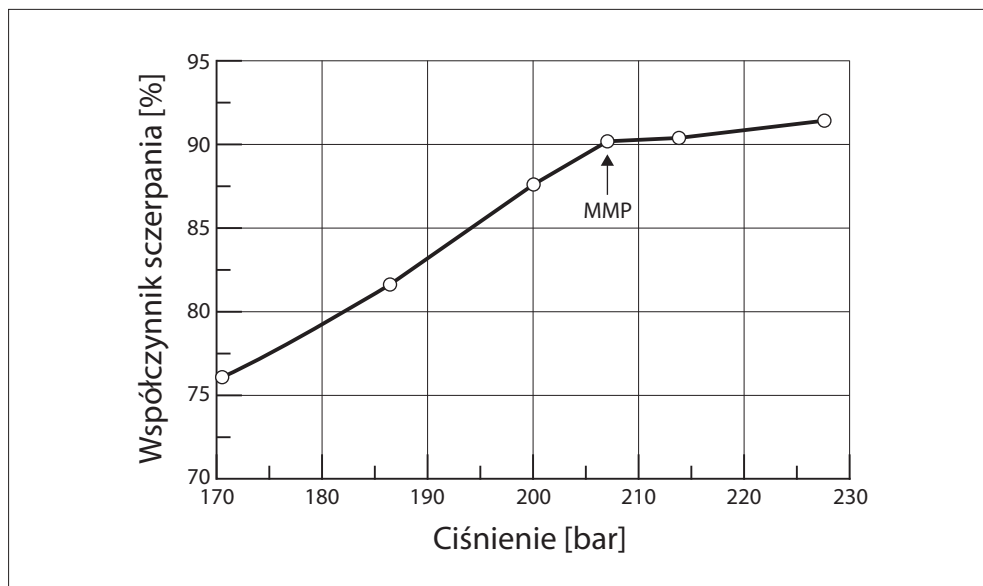
Badania laboratoryjne wypierania węglowodorów z przestrzeni porowej mają na celu oszacowanie wpływu i skali oddziaływania zatłaczanych gazów na stopień szczyrpania złoża. Eksperyment polega na izotermicznym zatłoczeniu CO₂ znajdującego się w stanie nadkrytycznym do cienkiej rurki (*slim tube*) wysyczonej ropą naftową (powyżej ciśnienia nasycenia). Cienka rurka, na ogół o długości ~15–20 m i średnicy wewnętrznej 5–7 mm, wypełniona jest piaskiem lub innym materiałem ziarnistym, najlepiej o stałej granulacji 0,2–0,5 mm, zapewniającym wysoką porowatość (~35%) i przepuszczalność na poziomie 10–30 D. Schemat techniczny aparatury pomiarowej przedstawia rysunek 2.3.

Badania prowadzi się w kilku krokach, z których każdy odbywa się przy zwiększonej wartości ciśnienia tłoczenia (powyżej ciśnienia nasycenia), co przekłada się na wzrost gęstości tłoczonego CO₂, osiągającego poziom gęstości wypieranej ropy.

Test na cienkiej rurce pozwala na wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania MMP na podstawie zestawienia danych pomiarowych współczynnika odropienia RF (*recovery factor*). Skonstruowanie profilu współczynnika szczyrpania złoża RF w funkcji ciśnienia tłoczenia pozwala oszacować MMP poprzez zlokalizowanie miejsca załamania krzywej eksploatacyjnej – wykres 2.4.



Rys. 2.3. Schemat techniczny układu pomiarowego dla testu *slim tube* [35]



Wykres 2.4. Charakterystyczny wykres zmiany współczynnika szczyrpania RF przedstawiony w funkcji ciśnienia tłoczenia [35]

W rozdziale czwartym został przedstawiony szczegółowy opis przebiegu testu typu *slim tube* na przykładzie eksperymentu wypierania ropy naftowej ze złoża Radoszyn czystym dwutlenkiem węgla.

2.2.2. Test wznoszącej bańki (*rising bubble test*)

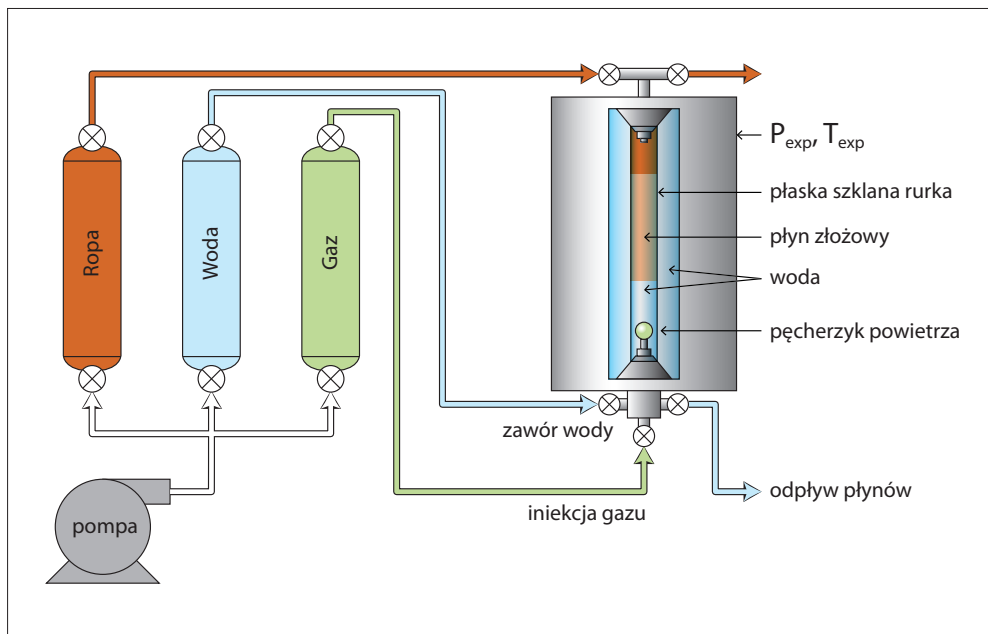
Test wznoszącej bańki (RBT, *rising bubble test*) przeprowadzany jest za pomocą aparatury badawczej, której kluczowy element stanowi wysokociśnieniowe przezroczyste szklane naczynie w kształcie prostokąta o wymiarach wewnętrznych: szerokość 5 mm, grubość 1 mm oraz długość 200 mm. Naczynie to napełnione jest od góry badaną ropą, a od dołu wtłaczana jest woda. Dzięki przezroczystej powierzchni naczynia obserwujemy uformowany front ropa–woda, którego stabilność determinuje różnica napięć powierzchniowych obu faz. W dolnej części urządzenia zamontowana jest igła wprowadzająca pojedynczą bańkę gazu do przezroczystego naczynia, w którym woda (destylowana, zdejonizowana) pełni funkcję medium transportującego, umożliwiającego swobodne przepłynięcia bańki gazowej ku górze, do konturu ropnego. Istotny jest fakt, że zasadnicza (robocza) część stanowiska badawczego pozostaje pod zadaniem wysokim ciśnieniem i temperaturą odpowiadającą warunkom złożowym. Test rozpoczyna się **wypuszczeniem poprzez igłę iniekcyjną pęcherzyka gazu, który przepływa przez wodę, pokonuje kontur woda–ropa i migruje przez fazę ropną ku górze.**

Określenie minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) przy pomocy RBT polega na wizualnej obserwacji zmiany kształtu pęcherza gazu w miejscu przebicia się przez front wodno-ropny i w czasie jego przepływu przez fazę ropną. W przypadku ciśnienia znacznie niższego niż MMP uwolniona na igle iniekcyjnej bańka gazowa po dotarciu do granicy faz (woda–ropa) napotyka na znaczny opór spowodowany dużym napięciem międzypowierzchniowym gazu i ropy. Ciśnienia dalece odbiegające od MMP powodują uwięzienie bańki gazowej – zachowującej swój pierwotny sferyczny kształt – na granicy faz. Gdy wartość ciśnienia jest zbliżona do MMP, pęcherz gazu zmienia swój kształt na bardziej spłaszczony, eliptyczny. Gdy wartość ciśnienia równa jest MMP, napięcie międzypowierzchniowe redukuje się, a bańka gazu rozpuszcza się w ropie.

Test wznoszącej bańki ma charakter izotermiczny i składa się na ogół z kilku kroków. Każdy z tych etapów polega na obserwacji zachowania się pęcherzyka gazu przy różnych wartościach ciśnienia, które w danym kroku eksperymentu pozostaje na stałym poziomie.

Niewątpliwą zaletą testu wznoszącej bańki (RBT, *rising bubble test*) jest łatwość przeprowadzenia i krótki czas trwania. W odróżnieniu od *slim tube test* RBT pochłania

na ogół dziesięciokrotnie mniej czasu. Jednak mimo że test na cienkiej rurce trwa niejednokrotnie 12–16 godzin, to zapewnia wiele dodatkowych informacji o badanym płynie i charakterze przepływu zarówno w wymiarze ilościowym, jak i jakościowym. Test wznoszącej bańki nie dostarczy informacji dotyczącej czasu przebiccia (*breakthrough*), zmiany składu wytłaczanego gazu czy zmiany składu i gęstości produkowanej fazy ciekłej. RBT jest zaprojektowany w taki sposób, by dostarczał jedynie informacji o MMP, przy czym należy pamiętać, że test trwa niewiele ponad godzinę i jest wielokrotnie tańszy od klasycznego testu na cienkiej rurce.

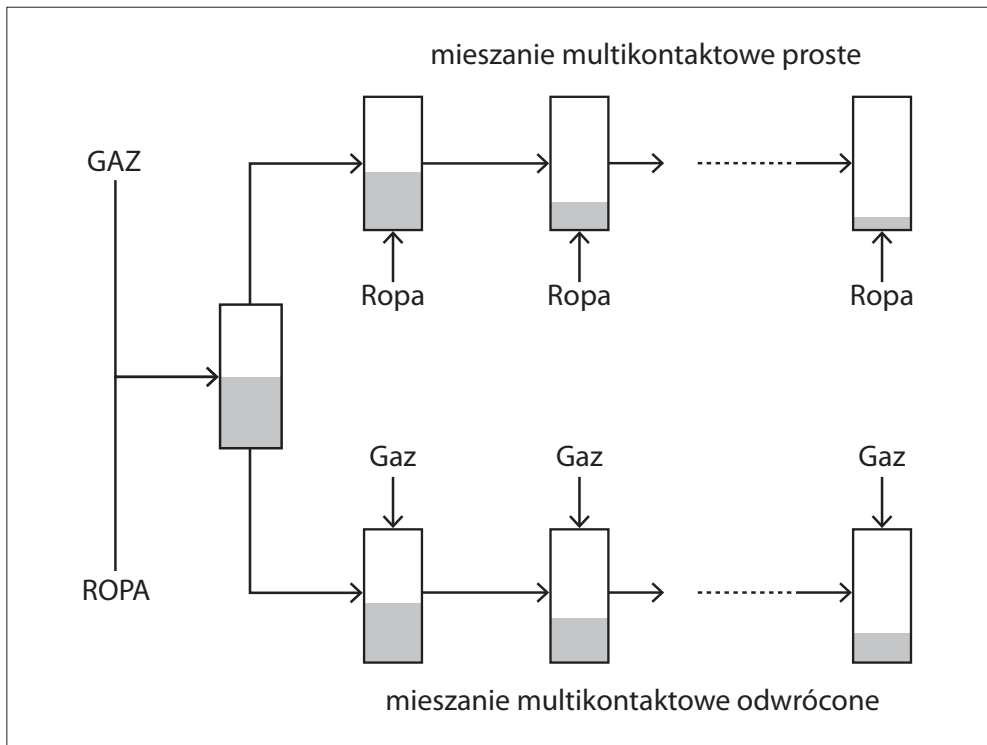


Rys. 2.4. Układ pomiarowy do prowadzenia testu wznoszącej bańki (RBT) [34]

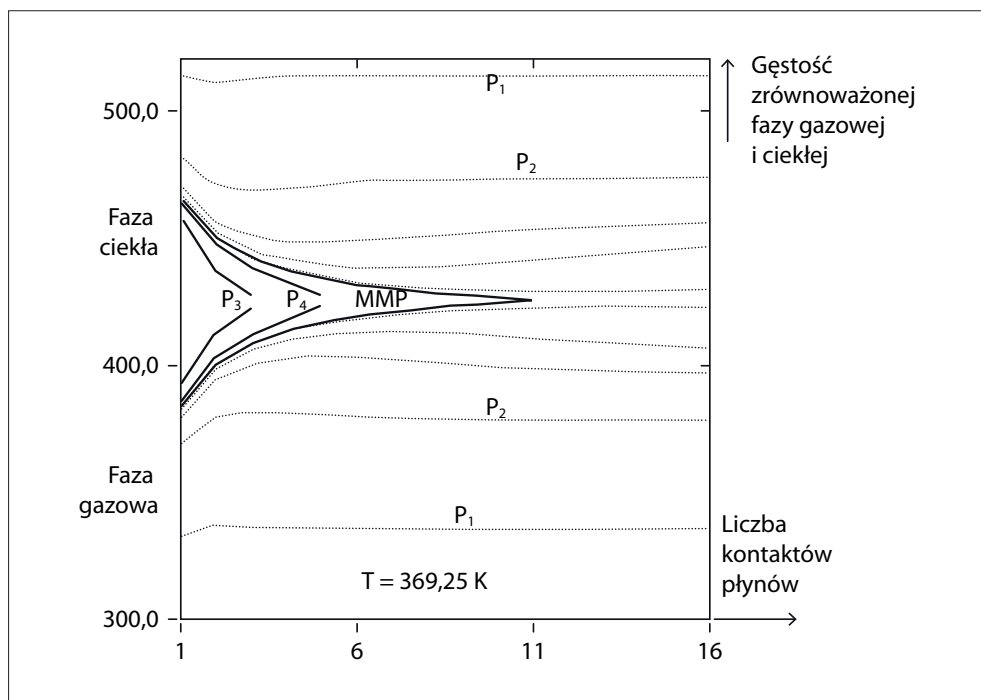
2.2.3. Badania kontaktowe w komorze PVT

Równie popularne jak badania na cienkiej rurce są badania kontaktowe w komorze PVT mające na celu ocenę zmian fazowych płynu i wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania MMP. W literaturze testy wielokrotnego kontaktu w komorach PVT znane

są pod nazwą *single mixing cell test* (w przypadku pojedynczej komory) oraz *multiple mixing cell test* (dla układu kilku komór – w praktyce dwóch) – rysunek 2.5. Istotą testu jest poddawanie wielokrotnym kontaktom płynu złożowego z załączanym gazem oraz transfer odpowiednio fazy gazowej i ciekłej do kolejnych komór mieszania, gdzie po ustabilizowaniu się równowagi termodynamicznej i ponownym rozdzieleniu faz możliwe jest dalsze transferowanie płynów do kolejnych komór mieszania. Wielokrotny kontakt płynów doprowadza do migracji komponentów, zwłaszcza węglowodorowych, pomiędzy fazami, powodując zmianę ich właściwości fizykochemicznych, w tym gęstości, która jest monitorowana w czasie przebiegu testu. Jak pokazano na rysunku 2.5, pomimo wielu kontaktów dla zakresu ciśnień daleko odbiegających od minimalnego ciśnienia mieszania gęstości obu faz zmieniają się w ograniczonym zakresie. Wówczas ciśnienie testu jest zwiększane i eksperyment powtarzany według tego samego schematu. Im bliżej obszaru okołokrytycznego, tym gęstości obu faz wykazują większą tendencję zbieżności [36, 37].



Rys. 2.5. Schemat ideowy laboratoryjnych badań kontaktowych w komorze PVT [36]



Wykres 2.5. Profil zmiany gęstości fazy ciekłej i gazowej w multikontaktowym teście PVT – przy ciśnieniu równym MMP zanika granica pomiędzy fazą ciekłą i gazową, a gęstości obu faz są sobie równe [19]

Za minimalne ciśnienie mieszania MMP układu ropa naftowa–gaz w badaniach multikontaktowych PVT przyjmuje się ciśnienie, przy którym rozróżnienie występujących faz staje się niemożliwe – gęstości obu faz są identyczne [19].

2.3. Korelacje empiryczne do wyznaczania MMP

Choć ogólnie przyjętym standardem wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) jest test na fizycznym modelu złoża typu cienka rurka (*slim tube test*), to jednak nie istnieje jednoznaczna procedura przeprowadzania tego testu, a kryteria wyznaczania wartości MMP są arbitralne i różnią się między sobą. Na podstawie danych z testu *slim*

tube powstały liczne korelacje empiryczne wyznaczające MMP. Jedną z pierwszych opublikowanych korelacji bazowała na wyznaczonym składzie wieloskładnikowej mieszaniny węglowodorowej w punkcie krytycznym, przy czym układ ten został uproszczony i scharakteryzowany za pomocą trzech pseudoskładników. Dalszy rozwój korelacji empirycznych bazujących na trójskładnikowym opisie płynu złożowego ukazywał MMP jako funkcję ilości i masy molekularnej lekkiej, średniej i ciężkiej frakcji w ropie naftowej. Możliwości predykcyjne takich korelacji są zadowalające, zwłaszcza gdy skład węglowodorowy badanej ropy jest zbliżony do tego, na którym budowano korelację. W przypadku gdy układ wieloskładnikowy dalece odbiega od zestawu danych, na podstawie których zbudowano korelację, uzyskana wartość minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) jest daleka od rzeczywistej. Korelacje empiryczne dostarczające MMP przybierają różne formy w zależności od tego, czy zatłaczanym gazem jest CO₂, CH₄, N₂, czy mieszanina wieloskładnikowa.

W oparciu o liczne eksperymenty laboratoryjne powstało wiele korelacji empirycznych do wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania (MMP). Poniżej przedstawiono korelacje Alstona, Kuo, Holma–Josendala i Mungana.

Korelacja Alstona (Alston Correlation For Impure CO₂) [3]

$$MMP = 6,05 \cdot 10^{-6} (1,8T - 460)^{1,06} M_{C_{5+}}^{1,75} (x_v/x_l)^{0,136} \quad (2.1)$$

gdzie:

x_v – frakcja molowa składników lekkich w ropie, np. (C₁, N₂),

x_l – frakcja molowa średnich składników w ropie, np. (C₂–C₄, CO₂, H₂S)

dla ropy o ciśnieniu punktu pęcherzyków (ciśnieniu nasycenia) $P_b \leq 0,35$ MPa za ułamek $(x_v/x_l)^{0,136}$ przyjmuje się wartość jedności.

W przypadku gdy zatłaczany strumień CO₂ zawiera domieszki innych gazów, Alston wprowadził współczynnik korekcyjny φ_p .

$$\ln \varphi_p = 1,935 \left(\frac{87,8}{1,8T_{pc} - 460} \right) \ln \left(\frac{87,8}{1,8T_{pc} - 460} \right) \quad (2.2)$$

gdzie: T_{pc} – temperatura pseudokrytyczna mieszaniny gazów (CO₂ + inne), obliczana średniowagową regułą mieszania.

Korelacja Kuo [25]

Korelacja oparta na symulacji procesu *backward multiple contact* dla zatłaczanego gazu bogatego w węglowodory przy pomocy równania stanu Penga–Robinsona:

$$P_m = 18,46 \frac{y_i^C M_{C_2-C_4}^{E+F} M_{C_2-C_4}^{C_4}}{(1,8T-460)^{(A+BT)} M_{C_{5+}}^D} \quad (2.3)$$

Jednostki korelacji: P_m [MPa], T [K]

gdzie:

y_i – udział molowy metanu w zatłaczanym gazie,

M_{C_2-4} – masa cząsteczkowa frakcji C_2 do C_4 w zatłaczanym gazie,

$M_{C_{5+}}$ – masa cząsteczkowa frakcji C_{5+} w ropie

$A = 0,7807248$

$B = -0,0017204$

$C = 1,7138599$

$D = -1,0695591$

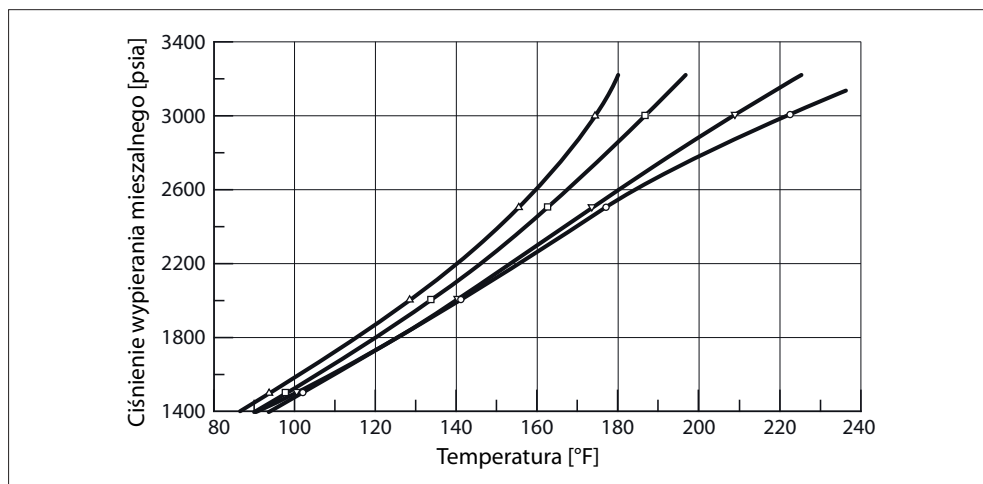
$E = -0,9909715$

$F = -0,0010102$

Odchylenie standardowe – 13,3%.

Korelacja Holma i Josendala [16]

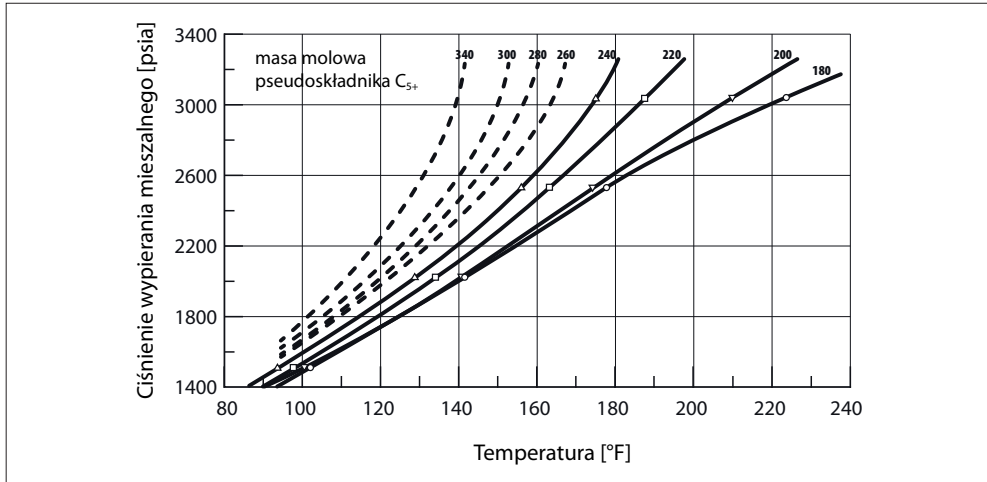
Korelację graficzną bazującą na wartości masy molekularnej ułamka C_{5+} wyłaczanej ropy zaproponowali Holm i Josendal [16].



Wykres 2.6. Korelacja graficzna do wyznaczania MMP – korelacja Holma–Josendala [16]

Korelacja Mungana [34]

Mungan poszerzył zakres stosowalności korelacji Holma i Josendala, zwiększając skalę masy molekularnej pseudoskładnika C₅₊, reprezentującego frakcję średnich węglowodorów w ropie naftowej [33].



Wykres 2.7. Korelacja graficzna do wyznaczania MMP [34]

Według autora monografii na uwagę zasługuje również korelacja empiryczna opracowana przez National Petroleum Council, bazująca na ciężarze właściwym ropy naftowej wyrażonej w stopniach API.

Tabela 2.1. Korelacja bazująca na ciężarze właściwym ropy naftowej

Ciężar właściwy ropy wyrażony w stopniach API	Gravity (°API)	MMP (psi)	Minimalne ciśnienie mieszania
	<27	4000	
	27–30	3000	
	>30	1200	
Poprawka uwzględniająca temperaturę złożową – <i>Reservoir Temperature Correction</i>			
	T (°F)	Additional Pressure (psi)	
	<120	0	
	120–150	+200	
	150–200	+350	
	200–250	+500	

2.4. Metody numeryczne obliczania MMP

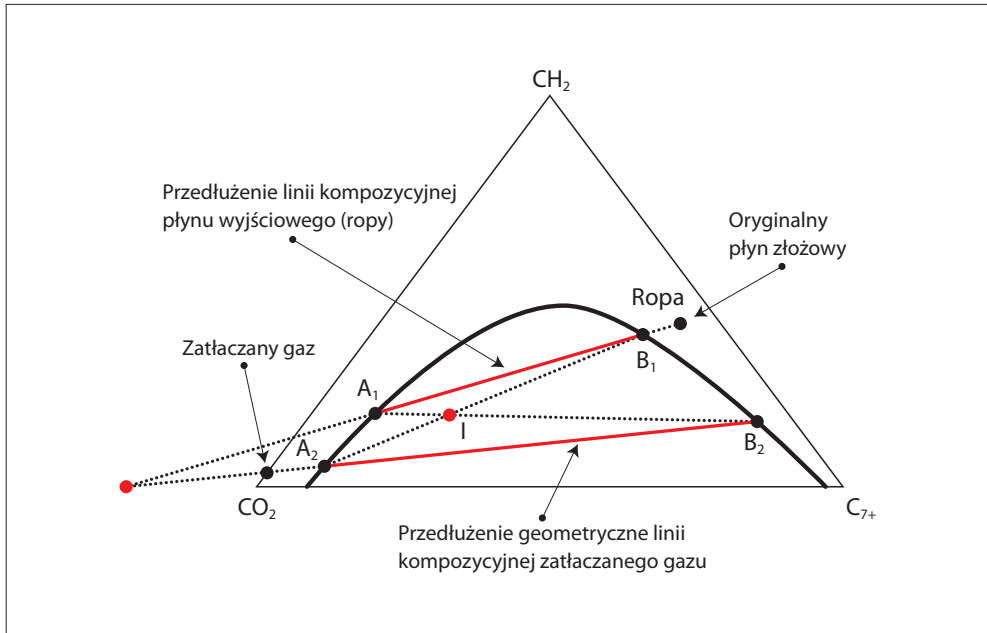
Innym sposobem obliczenia minimalnego ciśnienia mieszania są metody numeryczne, które można podzielić na dwie kategorie. Pierwsza to symulacja polegająca na numerycznym rozwiązaniu równań zachowawczych dla przepływu jednokierunkowego, dostarczających współczynnik odropienia jako funkcję ciśnienia wypierania dla z góry założonej objętości tłoczonego gazu (na ogół 1,2 objętości przestrzeni porowej). Rozdział szósty w całości poświęcony jest zagadnieniu symulacji testu *slim tube* z wykorzystaniem symulatora złożowego. Drugi sposób numerycznego obliczenia MMP bazuje na metodzie *mixing-cell calculation*, polegającej na symulacji mieszania gazu i ropy w koncepcyjnym naczyniu/cylindrze mieszającym. Istnieją dwie zasadnicze wersje przeprowadzania symulacji: pojedyncza *single-cell method* i wielokrotna *multiple-cell method*. Obie metody dostępne są w komercyjnych symulatorach, np. PVTsim.

2.5. Analityczne rozwiązania problemu mieszalności płynów

Rozwiązania analityczne bazują w głównej mierze na rozwiązaniu układów równań reprezentujących skład molekularny układu dwóch kontaktujących się płynów w warunkach równowagi fazowej. Rozwiązania tego typu polegają na identyfikacji linii kompozycyjnych (*tie-line*) łączących zrównoważone składy molowe i -tego składnika odpowiednio w fazie ciekłej i gazowej. W wyniku ciągłej zmiany składu rozpatrywanego układu linie kompozycyjne reprezentujące ów skład węglowodorowy skracają swoje długości i dążą do zera w punkcie krytycznym. Konstrukcja takich rozwiązań zakłada identyfikację linii kompozycyjnych każdego składnika oraz określenie ich położenia względem obszaru krytycznego. Jeżeli zbieżność jest nieznaczna, równania rozwiązuje się dla zwiększonej wartości ciśnienia i ponownie oblicza się długość linii kompozycyjnych. Dla płynów takich jak ropa naftowa, składających się z wielu składników (nie tylko węglowodorowych), rozwiązania analityczne wymagają obszernych obliczeń, dlatego powstają algorytmy wykorzystujące zależności geometryczne linii kompozycyjnych umiejscowionych w trójwierzchołkowym układzie współrzędnych.

W pracy Wanga i Orra [49] został wykorzystany punkt przecięcia I dwóch linii kompozycyjnych (*tie-lines*) A1–B1 i A2–B2, które są współpłaszczyznowe (rys. 2.6). W takim

rozwiązaniu punkty końcowe (A₁, A₂) reprezentują skład fazy gazowej, a (B₁, B₂) skład fazy ciekłej.



Rys. 2.6. Trójwierzchołkowy układ współrzędnych – współpłaszczyznowe linie kompozycyjne [49]

Współrzędne punktu I muszą spełniać warunek:

$$\underline{z}(I) = \beta_1 \underline{y}^{(1)} + (1 - \beta_1) \underline{x}^{(1)} = \beta_2 \underline{y}^{(2)} + (1 - \beta_2) \underline{x}^{(2)} \quad (2.4)$$

Równanie 2.4 dopuszcza zlokalizowanie punktu przecięcia I poza pozytywnym obszarem kompozycyjnym, gdzie frakcja gazowa β_1 i β_2 numerycznie przybiera wysokie wartości, gdy linie kompozycyjne są niemal równoległe. Równie dobrze wielkości frakcji gazowej mogą zmieniać się od minus nieskończoności do plus nieskończoności, gdy linie kompozycyjne zmieniają orientację, co powoduje trudności w obliczeniach numerycznych.

Zachowując warunki kolinearności, Jessen zmodyfikował równanie (2.4), zauważając, że musi istnieć również punkt przecięcia linii kompozycyjnych A1–B2 i A2–B1 (jak na rys. 2.6). Równanie 2.4 przybiera zatem postać:

$$\underline{z}(I^*) = \alpha \underline{y}^{(1)} + (1 - \alpha) \underline{x}^{(2)} = \beta \underline{y}^{(2)} + (1 - \beta) \underline{x}^{(1)} \quad (2.5)$$

Nowa postać równania ogranicza zakres zmiennych α i β do przedziału $[0; 1]$, co jest znacznie wygodniejsze z punktu widzenia obliczeń numerycznych. W globalnym ujęciu seria $n_c - 1$ krzyżujących się linii kompozycyjnych przybiera postać:

$$\begin{aligned} x_i^{j+1}(1 - \alpha_j) + y_i^j \alpha_j - x_i^j(1 - \beta_j) - y_i^{j+1} \beta_j = 0, \\ i = 1, \dots, n_c - 1, \quad j = 1, \dots, n_c - 2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

gdzie indeksy (i) i (j) określają odpowiednio numer składnika i numer linii kompozycyjnej.

Sekwencja linii kompozycyjnych musi łączyć ze sobą początkową linię kompozycyjną (*initial tie-line*) z iniekcyjną linią kompozycyjną (*injection tie-line*). Początkowy skład płynu złożowego z^{oil} i zatłaczanego gazu z^{inj} zostały opisane zależnością:

$$\begin{aligned} z_i^{oil} &= x_i^{j=1}(1 - \beta_{oil}) + y_i^{j=1} \beta_{oil} \\ z_i^{inj} &= x_i^{j=n_c-1}(1 - \beta_{inj}) + y_i^{j=n_c-1} \beta_{inj} \\ i &= 1, n_c - 1 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Równania (2.6) i (2.7) są rozwiązywane z zachowaniem warunku równowagi termodynamicznej:

$$x_i^j \hat{\varphi}_i^l - y_i^j \hat{\varphi}_i^v = 0, \quad i = 1, n_c; \quad j = 1, n_c - 1 \quad (2.8)$$

Ostatecznie, suma udziałów molowych frakcji równa jest jedności:

$$1 - \sum_{i=1}^{nc} x_i^j = 1 - \sum_{i=1}^{nc} y_i^j = 0, \quad j = 1, \dots, n_c - 1 \quad (2.9)$$

Najniższe ciśnienie, przy którym jedna z linii kompozycyjnych stanie się krytyczną linią kompozycyjną (*critical tie-line*), przyjmowane jest za minimalne ciśnienie mieszania (MMP).

Dla układu trójskładnikowego z zatłaczanym jednoskładnikowym gazem linie kompozycyjne mogą zostać wyznaczone przez algorytm obliczeń równowagi faz. W układzie trójskładnikowym jedynie początkowa i iniekcyjna linia kompozycyjna odgrywają rolę w wyznaczaniu MMP, a linie te dla układu o znanym składzie cząsteczkowym można łatwo wyznaczyć przy pomocy obliczeń równowagowych typu: negatywny rozdział faz (*negative flash*). Idea negatywnego rozdziału faz została rozpowszechniona przez Whitsona i Michelsena, proponujących rozluźnienie restrykcji dotyczącej punktu kompozycyjnego, który musiał znajdować się w obszarze dwufazowym, aby rozpaść się na dwie fazy zrównoważone. Dlatego obliczenia typu negatywnego rozdziału faz znalazły zastosowanie dla systemów reprezentowanych przez punkt kompozycyjny położony w obrębie jednofazowym. Obliczenia negatywnego rozdziału faz, jak i tradycyjne obliczenia równowagowe rozpoczynają założenie wstępnych stałych równowagi fazowej K_i dla wszystkich składników rozpatrywanego układu, najczęściej z zastosowaniem semianalitycznego równania Wilsona. Następnie rozwiązywane jest równanie Rachforda–Rice’a dla molowego udziału fazy gazowej \tilde{V} poprzez metodę iteracyjną Newtona [8, 9, 10]:

$$F(\tilde{V}) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_i(K_i - 1)}{1 + \tilde{V}(K_i - 1)} = 0 \quad (2.10)$$

gdzie:

Z_i – całkowity udział molowy i -tego składnika w mieszaninie,

K_i – stała równowagi i -tego składnika.

W przypadku negatywnego rozdziału faz \tilde{V} może przyjmować wartości większe od jedności bądź mniejsze od zera. Skład każdej z faz wyznacza się z równań:

$$\tilde{x}_i = \frac{Z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad , \quad i = 1, \dots, n_c \quad (2.11)$$

$$\tilde{y}_i = \frac{K_i Z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad , \quad i = 1, \dots, n_c \quad (2.12)$$

gdzie:

\tilde{x}_i – to molowy udział i -tego składnika w fazie ciekłej,

\tilde{y}_i – to molowy udział i -tego składnika w fazie gazowej mieszaniny.

Następnym etapem jest obliczenie z równania stanu Penga–Robinsona (PR EOS) współczynników fugatywności dla fazy ciekłej i gazowej oraz uaktualnienie stałych równowagi fazowej K_i metodą kolejnych przybliżeń.

$$\tilde{K}_i^{new} = \tilde{K}_i^{old} \frac{\hat{f}_i^L}{\hat{f}_i^V} \quad , \quad i = 1, \dots, n_c \quad (2.13)$$

gdzie:

\hat{f}_i^L, \hat{f}_i^V – to fugatywności odpowiednio fazy ciekłej i gazowej dla i -tego składnika układu.

Na ogół zatłaczany gaz zawiera mniej składników niż pierwotny płyn złożowy, dlatego iniekcyjna linia kompozycyjna została wzbogacona o jeden dodatkowy składnik, którym jest najcięższy komponent ropy naftowej. Zastosowanie takich obliczeń wprost często prowadzi do trudności ze znalezieniem rozwiązania. Wang i Orr [49] dokonali następujących modyfikacji przedstawionego algorytmu: z uwagi na fakt, że z iniekcyjnej linii kompozycyjnej (łącznie \tilde{x}_i z \tilde{y}_i) do punktu kompozycyjnego (Z_i) najcięższy składnik zanika, dlatego udział molowy fazy gazowej zatłaczanego gazu określony jest równaniem:

$$\tilde{V} = \frac{1}{1 - K_{n_c}} \quad (2.14)$$

gdzie:

K_{n_c} – to stała równowagi najcięższego składnika w płynie złożowym.

Skład fazy gazowej i ciekłej obliczany jest z równań (2.11) i (2.12), a stałe równowagi są bliżej określone równaniem (2.13). Whitson i Michelsen zauważyli, że wciąż pozostaje zakres udziału fazy gazowej, poza którym obliczenia równowagowe (negatywnego rozdziału faz) napotyka trudności obliczeniowe. Obszar, w którym znajduje się rozwiązanie dla molowego udziału fazy gazowej, jest ograniczony najniższą i najwyższą wartością stałej równowagi składników układu.

$$\frac{1}{1-K_{max}} < \tilde{V} < \frac{1}{1-K_{min}} \quad (2.15)$$

Zaprezentowana powyżej wersja obliczeń równowagowych przedstawionych przez Whitsona i Michelsena dobrze się sprawdza dla różnych układów kompozycyjnych ropy i gazu, jednak wciąż zdarzają się przypadki, w których molowy udział fazy gazowej zarówno ropy naftowej, jak i zatłaczanego gazu znajduje się poza przedziałem określonym równaniem (2.15).

Równanie linii kompozycyjnej (*tie-line*) przybiera postać:

$$\tilde{Z}_i = x_i [1 + (K_i - 1)\tilde{V}], \quad i = 1, \dots, n_c \quad (2.16)$$

gdzie:

n_c – liczba składników układu.

Przekształcając równanie (2.16), otrzymujemy:

$$\tilde{V} = \frac{\tilde{Z}_1 - x_1}{x_1(K_1 - 1)} \quad (2.17)$$

oraz

$$x_i = \frac{\tilde{Z}_i x_i (K_1 - 1)}{\tilde{Z}_1 (K_i - 1) + (K_1 - K_i)} \quad (2.18)$$

Przestrzeń kompozycyjna ułamka molowego fazy ciekłej i gazowej musi spełniać równanie:

$$x_i = \frac{\tilde{Z}_i x_i (K_1 - 1)}{\tilde{Z}_1 (K_1 - 1) + (K_1 - K_i)} \quad (2.19)$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} \frac{\tilde{Z}_i x_1 (K_1 - 1)(K_i - 1)}{(K_i - 1)\tilde{Z}_1 + x_1(K_1 - K_i)} = 0 \quad (2.20)$$

Równanie (2.20) jest rozwiązywane ze względu na x_1 dla założonych stałych równowagi, a następnie, obliczając fugatywności, uaktualniamy stałe równowagi fazowej K .

Wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) dla układu trójskładnikowego według algorytmu przedstawionego przez Wanga i Orra [49] przebiega w sposób następujący:

- 1) Zakłada się niskie ciśnienie startowe.
- 2) Znajduje się linie kompozycyjne ropy naftowej i zatłaczanego gazu według przedstawionego powyżej algorytmu negatywnego rozpadu faz.
- 3) Obliczana jest długość linii kompozycyjnych ze wzoru:

$$L_n = \sqrt{\sum_{i=1}^3 (\tilde{y}_i^n - \tilde{x}_i^n)^2} \quad (2.21)$$

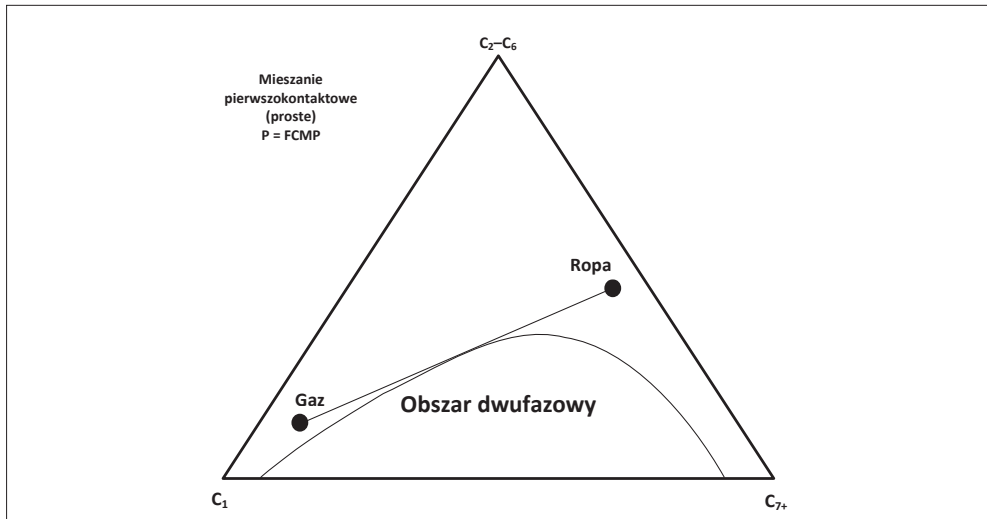
- 4) Wraz ze zbliżaniem się do punktu krytycznego długość linii kompozycyjnych L_n zmniejsza się, dążąc do zera. Gdy nie zachodzi zbieżność, kolejny cykl obliczeń przeprowadza się, zwiększając nieznacznie wartość ciśnienia. Wang i Orr rekomendują zwiększenie ciśnienia o 1 psia.

W rozdziale piątym prezentowany jest autorski model analityczny do wyznaczania MMP i współczynnika odropienia (RF, *recovery factor*).

Rozdział III – Mechanizmy wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla (CO₂)

3.1. Mieszanie proste – pierwszokontaktowe

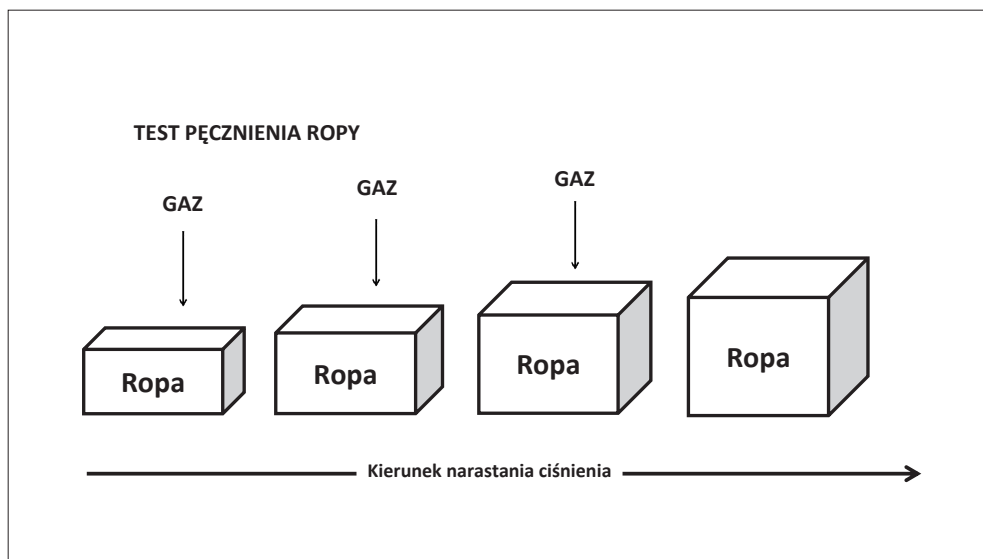
W określonych warunkach ciśnienia i temperatury zatłaczany gaz jest wprost mieszalny z ropą, gdy dowolna ich mieszanina tworzy jedną fazę. Ciśnienie, przy którym zachodzi to zjawisko, to ciśnienie mieszania prostego lub ciśnienie mieszania pierwszokontaktowego (FCMP, *first contact miscibility pressure*). Definicję tej wielkości graficznie przedstawia rysunek 3.1.



Rys. 3.1. Trójkątowy diagram kompozycyjny układu C₁, C₂-C₆, C₇₊ [37]

W przypadku ciśnienia mieszania prostego (FCMP) na trójwierzchołkowym wykresie reprezentującym pseudoukład płynów: zatłaczanego gazu i pierwotnego (oryginalnego) płynu złożowego – linia kompozycyjna wyrażająca możliwe kompozycje zmieszanych płynów jest styczna do linii równowagi faz bądź leży całkowicie w obszarze jednofazowym. Dla rzeczywistych układów wieloskładnikowych FCMP wyznacza się, konstruując wykres ciśnienia nasycenia ropy i zatłaczanego gazu w funkcji współczynnika mieszania α (*mixing ratio*).

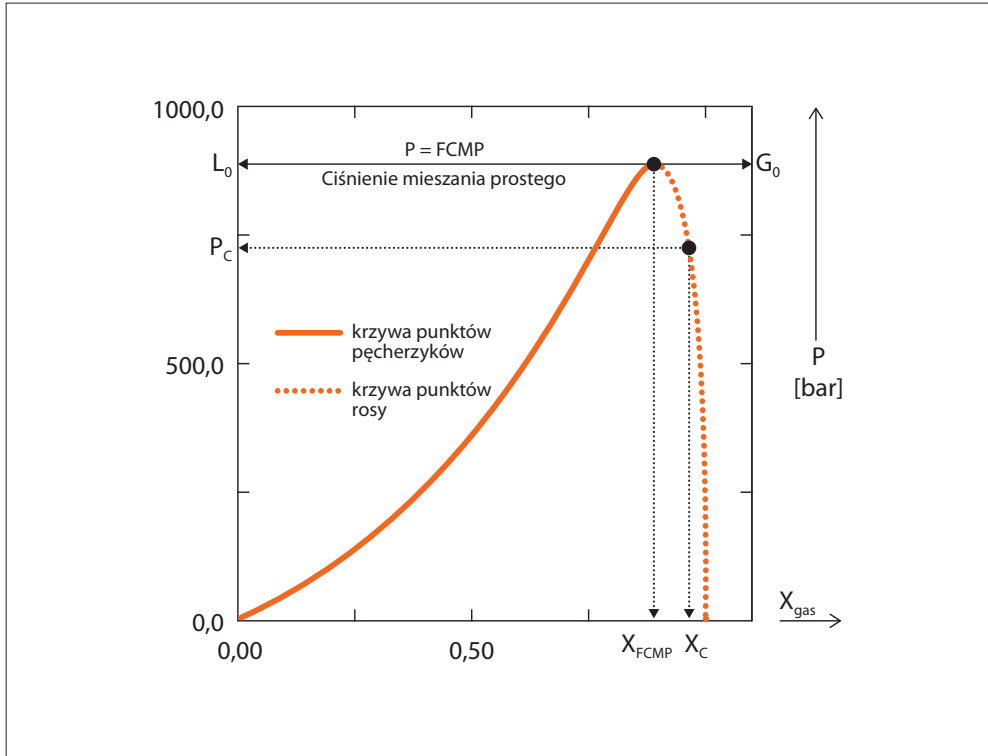
Wartość maksymalną na krzywej ciśnienia nasycenia przyjmuje się jako FCMP. W praktyce inżynierskiej badania kontaktowe nasycenia płynów nazywa się testem pęcznienia (*swelling test*) – rysunek 3.2.



Rys. 3.2. Schemat idealny testu pęcznienia ropy (*swelling test*) [37]

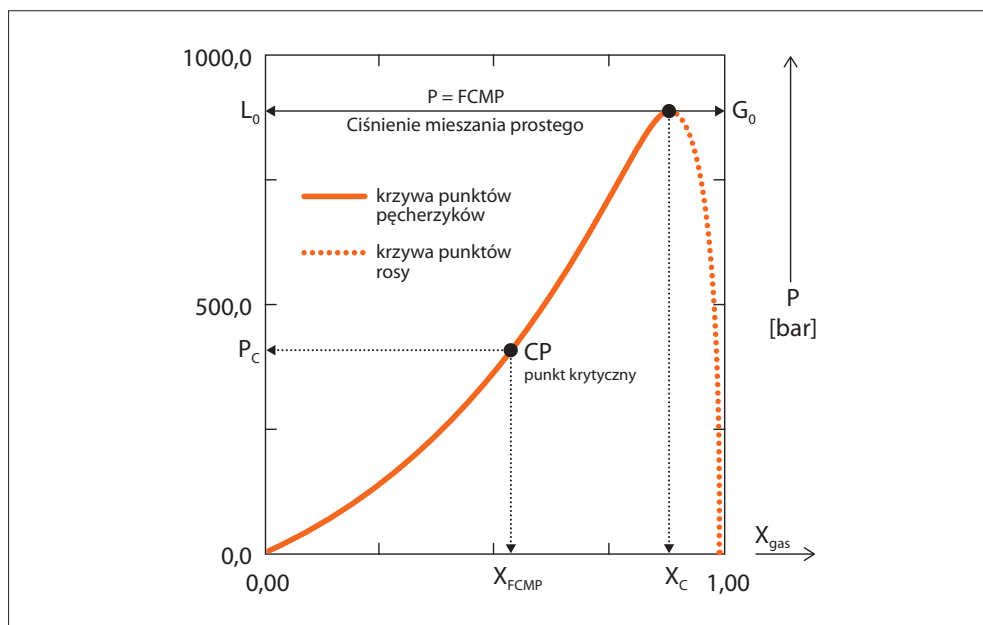
Rozpatrując pojęcie ciśnienia mieszania prostego (FCMP, *first contact miscibility pressure*) w układzie współrzędnych ciśnienia i koncentracji zatłoczonego gazu reprezentowanego przez ułamek molowy (X_{gaz}), maksymalny punkt wykresu przyjmuje się za FCMP. W powyższym rozumowaniu X_{gaz} definiuje się jako:

$$x_{\text{gaz}} = \frac{\text{liczba moli fazy gazowej}}{\text{liczba moli fazy gazowej} + \text{liczba moli ropy}} \quad (3.1)$$



Wykres 3.1. Ciśnienie mieszania prostego (FCMP, *first contact miscibility pressure*); punkt maksymalny zlokalizowany na krzywej pęcherzyków [20]

Przy ciśnieniu równym FCMP segment $[L_0 - G_0]$ łączący skład ropy i gazu jest styczny do krzywej fazowej, gdy osiąga wartość maksymalną. W zależności od składu układu oraz warunków temperatury i ciśnienia punkt przegięcia na krzywej nasycenia może być osiągnięty zarówno po krzywej pęcherzyków (*bubble point curve*) – wykres 3.1, jak i po krzywej punktów rosy (*dew point curve*), co przedstawia wykres 3.2.



Wykres 3.2. Ciśnienie mieszania prostego (FCMP, *first contact miscibility pressure*), punkt maksymalny zlokalizowany na krzywej punktów rosy [20]

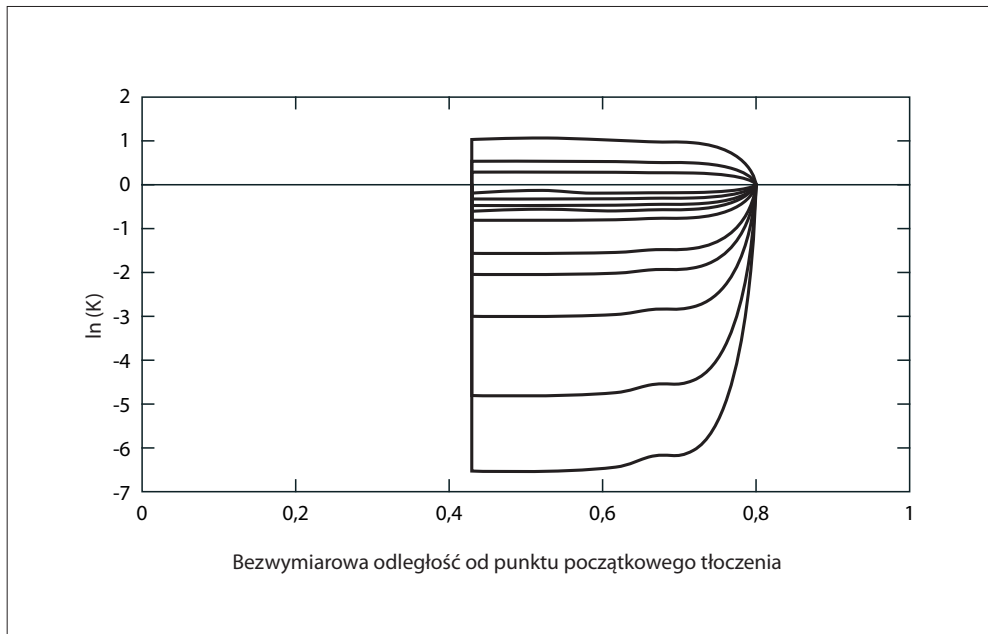
3.2. Mieszanie wielokontaktowe – *multicontact miscibility*

W przepływie dwufazowym migrujące przez ośrodek porowaty fazy: ciekła i gazowa poddawane są wielokrotnym wzajemnym kontaktom. W konsekwencji składniki płynów rozdzielają się pomiędzy fazę ciekłą i gazową, dążąc do stanu równowagi termodynamicznej. Migracja pojedynczych węglowodorów pomiędzy fazami może doprowadzić do powstania strefy mieszania całego systemu węglowodorów na trzy odmienne sposoby, poprzez:

- mechanizm parowania (*vaporizing gas drive*);
- mechanizm kondensacji (*condensing gas drive*);
- mechanizm złożony parowania/kondensacji (*combined vaporizing /condensing gas drive*).

3.3. Mechanizm parowania – *vaporizing gas drive (VGD)*

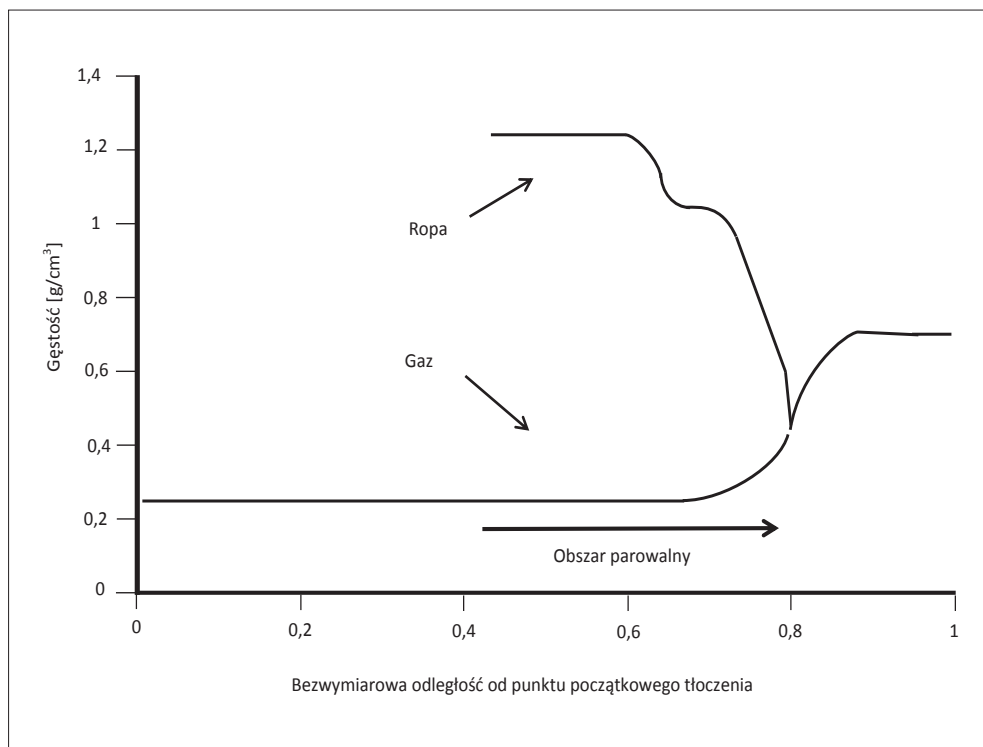
Gdy proces mieszalności jest determinowany mechanizmem parwalnym (VGD), składniki węglowodorów z grupy średnich (C₂–C₆) znajdujących się w ropie stopniowo odparowują do przepływającej fazy gazowej, czyniąc ją gęstsza. W pewnym interwale, podczas przemieszczania się, wzbogacona faza gazowa staje się lokalnie mieszalna z fazą ciekłą ropy. Cechę charakterystyczną zachodzącego w ten sposób zjawiska przedstawiają wykresy 3.3–3.4.



Wykres 3.3. Ilustracja multikontaktowego wypierania mieszalnego – mechanizm parwalny. Wykres przedstawia rozwój krzywych równowagi fazowej K wzdłuż kierunku wypierania [22]

Wykres 3.4 pokazuje, jak gęstość fazy gazowej zaczyna wzrastać w części parwalnej procesu wypierania (*displacement process*). W tym samym segmencie gęstość fazy ciekłej zaczyna maleć. Gęstości obu faz zbliżają się ku sobie, aż do momentu powstania jednofazowej mieszaniny u frontu wypierania. W przypadku przedstawionym na wykresie 3.4 segment

zmieszanych płynów jest na czele frontu wypierania ropy. Rozwój układu zmieszanych faz w sposób wielokrotnego kontaktu płynów jest możliwy do osiągnięcia w warunkach złożowych poprzez mechanizm parowania w wyniku zatłaczania gazu składającego się głównie z lekkich komponentów takich jak azot, dwutlenek węgla czy metan.

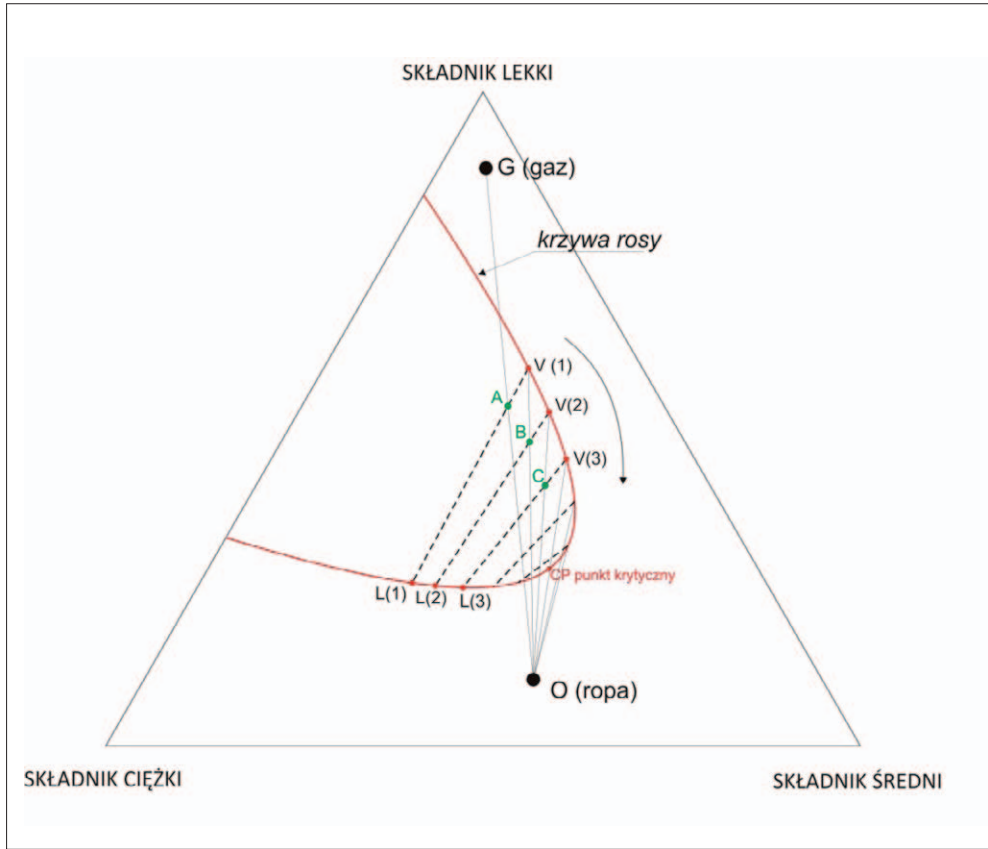


Wykres 3.4. Ilustracja multikontaktowego wypierania mieszalnego – mechanizm parowania.

Wykres przedstawia profil gęstości faz wzdłuż kierunku wypierania [22]

3.3.1. Układ linii kompozycyjnych (*tie-lines*) w procesie parowania

Przebieg procesu parownego odzwierciedla test multikontaktowego mieszania w koncepcyjnej komórce PVT, znany jako *multiple mixing cell test* (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Przebieg zmian linii kompozycyjnych (*tie-lines*) w procesie parownym [8]

Gaz **G** jest zatłaczany w celu wyparcia ropy **O**. Komora początkowo wypełniona jest gazem **G**. Ropa **O** jest wprowadzana do komory; wskutek kontaktu z gazem **G** powstaje nowa mieszanina **A**, która po osiągnięciu równowagi termodynamicznej rozdziela się na część ciekłą **L(1)** i gazową **V(1)**. Faza **L(1)** zostaje usunięta ze zbiornika, a dodawana jest świeża (oryginalna) ropa **O**. W wyniku tego powstaje nowa mieszanina o składzie **B**, reprezentowana przez zrównoważoną fazę ciekłą **L(2)** i gazową **V(2)**. Ponownie faza **L(2)** jest usuwana z komory, a do pozostającej fazy **V(2)** dodawana jest świeża ropa **O**. Zaobserwowane pary punktów **L(1)–V(1)**, **L(2)–V(2)**, **L(n)–V(n)** stanowią współrzędne linii kompozycyjnych, nazywanych również w polskich publikacjach naukowych konodami – w literaturze angielskojęzycznej najczęściej używany jest termin *tie-lines*. Z każdym

kontaktem płynów w komorze PVT długości linii kompozycyjnych skracają się wraz z przemieszczaniem się w stronę punktu krytycznego. Ich długość (konody, *tie-lines*) można wyznaczyć z prostego wyrażenia

$$TL = \sqrt{\sum_1^{n_c} (x_i - y_i)^2}$$

gdzie:

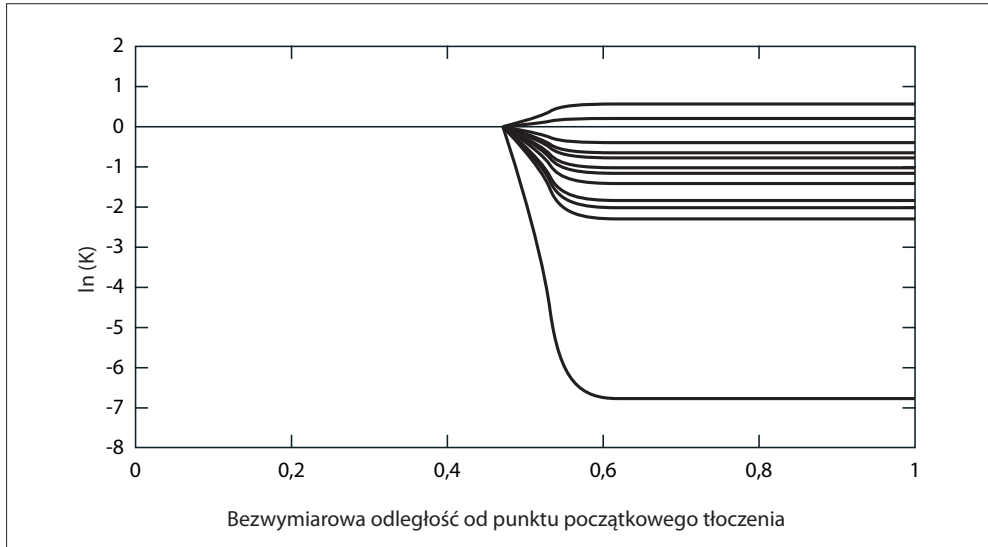
n_c – liczba składników układu,

x_i, y_i – procentowe udziały molowe i -tego składnika mieszaniny odpowiednio w fazie ciekłej i gazowej.

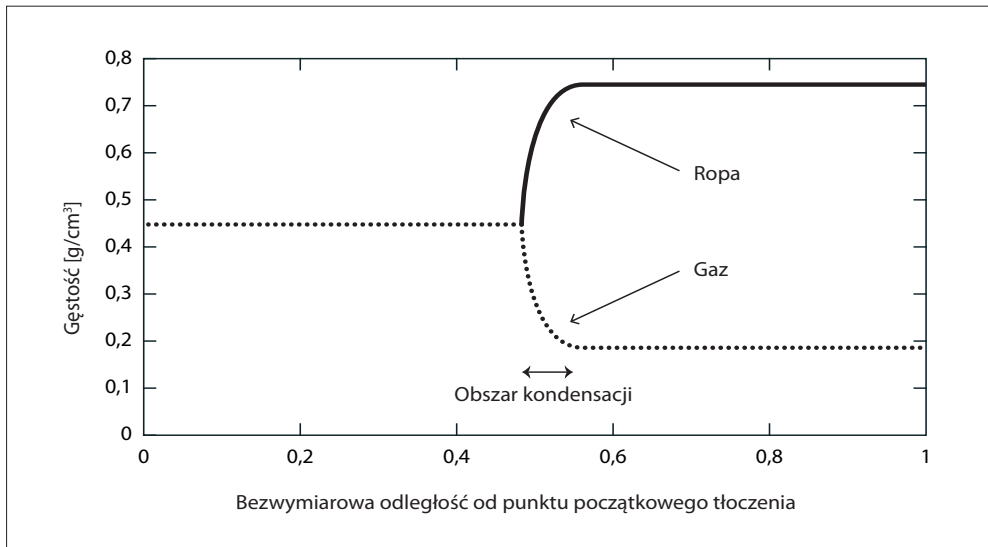
Proces jest kontynuowany, dopóki skład mieszaniny w komorze nie osiągnie punktu krytycznego CP (gęstość i objętość molowa fazy ciekłej i gazowej są sobie równe, a długość linii kompozycyjnej $TL = 0$). Jednakże w zakresie ciśnień poniżej minimalnego ciśnienia mieszania długości linii kompozycyjnych, mimo wielokrotnych kontaktów płynów, przyjmują wartości większe od zera. Dlatego testy typu *multiple mixing cell* prowadzi się dla różnych wartości ciśnienia, na ogół nieznacznie je zwiększając. Ciśnienie, przy którym $TL = 0$, przyjmujemy za minimalne ciśnienie mieszania.

3.4. Mechanizm kondensacji – *condensing gas drive* (CGD)

W innym przypadku, gdy zatłaczany gaz (np. CO_2) zawiera bądź jest wzbogacony w średnie i cięższe składniki węglowodorowe, inny mechanizm będzie kontrolował przebieg i rozwój strefy mieszania. Gdy wzbogacony gaz wchodzi w kontakt z ropą naftową, składniki z grupy średnich i cięższych węglowodorów mogą zacząć kondensować do ropy, tworząc lżejszą fazę ciekłą. Gdy zjawisko mieszalności powstaje w ten sposób, mechanizmem kontrolującym powstanie strefy mieszania jest mechanizm kondensacji CGD (*condensing gas drive*). Cechy charakterystyczne zjawiska przedstawiają wykresy 3.5–3.6. Gęstość fazy gazowej maleje w obszarze kondensacji, ponieważ średnie składniki migrują do fazy ciekłej. Oryginalny, zatłaczany gaz staje się lokalnie mieszalny z lżejszą fazą ciekłą w końcowej części obszaru dwufazowego. W takim przypadku strefa zmieszana nie pokrywa się z frontem wypieranej ropy, lecz jest usytuowana na końcu obszaru kondensacji.



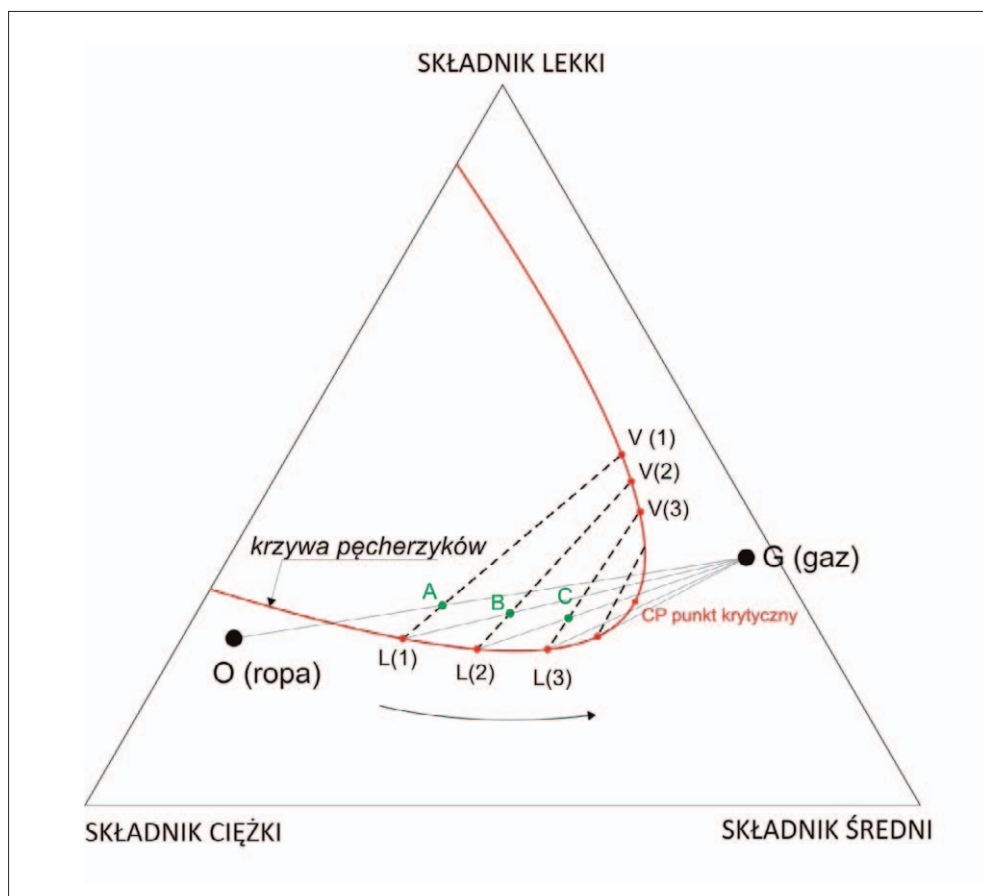
Wykres 3.5. Ilustracja multikontaktowego wypierania mieszalnego – mechanizm kondensacji. Wykres przedstawia rozwój krzywych równowagi fazowej K wzdłuż kierunku wypierania [22]



Wykres 3.6. Ilustracja multikontaktowego wypierania mieszalnego – mechanizm kondensacji. Wykres przedstawia profil gęstości faz wzdłuż kierunku wypierania [22]

3.4.1. Układ linii kompozycyjnych (*tie-lines*) w procesie kondensacji

Przebieg procesu idealowo również odpowiada testowi *multiple mixing cell*, lecz technicznie jest jego lustrzanym odbiciem (rys. 3.4).



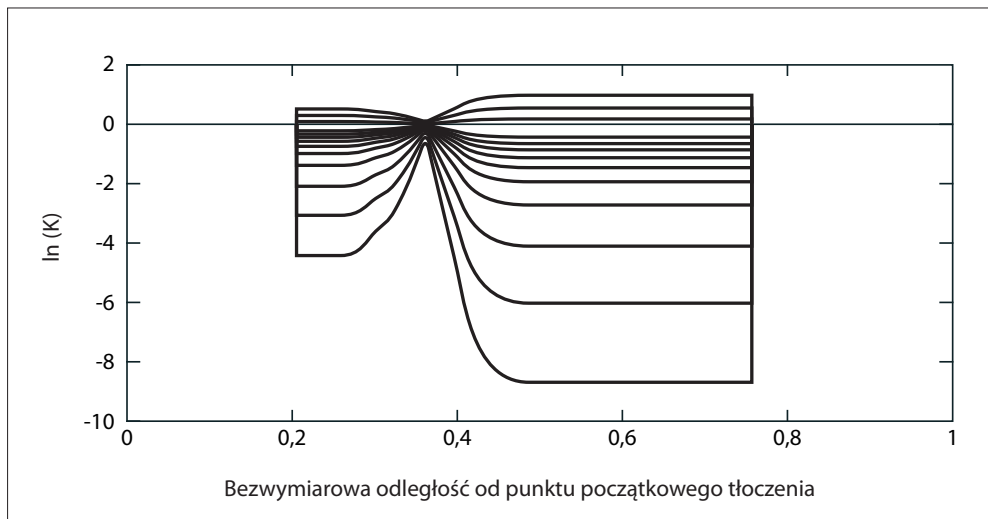
Rys. 3.4. Przebieg zmian linii kompozycyjnych (*tie-lines*) w procesie kondensacji [8]

Komora początkowo wypełniona jest ropą **O**. Gaz **G** jest wprowadzany do komory i w wyniku kontaktu z ropą **O** tworzy się nowa mieszanina o składzie **A**, która po osiągnię-

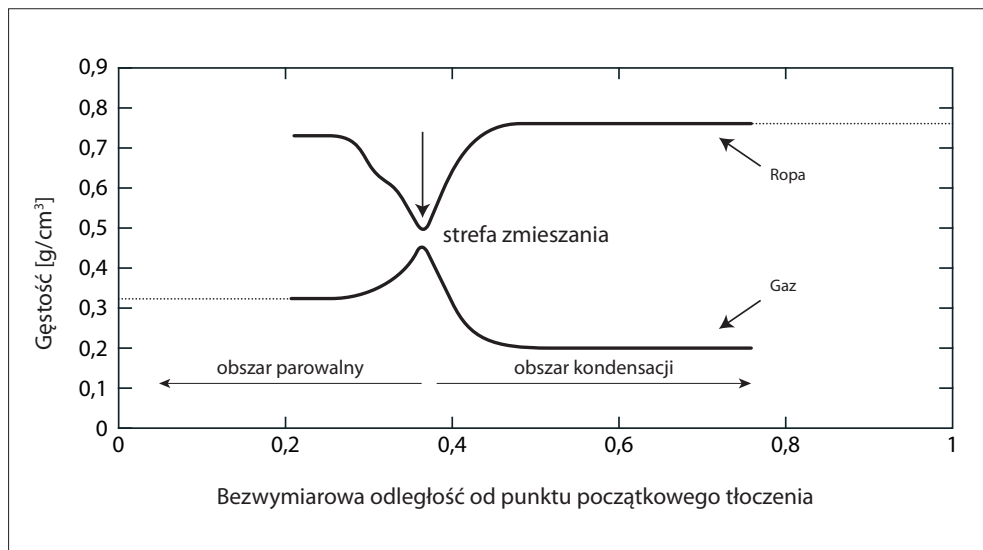
ciu równowagi termodynamicznej rozdziela się na część ciekłą $L(1)$ i gazową $V(1)$. Faza gazowa $V(1)$ jest usuwana z komory, a zatłoczony zostaje ponownie świeży gaz G . Skutkuje to powstaniem nowej mieszaniny o składzie B w postaci fazy ciekłej $L(2)$ i gazowej $V(2)$. Proces jest kontynuowany, dopóki skład mieszaniny w komorze nie zbiegnie się do punktu krytycznego CP (gęstość i objętość molowa fazy ciekłej i gazowej są sobie równe). Ciśnienie, przy którym to nastąpi, przyjmuje się za minimalne ciśnienie mieszania.

3.5. Połączony mechanizm parowo-kondensacyjny (*combined mechanism*)

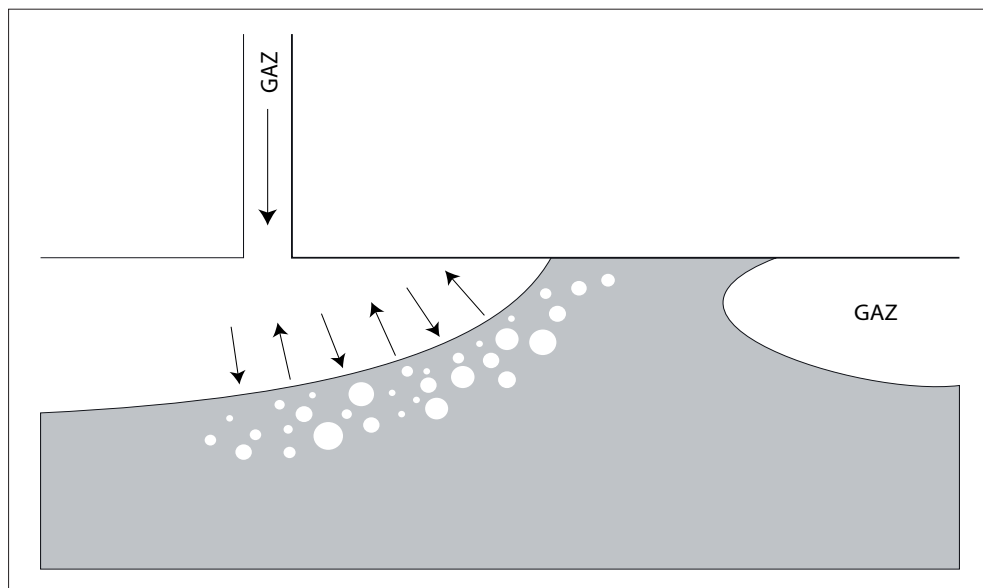
Zick (1986) [55], a później Stalkup (1987) [45] odkryli występowanie połączonych mechanizmów parowania i kondensacji towarzyszących mieszalnemu procesowi wypierania ropy naftowej. Teza ta zakładała współistnienie segmentu parownego i kondensacyjnego wzdłuż kierunku wypierania. Typowe dla tego zjawiska cechy przedstawiają wykresy 3.7–3.8.



Wykres 3.7. Profil stałych równowagi fazowej K wzdłuż kierunku wypierania w funkcji odległości od punktu tłoczenia [22]



Wykres 3.8. Zamiana gęstości płynów wzdłuż kierunku wypierania dla połączonego mechanizmu parowalno-kondensacyjnego [22]



Rys. 3.5. Rozwój strefy mieszania pomiędzy odwiertem iniekcyjnym a konturem wypierania [22]

Interpretując wykres 3.8 od strony (lewej) iniekcji, można zauważyć, że gęstość fazy gazowej wzrasta wzdłuż kierunku wypierania z powodu odparowywania średnich składników znajdujących się w oryginalnym płynie złożowym. Wówczas w strefie semi-mieszalnej składniki średnie zaczynają migrować powrotnie do fazy ciekłej wskutek procesu kondensacji, tworząc segment kondensacyjny wzdłuż kierunku przepływu. Naczelną tezę łączonego mechanizmu wypierania jest dwukierunkowość migracji składników ropy i zatłaczanego gazu, co oznacza, iż strefa zmieszana płynów będzie się znajdować pomiędzy odwiertem iniekcyjnym a frontem wypierania na kontakcie ropa-gaz [55] (rys. 3.5)

Odkrycie istnienia łączonego mechanizmu wypierania węglowodorów było kamieniem milowym w rozumieniu i dalszym modelowaniu procesów (EOR).

Rozdział IV – Badania laboratoryjne

4.1. Materiał badawczy

Istotnym elementem niniejszej pracy są badania laboratoryjne zatłaczania dwutlenku węgla do fizycznego modelu złoża typu cienka rurka, znanego w literaturze jako *slim tube test*. Badania przeprowadzono na próbce ropy naftowej ze złoża Radoszyn, leżącego na Niżu Polskim, w pobliżu Zielonej Góry. Próbkę została pobrana z separatora, następnie określono jej właściwości fizykochemiczne, takie jak: gęstość (0,8333 g/ml w temp. 15°C; 0,8299 g/ml w temp. 20°C), średnią masę cząsteczkową (191,4 g/mol) oraz indywidualny skład węglowodorów metodami chromatografii gazowej i destylacji TBP, przedstawiony w tabeli 4.1. Rekombinację próbki ropy separatorowej oraz jej kompleksowe badania kontaktowe przeprowadzono w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, oddział w Krośnie.

Tabela 4.1. Skład ropy ze złoża Radoszyn uzyskany na podstawie destylacji TBP

Radoszyn 5k – skład ropy złożowej <small>(PVTsim płyn 10 SRK-P(T))</small>						
Składnik	% molowy	Masa ¹ mol.	Gęstość ¹ cieczy	T _{kryt.}	P _{kryt.}	Ac-factor
		[g/mol]	[g/cm ³]	[°C]	[bara]	[–]
H ₂	0,001	2,016		–239,95	12,97	–0,220
N ₂	4,882	28,014		–146,95	33,94	0,040

Radoszyn 5k – skład ropy złożowej (PVTsim płyn 10 SRK-P(T))						
Składnik	% molowy	Masa ¹ mol.	Gęstość ¹ cieczy	T _{kryt.}	P _{kryt.}	Ac-factor
		[g/mol]	[g/cm ³]	[°C]	[bara]	[–]
CO₂	0,708	44,010		31,05	73,76	0,225
H₂S	2,184	34,080		100,05	89,37	0,100
C₁	15,638	16,043		–82,55	46,00	0,008
C₂	9,196	30,068		32,25	48,84	0,098
C₃	8,957	44,080		96,65	42,46	0,152
iC₄	3,227	57,107		134,95	36,48	0,176
nC₄	5,310	56,959		152,05	38,00	0,193
iC₅	1,734	73,073		187,25	33,84	0,227
nC₅	4,783	76,136		196,45	33,74	0,251
C₆	4,071	83,303	0,6692	234,25	29,69	0,296
C₇	3,787	94,065	0,7182	255,95	31,23	0,462
C₈	3,673	107,000	0,7490	279,23	26,74	0,510
C₉	3,606	121,000	0,7758	301,62	23,31	0,561
C₁₀	3,208	134,999	0,7902	321,02	20,43	0,611
C₁₁	2,422	150,000	0,8018	339,95	18,12	0,665
C₁₂	1,704	172,999	0,8156	366,33	15,61	0,748
C₁₃	1,785	179,000	0,8171	372,63	15,05	0,769
C₁₄	1,599	193,000	0,8241	387,20	14,05	0,819

Radoszyn 5k – skład ropy złożowej (PVTsim płyn 10 SRK-P(T))						
Składnik	% molowy	Masa ¹ mol.	Gęstość ¹ cieczy	T _{kryt.}	P _{kryt.}	Ac-factor
		[g/mol]	[g/cm ³]	[°C]	[bara]	[–]
C ₁₅	1,098	207,000	0,8395	402,07	13,53	0,868
C ₁₆	1,319	216,000	0,8420	410,56	13,03	0,900
C ₁₇	1,222	225,000	0,8422	418,62	12,52	0,931
C ₁₈	1,031	231,000	0,8440	424,07	12,26	0,952
C ₁₉	1,279	239,000	0,8493	431,53	12,03	0,980
C ₂₀	0,819	263,000	0,8643	453,11	11,47	1,063
C ₂₁	0,777	281,000	0,8718	468,29	11,06	1,124
C ₂₂	0,679	291,000	0,8766	476,59	10,89	1,158
C ₂₃	0,828	307,000	0,8780	488,96	10,49	1,212
C ₂₄	0,724	322,000	0,8802	500,38	10,19	1,262
C ₂₅	0,722	334,000	0,8831	509,48	10,01	1,302
C ₂₆	0,418	351,000	0,8870	522,10	9,77	1,358
C ₂₇	0,481	361,000	0,8905	529,54	9,68	1,390
C ₂₈	0,449	376,000	0,8940	540,36	9,52	1,439
C ₂₉	0,478	405,000	0,8973	560,46	9,18	1,531
C ₃₀₊	5,203	536,000	0,9316	661,59	8,68	1,928
Ogółem	100,000	184,49	0,837			

¹ Gęstość cieczy w 1,01 bara i 15°C

Źródło: Określono na podstawie rezultatów pomiarów i obliczeń otrzymanych podczas destylacji TBP.

4.2. Przebieg badań

Zasadnicza część badań polegała na izobarycznym zatłaczaniu CO₂ do fizycznego modelu złoża, czyli rurki wypełnionej materiałem porowym, wysyczonej ropą złożową, znajdującą się w temperaturze złożowej, równej dla wszystkich kroków testu: 93,5°C. Eksperyment podzielono na cztery technicznie identyczne etapy, każdorazowo zwiększając ciśnienie tłoczenia w zakresie od 10 MPa do 30 MPa. Po wypełnieniu przestrzeni porowej cienkiej rurki ropą złożową przystąpiono do tłoczenia CO₂ i rejestracji następujących parametrów: czasu trwania eksperymentu, ciśnienia na wlocie i wylocie z rurki, objętości zatłoczonego CO₂ w warunkach badania (P_{inj} , T_{inj}), objętości odebranej ropy i gazu w warunkach standardowych (P_{sc} , T_{sc}); obserwowano również zmianę barwy wypływającego medium.

Przygotowany na potrzeby eksperymentu CO₂ znajdował się w zasobniku ciśnieniowym pompy wolumetrycznej o objętości 0,5 dm³. Każdorazowo CO₂ sprężano do wartości ciśnienia, przy którym prowadzony był test. Pompą wolumetryczną (sterowaną ręcznie) tłoczono CO₂ do cienkiej rurki w porcjach po 10 cm³ (P_{inj} , T_{inj}). Z uwagi na ograniczenia techniczne stanowiska badawczego zasobnik ciśnieniowy, z którego zatłaczano CO₂, znajdował się w temperaturze otoczenia, dopiero doprowadzony do olejowej komory termicznej osiągał temperaturę testu 93,5°C, odpowiadającą temperaturze złożowej. Utrzymując stały gradient ciśnienia nieprzekraczający 1 MPa, zatłoczono w każdym kroku testu 210 cm³ (P_{inj} , T_{inj}) CO₂, co zajmowało od 280 min (4:40) dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 10$ MPa do 430 min (7:10) dla $P_{inj} = 30$ MPa. Tłoczenie CO₂ przebiegło zgodnie z założeniami, a otrzymane rezultaty potwierdziły przewidywany układ krzywych prezentowanych na wykresie 4.1.

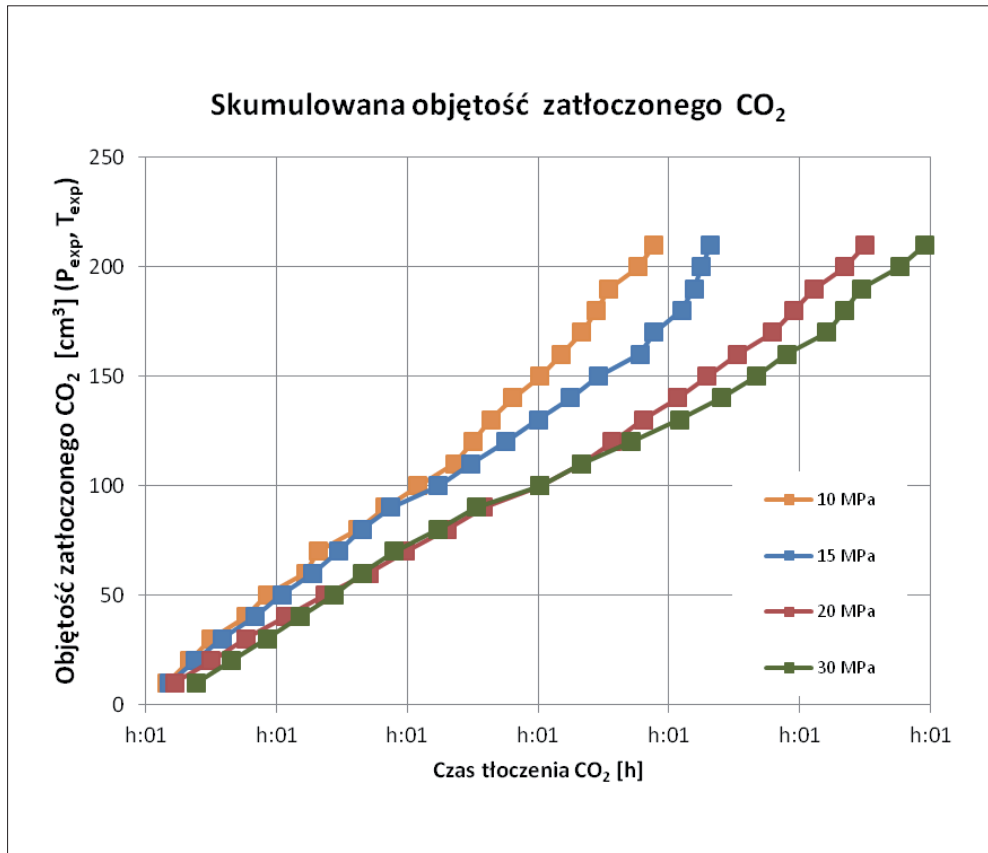
4.3. Odbierane medium

W trakcie każdego kroku testu mierzono objętość odbieranego medium, przy czym pomiaru dokonywano bezpośrednio po zatłoczeniu kolejnej porcji $V_{inj} = 10$ cm³ CO₂. Wytłoczona ropa trafiała do naczynia separacyjnego, gdzie odczytywano jej objętość w warunkach otoczenia, zaś odebraną fazę gazową kierowano do gazomierza. Gaz był wypuszczany bezpowrotnie poza układ pomiarowy, natomiast w charakterystycznych momentach testu wytłaczany gaz pobierano do pipet szklanych i poddawano dalszej analizie chromatograficznej. Na wykresie 4.2 przedstawiono graficznie profile odbieranej ropy mierzone w warunkach standardowych w funkcji czasu tłoczenia CO₂. Do momentu

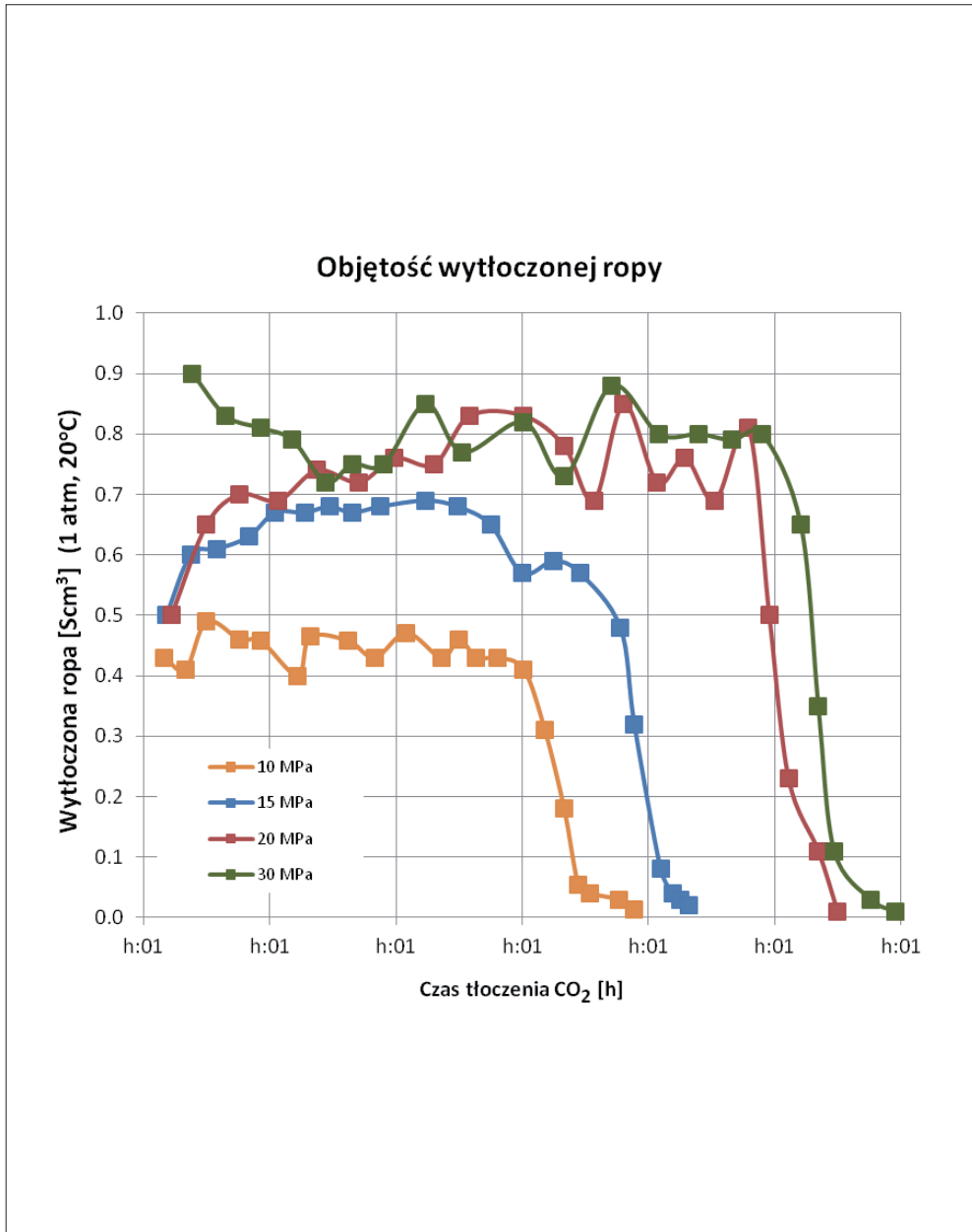
przebiegu frontu CO_2 rejestrowano zbliżone, utrzymujące się na jednym poziomie objętości wyciążanej ropy, które przyjmowały średnio wartości:

- $4,3 \text{ cm}^3$ dla $P_{\text{inj}} = 10 \text{ MPa}$;
- $6,8 \text{ cm}^3$ dla $P_{\text{inj}} = 15 \text{ MPa}$;
- $7,5 \text{ cm}^3$ dla $P_{\text{inj}} = 20 \text{ MPa}$;
- $8,0 \text{ cm}^3$ dla $P_{\text{inj}} = 30 \text{ MPa}$.

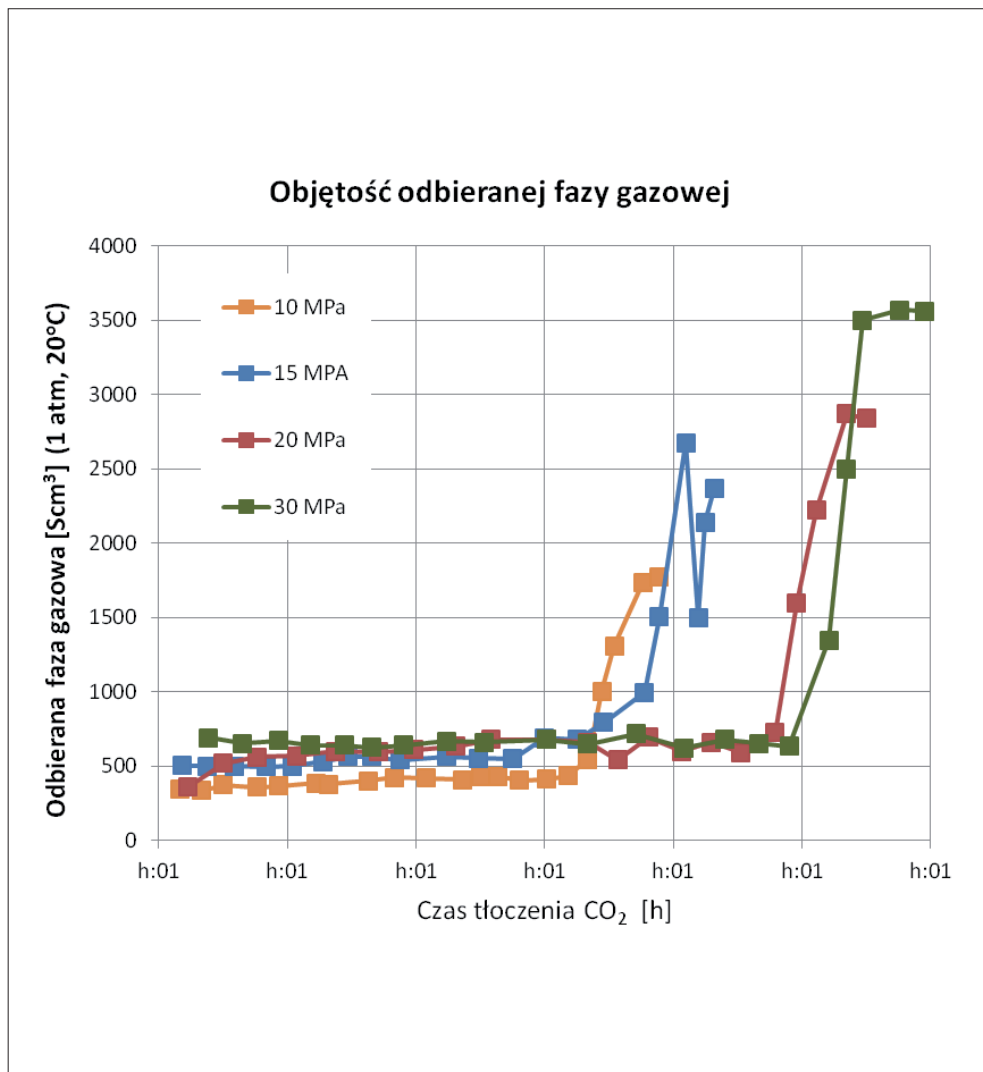
Po przebiegu frontu CO_2 obserwowano gwałtowny spadek objętości ropy, któremu towarzyszył również nagły wzrost przepływu fazy gazowej, co przedstawia wykres 4.3.



Wykres 4.1. Objętość tłoczonego CO_2 w funkcji czasu dla wszystkich ciśnień eksperymentu 10–30 MPa



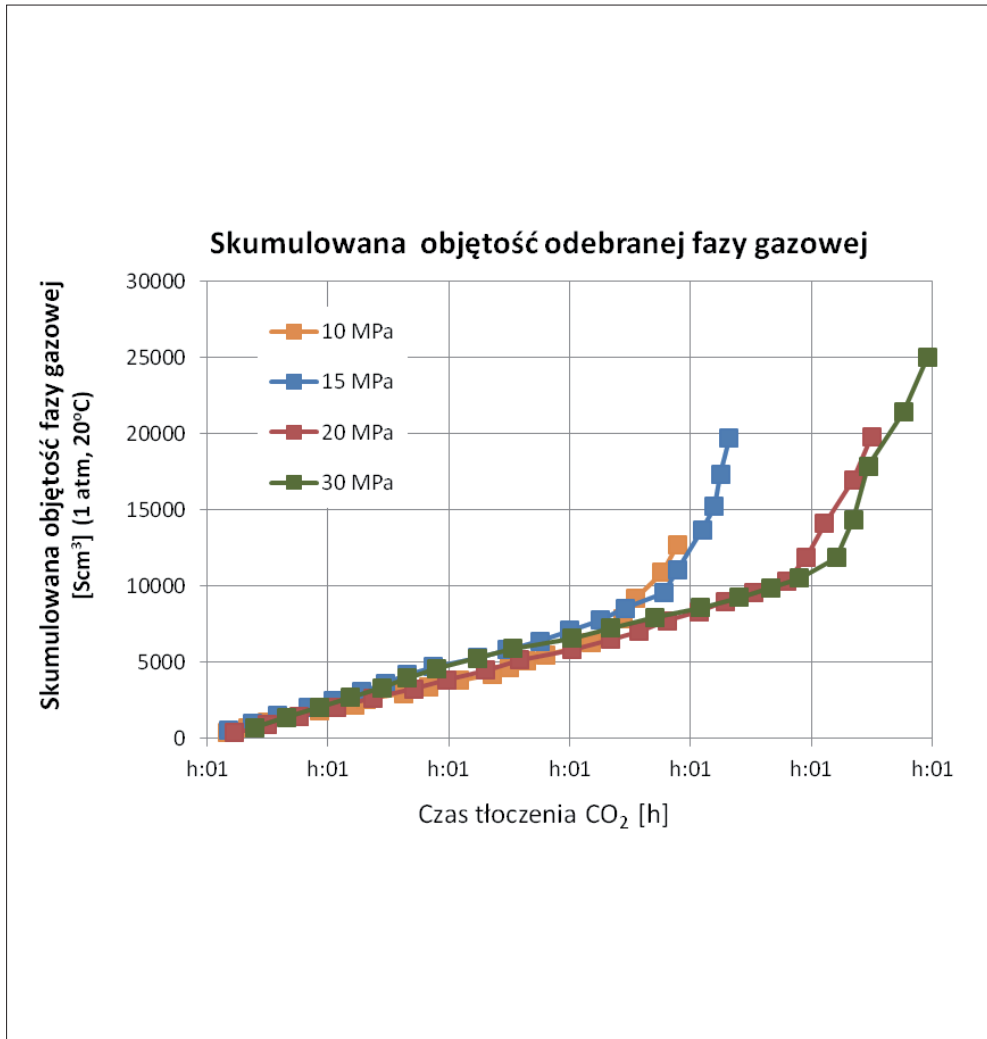
Wykres 4.2. Wytłaczana ropa mierzona w warunkach standardowych i wyrażana w cm³. Pomiar realizowano interwałowo, tzn. każdorazowo po zatłoczeniu 10 cm³ CO₂



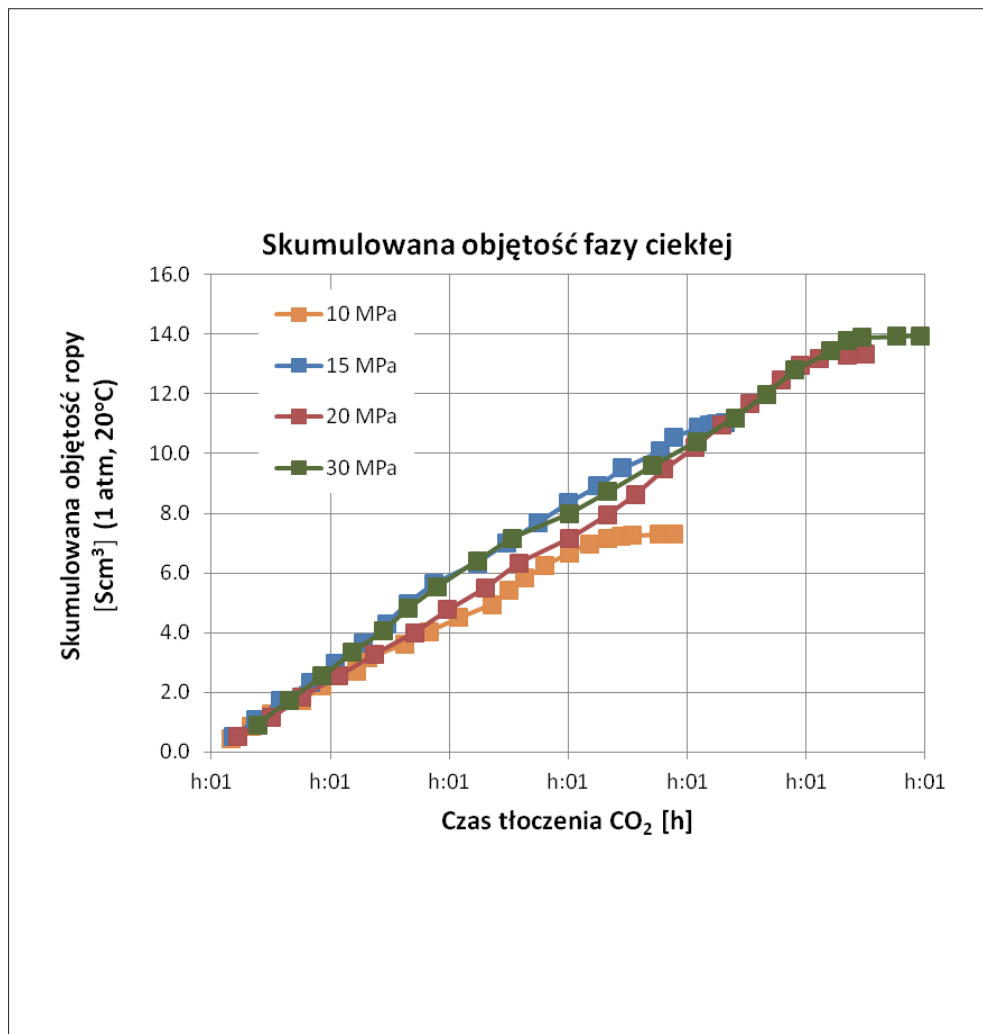
Wykres 4.3. Odbierana faza gazowa we wszystkich krokach testu

Zsumowanie objętości fazy gazowej zarejestrowanej w poszczególnych krokach czasowych pozwala wykreślić krzywą skumulowanego wydatku gazu dla wszystkich ciśnień eksperymentu – wykres 4.4. Przy ciśnieniu $P_{inj} = 10$ MPa otrzymano skumulowaną objętość gazu $12\,666$ cm³; dla $P_{inj} = 15$ MPa – $19\,713$ cm³; dla $P_{inj} = 20$ MPa – $19\,810$ cm³; dla

$P_{inj} = 30 \text{ MPa} - 24\,995 \text{ cm}^3$. Analogiczne krzywe wykreślono również dla odbieranej fazy ciekłej – wykres 4.5. Kumulując cząstkowe dane pomiarowe, otrzymujemy dla poszczególnych ciśnień: $P_{inj} = 10 \text{ MPa} - 73 \text{ cm}^3$; $P_{inj} = 15 \text{ MPa} - 110,3 \text{ cm}^3$; $P_{inj} = 20 \text{ MPa} - 133,2 \text{ cm}^3$; $P_{inj} = 30 \text{ MPa} - 139,4 \text{ cm}^3$.



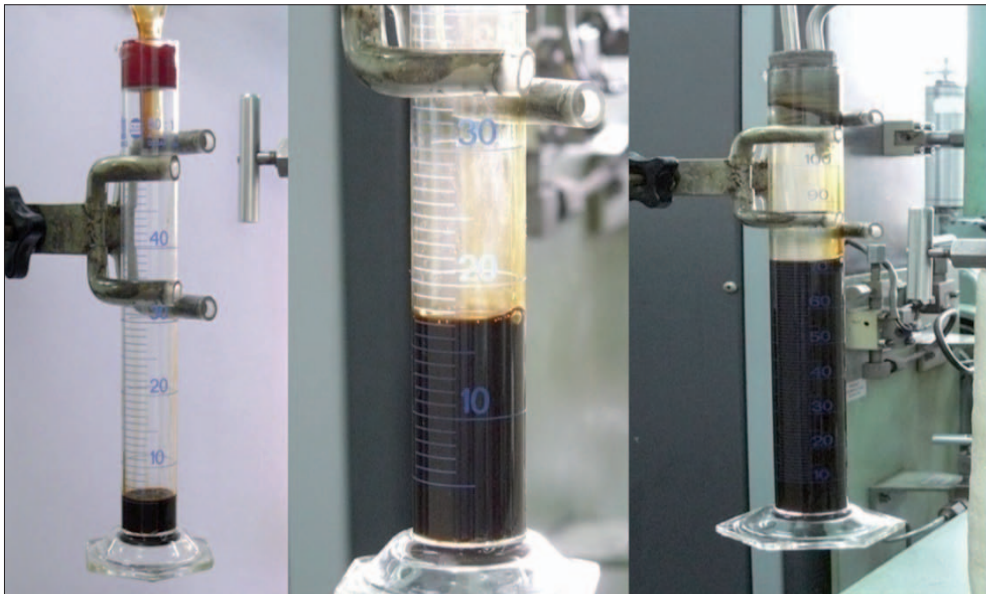
Wykres 4.4. Krzywa skumulowanego wydatku gazu dla wszystkich ciśnień eksperymentu: 10–30 MPa



Wykres 4.5. Skumulowana objętość wytlóczonej ropy dla ciśnień 10–30 MPa

Prezentowane dane, w tym te dotyczące objętości wytlóczonej ropy, pochodzą z bezpośredniej rejestracji w czasie trwania testu. Po ukończeniu każdego etapu testu napotymano na trudności ze zbilansowaniem otrzymanych wielkości szcerpanej ropy. Bezpośrednio po pomiarze szcerpana ropa przekraczała swą pierwotną objętość (175 cm³), która była zatłoczona do cienkiej rurki. Fakt ten potwierdza znane i opisane w literaturze

zjawisko pęcznienia ropy nasyconej CO_2 . Ropa pozostawiona w otwartych cylindrach separacyjnych w warunkach otoczenia ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 20^\circ\text{C}$) po trzech dobach zmniejszyła swoją objętość. Skurcz ropy zawarł się w przedziale od 3% do 6%, przy czym największą zmianę objętości odnotowano dla najwyższego ciśnienia tłoczenia. Fotografia 4.1 przedstawia cylindry separacyjne, do których kierowany był strumień wytlaczonego medium (ciecz i gaz).



Fot. 4.1. Separatory w różnych momentach czasowych jednego kroku testu (fot. autor)

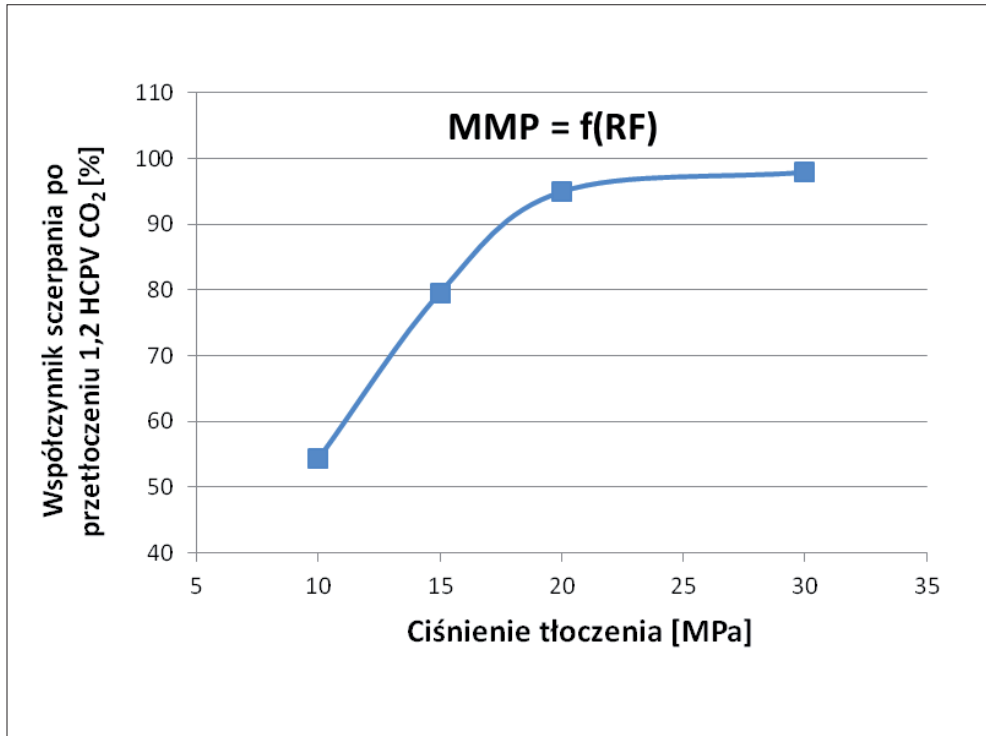
Odczytując dane uwzględniając skurcz wytłoczonej ropy, przedstawione w tabeli 4.2, skonstruowano wykres współczynnika szcerpania (*recovery factor*) w funkcji ciśnienia tłoczenia. Budowa krzywych szcerpania węglowodorów jest ogólnie akceptowaną i stosowaną w przemyśle naftowym metodą laboratoryjnego wyznaczenia minimalnego ciśnienia mieszania (MMP, *minimum miscibility pressure*). Tabela 4.2 zawiera współczynniki objętościowe (B_o) ropy naftowej dla poszczególnych wartości ciśnienia tłoczenia wyznaczone w badaniach różnicowych w komorze PVT, które przyjmują wartości: dla $P_{inj} = 10 \text{ MPa}$ – $B_o = 1,342$; $P_{inj} = 15 \text{ MPa}$ – $B_o = 1,330$; $P_{inj} = 20 \text{ MPa}$ – $B_o = 1,327$; $P_{inj} = 30 \text{ MPa}$ – $B_o = 1,308$.

Tabela 4.2. Współczynniki szcerpania węglowodorów RF (recovery factor, %) po przetłoczeniu 1,2 objętości porowej zajmowanej pierwotnie przez ropę (1,2 HCPV, hydrocarbon pore volume)

V porów [cm ³]	B _o	Ciśnienie [MPa]	Objętość ropy po skurczu, N _p [Scm ³]	N _p * B _o	Współczynnik szcerpania, RF [%]
175	1,342	10	70,81	95,03	54,30
	1,330	15	104,79	139,36	79,64
	1,327	20	125,21	166,15	94,94
	1,308	30	131,04	171,40	97,94

Dysponując powyższymi danymi, wykreślono krzywą szcerpania węglowodorów i wyznaczono wartość minimalnego ciśnienia mieszania MMP (wykres 4.6). Charakterystyczne załamanie krzywej oddzielające część niemieszalną i mieszalną wskazuje wartość MMP.

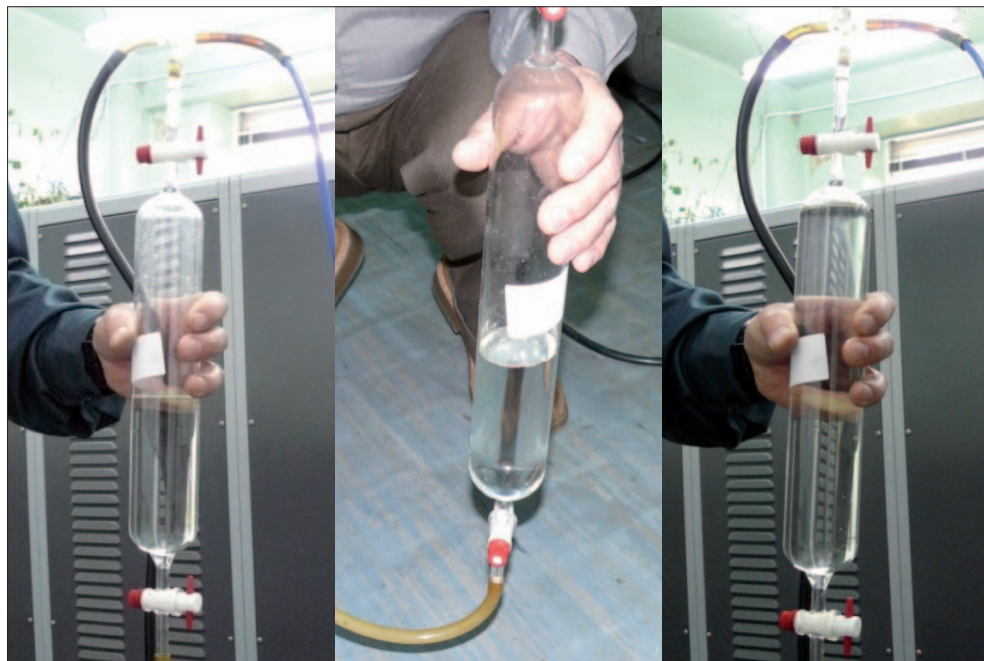
Oszacowane na podstawie krzywej współczynnika odropienia minimalne ciśnienie mieszania MMP dla badanej ropy wyniosło ~18 MPa. Zaobserwowano liniowo postępujący wzrost współczynnika szcerpania węglowodorów do momentu osiągnięcia warunków mieszalnych, a następnie załamanie i wyraźne spłaszczenie profilu odropienia. Charakterystyka wzrastania współczynnika odropienia/szcerpania jest bliźniaczo podobna do przykładów prezentowanych w literaturze. Jakkolwiek test na cienkiej rurce jest standardem w branży naftowej, brak jest jednoznacznie sprecyzowanej procedury prowadzenia badań – badaczowi pozostawia się szeroką dowolność w doborze parametrów eksperymentu. Najbardziej istotnym warunkiem prawidłowego przeprowadzenia testu RF f(MMP) jest przetłoczenie przez ciekłą rurkę medium wypierającego o objętości co najmniej 1,2 objętości ośrodka porowego.



Wykres 4.6. Współczynnik szcerpania węglowodorów RF (*recovery factor*) po przetłoczeniu przez *slim tube* 1,2 objętości porów dla wszystkich ciśnień testu: 10–30 MPa

4.4. Analiza chromatograficzna

Chromatografia gazowa to technika analityczna umożliwiająca procentowe ustalenie składu mieszanin związków chemicznych, w których to mieszaninach występuje ich nawet kilkaset. Stosując klasyczną detekcję, umożliwia się identyfikację składników mieszaniny. Chromatografia gazowa jest najczęściej wykorzystywaną metodą do szybkiej analizy złożonych mieszanin związków chemicznych oraz oceny czystości tych związków, zarówno w przemyśle, jak i w rozmaitych laboratoriach. W niniejszej monografii w tok badań laboratoryjnych również wpisano analizę chromatograficzną odbieranego gazu (fot. 4.2).

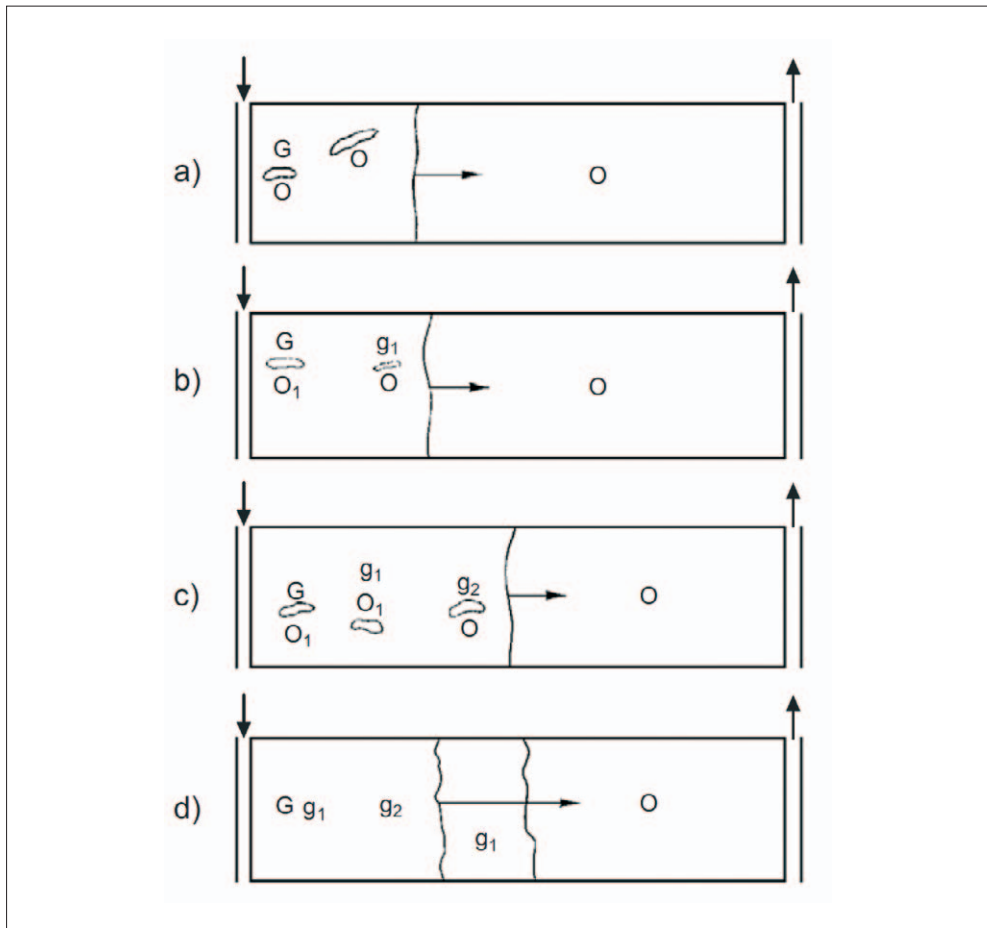


Fot. 4.2. Pobieranie próbek odebranej fazy gazowej. Na zdjęciu pokazano pipety szklane wypełnione solanką – pobierany gaz wypiera solankę i zajmuje całą objętość naczynia (fot. autor)

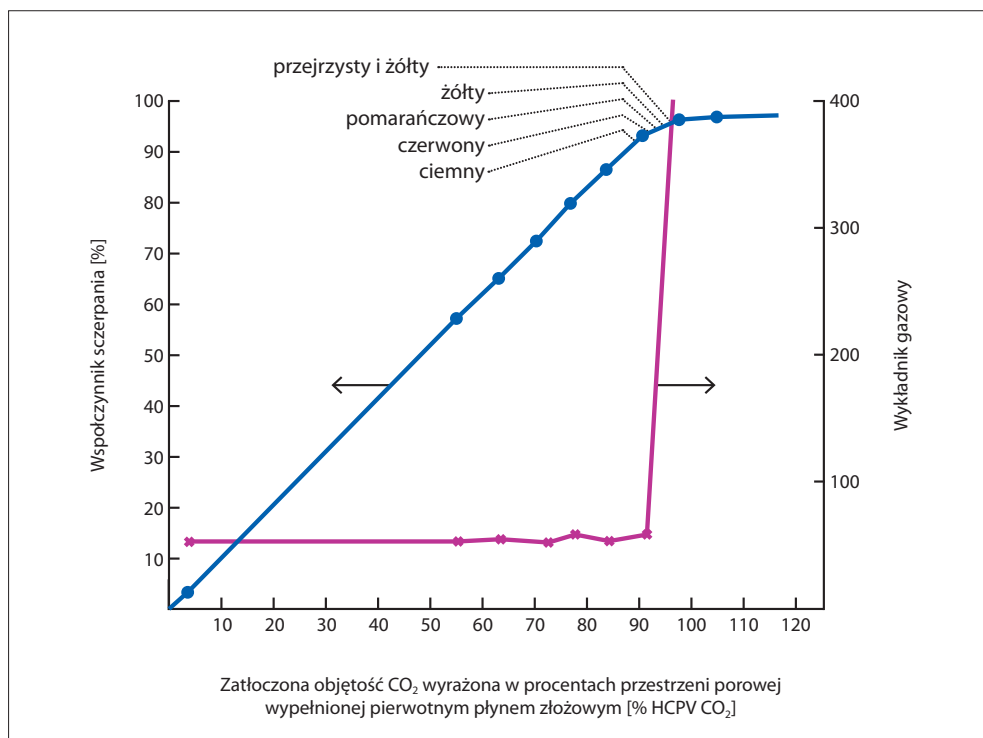
Liczne doniesienia literaturowe [53, 28, 8, 29] podnoszące kwestię migracji składników węglowodorowych pomiędzy fazami w procesie wypierania ropy (rys. 4.1) uzasadniają celowość podjęcia badań chromatograficznych, które mają na celu identyfikację położenia i przesuwania się frontu CO_2 .

Analiza chromatograficzna, jako badanie jakościowe, stanowiła również kontrolę wyników ilościowych – w tym przypadku wydatków objętościowych, które dominowały w teście. Wykonane badania chromatograficzne to także uzupełnienie przeprowadzonej wizualnej obserwacji płynącego medium z wykorzystaniem wysokociśnieniowego wierzniaka szklanego wchodzącego w skład stanowiska badawczego. Moment pobrania próbki ustalano na podstawie wizualnej obserwacji płynącego medium oraz odczytów wskazań gazomierza. Pierwszą próbkę pobierano, gdy wyłaczana ropa i gaz charakteryzowały się wykładnikiem gazowym (GOR) rzędu $80 \text{ Scm}^3/\text{Scm}^3$, czyli właściwym dla danej próbki ropy. O każdym następnym czasie poboru próbki decydował wzrost wartości wykładnika gazowego (GOR) i/lub zmiana zabarwienia wyłaczanego medium, co oznaczało przebicie

się frontu mieszania i wzrost koncentracji CO_2 . Fotografie 4.3–4.5 przedstawiają widok przez szklany wysokociśnieniowy wziernik, który zapewniał podgląd przepływających faz w czasie rzeczywistym podczas realizacji testu. Wyraźnie widoczna jest zmiana koloru, a nawet struktura wytłaczanego płynu poczynając od ciemnobrunatnego koloru ropy w początkowym stadium testu, poprzez pomarańczowoczerwony dla ropy nasyconej CO_2 , po żółty i niemal biały kolor dla czystego CO_2 . Spostrzeżenia te są zgodne z wynikami obserwacji dokonanych przez W. F. Yelliga oraz R. S. Metcalfe'a (1980) [52] – wykres 4.7.

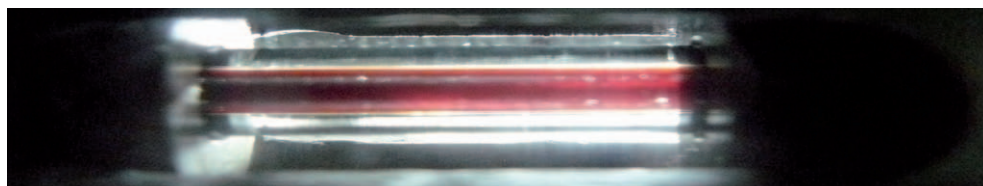


Rys. 4.1. Tworzenie strefy mieszania: a) początek zatłaczania, b) początek tworzenia strefy mieszania, c) dalszy rozwój strefy mieszania, d) utworzona strefa mieszania [28]

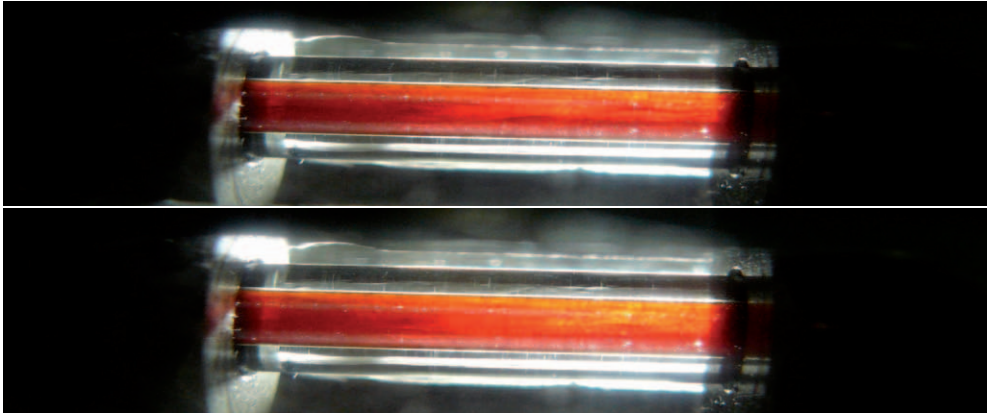


Wykres 4.7. Typowy profil współczynnika szcerpania z uwzględnieniem zmiany barwy wytłaczanego płynu. Na dodatkowej osi pionowej przedstawiono wykładnik gazowy *gas oil ratio* (GOR) w standardowych stopach sześciennych na stopę sześcienną ropy separatorowej [51]

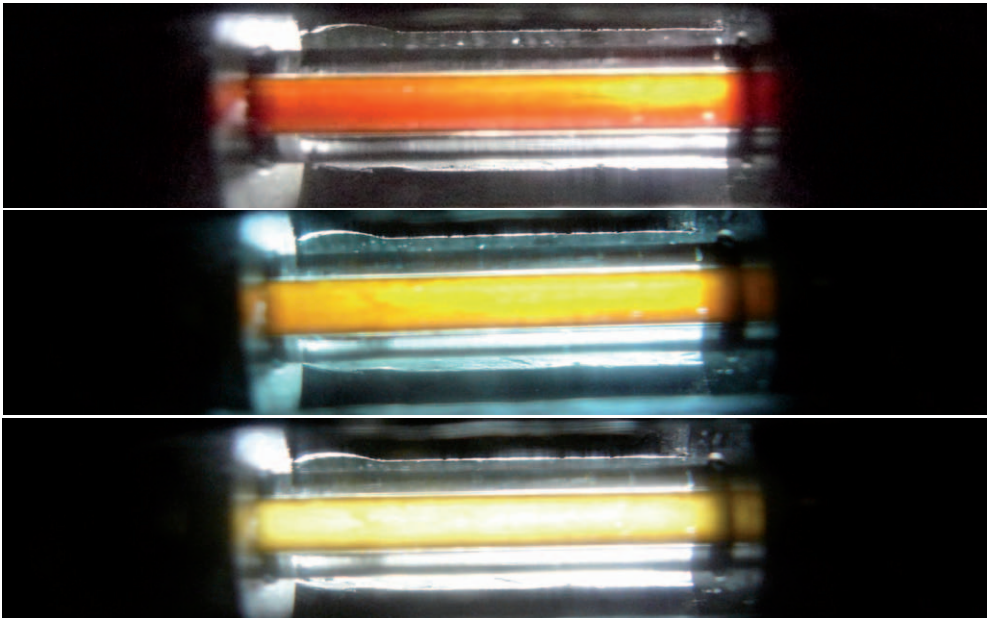
Wyniki analizy chromatograficznej dla wybranych ciśnień (15 MPa, 20 MPa, 30 MPa) przedstawiono w postaci ułamka objętości substancji w tabelach 4.3–4.5.



Fot. 4.3. Ropa naftowa wypierana w początkowym stadium testu – jednolity naturalny kolor (fot. autor, 2008)



Fot. 4.4. Zaobserwowano zmianę barwy z naturalnej brązowej na pomarańczowoczerwoną. Wyraźnie widoczna jest niejednorodność płynu – pojawiają się języki i smugi ciemnej ropy wraz z postępującym CO_2 (fot. autor, 2008)



Fot. 4.5. Dalsza zmiana barwy płynącego medium. Obserwowana jest faza zmieszana – charakterystyczny jednolity obraz, jaśniejący wraz ze wzrostem nasycenia CO_2 (fot. autor, 2008)

Tabela 4.3.
Tabelaryczne zestawienie wyników analizy chromatograficznej
(procentowy udział objętości) próbek gazu pobranych w czasie testu
przebieganego przy ciśnieniu tłoczenia $P_{inj} = 15$ MPa

Ciśnienie tłoczenia CO ₂ P = 15 MPa				
Czas pobrania	2 h 41 min	4 h 32 min	4 h 55 min	5 h 17 min
Nazwa próbki	15 MPa (A)	15 MPa (B)	15 MPa (C)	15 MPa (D)
metan	34,9129	40,5029	2,5932	0,0785
etan	18,5746	14,0736	5,5153	0,0998
propan	18,7893	12,3513	5,9804	2,8208
i-butan	5,2045	3,5080	1,8439	0,3242
n-butan	8,1531	5,7545	2,8344	1,1217
i-pentan	3,2323	2,7269	1,5318	0,9564
n-pentan	2,0931	1,8906	1,1212	0,7333
C₆₊	2,5739	2,8735	2,1341	1,9898
azot	5,0548	4,7576	0,5712	0,4974
CO₂	1,4114	11,5610	75,8743	91,3782
Suma	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Tabela 4.4.
Tabelaryczne zestawienie wyników analizy chromatograficznej
próbek gazu pobranych w czasie testu przy ciśnieniu tłoczenia $P_{inj} = 20$ MPa
[% udziału objętości]

Ciśnienie tłoczenia CO ₂ P = 20 MPa				
Czas pobrania	4 h 00 min	5 h 26 min	5 h 45 min	5 h 57 min
Nazwa próbki	20 MPa (A)	20 MPa (B)	20 MPa (C)	20 MPa (D)
metan	34,4661	34,4930	33,8794	19,2949
etan	18,2822	18,3187	18,0771	9,3105
propan	19,5366	19,5301	19,3379	9,1685
i-butan	5,0968	5,0371	5,0458	2,7136
n-butan	7,8665	7,5799	7,5047	4,3203
i-pentan	3,1164	2,8733	2,8757	2,1786
n-pentan	2,0010	1,7711	1,7741	1,4694
C ₆₊	2,0312	1,6280	1,6332	1,6499
azot	5,8916	7,0984	6,4901	4,0185
CO ₂	1,7118	1,6704	3,3821	45,8756
Suma	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Tabela 4.5.
Tabelaryczne zestawienie wyników analizy chromatograficznej
próbek gazu pobranych w czasie testu przy ciśnieniu tłoczenia $P_{inj} = 30$ MPa
[% udziału objętości]

Ciśnienie tłoczenia CO ₂ P = 30 MPa				
Czas pobrania	3 h 37 min	5 h 53 min	6 h 15 min	6 h 25 min
Nazwa próbki	30 MPa (A)	30 MPa (B)	30 MPa (C)	30 MPa (D)
metan	34,0328	33,8996	20,5901	3,7945
etan	17,7373	17,6236	10,5739	2,1525
propan	18,9857	18,8250	10,6123	2,1769
i-butan	5,1205	5,0658	3,2277	0,8019
n-butan	8,0561	7,8992	5,3591	1,4386
i-pentan	3,2804	3,1816	2,6206	0,9716
n-pentan	2,1593	2,0661	1,8533	0,7733
C ₆₊	2,8095	2,5643	2,7436	2,1661
azot	6,1542	6,6164	3,9004	1,1743
CO ₂	1,6642	2,2584	38,5190	84,5504
Suma	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Analiza chromatograficzna jest relatywnie łatwą w zastosowaniu metodą badawczą, a jej wyniki precyzyjnie wyjaśniają, jaki jest skład cząsteczkowy badanego płynu. W przypadku

realizacji niniejszej monografii większą trudność sprawiał wybór czasu, w którym należało pobrać gaz do analizy. Jako kryterium określenia właściwego momentu poboru próbki przyjęto obserwowane zmiany w procesie wypierania, sygnalizowane przez dostępne wówczas instrumenty pomiarowe. Należą do nich wysokociśnieniowy szklany wziernik i włączony w układ pomiarowy gazomierz „Ruska”. Gdy którykolwiek z tych instrumentów pomiarowych wykazywał zmianę śledzonych parametrów, zdecydowano o poborze próbki; w przypadku wziernika była to zmiana barwy płynącej ropy, a w przypadku gazomierza – sytuacja, gdy jego wskazania pokazywały wzrost rejestrowanych objętości. Wyjątek stanowiła zawsze pierwsza, „porównawcza” próbka gazu, pobierana na wcześniejszym, ustabilizowanym etapie testu, gdy nie obserwowano jeszcze żadnych zmian w eksperymencie wypierania.

Analiza chromatograficzna miała odpowiedzieć na pytanie: jak obserwowane zmiany na urządzeniach pomiarowych przekładają się na skład wytlączanej fazy gazowej? Z uwagi na wysokie koszty analizy gazów pobór próbek ograniczono do niezbędnego minimum, po cztery na jeden krok testu. Jak się okazało w toku badań, w chwili przebicia się frontu wypierania wzrost koncentracji CO_2 następował tak szybko, że pobór dodatkowych próbek gazu był niemożliwy ze względów technicznych.

W cyklu badań chromatograficznych zaobserwowano następujący przebieg zjawisk: dla ciśnienia tłoczenia CO_2 $P = 15$ MPa pomiary wykonano po:

$$t_1 = 2:41 \text{ godz.}, \quad t_2 = 4:32 \text{ godz.}, \quad t_3 = 4:55 \text{ godz.}, \quad t_4 = 5:17 \text{ godz.}$$

tłoczenia i odpowiednio zaobserwowano wzrost koncentracji CO_2 :

$$\xi(1) = 1,41\%, \quad \xi(2) = 11,56\%, \quad \xi(3) = 75,87\%, \quad \xi(4) = 91,37\%,$$

podczas gdy stężenie metanu, najlżejszego składnika węglowodorowego w układzie, obniżało się następująco:

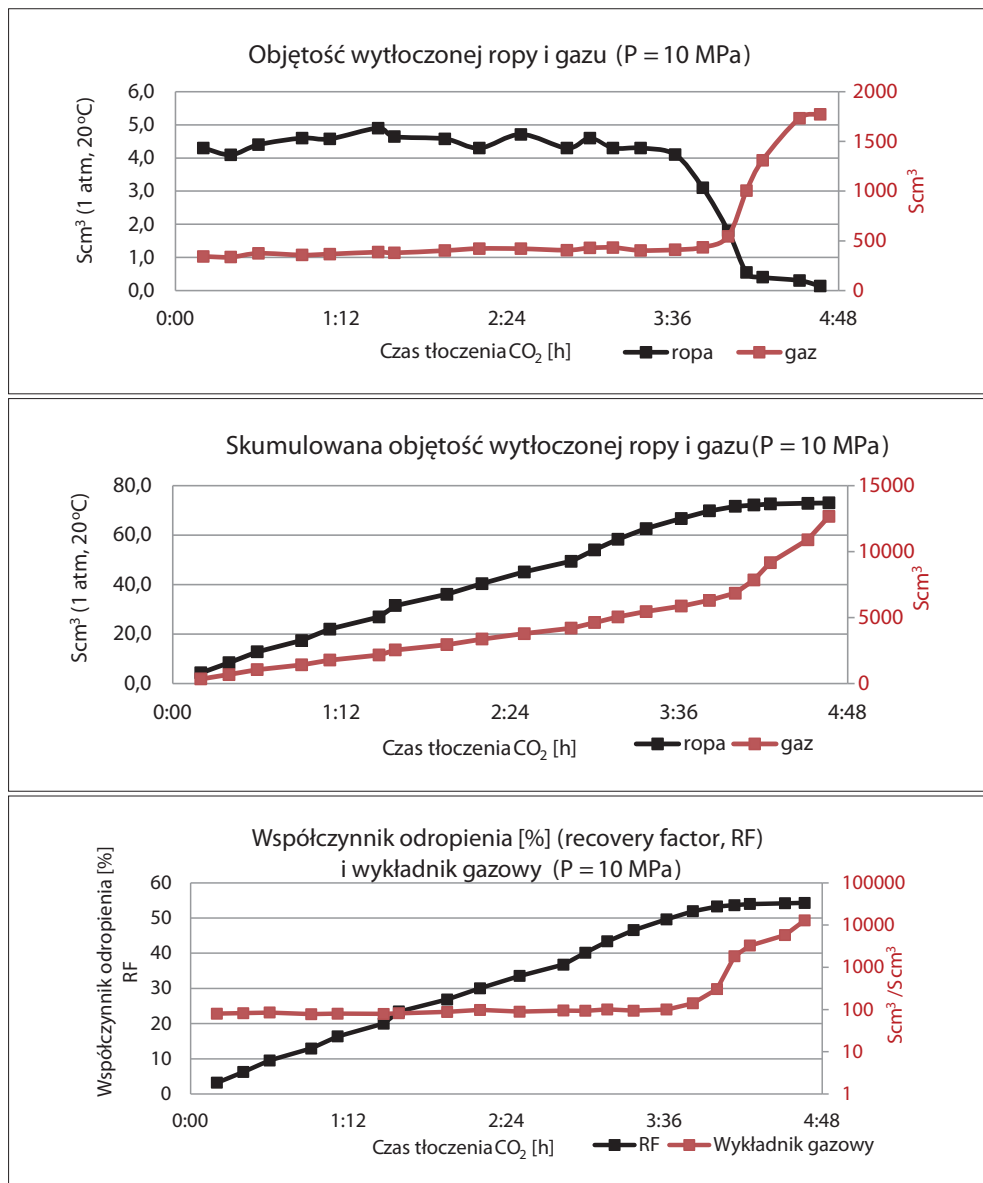
$$\xi_{\text{CH}_4}^{(1)} = 34,91\%, \quad \xi_{\text{CH}_4}^{(2)} = 40,5\%, \quad \xi_{\text{CH}_4}^{(3)} = 2,59\%, \quad \xi_{\text{CH}_4}^{(4)} = 0,07\%.$$

Również kolejny lekki składnik zmniejszał swą koncentrację kosztem dwutlenku węgla:

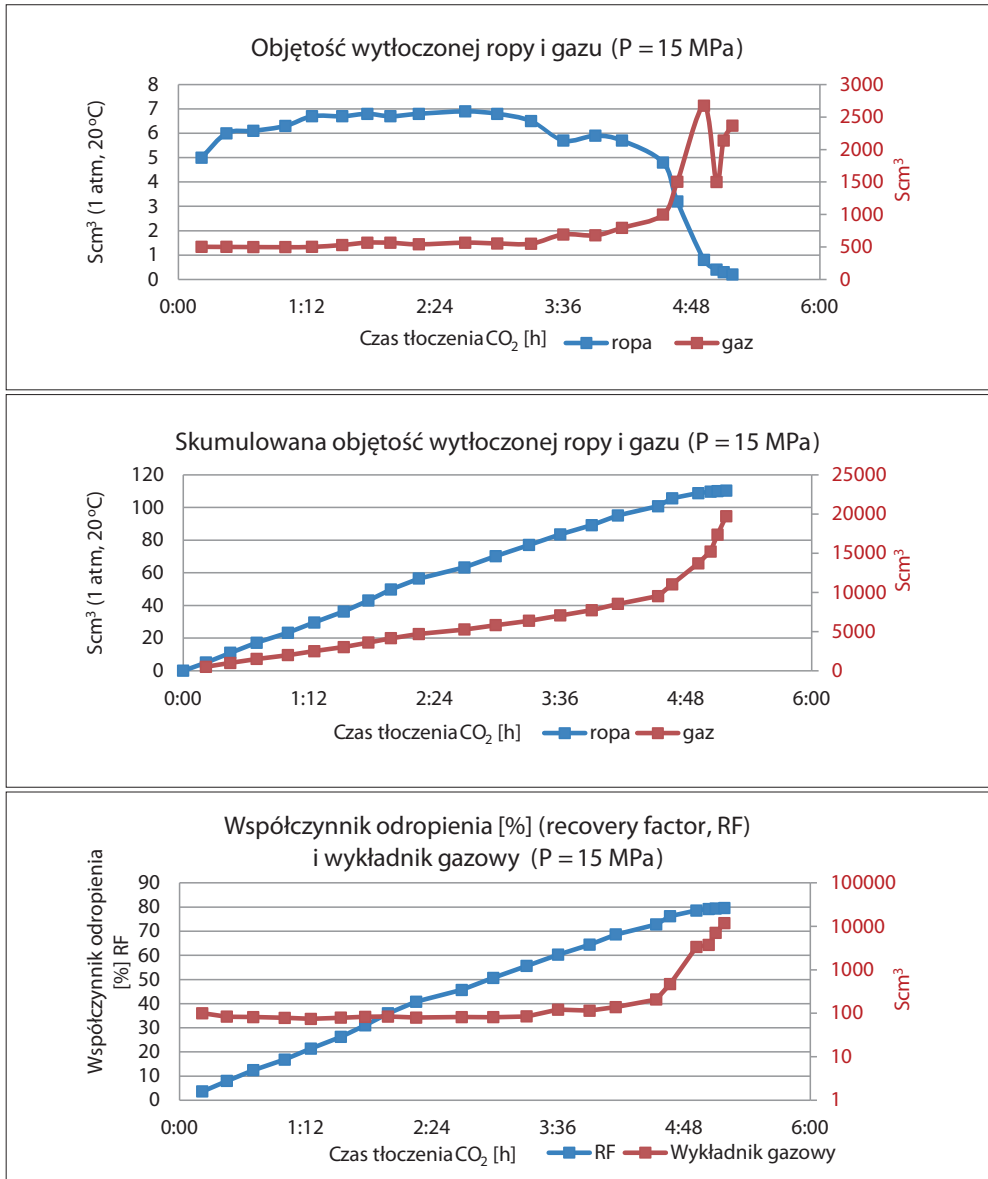
$$\xi_{\text{C}_2\text{H}_6}^{(1)} = 18,57\%, \quad \xi_{\text{C}_2\text{H}_6}^{(2)} = 14,07\%, \quad \xi_{\text{C}_2\text{H}_6}^{(3)} = 5,51\%, \quad \xi_{\text{C}_2\text{H}_6}^{(4)} = 0,09\%$$

Zdecydowanie mniejszą tendencję do odparowywania wykazywały składniki średnicząsteczkowe (propan, butan, pentan) oraz składnik ciężki C_{6+} . Taki trend jest obserwowany dla wszystkich badanych ciśnień tłoczenia; szczegółowe wyniki zawarto w tabelach 4.3–4.5.

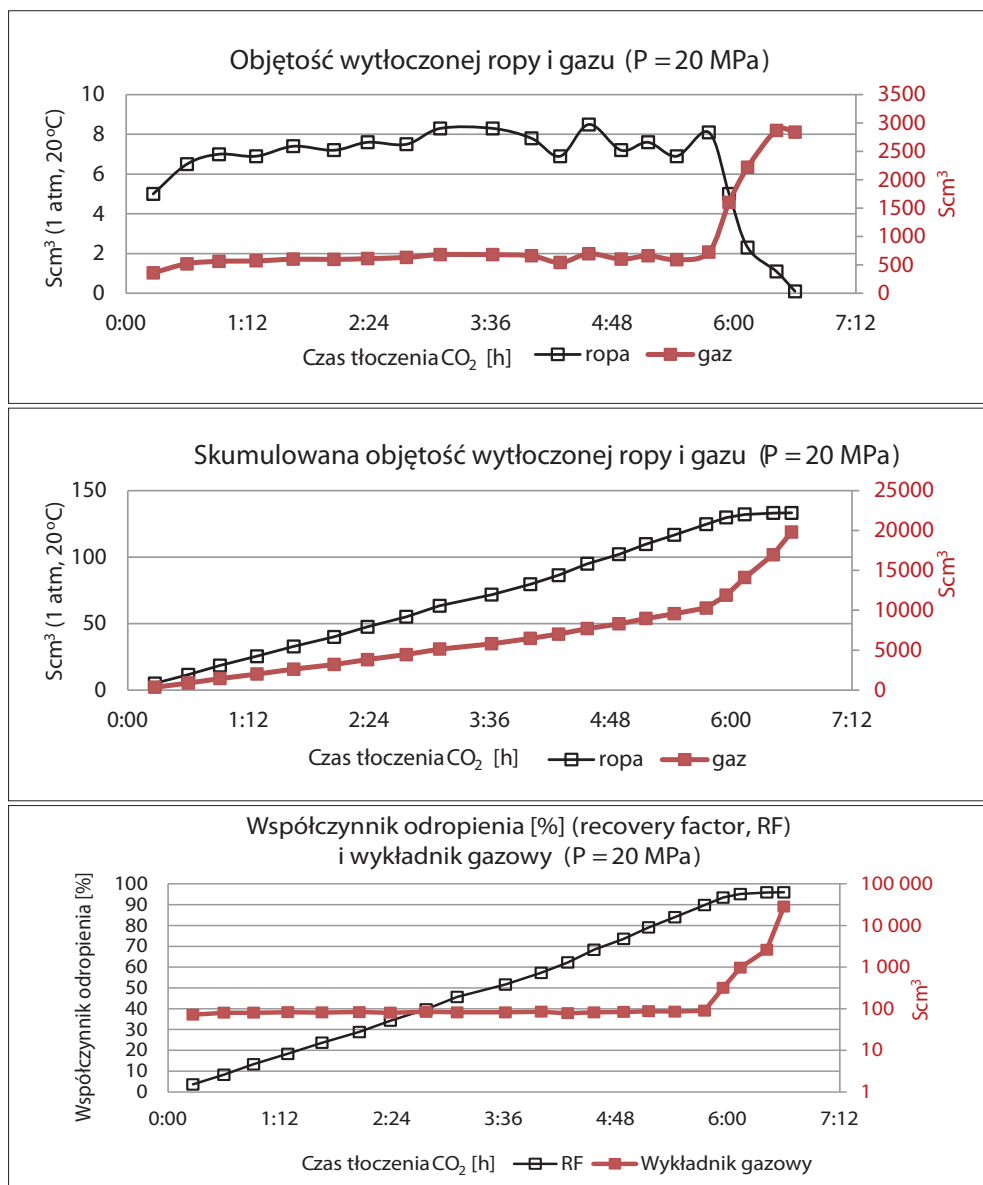
Na wykresach 4.8–4.11 przedstawiono graficznie przebieg wszystkich czterech kroków testu wypierania ropy naftowej wykonanych w laboratorium.



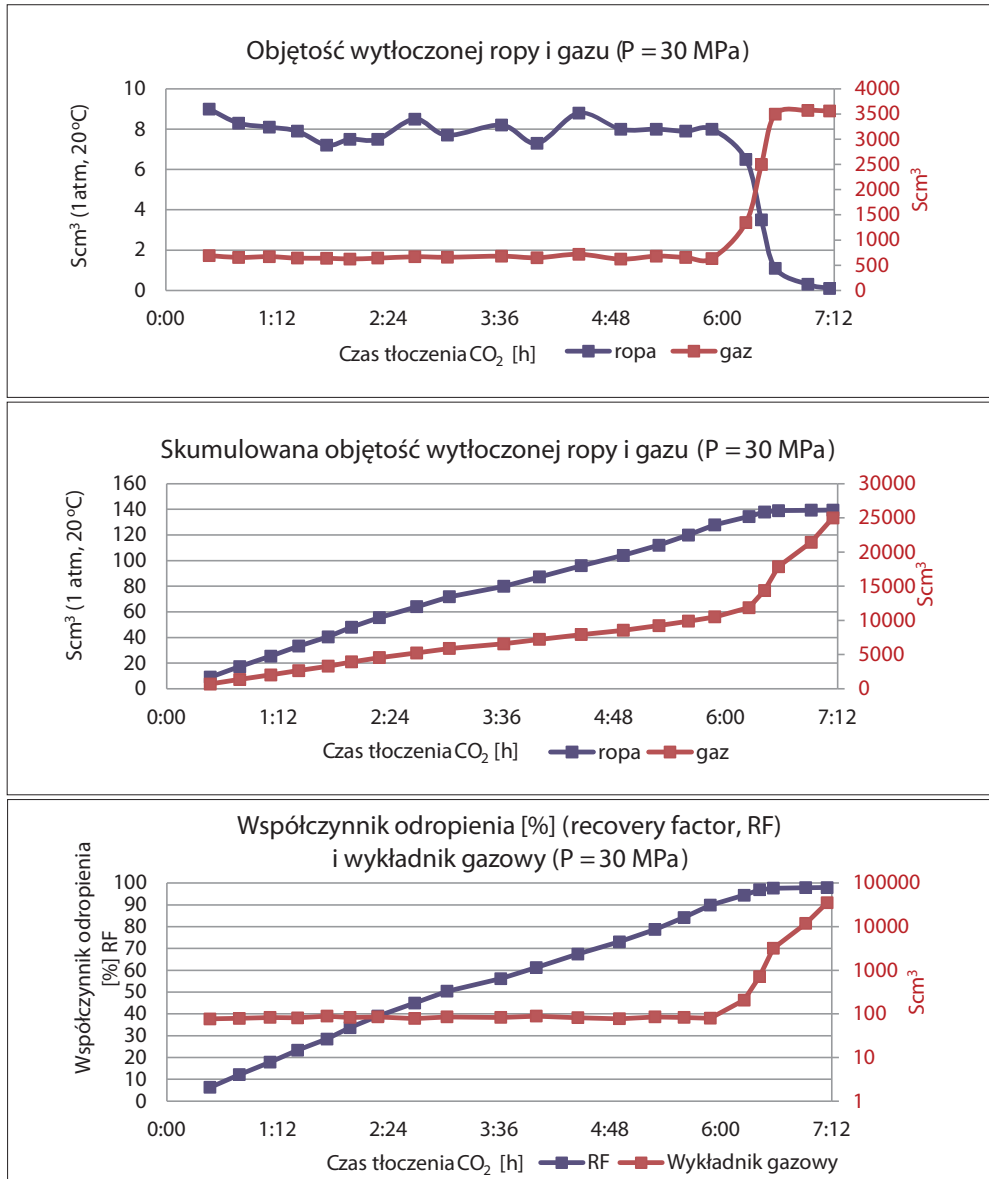
Wykres 4.8. Profil zmiany odbieranego medium dla ciśnienia tłoczenia CO_2 $P = 10$ MPa, odpowiednio faza ciekła i gazowa w poszczególnych krokach czasowych mierzona w Scm^3 ; skumulowana objętość wytłoczonej ropy i gazu; współczynnik szcerpania węglowodorów RF [%] i wykładnik gazowy [$\text{Scm}^3 / \text{Scm}^3$]



Wykres 4.9. Profil zmiany odbieranego medium dla ciśnienia tłoczenia CO_2 $P = 15$ MPa, odpowiednio faza ciekła i gazowa w poszczególnych krokach czasowych mierzona w Scm^3 ; skumulowana objętość wytłoczonej ropy i gazu; współczynnik szcerpania węglowodorów RF [%] i wykładnik gazowy [$\text{Scm}^3/\text{Scm}^3$]



Wykres 4.10. Profil zmiany odbieranego medium dla ciśnienia tłoczenia CO_2 $P = 20$ MPa, odpowiednio faza ciekła i gazowa w poszczególnych krokach czasowych mierzona w Scm^3 ; skumulowana objętość wytłoczonej ropy i gazu; współczynnik szczypania węglowodorów RF [%] i wykładnik gazowy [$\text{Scm}^3/\text{Scm}^3$]



Wykres 4.11. Profil zmiany odbieranego medium dla ciśnienia tłoczenia CO₂ P = 30 MPa, odpowiednio faza ciekła i gazowa w poszczególnych krokach czasowych mierzona w cm³ i Scm³; skumulowana objętość wytłoczonej ropy i gazu; współczynnik szcerpania węglowodorów RF [%] i wykładnik gazowy [Scm³/Scm³]

4.5. Podsumowanie badań laboratoryjnych

- Jak zaobserwowano i przedstawiono na wykresie 4.1, tempo tłoczenia CO₂ przy stałym gradiencie ciśnienia okazało się różne dla każdego z testów. Wraz ze zwiększaniem gęstości CO₂ czas tłoczenia wydłużał się. Zwiększenie ciśnienia tłoczenia w kolejnych testach powodowało w sposób oczywisty zwiększenie gęstości CO₂ i tym samym zwiększenie ilości (masy) przeznaczanej do przetłoczenia przez układ *slim tube*. Przy ciśnieniu $P_{inj} = 10$ MPa czas potrzebny do przetłoczenia 1,2 PV (*pore volume*), czyli 210 cm³, w warunkach eksperymentu wyniósł 4:40 h. W przypadku ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 15$ MPa czas ten wzrósł do 5:11 h, dla $P_{inj} = 20$ MPa wyniósł 6:36 h, a dla $P_{inj} = 30$ MPa – 7:09 h. Jednym z kluczowych założeń testu *slim tube* było utrzymanie reżimu przetłoczenia przez fizyczny model złoża dokładnie tej samej objętości CO₂ w każdym z testów. Eksperymenty prowadzone przy coraz to większym ciśnieniu tłoczenia powodowały zwiększenie liczebności materii (CO₂) przy zachowaniu stałej objętości. Wyraźne zwiększenie masy CO₂ przełożyło się na wydłużenie czasu potrzebnego na przetłoczenie gazu przez układ *slim tube*.
- Wraz ze wzrostem ciśnienia tłoczenia czas przebicia CO₂ (*breakthrough time*) przez kontur wypierania ulegał wydłużeniu. W kontekście eksploatacji złóż i procesów EOR jest to zjawisko zdecydowanie korzystne. Przy ciśnieniach tłoczenia poniżej MMP front wypierania, czyli kontur CO₂–ropa naftowa, przesuwa się wolniej niż przebijający się w stronę odwiertu eksploatacyjnego w postaci języków wiskotycznych gazowy dwutlenek węgla. Zjawisko to występuje na skutek niekorzystnej różnicy lepkości (*viscous fingering*) i gęstości płynów – wypieranego i wypierającego. W inżynierii złożowej termin przebicie CO₂ (*breakthrough time*) to czas, po którym CO₂ dotarł do odwiertu eksploatacyjnego (lub odwiertów) – w teście *slim tube* jest to czas, po którym CO₂ przemigrował przez cały profil fizycznego modelu złoża, co można było zaobserwować po wzroście wykładnika gazowego wytłaczanego medium. Zarejestrowane czasy przebicia dla poszczególnych ciśnień tłoczenia przedstawiają się następująco:
 $P_{inj} = 10$ MPa → $t_{break} = 3:37$ h;
 $P_{inj} = 15$ MPa → $t_{break} = 4:09$ h;

$$P_{inj} = 20 \text{ MPa} \rightarrow t_{break} = 5:45 \text{ h;}$$

$$P_{inj} = 30 \text{ MPa} \rightarrow t_{break} = 5:53 \text{ h.}$$

- Od momentu przebicia CO₂ (czyli dotarcia CO₂ do wylotu *slim tube*) rejestrowane objętości odbieranego gazu gwałtownie i znacząco wzrosły. Skumulowane objętości gazu zwiększają się wraz ze wzrostem ciśnienia tłoczenia. W ostatnim punkcie pomiarowym, tzn. w momencie czasowym, gdy obserwowano już brak płynięcia ropy, zarejestrowano następujące skumulowane objętości wytłoczonej fazy gazowej:

$$\vartheta_{10\text{MPa}} = 12\,666 \text{ Scm}^3,$$

$$\vartheta_{15\text{MPa}} = 19\,713 \text{ Scm}^3,$$

$$\vartheta_{20\text{MPa}} = 19\,810 \text{ Scm}^3,$$

$$\vartheta_{30\text{MPa}} = 24\,995 \text{ Scm}^3.$$

- Analiza chromatograficzna próbek pobieranego w testach gazu potwierdza doniesienia literaturowe dotyczące zdolności CO₂ do odparowywania składników ropy naftowej, z którą wchodzi w bezpośredni kontakt. Wyniki analizy wskazują, iż takie składniki jak metan CH₄ czy etan C₂H₆ łatwiej odparowują z gazowym CO₂ niż cięższe izomery butanu C₄H₁₀ i pentanu C₅H₁₂. Najmniejszą podatność na przejście fazowe wykazuje pseudoskładnik C₆₊, reprezentujący frakcję cięższych węglowodorów mieszaniny.
- Wizualna obserwacja wytłaczanej ropy za pomocą wysokociśnieniowego wziernika szklanego pozwoliła uchwycić fotograficznie (fot. 4.3–4.5) niejednorodność płynów (wypierającego i wypieranego) w eksperymencie prowadzonym poniżej minimalnego ciśnienia mieszania MMP. Zarejestrowane obrazy dla testu tłoczenia P_{inj} = 15 MPa wskazują, iż przy braku termodynamicznych warunków mieszania płynów kontur CO₂–ropa naftowa jest rozmyta, jednak z wyraźnymi smugami i językami przenikających się płynów.

Rozdział V – Model analityczny do wyznaczenia minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) i szacowania współczynnika szczypania złoża (RF, *recovery factor*)

Proponowany model analityczny do wyznaczenia minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) oparty jest na metodzie wielokrotnego kontaktu płynów (zatłaczanego i wypieranego) w koncepcyjnej komorze mieszania, symulując przebieg testu laboratoryjnego typu *slim tube*. Serce modelu stanowi moduł obliczeń termodynamicznej równowagi fazowej wykorzystujący równanie stanu Soave'a–Redlicha–Kwonga (SRK). Złoże węglowodorów, do którego zatłaczany jest dwutlenek węgla, reprezentowane jest przez sekwencję 100 kolejno zestawionych koncepcyjnych komórek, w których dochodzi do kontaktu zatłaczanego gazu i wypieranej ropy.

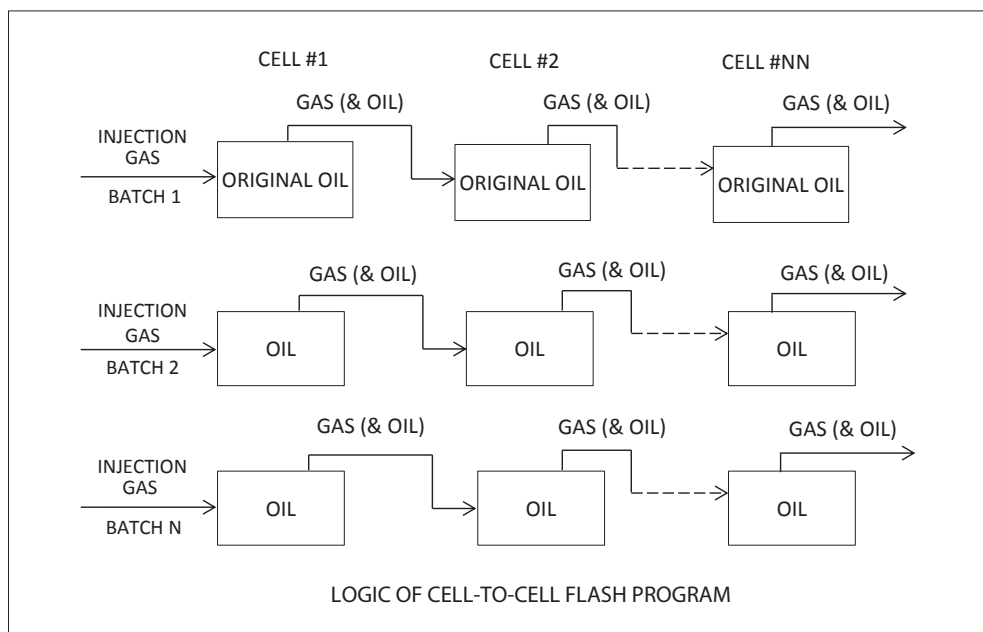
5.1. Kluczowe założenia modelu

- a) Każda ze 100 komórek początkowo zawiera oryginalny płyn złożowy.
- b) Temperatura i ciśnienie w każdej komórce są stałe i odpowiadają warunkom prowadzenia testu.
- c) Objętość każdej koncepcyjnej komory mieszania, tzw. komórki, jest stała (założono 1 dm^3).
- d) Sumaryczna objętość zatłoczonego CO_2 równa jest 1,2 sumy objętości wszystkich 100 komórek stanowiących *slim tube*.
- e) CO_2 zatłaczany jest w porcjach równych 0,3 objętości komórki V_{kom} .

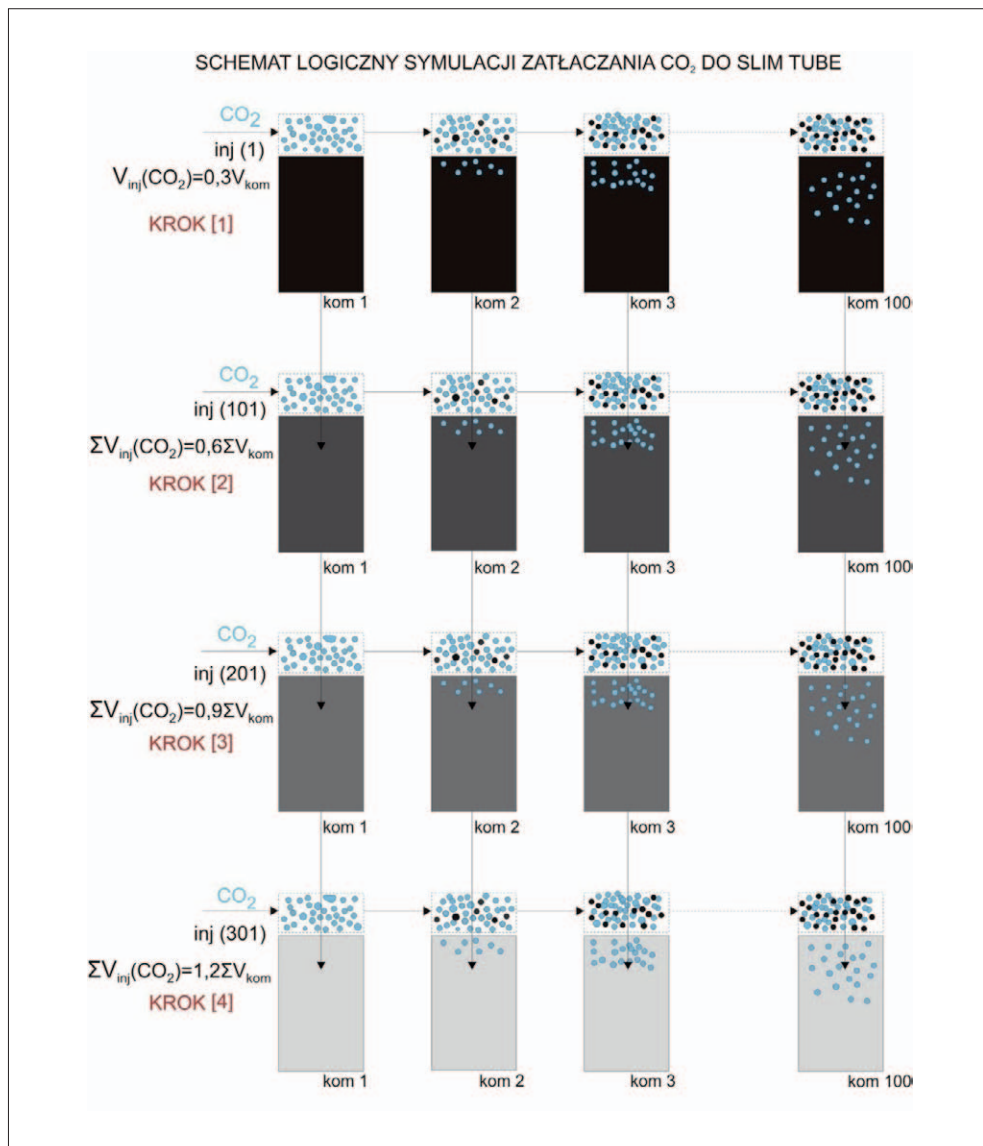
- f) Pomędzy kontaktującymi się płynami ustala się równowaga termodynamiczna.
- g) Nadmiar objętości przekraczający V_{kom} transferowany jest do następnej (drugiej) komórki w serii, w której dochodzi do kolejnego kontaktu z oryginalnym płynem złożowym, ustala się stan równowagi, a nadmiar objętości ΔV_{kom} przetłaczany jest do trzeciej komórki itd.
- h) Przepływ jest jednowymiarowy i nie zależy od czasu.
- i) Zachowanie fizyczne płynu, w tym osiągnięcie stanu mieszalności, opisane jest wyłącznie własnościami termodynamicznymi układu.

Schemat ideowy przebiegu symulacji odpowiada temu zaproponowanemu przez Cooka i Metcalfe'a w 1973 [34], który początkowo służył autorom raczej do badania cyklicznego zatłaczania gazu niż do oceny zjawiska mieszalności płynów (rys. 5.1).

Adaptowany do niniejszego modelu analitycznego zmodyfikowany schemat logiczny zatłaczania CO_2 do serii komórek *slim tube* został przedstawiony na rysunku 5.2, a jego szczegółowy opis zawarto w dalszych podpunktach rozdziału.



Rys. 5.1. Schemat logiczny toku symulacji mieszania multikontaktowego układu CO_2 – ropa naftowa [34]

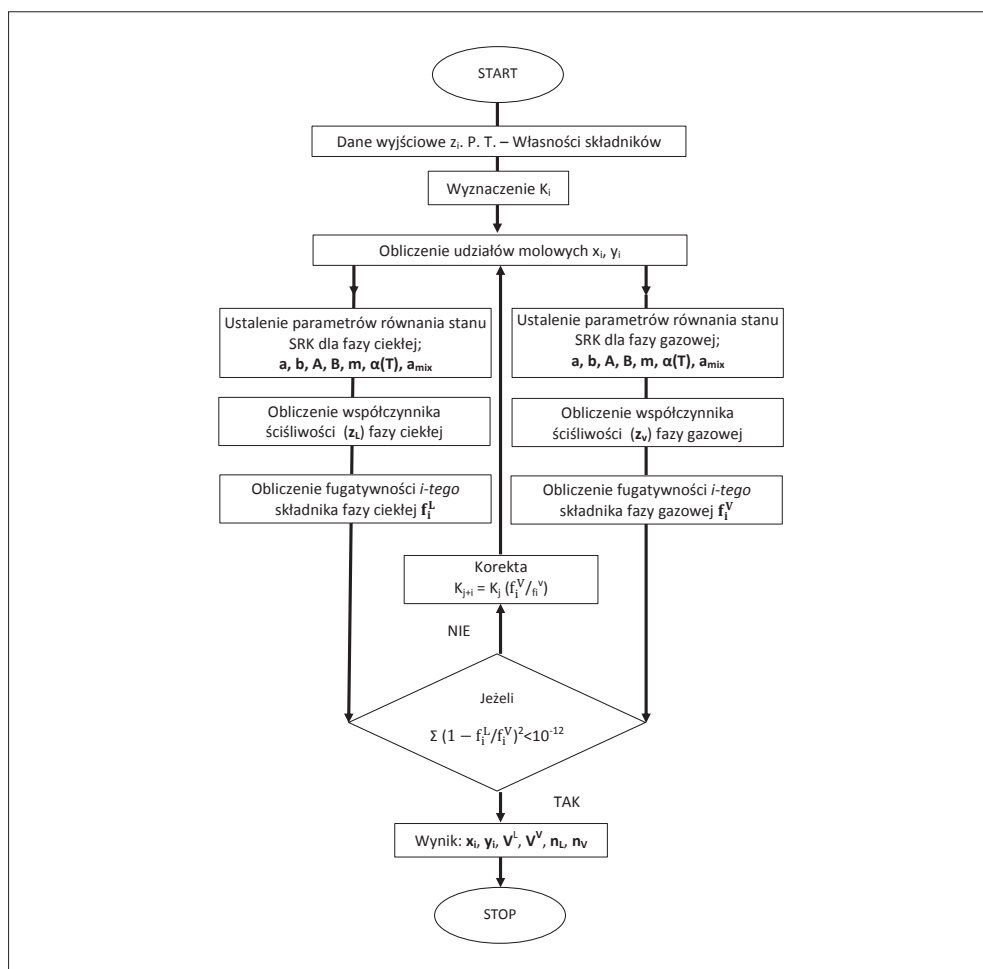


Rys. 5.2. Schemat logiczny toku symulacji testu *slim tube* (mieszalnego wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla). Eksperyment polega na przetłoczeniu porcji CO₂ przez serię 100 komórek.

Każdej iniekcji towarzyszą obliczenia równowagowe i bilansowe. Test prowadzony jest do momentu zatłoczenia objętości CO₂ równej 1,2 sumy objętości wszystkich komórek. Szczegółowy opis cyklu zatłaczania zawarto w dalszych punktach niniejszego rozdziału.

5.2. Moduł obliczeń termodynamicznej równowagi faz

Obliczenia równowagowe przeprowadzane są dla każdej komórki symulatora, dlatego ujęto je w jeden moduł, który jest każdorazowo wykorzystywany w kolejnych krokach symulacji. W tym celu zaadaptowano algorytm opisany przez Danesha [8] oraz W. Warownego i St. Nagy [50, 51].



Rys. 5.3. Schemat obliczeń równowagowych wykonywanych w każdej komórce modelu symulacyjnego [8, 48, 49]

Dane wejściowe obejmują warunki fizyczne prowadzenia symulacji (T, P), skład (Z_i) i własności termofizyczne elementów układu.

5.2.1. Stałe równowagi fazowej w modelu analitycznym

Przybliżone wyznaczenie wielkości stałych równowagi fazowej następuje z semianalitycznego równania Wilsona (5.1):

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[5,37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (5.1)$$

gdzie:

P_{ci}, T_{ci} – ciśnienie i temperatura krytyczna poszczególnych składników,

ω – czynnik acentryczny Pitzera,

T, P – temperatura i ciśnienie rozpatrywanego układu.

5.2.2. Wyznaczenie udziału fazy gazowej

Udział molowy fazy gazowej V w układzie ciecz–gaz wyznacza się, wykorzystując równanie Rachforda-Rice'a:

$$f_V(V) = \sum_i \frac{z_i(K_i-1)}{1+V(K_i-1)} = 0 \quad (5.2)$$

gdzie:

V – udział molowy fazy gazowej w układzie,

K_i – stała równowagi fazowej i -tego składnika,

z_i – udział molowy i -tego składnika mieszaniny.

Dysponując obliczonymi stałymi równowagi fazowej K_i i udziałem molowym fazy gazowej V , można wyznaczyć wstępne udziały poszczególnych składników mieszaniny odpowiednio w fazie ciekłej (x_i) i gazowej (y_i).

$$x_i = \frac{z_i}{1+V(K_i-1)} \quad (5.3)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1+V(K_i-1)} \quad (5.4)$$

Kolejny etap obliczeń równowagowych to wyznaczenie współczynników fugatywności φ_x i φ_y przy użyciu wybranego równania stanu, np. Soave'a–Redlicha–Kwonga (SRK). Iloraz współczynników fugatywności obu faz stanowi czynnik korekcyjny F służący dokładniejszemu dopasowaniu stałych równowagi fazowej K_i .

$$F = \frac{\varphi_x}{\varphi_y} \quad (5.5)$$

Nową wartość K_{i+1} wyznacza się, mnożąc pierwotnie wyznaczoną stałą K_i przez współczynnik korekcyjny F , a następnie powtarza się obliczenia równowagowe poprzez powrót do równania Rachforda–Rice'a (5.2) i ponowne wyznaczenie procentowych udziałów molowych poszczególnych składników mieszaniny.

$$K_{i+1} = K_i F \quad (5.6)$$

Obliczenia iteracyjne są zakończone z chwilą osiągnięcia dopuszczalnego, założonego poziomu błędu, np.: $\text{błąd} \leq 10^{-8}$, wyrażonego równaniem:

$$\text{błąd} = (F_i - 1)^2 \quad (5.7)$$

5.2.3. Wyznaczenie współczynników ścisłości i fugatywności z zastosowaniem równania stanu Soave'a–Redlicha–Kwonga

Do przeprowadzenia obliczeń równowagi faz wybrano poprawione w 1972 r. równanie stanu Soave'a–Redlicha–Kwonga:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (5.8)$$

W równaniu tym α jest czynnikiem bezwymiarowym dążącym do jedności, gdy temperatura zmierza do wartości krytycznej. Parametr α zdefiniowany jest następująco:

$$\alpha = \left(1 + m(1 - T_r^{0,5})\right)^2 \quad (5.9)$$

Parametr α łączy czynnik acentryczny Pitzera zależnością:

$$m = 0,48508 + 1,55171 \omega - 0,15613 \omega^2 \quad (5.10)$$

W przytoczonych wyrażeniach:

$$T_r = T/T_c \quad (5.11)$$

gdzie:

T_r – temperatura zredukowana,

ω – czynnik acentryczny Pitzera.

Kolejne parametry równania Soave'a–Redlicha–Kwonga to:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (5.12)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{p_c} \quad (5.13)$$

Współczynnik ściśliwości dla równania Soave'a–Redlicha–Kwonga:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (5.14)$$

$$A = \frac{(a\alpha)p}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bp}{RT} \quad (5.15)$$

Następnie należy wyznaczyć mieszane parametry dla wybranego równania SRK:

$$(a\alpha)_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{1/2} \quad (5.16)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (5.17)$$

Wykorzystując równanie Reida i Sherwooda można wyznaczyć współczynnik fugatywności dla układu składającego się z wielu składników:

$$\ln \Phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2\psi_i}{\psi} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (5.18)$$

gdzie:

$$\psi_i = \sum_j \left[x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \right] \quad (5.19)$$

$$\psi = \sum_i \sum_j \left[x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \right] \quad (5.20)$$

Implementowane do modelu obliczeniowego równanie stanu Soave'a–Redlicha–Kwonga jest wielomianem trzeciego stopnia i jako takie posiada jeden pierwiastek odpowiadający obszarowi jednofazowemu oraz do trzech pierwiastków dla obszaru dwufazowego. Jak już stwierdzono w rozdziale drugim, układ jedno- lub wieloskładnikowy będzie znajdował się w stanie równowagi fazowej, gdy wartość energii swobodnej Gibbsa osiągnie swoje minimum. Gdy na układ wieloskładnikowy nałożone są więzy ustalonej temperatury i ciśnienia, będzie on dążył do stanu równowagi poprzez zmianę proporcji i składu faz, którym będzie odpowiadało minimum energii swobodnej Gibbsa.

Warunek ten może zostać zapisany następująco:

$$\frac{\partial G}{\partial N_{iL}} = \frac{\partial G}{\partial N_{iV}} = 0 \quad (5.21)$$

gdzie:

N_{iL} i N_{iV} – odpowiadają liczbie moli i -tego składnika odpowiednio w fazie ciekłej i gazowej.

Pamiętając o podstawowym bilansie substancji, można zapisać:

$$N_{iL} + N_{iV} = N_i \quad (5.22)$$

Parcjalne energie składników tworzących układ łączy zależność, która dla globalnego minimum energii Gibbsa przybiera postać:

$$\frac{\partial G}{\partial N_{iL}} = -\frac{\partial G}{\partial N_{iV}} = \hat{G}_{iL} - \hat{G}_{iV} \quad (5.23)$$

Wówczas różnica parcjalnych molowych energii swobodnych i -tego składnika w fazie ciekłej i gazowej odpowiada fugatywności układu.

$$\hat{G}_{iL} - \hat{G}_{iV} = RT \ln \frac{f_{iL}}{f_{iV}} \quad (5.24)$$

Powyższe równanie (5.24) wskazuje, że osiągnięcie stanu równowagi fazowej przez układ wieloskładnikowy możliwe jest, gdy spełnione będą dwa warunki: po pierwsze fugatywności obu faz będą najmniejsze, a po drugie – będą sobie równe.

$$f_{iL} = f_{iV} \quad (5.25)$$

W prezentowanym modelu pierwiastek równania stanu wyznaczany jest osobno dla każdej z faz zgodnie z metodą opisaną przez Danesha [8]:

$$\Delta G = Z_2 - Z_1 + \ln \left(\frac{Z_2 - B(x,p,T)}{Z_1 B(x,p,T)} \right) - \frac{A(x,p,T)}{B(x,p,T)} \ln \left(\frac{Z_1}{Z_1 + B(x,p,T)} \frac{Z_2 + B(x,p,T)}{Z_2} \right) \quad (5.26)$$

gdzie:

Z_1, Z_2 – najmniejszy i największy pierwiastek równania (trzeci pierwiastek o wartości $Z_1 < Z < Z_2$ zostaje odrzucony).

Gdy $\Delta G \geq 0$ wybierany jest pierwiastek Z_1 , w innym przypadku $\Delta G < 0$ pierwiastek Z_2 . Analogicznie dla fazy gazowej równanie (5.26) przybiera postać:

$$\Delta G = Z_2 - Z_1 + \ln \left(\frac{Z_2 - B_{(y,p,T)}}{Z_1 B_{(y,p,T)}} \right) - \frac{A_{(y,p,T)}}{B_{(y,p,T)}} \ln \left(\frac{Z_1}{Z_1 + B_{(y,p,T)}} \frac{Z_2 + B_{(y,p,T)}}{Z_2} \right) \quad (5.27)$$

Ustalenie współczynników ściśliwości obu faz pozwala przystąpić do wyznaczenia odpowiadających im współczynników fugatywności:

$$\varphi = \frac{b}{b_{m(x)}} (Z - 1) - \ln(Z - B_{(x,p,T)}) - \left[\frac{A_{(x,p,T)}}{B_{(x,p,T)}} 2 \left[\frac{\sum_j (x_j a_{mix}(T))}{a_{m(x,T)}} \right] - \frac{b}{b_{m(x)}} \right] \ln \left(1 + \frac{B_{(x,p,T)}}{Z} \right) \quad (5.28)$$

5.3. Wyznaczenie niezbędnej liczby iniekcji do *slim tube*

Na tym etapie obliczeń należy zdefiniować trzy kluczowe parametry symulacji, które są ściśle związane z liczbą wykonywanych obliczeń równowagowych. Należą do nich: liczba komórek symulacyjnych n_{kom} , skumulowana objętość CO_2 przeznaczonego do zatłoczenia do *slim tube* wyrażona procentowo w odniesieniu do objętości komórki V_{kom} oraz stosunek objętości jednorazowo zatłoczonego CO_2 do objętości komórki, czyli GOR (*gas oil ratio*). Te trzy parametry można dowolnie modyfikować, jednak założone raz pozostają stałe w trakcie całego toku obliczeń. Gdy powyższe wartości są już wybrane, na ich podstawie można wyliczyć sumaryczną liczbę iniekcji do *slim tube* L_{inj} niezbędną do przeprowadzenia eksperymentu według wcześniej zdefiniowanych parametrów:

$$L_{inj} = n_{kom} \cdot 1,2 \cdot \frac{V_{kom}}{V_{inj}} \quad (5.29)$$

gdzie:

n_{kom} – liczba wszystkich komórek reprezentujących *slim tube*,

1,2 – stała oznaczająca, iż objętość zatłoczonego czystego CO₂ równa jest 120% objętości komórki.

Powyższe równanie (5.29) można zapisać również ze względu na wykładnik gazowy GOR – taką formę równania znajdujemy w publikacjach [20, 21, 52]:

$$L_{inj} = n_{kom} \cdot \frac{1,2}{GOR} \quad (5.30)$$

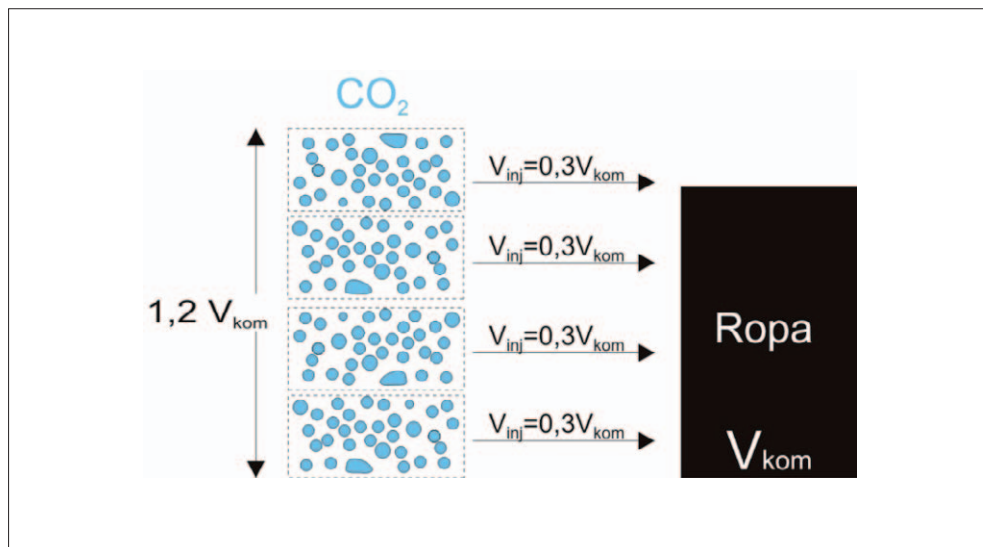
W prezentowanym modelu symulacyjnym liczba iniekcji do *slim tube* wynosi:

$$L_{inj} = 100 \text{ komórek} \cdot \frac{1,2}{0,3} = 400 \text{ iniekcji}$$

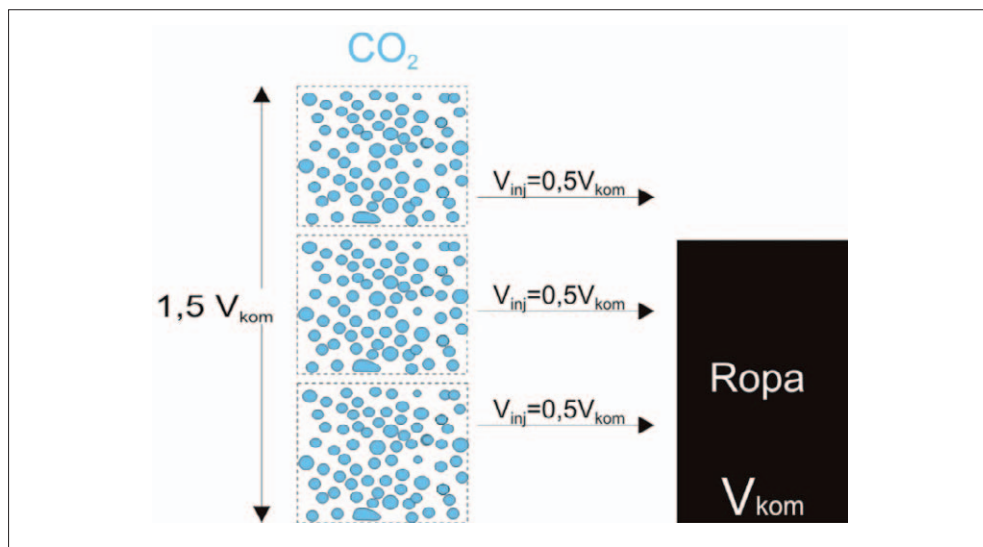
W konsekwencji całkowita (skumulowana) objętość zatłoczonego CO₂ (czystego bądź dalej w mieszaninie lekkich węglowodorów) równa jest 120% sumy objętości wszystkich komórek, tj.:

$$\sum V_{inj(CO_2+light\ hydrocarbons)} = 1,2 \sum_1^{100} V_{kom} \quad (5.31)$$

Dobierając wielkości przytoczonych tu parametrów (n_{kom} , $\sum V_{inj}$, GOR), dysponujemy sporym zasobem możliwości ich wzajemnego konfigurowania. Poniżej zaprezentowany został w formie graficznej (rys. 5.4) wybór parametrów wyjściowych zastosowany w niniejszym modelu oraz (rys. 5.5) przykładowy, jeden z wielu alternatywnych układów, mogących równie dobrze spełnić swoją rolę w symulacji.



Rys. 5.4. Schemat toku iniekcji do jednej komórki dla GOR = 0,3 i skumulowanej objętości CO₂ przeznaczony do iniekcji równej $\sum V_{inj(CO_2)} = 1,2 V_{kom}$



Rys. 5.5. Schemat alternatywnego toku iniekcji do jednej komórki dla GOR = 0,5 i skumulowanej objętości CO₂ przeznaczony do iniekcji równej $\sum V_{inj(CO_2)} = 1,5 V_{kom}$

Na rysunku 5.5 przedstawiono jedną z wielu możliwości konfigurowania modelu symulacyjnego poprzez zmianę danych wejściowych – założono większą objętość CO₂ do przetłoczenia przez wirtualną *slim tube*, czyli układ sekwencyjnie zestawionych komórek. Zmniejszono jednak liczbę pojedynczych iniekcji, ustalając GOR = 0,5.

5.4. Funkcja symulująca pracę jednego kroku iniekcji gazu do *slim tube*

Dane startowe to:

- 1) objętość komórki V_{kom} ;
- 2) liczba moli zatłaczanego gazu n_{inj} ;
- 3) skład wyjściowy ropy w komórce Z_{start} ;
- 4) skład gazu zatłaczanego Z_{gazinj} .

Obliczanie początkowego dwufazowego współczynnika ściśliwości $Z_{start@2F}$:

$$Z_{start@2F} = z_v N_v + z_l (1 - N_v) \quad (5.32)$$

Obliczanie początkowej liczby moli w komórce n_{start} :

$$n_{start} = \frac{PV_{kom}}{Z_{start@2F} R_u T} \quad (5.33)$$

Wyznaczanie składu Z_{mix} płynu w komórce po zmieszaniu z zatłoczonym płynem o składzie Z_{inj} :

$$Z_{mix} = \frac{Z_{start} n_{start} + Z_{inj} n_{inj}}{n_{start} + n_{inj}} \quad (5.34)$$

Powyższy zestaw danych implementowany jest powrotnie do równania stanu SRK, a następnie prowadzone są obliczenia równowagowe.

Obliczone współczynniki ściśliwości dla każdej z faz z_w , z_l umożliwiają wyznaczenie fizycznej objętości mieszaniny:

$$V_{mix@FL} = \frac{z_v(n_{start} + n_{inj})(1 - V_{mix})R_u T}{P} \quad (5.35)$$

$$V_{mix@FG} = \frac{z_l(n_{start} + n_{inj})V_{mix}R_u T}{P} \quad (5.36)$$

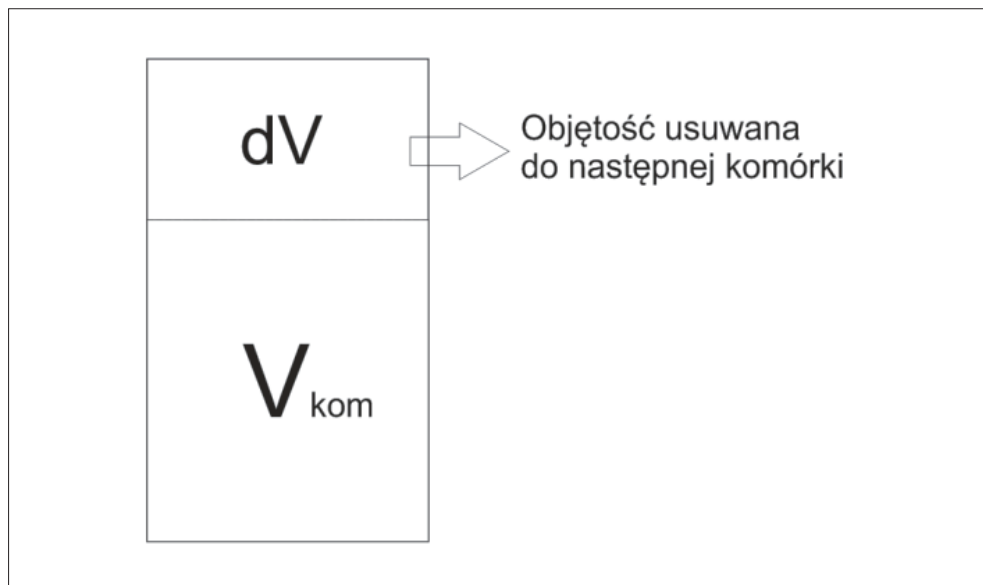
Z zachowaniem bilansu objętościowego:

$$V_{mix} = V_{mix@FL} + V_{mix@FG} \quad (5.37)$$

5.5. Usuwanie nadmiaru objętości przekraczającej objętość komórki

Po iniekcji porcji gazu do komórki objętość mieszaniny V_{mix} mierzona w warunkach eksperymentu (P_{exp} , T_{exp}) przekracza objętość pojedynczej komórki V_{kom} . Przyjęta metoda polega na bilansowaniu obu objętości w warunkach (P_{exp} , T_{exp}) i przekazywaniu nadmiaru zatłoczonej mieszaniny do następczej komórki w serii. W pierwszej kolejności transferowana jest faza gazowa $V_{mix(FG)}$ (rys. 5.6).

Fizyczna natura przejść fazowych obserwowana poprzez kryterium objętości komórki V_{kom} ujawnia dwa stany, które mogą zaistnieć w wyniku ustalenia się równowagi termodynamicznej rozpatrywanego układu (rys. 5.7–5.8).



Rys. 5.6. Usuwanie fazy gazowej z komórki

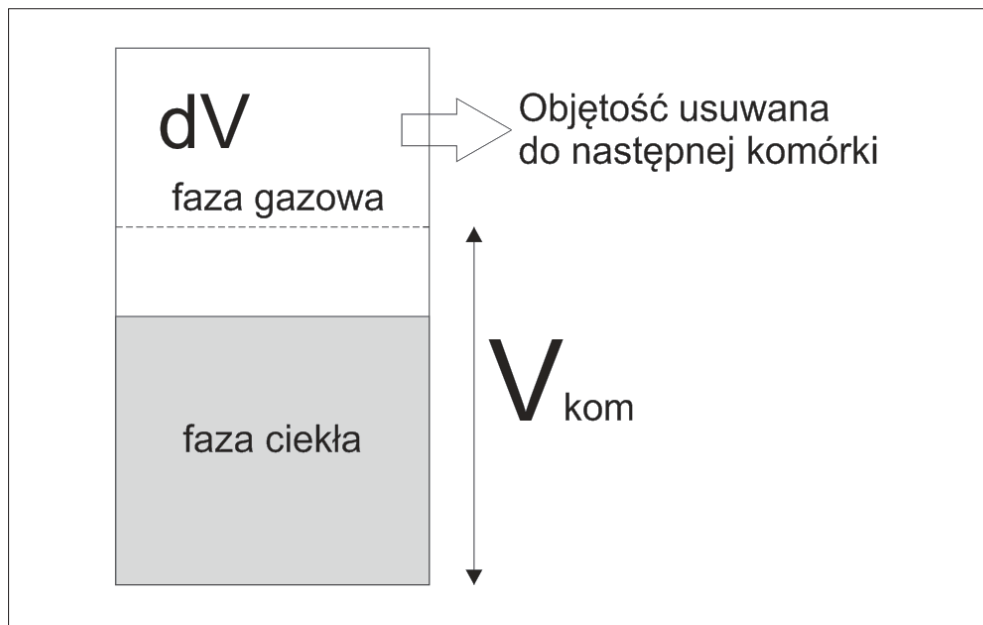
Zachowując:

$$V_{us} = V_{mix} - V_{kom} \quad (5.38)$$

gdy objętość fazy gazowej jest większa lub równa objętości usuwanej:

$$V_{mix(FG)} \geq V_{us} \quad (5.39)$$

z komórki usuwana jest wyłącznie faza gazowa.



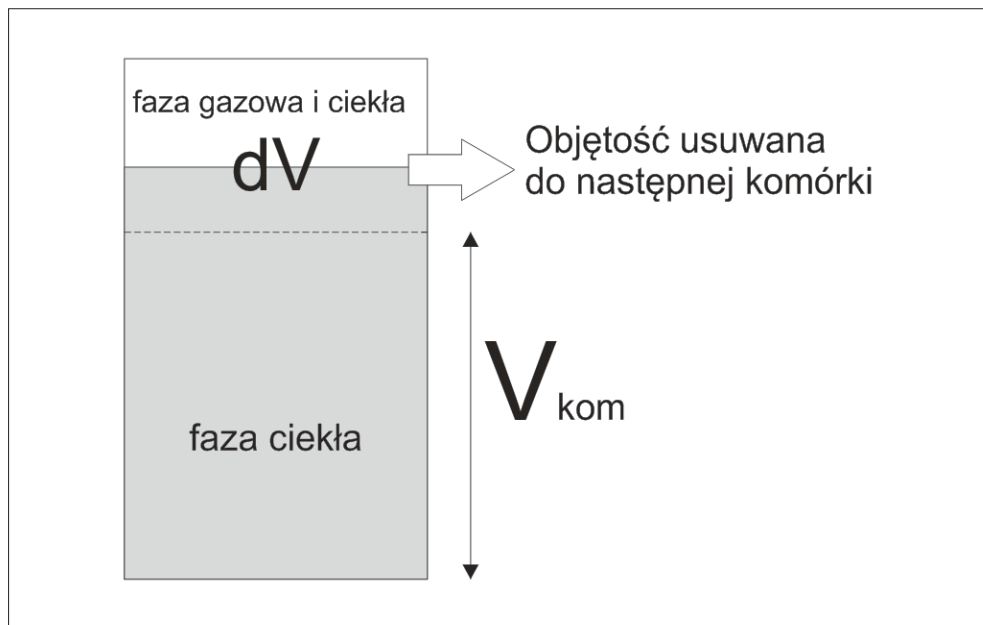
Rys. 5.7. Usuwanie wyłącznie fazy gazowej

W możliwym przypadku drugim, gdy objętość uformowanej fazy gazowej $V_{mix(FG)}$ jest mniejsza niż objętość mieszaniny przeznaczonej do usunięcia:

$$V_{mix(FG)} < V_{us} \quad (5.40)$$

wówczas brakującą objętość bilansową wyznaczamy z fazy ciekłej mieszaniny w następujący sposób:

$$V_{us} = V_{mix(FG)} + (V_{mix} - V_{mix(FL)}) \quad (5.41)$$



Rys. 5.8. Usuwanie fazy gazowej i części fazy ciekłej

W ujęciu ilościowym procesu usuwania nadmiaru objętości z komórki obliczamy liczbę moli fazy ciekłej $n_{us(FL)}$ i fazy gazowej $n_{us(FG)}$ przeznaczonej do usunięcia z komórki:

$$n_{us(FL)} = \frac{PV_{us(FL)}}{z_l R_u T} \quad (5.42)$$

$$n_{us(FG)} = \frac{PV_{us(FG)}}{z_v R_u T} \quad (5.43)$$

Liczba moli usuwanego płynu musi spełniać warunek bilansu masowego:

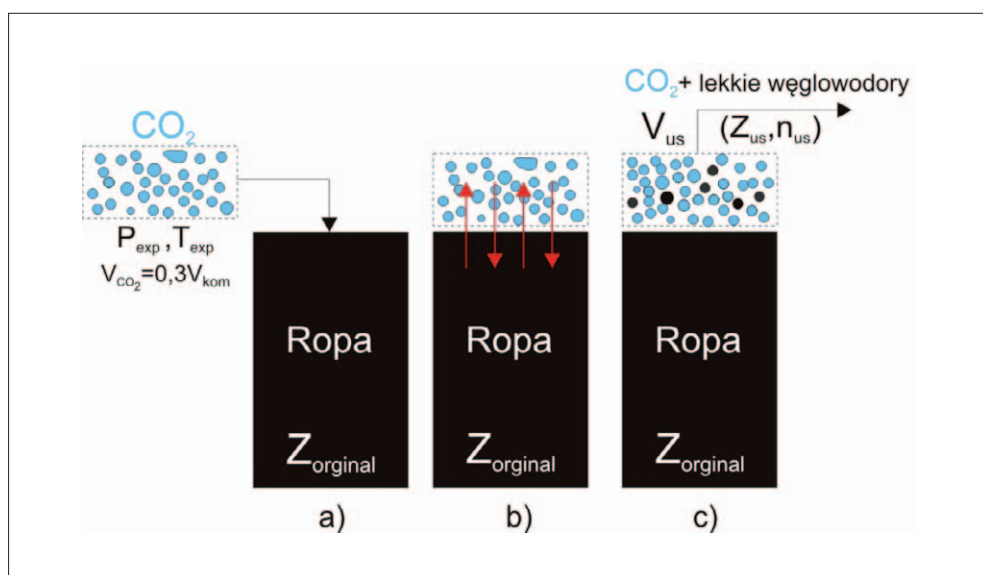
$$n_{us} = n_{us(FL)} + n_{us(FG)} \quad (5.44)$$

Następnym krokiem jest obliczenie składu węglowodorowego usuwanego płynu:

$$Z_{us} = \frac{[x_i n_{us(FL)}] - [y_i n_{us(FG)}]}{n_{us}} \quad (5.45)$$

W wyniku usunięcia płynu o składzie Z_{us} w komórce pozostanie mieszanina o nowym składzie $Z_{kom(w)}$:

$$Z_{kom(w)} = \frac{Z_{mix}(n_{start} + n_{inj}) - Z_{us} n_{us}}{n_{start} + n_{inj} - n_{us}} \quad (5.46)$$



Rys. 5.9. Tok obliczeń iniekcji i usunięcia nadmiaru objętości dla pojedynczej komórki: a) obraz iniekcji CO_2 do wirtualnej komórki mieszania, b) transfer składników mieszaniny pomiędzy fazą gazową i ciekłą – osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej, c) usuwanie objętości przekraczającej objętość komórki – usunięta zostaje mieszanina dwutlenku węgla i lekkich węglowodorów, które odparowały z oryginalnego płynu złożowego

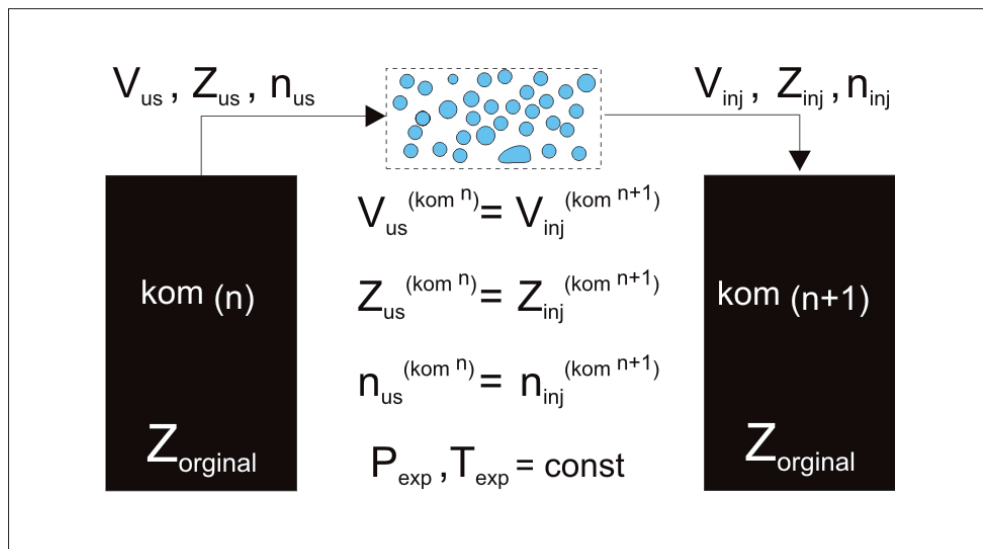
Rysunek 5.9 podsumowuje w sposób graficzny przedstawiony równaniami 5.32–5.46 tok obliczeń iniekcji i usunięcia nadmiaru objętości pojedynczej komórki.

5.6. Multiplikacja obliczeń blokowych – komórki zestawione w serię o liczebności 100

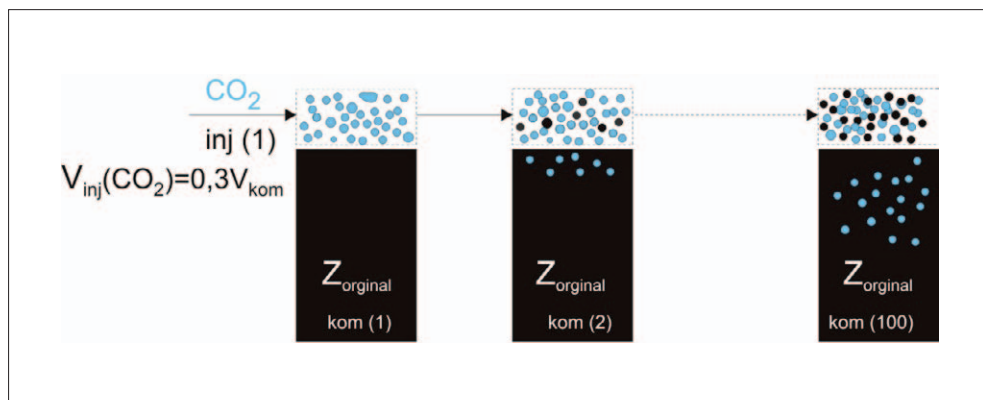
Poprzednie podpunkty pracy (5.1–5.5) obrazują tok obliczeń zawierających się w obrębie jednej komórki i dotyczą bloków obliczeń równowagowych i bilansowych związanych z migracją składników mieszaniny pomiędzy zrównoważonymi fazami ciekłą i gazową oraz z iniekcją gazu do pojedynczej komórki bądź z usuwaniem nadmiaru objętości również w wymiarze jednokomórkowym. Ponieważ model *slim tube* to seria 100 wirtualnych komórek obliczeniowych z mechanizmem transferowym płynów inspirowanym przebiegiem badań laboratoryjnych, warto zwrócić uwagę na logikę i kolejność proponowanych obliczeń symulacyjnych. Rysunek 5.10 ilustruje jedno z istotniejszych założeń modelu, tj.: w ujęciu ilościowym i jakościowym płyn (na ogół gaz) usunięty z komórki poprzedzającej jest tożsamy z płynem zatłaczanym do następnej komórki w serii. Innymi słowy: zrównoważona faza gazowa z komórki nr n jest transferowana do następnej komórki nr $n+1$, gdzie po ustaleniu się stanu równowagi zrównoważona faza gazowa jest transferowana do kolejnej komórki nr $n+2$ i tak dalej, aż do ostatniej komórki w serii nr $n_c=100$. Nadmiar objętości usuwany z ostatniej komórki w serii jest bilansowany i nie bierze już udziału w dalszych obliczeniach.

Na początku symulacji każda ze 100 komórek zawiera oryginalny płyn złożowy. Do pierwszej komórki zatłaczany jest czysty dwutlenek węgla o objętości równej $V_{CO_2} = 0,3V_{kom}$. Po ustaleniu stanu równowagi termodynamicznej CO_2 wraz z lekkimi węglowodorami, które odparowały z ropy, transferowany jest do kolejnych komórek zawierających oryginalny płyn złożowy. Migrujący przez komórki gaz dociera do komórki nr 100, kończąc tym samym pierwszy z czterech kroków składających się na pełny cykl tłoczenia. W chwili ukończenia pierwszego kroku cyklu tłoczenia przez serię 100 komórek przetłoczono dwutlenek węgla o zdefiniowanej uprzednio objętości równej 0,3 (GOR) sumy objętości wszystkich komórek (rys. 5.11).

Przeprowadzenie stu iniekcji CO_2 do *slim tube* kończy pierwszy z czterech kroków symulacji. Krok drugi jest identyczny co do rodzaju i kolejności wykonywanych obliczeń. Jedyna, ale zasadnicza różnica to skład węglowodorowy płynu złożowego wypełniającego komórki. W odróżnieniu od kroku I, w którym wszystkie komórki wypełnione są



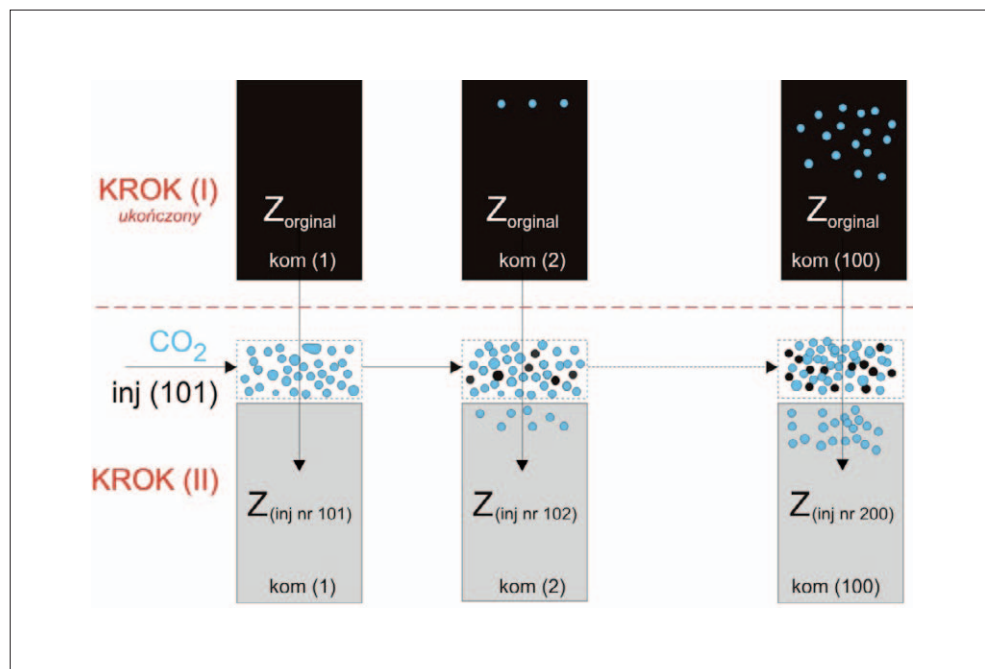
Rys. 5.10. Kluczowe założenia bilansowe w transferze substancji pomiędzy komórkami



Rys. 5.11. Pierwszy z czterech kroków cyklu zatłaczania CO₂ do slim tube

oryginalnym płynem złożowym, w kroku II nowa porcja CO₂ jest zatłaczana do serii komórek, w których znajduje się ropa o nowym składzie molekularnym powstałym w wyniku stu wcześniejszych kontaktów z kroku I. Krok II kończy się z chwilą, gdy zatłoczony

do pierwszej komórki CO₂ przedostanie się wraz z innymi węglowodorami do ostatniej komórki w serii. Nadmiar objętości ostatniej komórki (nr 100) jest usuwany, bilansowany i – jak w kroku I – nie bierze udziału w dalszej symulacji. Analogicznie postępujemy w kroku III i kroku IV.



Rys. 5.12. Schemat logiczny symulacji zatłaczania CO₂ do *slim tube*. Przejście od pierwszego do drugiego kroku symulacji

5.7. Obliczanie współczynnika szcerpania RF (*recovery factor*, %)

Ukończenie pełnego cyklu obliczeniowego, składającego się z czterech kroków iniekcji CO₂ do *slim tube*, dostarcza wszystkich niezbędnych danych do wyznaczenia współczynnika

szcherpania złoża RF (*recovery factor*, %). W niniejszym modelu wprowadzono definicję współczynnika RF, którą podali uprzednio Jaubert i Neau [20, 21] oraz Zhao, Adidharma i Radosz [53]. Zespoły badawcze Jauberta i Zhao w jednakowy sposób przedstawiają współczynnik RF, który jest tożsamy z ogólnie przyjętym w praktyce inżynierskiej wyrażeniem w postaci:

$$RF = \frac{N_p}{N} \cdot 100\% \quad (5.47)$$

gdzie:

N_p – oznacza zasoby wydobyte,

N – reprezentuje zasoby początkowe złoża.

Dla czytelniejszego zobrazowania współczynnika RF można zapisać go w odniesieniu do wyłącznie jednej komórki $RF_{1,2}^{(1)kom}$:

$$RF_{1,2}^{(1)kom} = \frac{N_p}{N} \cdot 100\% = \frac{V_{L(P_{std}, T_{std})}}{V_{L(P_{std}, T_{std})}^{start}} \times 100 [\%] \quad (5.48)$$

gdzie:

$V_{L(P_{std}, T_{std})}$ – objętość fazy ciekłej, która pozostała w komórce po przetłoczeniu CO_2 o objętości równej $V_{inj}^{CO_2} = 1,2V_{kom}$. Przyjęta definicja RF nakazuje przedstawić obliczoną wartość V_L dla warunków standardowych, stąd konieczność przeliczenia $V_{L(P_{exp}, T_{exp})} \rightarrow V_{L(P_{std}, T_{std})}$, $V_{L(P_{std}, T_{std})}^{start}$ – to objętość fazy ciekłej pierwotnego płynu złożowego, którym wypełniona była komórka na początku symulacji, czyli przed iniekcją CO_2 . Objętość V_L^{start} również przeliczono z warunków eksperymentu (symulacji) na warunki standardowe.

W przypadku układu komórek, czyli serii o liczebności jak w niniejszym modelu $n_{kom} = 100$, współczynnik szcherpania złoża $RF_{1,2}^{(100)kom}$ obliczany jest według identycznego schematu:

$$RF_{1,2}^{(100)kom} = \frac{\sum V_{L(P_{std}, T_{std})}}{\sum V_{L(P_{std}, T_{std})}^{start}} \times 100 [\%] \quad (5.49)$$

gdzie:

$\sum V_{L(P_{std}, T_{std})}$ – suma objętości fazy ciekłej wszystkich 100 komórek pozostałej po przetłoczeniu CO₂ o objętości równej $\sum V_{inj}^{CO_2} = 1,2 \sum V_{kom}$. Obliczoną w warunkach eksperymentu sumę objętości fazy ciekłej $\sum V_L$ przeliczamy na warunki standardowe, czyli $\sum V_{L(P_{exp}, T_{exp})} \rightarrow \sum V_{L(P_{std}, T_{std})}$

$$N_p = \sum_{i=1}^{n_{kom}} V_{L(P_{std}, T_{std})}^L = \sum_{i=1}^{n_{kom}} \frac{[\hat{z}_l(1-\hat{N}_v)]}{[(z_v N_v + z_l(1-N_v))]} \frac{V T_{(std)P}}{T P_{(std)}} \quad (5.50)$$

$\sum V_{L(P_{std}, T_{std})}^{start}$ – suma objętości fazy ciekłej oryginalnego płynu złożowego, którym wypełniona była seria 100 komórek na początku symulacji, czyli przed iniekcją CO₂. Jak wynika z założeń modelu symulacyjnego, wszystkie komórki zawierają początkowo ten sam oryginalny płyn złożowy, dlatego wyrażenie z mianownika równania (5.49) można zapisać:

$$\sum V_{L(P_{std}, T_{std})}^{start} = V_{L(P_{std}, T_{std})}^{start} \cdot n_{kom} \quad (5.51)$$

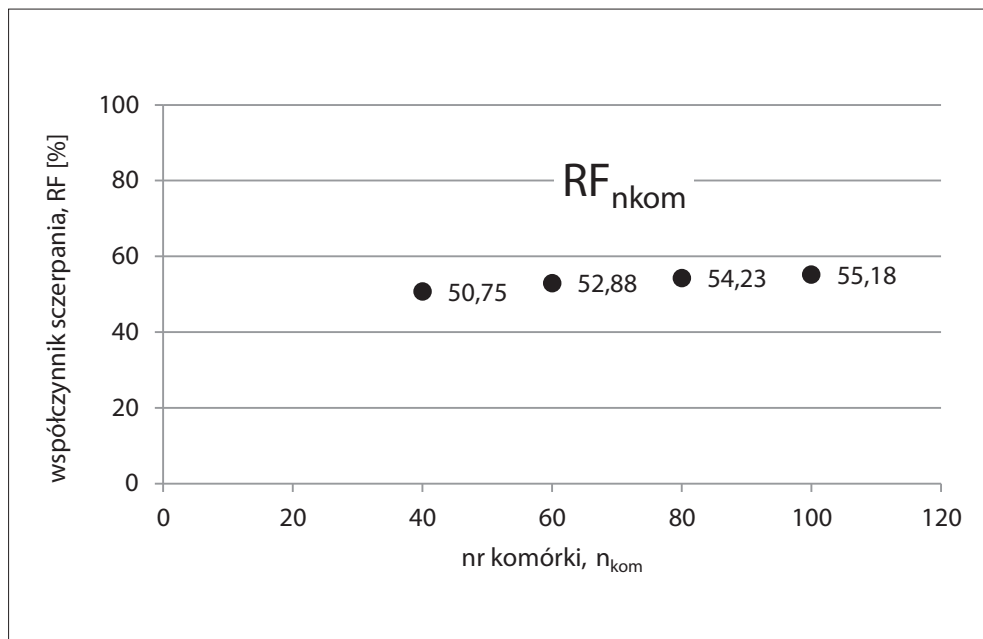
$$N = \sum_{i=1}^{n_{kom}} V_{L(P_{std}, T_{std})}^{start} = \left(\frac{[\hat{z}_l(1-\hat{N}_v)]}{[(z_v N_v + z_l(1-N_v))]} \frac{V T_{(std)P}}{T P_{(std)}} \right) \cdot n_{kom} \quad (5.52)$$

Ostateczna postać równania na współczynnik szcerpania złoża w modelu symulacyjnym *slim tube* przedstawia się następująco:

$$RF_{1,2}^{(100)kom} = \frac{\sum V_{L(P_{std}, T_{std})}}{V_{L(P_{std}, T_{std})}^{start} \cdot n_{kom}} \times 100 [\%] \quad (5.53)$$

Dysponując (np. czterema) wartościami współczynnika szcerpania RF (*recovery factor*) obliczonymi w uprzednio wskazanych komórkach n_{kom} , wykonuje się ich graficzne zestawienie i oszacowanie wartości RF dla nieskończonej liczby komórek RF[∞]. Wykres 5.1 przedstawia

przykładowe zestawienie RF obliczonych dla różnej liczby komórek dla warunków prowadzenia testu ($P_{inj} = 12 \text{ MPa}$, $T_{exp} = 366,65 \text{ K}$).

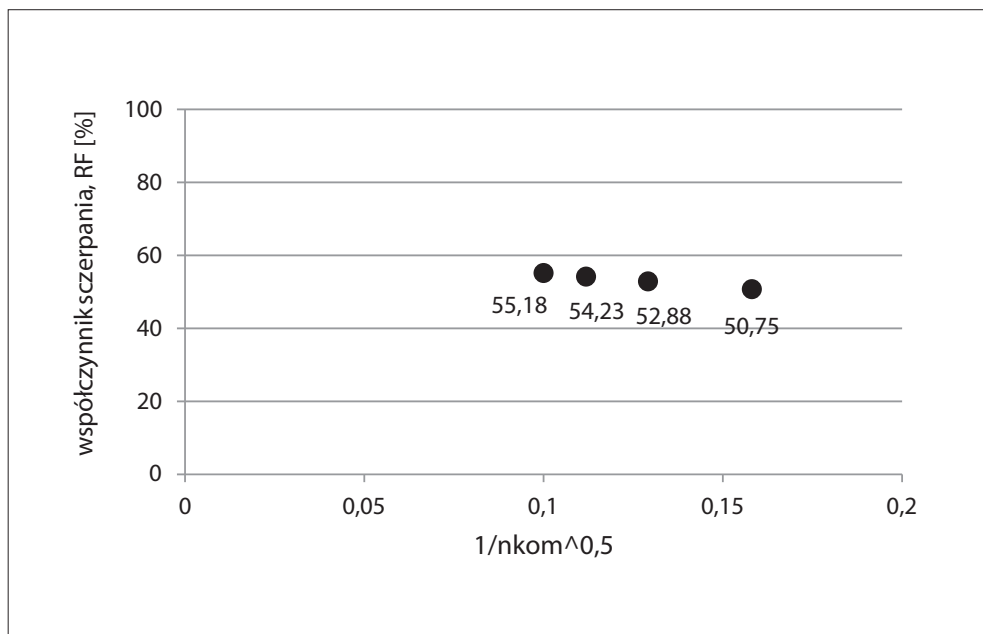


Wykres 5.1. Współczynnik szcerpania (RF) dla różnej liczby komórek (wartości liczbowe podano jako przykładowe i pochodzą z eksperymentu opisanego w dalszej części pracy)

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem liczby komórek współczynnik szcerpania zmienia się – zwiększa swoją wartość. Uwzględniając tę zależność, RF_{nkom} jest prezentowany w funkcji odwrotności pierwiastka kwadratowego z numeru komórki n_{kom} , dla której został obliczony. Granica tej funkcji przy $n_{kom} \rightarrow \infty$ określa współczynnik szcerpania RF^∞ dla nieskończonej liczby komórek.

$$RF^\infty = \lim_{n_{kom} \rightarrow \infty} RF\left(\frac{1}{\sqrt{n_{kom}}}\right) \quad (5.54)$$

Stosując ekstrapolację liniową współczynnika RF ($1/\sqrt{100}$), RF ($1/\sqrt{80}$), RF ($1/\sqrt{60}$) oraz RF ($1/\sqrt{40}$) do wartości zero, znajduje się granicę funkcji (5.54) równą współczynnikowi szcerpania (RF) odpowiadającemu nieskończonej liczbie komórek – wykres 5.2.

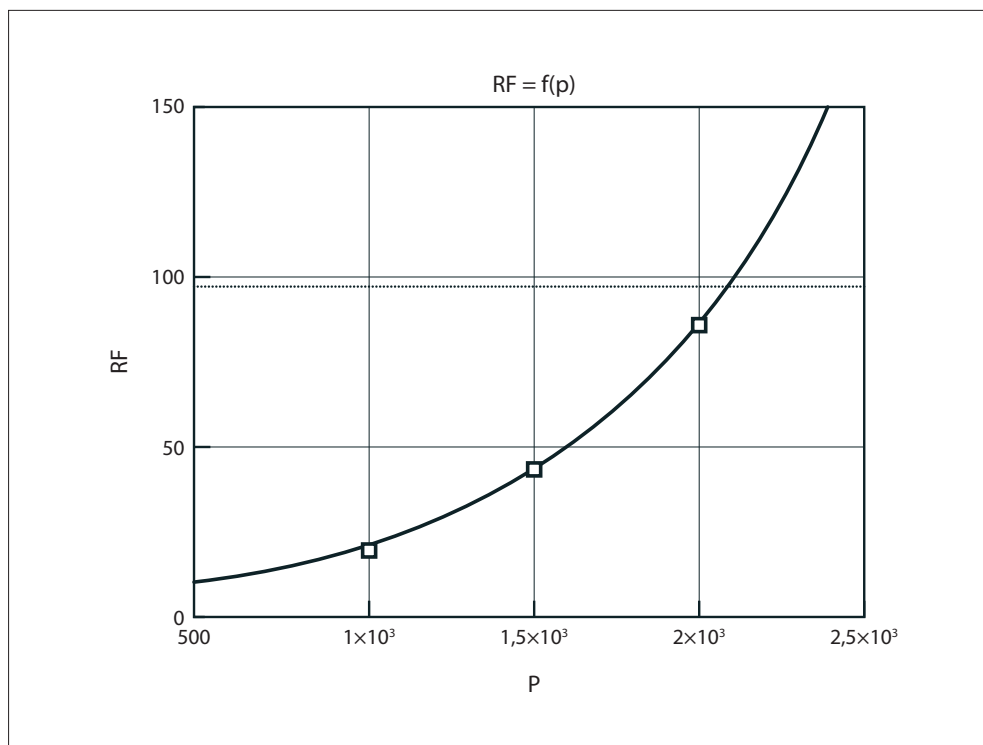


Wykres 5.2. Współczynnik szcerpania jako granica funkcji RF (wartości liczbowe podano jako przykładowe i pochodzą z testu opisanego w dalszej części pracy)

5.8. Wyznaczanie MMP dla wypierania mieszalnego (*miscible*)

Aby wyznaczyć minimalne ciśnienie mieszania (MMP), należy przeprowadzić symulację testu według prezentowanego algorytmu dla trzech różnych ciśnień tłoczenia. Uzyskane

współczynniki szcerpania RF (*recovery factor*) w funkcji ciśnienia są ekstrapolowane do wartości ciśnienia, przy którym $RF(P) = 97\%$ (wykres 5.3).



Wykres 5.3. Przykładowy wynik ekstrapolacji $RF = f(P)$ dla płynu złożowego prezentowanego w publikacji SPE #116823; obliczenia prowadzono według proponowanego algorytmu dla trzech ciśnień tłoczenia CO_2 :

$$P_{inj}^{(1)} = 1000 \text{ psi},$$

$$P_{inj}^{(2)} = 1500 \text{ psi},$$

$$P_{inj}^{(3)} = 2000 \text{ psi}$$

i uzyskano odpowiednio współczynniki szcerpania

$$RF(P1) = 19,525\%,$$

$$RF(P2) = 43,136\%,$$

$$RF(P3) = 85,460\%;$$

wyznaczona wartość minimalnego ciśnienia mieszania [14] MMP = 2087 psi;

według SPE #116823 MMP = 2303 psi

5.9. Wyznaczanie MMP na podstawie długości linii kompozycyjnych TL (*tie-lines*)

Aby wyznaczyć MMP za pomocą współczynnika szcerpania RF, konieczne było przeprowadzenie wielu obliczeń – 400 pełnych obliczeń blokowych równowagi fazowej typu *flash* i tyle samo kalkulacji bilansowych związanych z transferem płynu pomiędzy komórkami. Tak bogaty zestaw danych pozwala na określenie MMP na podstawie zmieniającej się długości linii kompozycyjnych TL (*tie-lines*). Metoda polega na wyznaczeniu wartości ciśnienia, dla którego linia kompozycyjna mieszaniny płynu wypieranego i wypierającego osiągnie wartość zero [33, 43, 47, 52, 20]. Długość linii kompozycyjnej mieszaniny wieloskładnikowej jest opisana równaniem (5.55).

$$TL = \sqrt{\sum_1^{n_c} (x_i - y_i)^2} \quad (5.55)$$

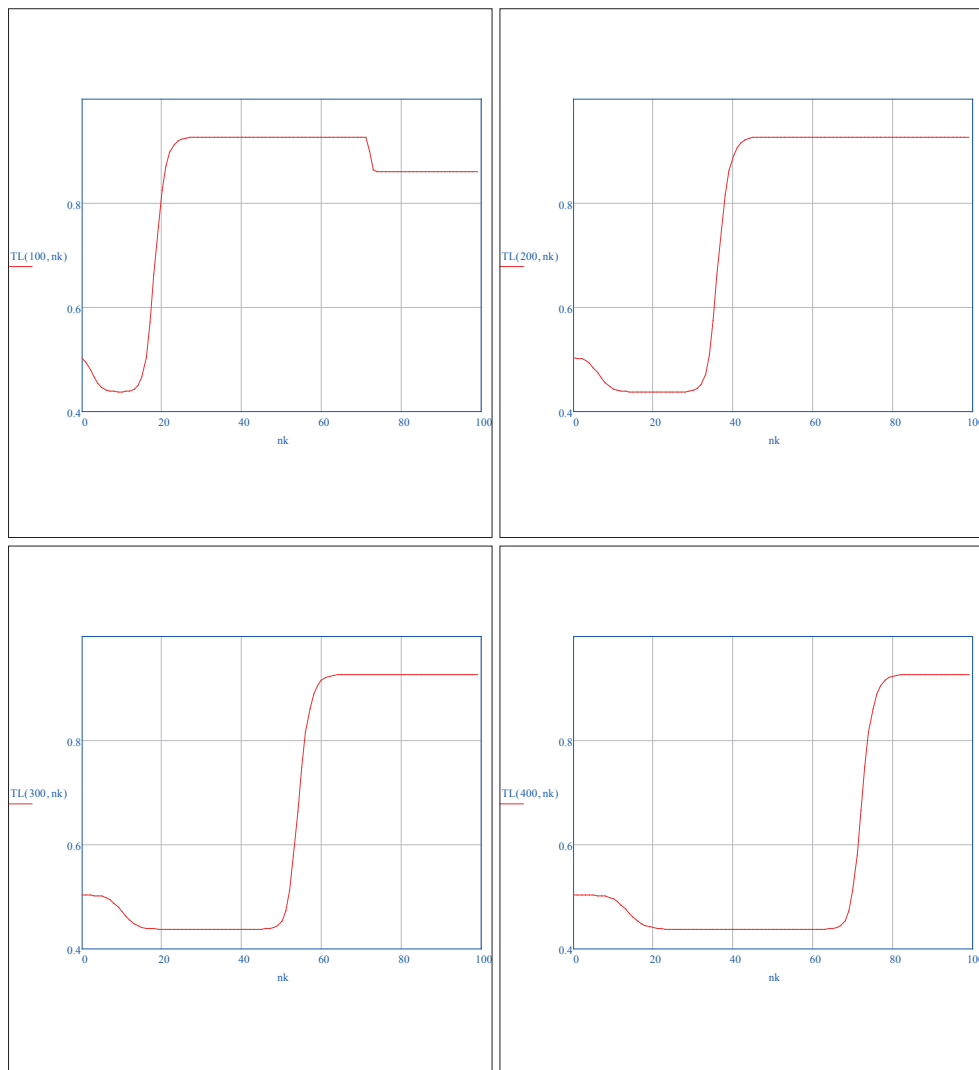
gdzie:

n_c – liczba składników układu,

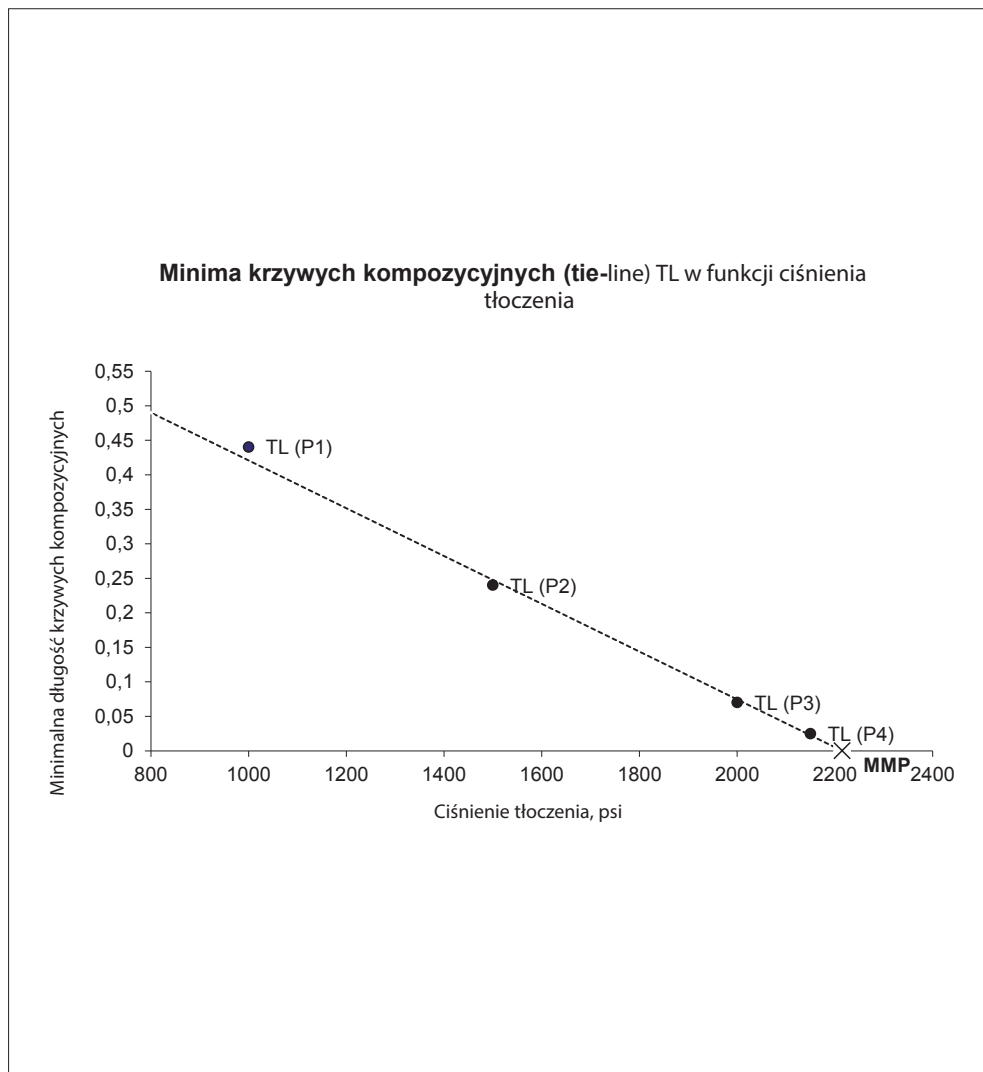
x_i, y_i – procentowe udziały molowe i -tego składnika mieszaniny odpowiednio w fazie ciekłej i gazowej.

Wykres 5.4 przedstawia profil linii kompozycyjnych w eksperymencie zatłaczania CO₂ do *slim tube* dla iniekcji nr 100, 200, 300 i 400, czyli w końcowych etapach każdego z czterech kroków pełnego cyklu tłoczenia. Minima długości linii kompozycyjnych TL obserwowane w poszczególnych krokach zatłaczania CO₂ do *slim tube* różnią się jedynie w tysięcznej części wyniku, dlatego możemy przyjąć, że osiągnane minima TL są sobie równe dla każdego kroku iniekcji. Innymi słowy, przy zadanym ciśnieniu tłoczenia linia kompozycyjna, choć zmienia swój kształt wraz z kolejnymi iniekcjami, nie jest w stanie przekroczyć pewnego minimum, które przy danym ciśnieniu pozostaje stałe. Z obserwacji tej wynika konieczność prowadzenia eksperymentu dla kolejnych ciśnień tłoczenia.

Aby wyznaczyć minimalne ciśnienie mieszania MMP, należy przeprowadzić co najmniej trzy symulacje, każdorazowo zwiększając ciśnienie tłoczenia. Wraz ze wzrostem ciśnienia i zbliżaniem się do warunków mieszalnych, długość linii kompozycyjnych TL zmniejsza się. Ekstrapolując uzyskane TL do wartości zero, otrzymujemy MMP, zgodnie z definicją: TL(MMP) = 0.



Wykres 5.4. Profil linii kompozycyjnych w eksperymencie zatłaczania CO_2 do *slim tube* dla iniekcji nr 100, 200, 300 i 400. Profil długości linii kompozycyjnych (*tie-line length*) dla układu trójskładnikowego (C_1, C_4, C_{10}) wypieranego przez gaz dwuskładnikowy ($C_1\text{--CO}_2$) w warunkach $P_{\text{in}} = 2000 \text{ psi}$, $T = 160^\circ\text{F}$ [1]



Wykres 5.5. Wyznaczenie MMP metodą ekstrapolacji liniowej na podstawie obliczonych minimów linii kompozycyjnych TL dla czterech różnych wartości ciśnienia. Dane liczbowe pochodzą z eksperymentu opisanego w dalszej części pracy [1]

5.10. Przykład obliczenia współczynnika odropienia (RF) i minimalnego ciśnienia mieszania (MMP) z wykorzystaniem równania stanu SRK

W tej części pracy zostaną zaprezentowane obliczenia współczynnika szcerpania RF (*recovery factor*) i minimalnego ciśnienia mieszania MMP (*minimum miscibility pressure*) według autorskiego algorytmu opisanego w poprzedniej części niniejszego rozdziału dla układu ropa naftowa–dwutlenek węgla. Badana ropa pochodzi ze złoża Radoszyn.

Kluczowe parametry eksperymentu: ciśnienie testu 8 MPa, temperatura testu 273,15+93,5 K, założona liczba iniekcji do *slim tube* – 400.

Płyn złożowy scharakteryzowany siedmioma składnikami przedstawionymi w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Tablica parametrów fizycznych składników układu

		p_c [MPa]	T_c [K]	V_c [m ³ /kg]	M_m [kg/kmol]	Ac-factor [-]
0	L₁	61,283	162,12	0,092469	29,883	0,087759
1	CO₂	73,866	304,7	0,094	44,01	0,1125
2	C₁	46,042	190,6	0,098	16,043	0,0195
3	C₂	48,839	305,43	0,148	30,07	0,0493
4	C₃	42,455	369,8	0,2	44,097	0,2286
5	C₄	37,403	418,74	0,25802	58,124	0,29231
6	C₅	33,752	467,15	0,3102	72,151	0,36692
7	C₆₊	22,666	829,7	0,84077	219,22	0,30009

Na tym etapie dokonuje się wyboru składników wchodzących w skład mieszaniny oraz skonstruowana zostaje tablica z ich własnościami fizykochemicznymi.

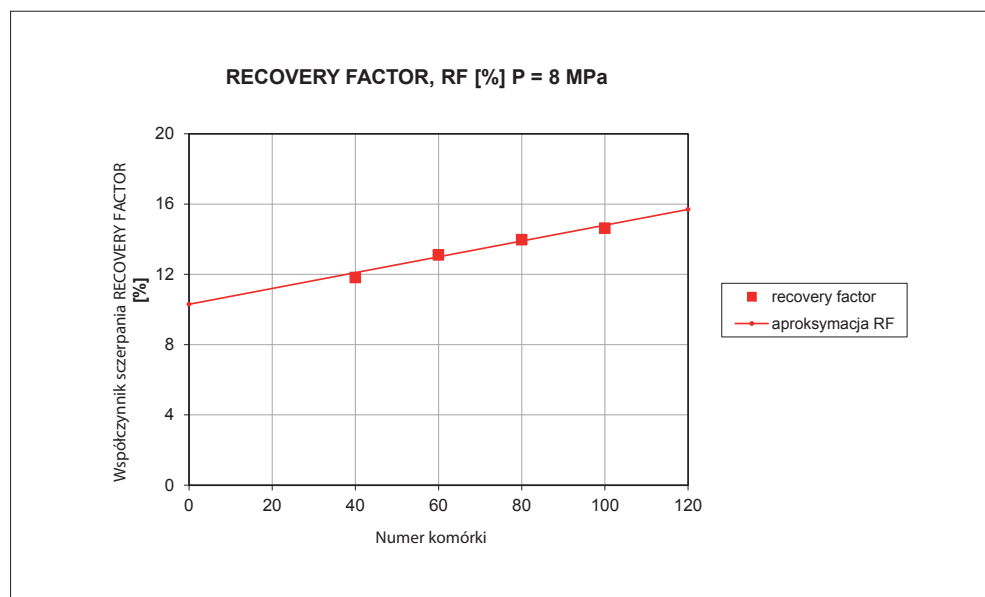
5.10.1. Opracowanie wyników symulacji – test pierwszy ($P_{inj} = 8 \text{ MPa}$)

Dane dla testu $P_{inj} = 8 \text{ MPa}$.

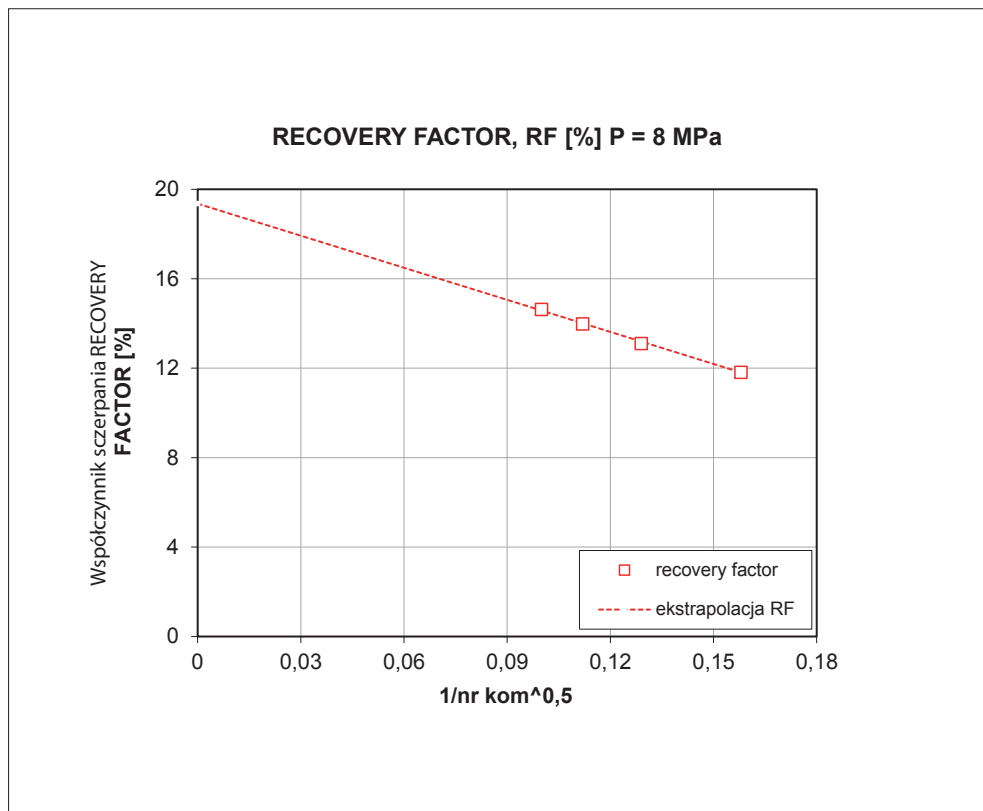
$$n_{kom} = \begin{bmatrix} 100 \\ 80 \\ 60 \\ 40 \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{n_{kom}}} = \begin{bmatrix} 0,100 \\ 0,112 \\ 0,129 \\ 1,158 \end{bmatrix} \quad RF[\%] = \begin{bmatrix} 14,62 \\ 13,97 \\ 13,10 \\ 11,81 \end{bmatrix}$$

Wyznaczona wartość współczynnika szczypania $RF = 19,36\%$.

Wykres zależności współczynnika szczypania RF od liczby komórek, dla których został obliczony, przedstawiają wykresy 5.6–5.7.



Wykres 5.6. Współczynnik szczypania złoza (*recovery factor*) RF prezentowany w funkcji numeru komórki, dla której został obliczony. Model umożliwia odczytanie wartości współczynnika RF dla każdej komórki w serii. Wykres wyraźnie wskazuje wzrost wartości RF wraz ze zwiększającą się liczbą komórek obliczeniowych. Wartość maksymalna współczynnika RF zaobserwowana w ostatniej ($n_{kom} = 100$) komórce *slim tube* wyniosła: $RF_{100}^{max} = 14\%$



Wykres 5.7. $RF_{P_{in}(8 MPa)}^{\infty} = 19,36\%$. Współczynnik szcerpania złoża (*recovery factor*) RF jest prezentowany w funkcji odwrotności pierwiastka numeru komórki, dla której został obliczony. Stosując ekstrapolację liniową współczynnika RF ($1/\sqrt{100}$), RF ($1/\sqrt{80}$), RF ($1/\sqrt{60}$) oraz RF ($1/\sqrt{40}$) do wartości zero, znajdzie się granicę funkcji

$$RF^{\infty} = \lim_{n_{kom} \rightarrow \infty} RF\left(\frac{1}{\sqrt{n_{kom}}}\right),$$

odpowiadającą współczynnikowi szcerpania dla nieskończonej liczby komórek

Uzyskany współczynnik szcerpania (RF) dla ciśnienia tłoczenia $P_{in} = 8$ MPa wynosi 19,36%. Określenie wartości RF(P) kończy jeden pełny cykl obliczeń według opisanego wyżej algorytmu.

Zestawienie graficzne uzyskanych wyników (głównie obliczeń równowagowych) pozwala na zbudowanie profilu nasycenia *slim tube* poszczególnymi składnikami ukła-

du, co umożliwia dodatkowo obserwację sposobu ich przemieszczania się wzdłuż kierunku wypierania. Przedstawiono również profil zmiany stałych równowagi fazowej K_i dla każdego składnika układu w funkcji numeru komórki, czyli zgodnie z kierunkiem wypierania ropy naftowej ze *slim tube*. W pierwszej kolejności (wykres 5.8) zestawiono profil stałych równowagi fazowej dla symulacji testu *slim tube* wypierania ropy naftowej ze złoża Radoszyn czystym dwutlenkiem węgla przy ciśnieniu $P_{inj} = 8$ MPa. Płyn złożowy reprezentuje w symulacji osiem składników, oznaczonych numerami od 0 do 7, odpowiednio: L_1 (składnik grupujący N_2 , H_2 i H_2S), CO_2 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 i C_{6+} . Z uwagi na fakt, iż ciśnienie eksperymentu jest relatywnie niskie, bliskie ciśnieniu nasycenia wypieranej ropy i zarazem najniższe w cyklu badań, stałe równowagi fazowej przybierają wysokie wartości, zdecydowanie odbiegające od jedności. Zestawienie graficznie przedstawia profile K_i w czterech charakterystycznych momentach symulacji, tj.: w iniekcji nr 100 (koniec kroku I), iniekcji nr 200 (koniec kroku II), iniekcji nr 300 (koniec kroku III) oraz w ostatniej iniekcji, nr 400, kończącej czwarty krok testu. Zaobserwowane wartości K_i przykładowo dla pierwszych komórek w serii wynosiły:

$$K_{L_1}^{inj\#100} = 4,7;$$

$$K_{CH_4}^{inj\#100} = 3,9;$$

$$K_{CO_2}^{inj\#100} = 1,8;$$

$$K_{C_2H_6}^{inj\#100} = 1,7;$$

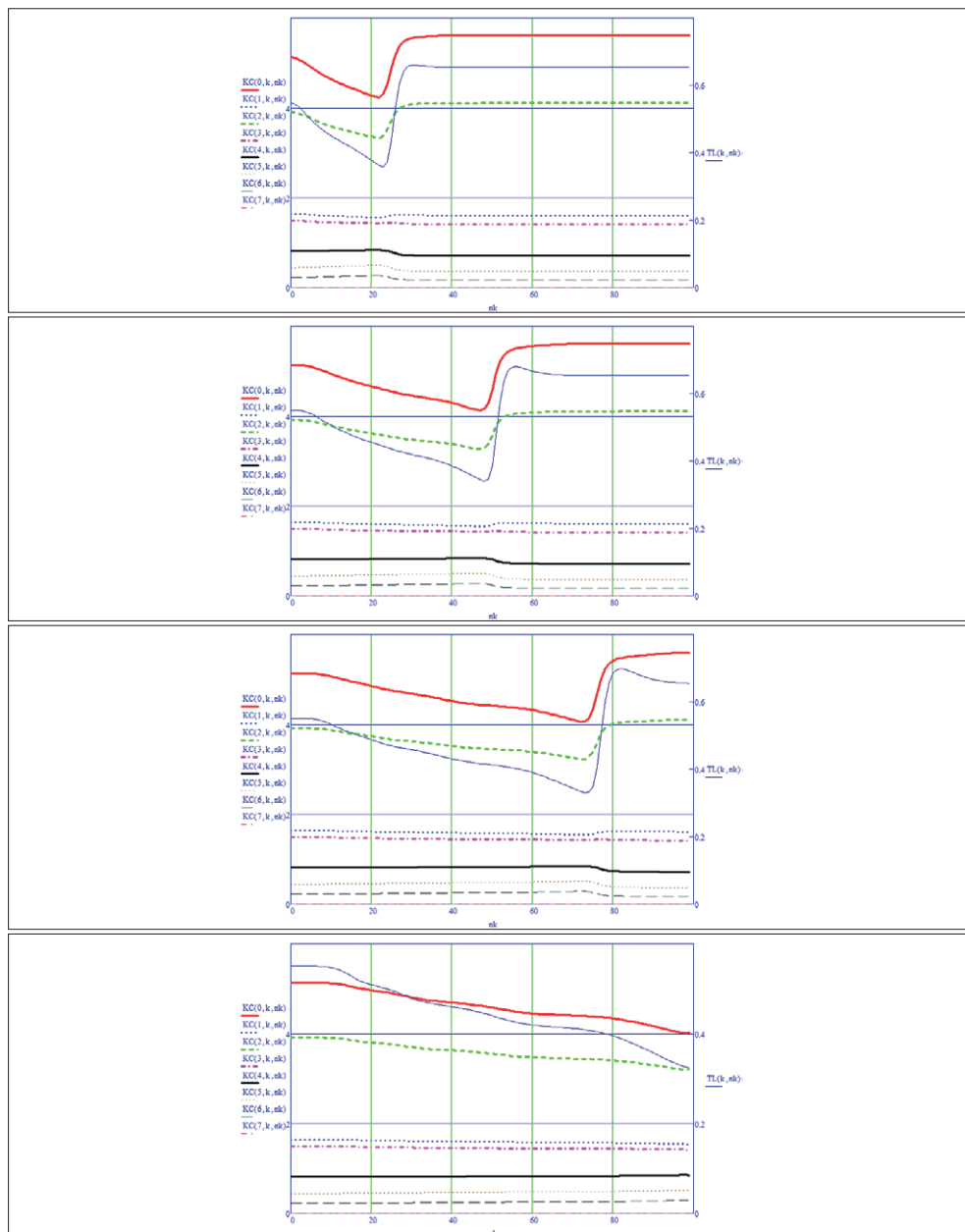
$$K_{C_3H_8}^{inj\#100} = 0,8;$$

$$K_{C_4H_{10}}^{inj\#100} = 0,5;$$

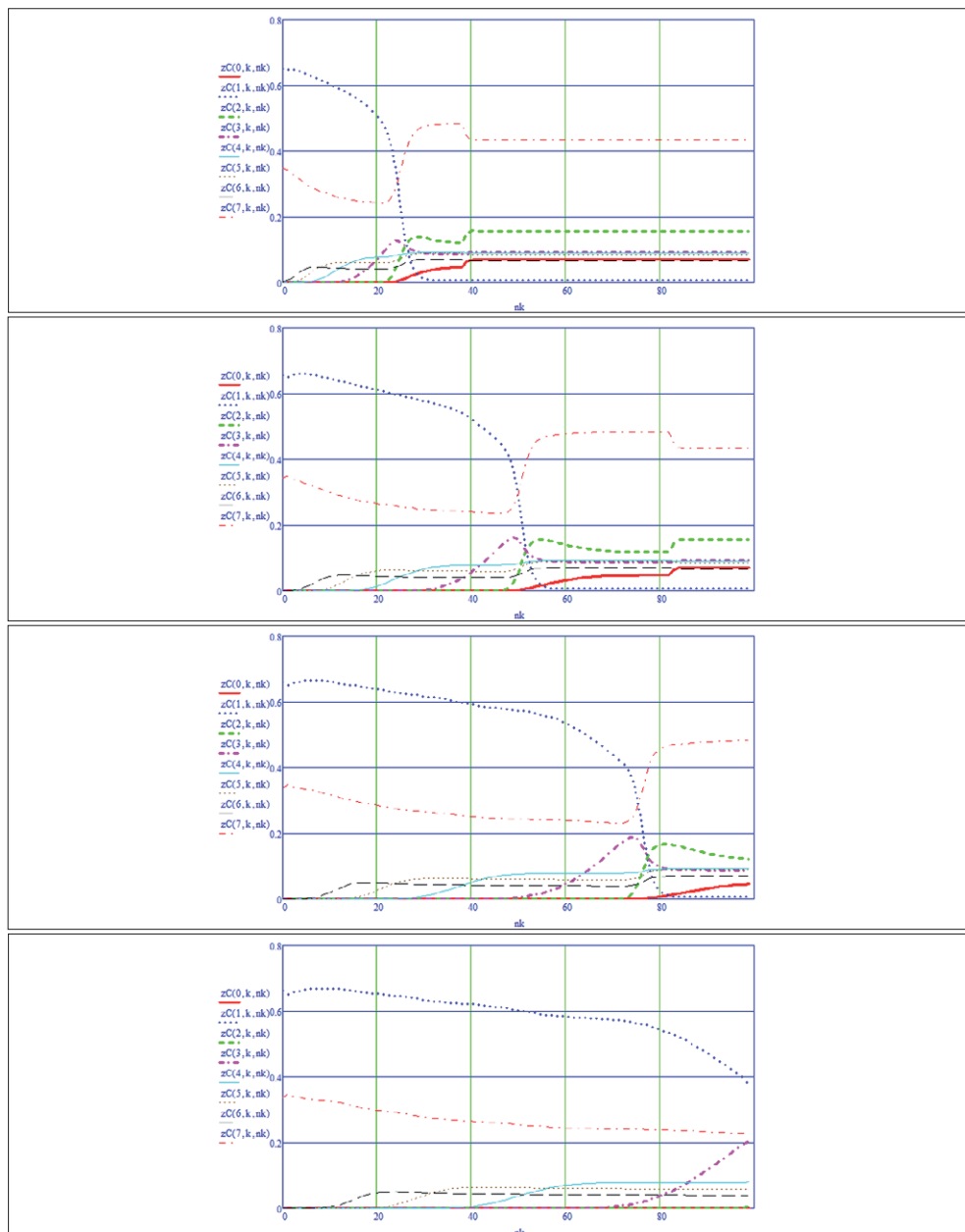
$$K_{C_5H_{12}}^{inj\#100} = 0,3;$$

$$K_{C_{6+}}^{inj\#100} = 0,05.$$

Przy zadanym ciśnieniu tłoczenia ($P_{inj} = 8$ MPa) układ krzywych równowagi fazowej nie zdradza cech zbieżności charakterystycznej dla warunków mieszalności płynów [23, 49]. Interpretację profilu ułatwia umieszczona na osi pomocniczej krzywa składająca się z punktów reprezentujących długość linii kompozycyjnej TL (*tie-line length*) w każdej komórce *slim tube*. Krzywa kompozycyjna rozpoczyna się w pierwszej komórce wartością $TL_{P=8MPa}^{inj\#100} = 0,53$, następnie łagodnie opada, osiągając minimum $TL_{P=8MPa}^{inj\#100} = 0,34$, by następnie wzrosnąć i ustabilizować się na poziomie $TL_{P=8MPa}^{inj\#100} = 0,63$.



Wykres 5.8. Krzywe równowagi fazowej każdego ze składników układu odpowiednio dla 100, 200, 300 i 400 iniekcji CO₂ dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 8$ MPa



Wykres 5.9. Zmiana nasycenia składników układu w funkcji numeru komórki po 100, 200, 300 i 400 iniekcjach porcji CO₂ dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 8$ MPa

Wykres 5.9 przedstawia przemieszczający się front CO_2 w funkcji udziału molowego i -tego składnika w gazie zatłaczanym do kolejnych komórek *slim tube*. Jak pokazano we wcześniejszych częściach pracy, CO_2 wykazuje zdolność odparowywania części węglowodorów i jako gaz wzbogacony transferowany jest do kolejnych komórek *slim tube*. Należy przy tym pamiętać, iż do pierwszej komórki w serii zatłaczany jest zawsze czysty CO_2 , a po ustabilizowaniu się równowagi termodynamicznej zrównoważona faza gazowa transferowana jest do następnej komórki *slim tube*. Jak wynika z prezentowanej planszy na wykresie 5.9, już przy pierwszym kontakcie ropy i CO_2 w komórce następuje odparowanie części węglowodorów, co powoduje, że do następnej (drugiej) komórki w serii zatłaczany jest już nie czysty CO_2 , ale CO_2 z zawartością innych węglowodorów. Podobnie jak w przypadku krzywych równowagi fazowej profil przemieszczania się frontu CO_2 pokazano w czterech charakterystycznych momentach cyklu tłoczenia, tj. na koniec każdego z czterech kroków testu. Początkową fazę eksperymentu charakteryzuje zawsze wysokie nasycenie CO_2 w zatłaczanym gazie. O ile w pierwszej iniekcji (zgodnie z założeniem modelu) udział molowy dwutlenku węgla wynosi 100% ($V_{\text{start}}^{\text{CO}_2} = 100\% \text{ CO}_2$), to już do następnej (drugiej) komórki w serii przy ciśnieniu $P_{\text{inj}} = 8 \text{ MPa}$ transferowana jest zrównoważona faza gazowa pochodząca z poprzedniej komórki o nasyceniu CO_2 równym $n_{\text{CO}_2}^{\text{inj}\#2} = 64,5\%$ oraz z udziałem innych składników równym:

$$n_{\text{C}_{6+}}^{\text{inj}\#2} = 35\%,$$

$$n_{\text{L1}}^{\text{inj}\#2} = 0\%,$$

$$n_{\text{CH}_4}^{\text{inj}\#2} < 0,1\%,$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{inj}\#2} < 0,1\%,$$

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{inj}\#2} = 0,1\%,$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\text{inj}\#2} = 0,15\%,$$

$$n_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^{\text{inj}\#2} = 0,2\%.$$

Jak widać na wykresie 5.9, wraz z każdą kolejną iniekcją do *slim tube* front CO_2 przemieszcza się wzdłuż kierunku wypierania, czyli w stronę ostatniej komórki w serii. Sukcesywnie transferowany gaz w pojedynczych iniekcjach z komórki do komórki zawiera coraz więcej składników węglowodorowych, dlatego można zaobserwować łagodne opadanie krzywej udziału molowego CO_2 ($n_{\text{CO}_2}^{\text{inj}\#100} \approx 60\%$), jednocześnie odnotowując wzrost nasycenia lekkich składników węglowodorowych na poziomie 10% udziału molowego w zatłaczanym gazie. Należy podkreślić, iż najcięższy składnik w układzie, reprezentujący grupę węglowodorów C_{6+} , w odróżnieniu od lekkich składników układu wykazuje zauważalny spadek nasycenia w transferowanym gazie – do poziomu $n_{\text{C}_{6+}}^{\text{inj}\#100} = 26\%$.

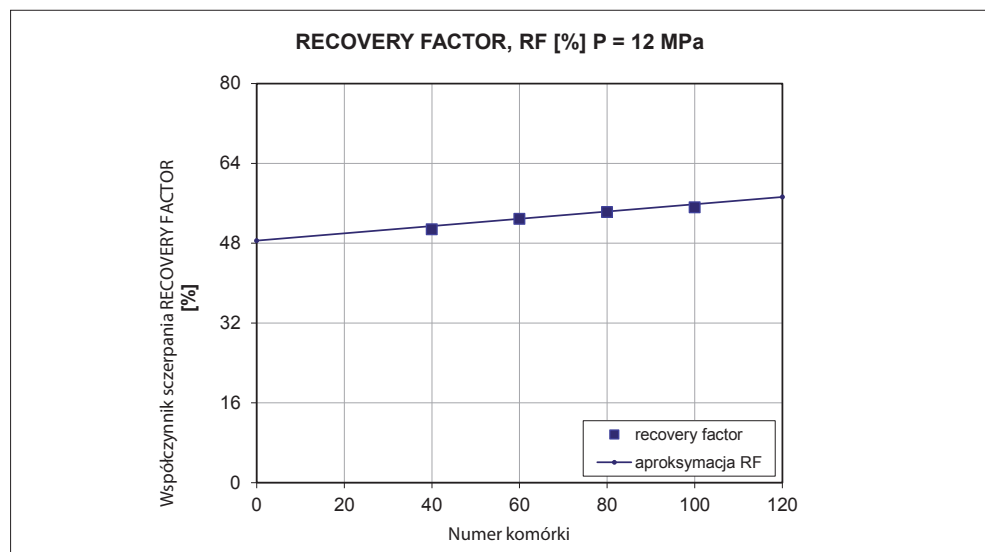
5.10.2. Opracowanie wyników symulacji – test drugi ($P_{inj} = 12 \text{ MPa}$)

Po ukończeniu jednego pełnego cyklu (w czterech krokach) obliczeń współczynnika szcerpania RF powtarza się obliczenia poprzez uruchomienie symulatora dla wyższej wartości ciśnienia, rozpoczynając drugi cykl symulacji. Poniżej prezentowane są wyniki otrzymane dla ciśnienia $P_{inj} = 12 \text{ MPa}$.

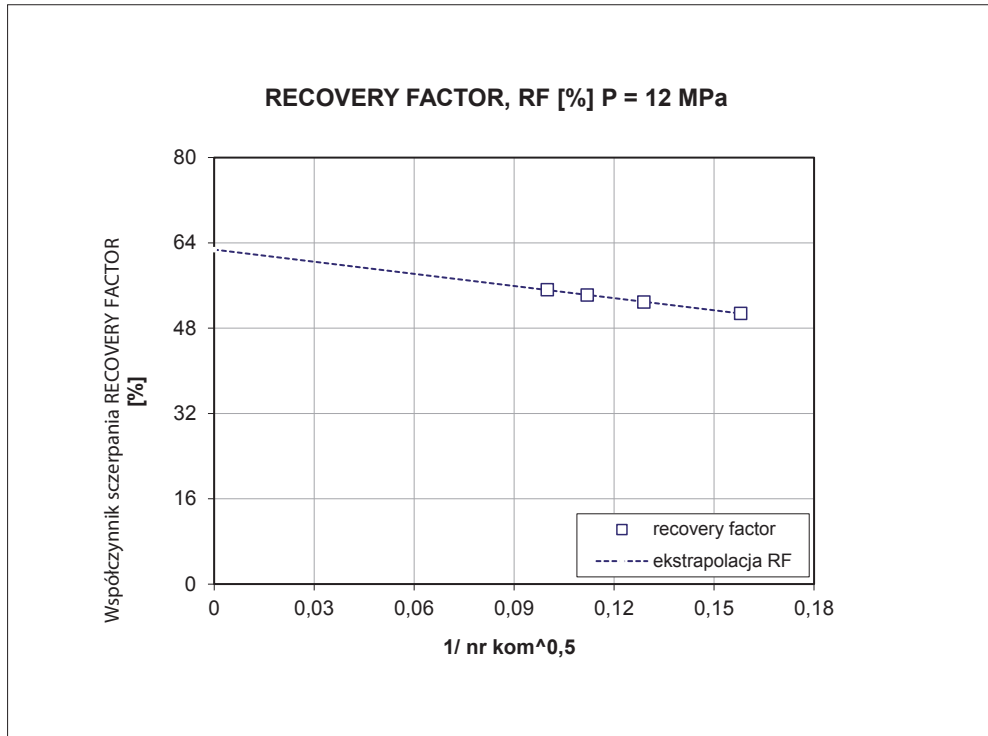
$$n_{kom} = \begin{bmatrix} 100 \\ 80 \\ 60 \\ 40 \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{n_{kom}}} = \begin{bmatrix} 0,100 \\ 0,112 \\ 0,129 \\ 1,158 \end{bmatrix} \quad RF[\%] = \begin{bmatrix} 55,18 \\ 54,22 \\ 52,87 \\ 50,75 \end{bmatrix}$$

Wyznaczona wartość współczynnika szcerpania $RF = 62,73\%$.

Wykres zależności RF od liczby komórek dla ciśnienia $P_{inj} = 12 \text{ MPa}$ przedstawiają wykresy 5.10–5.11.



Wykres 5.10. Współczynnik szcerpania złoża RF (*recovery factor*) prezentowany w funkcji numeru komórki, dla której został obliczony. Wartość maksymalna współczynnika RF zaobserwowana w ostatniej komórce *slim tube* – ($n_{kom} = 100$) wyniosła: $RF_{100}^{max} = 55\%$



Wykres 5.11. $RF_{P_{inj}(12\text{MPa})}^{\infty} = 62,73\%$.

Przy wykorzystaniu ekstrapolacji liniowej współczynnika RF ($1/\sqrt{100}$), RF ($1/\sqrt{80}$), RF ($1/\sqrt{60}$) oraz RF ($1/\sqrt{40}$) do wartości zero znajdująca jest granica funkcji

$$RF^{\infty} = \lim_{n_{kom} \rightarrow \infty} RF\left(\frac{1}{\sqrt{n_{kom}}}\right),$$

odpowiadająca współczynnikowi szczypania RF dla nieskończonej liczby komórek

Uzyskany współczynnik szczypania (RF, *recovery factor*) dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 12 \text{ MPa}$ wynosi 62,73%. Obliczenie wartości RF(P) kończy drugi pełny cykl obliczeń według opisanego wyżej algorytmu.

Na wykresie 5.12 zestawiono profil stałych równowagi fazowej dla symulacji testu *slim tube* polegającego na mieszalnym wypieraniu ropy naftowej ze złoża Radoszyn czystym

dwutlenkiem węgla przy zwiększonym ciśnieniu tłoczenia równym $P_{inj} = 12$ MPa. Płyn złożowy, podobnie jak w poprzedniej symulacji, nie ulega zmianie i jest reprezentowany w eksperymencie przez osiem składników, oznaczonych numerami od 0 do 7, odpowiednio: L_1 (składnik grupujący N_2 , H_2 i H_2S), CO_2 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 i C_{6+} . Zestawienie graficzne (wykres. 5.12) przedstawia profile krzywych równowagi fazowej K_i w czterech charakterystycznych momentach symulacji, tj.: w iniekcji nr 100 (koniec kroku I), iniekcji nr 200 (koniec kroku II), iniekcji nr 300 (koniec kroku III) oraz w ostatniej iniekcji, nr 400, kończącej czwarty krok testu. W porównaniu z pierwszym cyklem tłoczenia CO_2 zaobserwowano niższe wartości stałych równowagi K_i lekkich węglowodorów oraz CO_2 i składnika L_1 wzdłuż całego profilu *slim tube*:

$$K_{CH_4}^{inj\#100(12Mpa)} = 1,9,$$

$$K_{CO_2}^{inj\#100(12Mpa)} = 1,2,$$

$$K_{C_2H_6}^{inj\#100(12Mpa)} = 1,9,$$

$$K_{C_3H_8}^{inj\#100(12Mpa)} = 0,8,$$

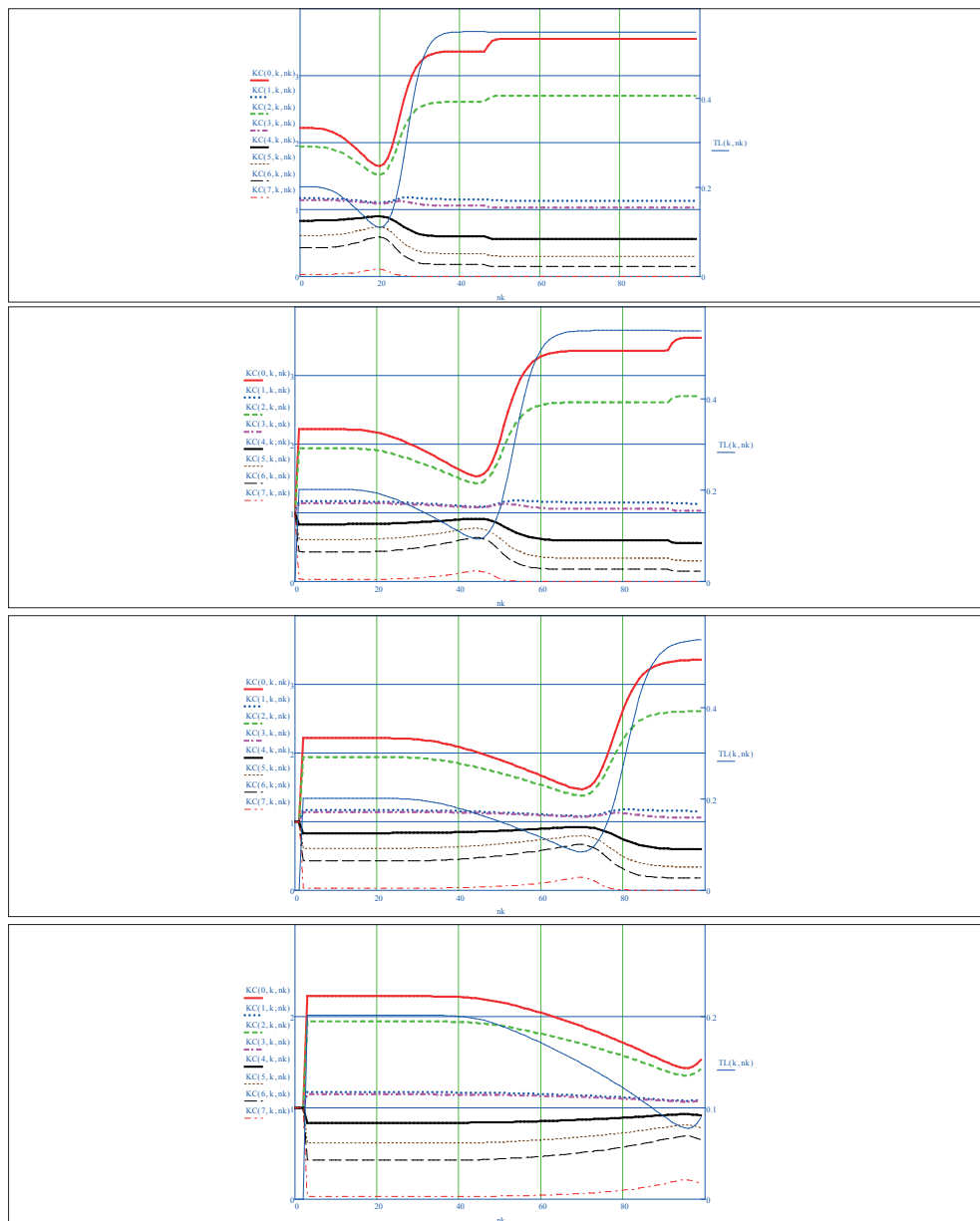
oraz wzrost K_i dla składników cięższych:

$$K_{C_4H_{10}}^{inj\#100(12Mpa)} = 0,6,$$

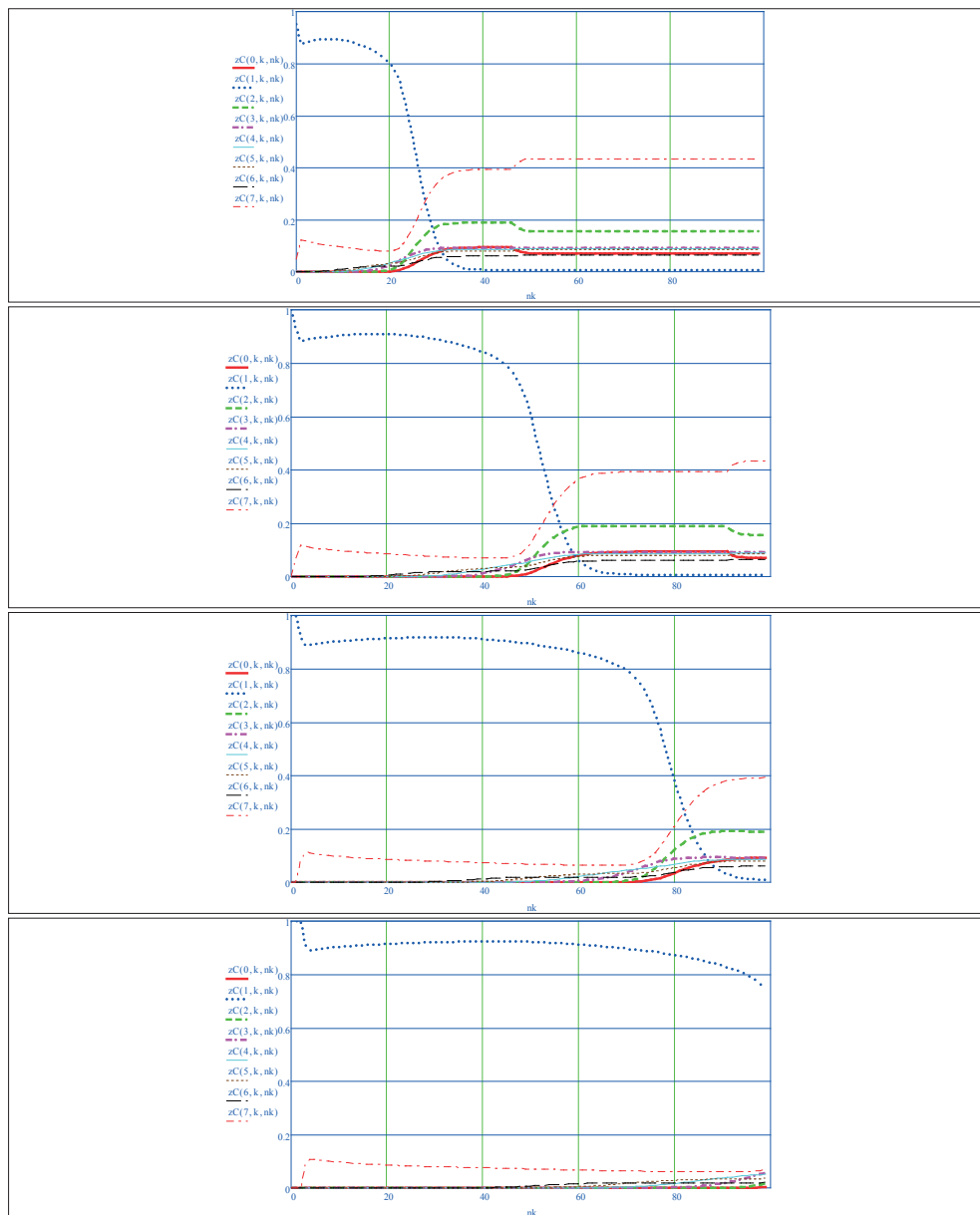
$$K_{C_5H_{12}}^{inj\#100(12Mpa)} = 0,5,$$

$$K_{C_{6+}}^{inj\#100(12Mpa)} = 0,09.$$

W odróżnieniu od pierwszego testu przy zwiększonym ciśnieniu tłoczenia ($P_{inj} = 12$ MPa) układ krzywych równowagi fazowej (wykres 5.12) zdradza pierwsze cechy zbieżności charakterystycznej dla warunków mieszalności płynów [23], [49], wskazując równocześnie położenie frontu wypierania CO_2 /ropa. Interpretację profilu ułatwia umieszczona na osi pomocniczej krzywa składająca się z punktów reprezentujących długość linii kompozycyjnej TL (*tie-line length*) w każdej komórce *slim tube*. Krzywa kompozycyjna rozpoczyna się w pierwszej komórce wartością $TL_{P=12Mpa}^{inj\#100} = 0,2$ (w poprzednim teście 0,53), później łagodnie opada, osiągając minimum $TL_{P=12Mpa}^{inj\#100} = 0,08$ by następnie wzrosnąć i ustabilizować się na poziomie $TL_{P=12Mpa}^{inj\#100} = 0,63$. Wartość minimalna długości linii kompozycyjnej równa $TL = 0,08$ wskazuje, iż ciśnienie testu jest bliskie MMP i następny cykl zatłaczania CO_2 do *slim tube* należy przeprowadzić przy zachowaniu nieznacznego wzrostu ciśnienia.



Wykres 5.12. Profil przemieszczania się frontu zmieszania. Na rysunkach pokazane są zmiany krzywych równowagi fazowej dla każdego ze składników układu w funkcji numeru komórki po 100, 200, 300 i 400 iniekcjach CO₂ do *slim tube* – ciśnienie tłoczenia $P_{inj} = 12$ MPa



Wykres 5.13. Profil przemieszczania się frontu mieszania. Na rysunkach zmiana nasycenia składników układu w funkcji numeru komórki po 100, 200, 300 i 400 iniekcjach porcji CO₂ dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 12$ MPa

Wykres 5.13 przedstawia przemieszczający się front CO₂ w funkcji udziału molowego *i*-tego składnika w gazie zatłaczanym do kolejnych komórek *slim tube*. Początkową fazę eksperymentu charakteryzuje zawsze wysokie nasycenie CO₂ w zatłaczanym gazie. O ile w pierwszej iniekcji (zgodnie z założeniem modelu) udział molowy dwutlenku węgla wynosi 100% ($V_{start}^{CO_2} = 100\% \text{ CO}_2$), to już do następnych komórek w serii przy zwiększonym ciśnieniu $P_{inj} = 12 \text{ MPa}$ transferowana jest zrównoważona faza gazowa, w której nasycenie CO₂ ustabilizowało się na poziomie $n_{CO_2}^{inj\#100} \approx 90\%$, co stanowi 30-procentowy wzrost w porównaniu z poprzednim testem, prowadzonym przy ciśnieniu $P_{inj} = 8 \text{ MPa}$. Wzrost ciśnienia tłoczenia dwutlenku węgla spowodował również mniejsze odparowanie pseudoskładnika C₆₊ i ograniczenie jego udziału molowego w transferowanym gazie do $n_{C_{6+}}^{inj\#100} \approx 9\text{--}11\%$, podczas gdy udział molowy lekkich składników układu zawiera się w przedziale 0,2–2,0%. Jak przedstawiono na wykresie 5.13, wraz z każdą kolejną iniekcją do *slim tube* front CO₂ przemieszcza się wzdłuż kierunku wypierania, czyli w stronę ostatniej komórki w serii.

5.10.3. Opracowanie wyników symulacji – test trzeci ($P_{inj} = 15 \text{ MPa}$)

Po ukończeniu jednego pełnego kroku obliczeń współczynnika szcerpania powtarza się obliczenia poprzez uruchomienie symulatora dla wyższej wartości ciśnienia tłoczenia. Poniżej prezentowane są wyniki otrzymane dla ciśnienia $P_{inj} = 15 \text{ MPa}$:

$$n_{kom} = \begin{bmatrix} 100 \\ 80 \\ 60 \\ 40 \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{n_{kom}}} = \begin{bmatrix} 0,100 \\ 0,112 \\ 0,129 \\ 1,158 \end{bmatrix} \quad RF[\%] = \begin{bmatrix} 82,14 \\ 80,46 \\ 78,17 \\ 74,71 \end{bmatrix}$$

Wyznaczona wartość współczynnika szcerpania $RF = 94,75\%$.

Wykres zależności RF od liczby komórek dla ciśnienia $P_{inj} = 15 \text{ MPa}$ przedstawiają wykresy 5.14–5.15.

Na wykresie 5.16 zestawiono profil stałych równowagi fazowej dla symulacji testu *slim tube* polegającego na mieszalnym wypieraniu ropy naftowej ze złoża Radoszyn czystym dwutlenkiem węgla przy najwyższym ciśnieniu tłoczenia, równym $P_{inj} = 15 \text{ MPa}$. Płyn złożowy, podobnie jak w poprzedniej symulacji, nie ulega zmianie i jest reprezentowany w eksperymencie przez osiem składników, oznaczonych numerami od 0 do 7, odpowied-

nio: L_1 (składnik grupujący N_2 , H_2 i H_2S), CO_2 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 i C_{6+} . W formie graficznej przedstawiono profile krzywych równowagi fazowej K_i dla wszystkich czterech kroków testu. W porównaniu z pierwszym i drugim cyklem tłoczenia CO_2 zaobserwowano również zmniejszenie wartości stałych równowagi K_i lekkich węglowodorów oraz CO_2 i składnika L_1 wzdłuż całego profilu *slim tube*:

$$K_{CH_4}^{inj\#100}(15\text{Mpa}) = 1,5,$$

$$K_{CO_2}^{inj\#100}(15\text{Mpa}) = 1,1,$$

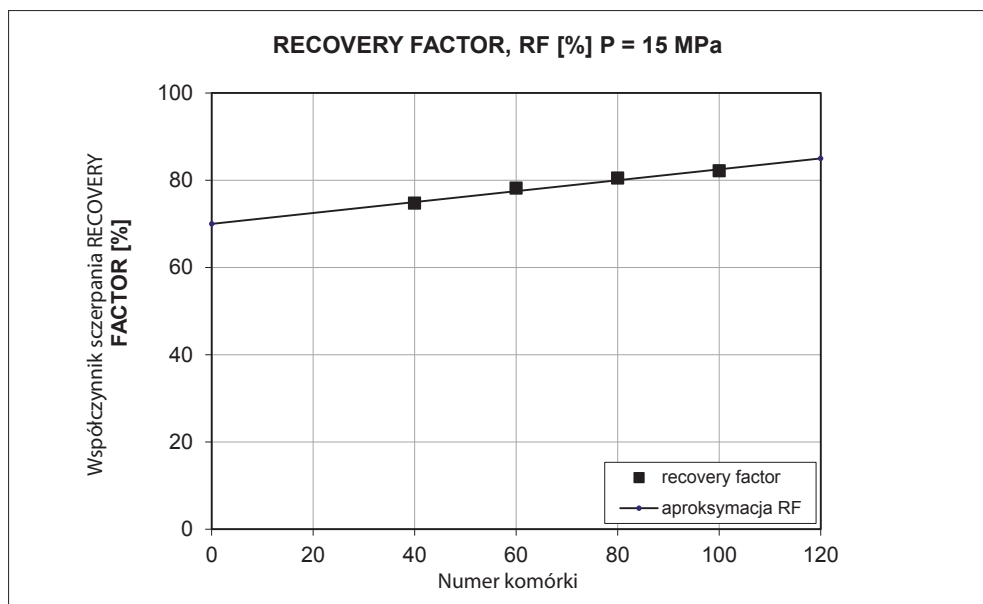
$$K_{C_2H_6}^{inj\#100}(15\text{Mpa}) = 1,1,$$

oraz wzrost K_i dla składników cięższych:

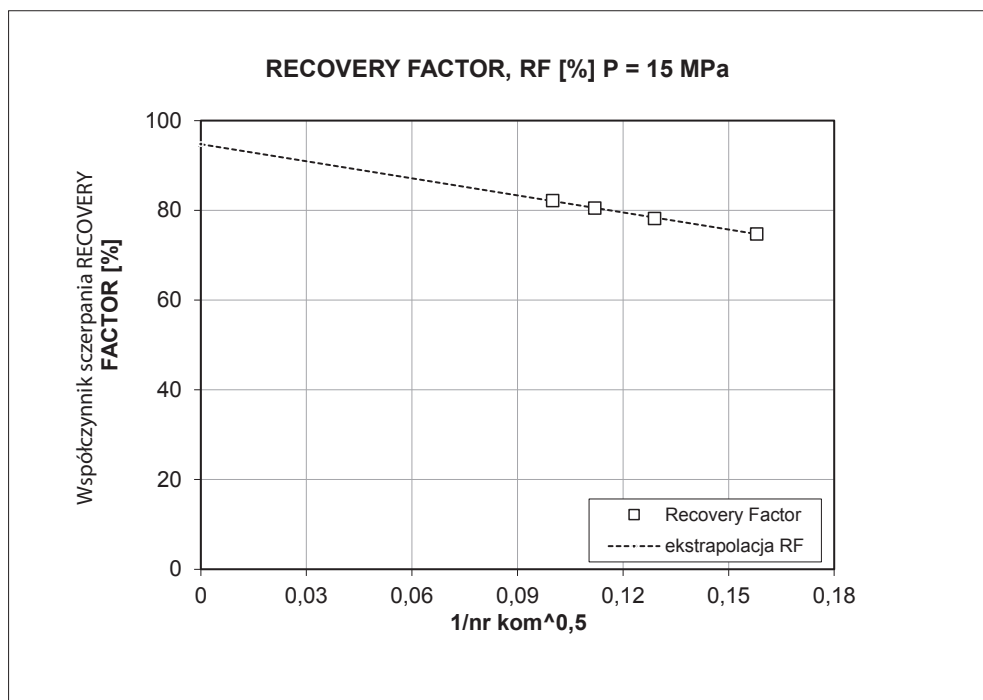
$$K_{C_4H_{10}}^{inj\#100}(15\text{Mpa}) = 0,7,$$

$$K_{C_5H_{12}}^{inj\#100}(15\text{Mpa}) = 0,6,$$

$$K_{C_{6+}}^{inj\#100}(15\text{Mpa}) = 0,15.$$



Wykres 5.14. Współczynnik szcerpania złoża (*recovery factor*) RF prezentowany w funkcji numeru komórki, dla której został obliczony. Wartość maksymalna współczynnika RF zaobserwowana w ostatniej komórce *slim tube* – ($n_{\text{kom}} = 100$) wyniosła: $RF_{100}^{\text{max}} = 82\%$

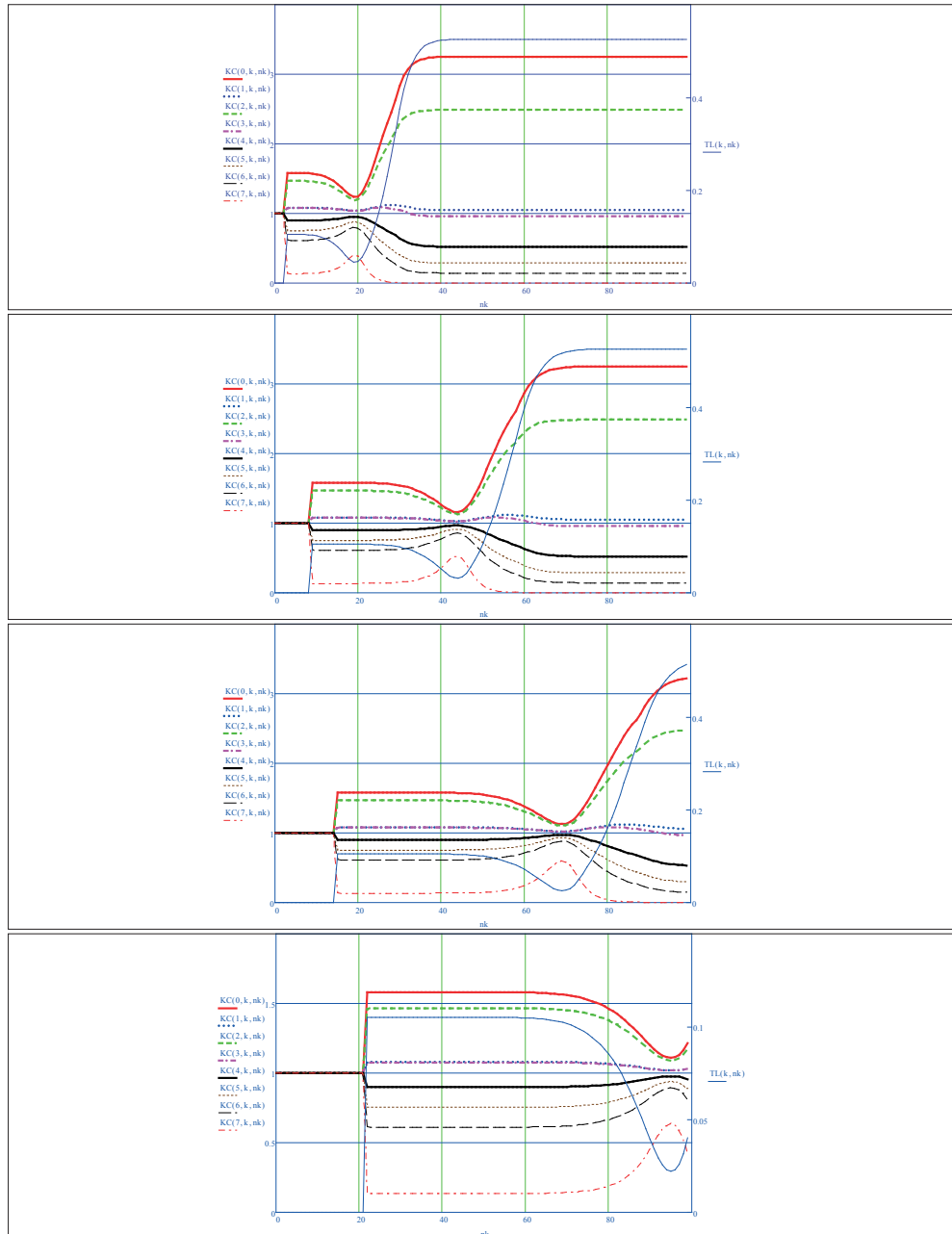
Wykres 5.15. $RF_{P_{inj}(12\text{MPa})}^{\infty} = 94,76\%$.

Uzyskany współczynnik szczypania (RF, *recovery factor*) dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 15 \text{ MPa}$ wynosi 94,76%. Obliczenie wartości RF(P) kończy trzeci i ostatni cykl obliczeń

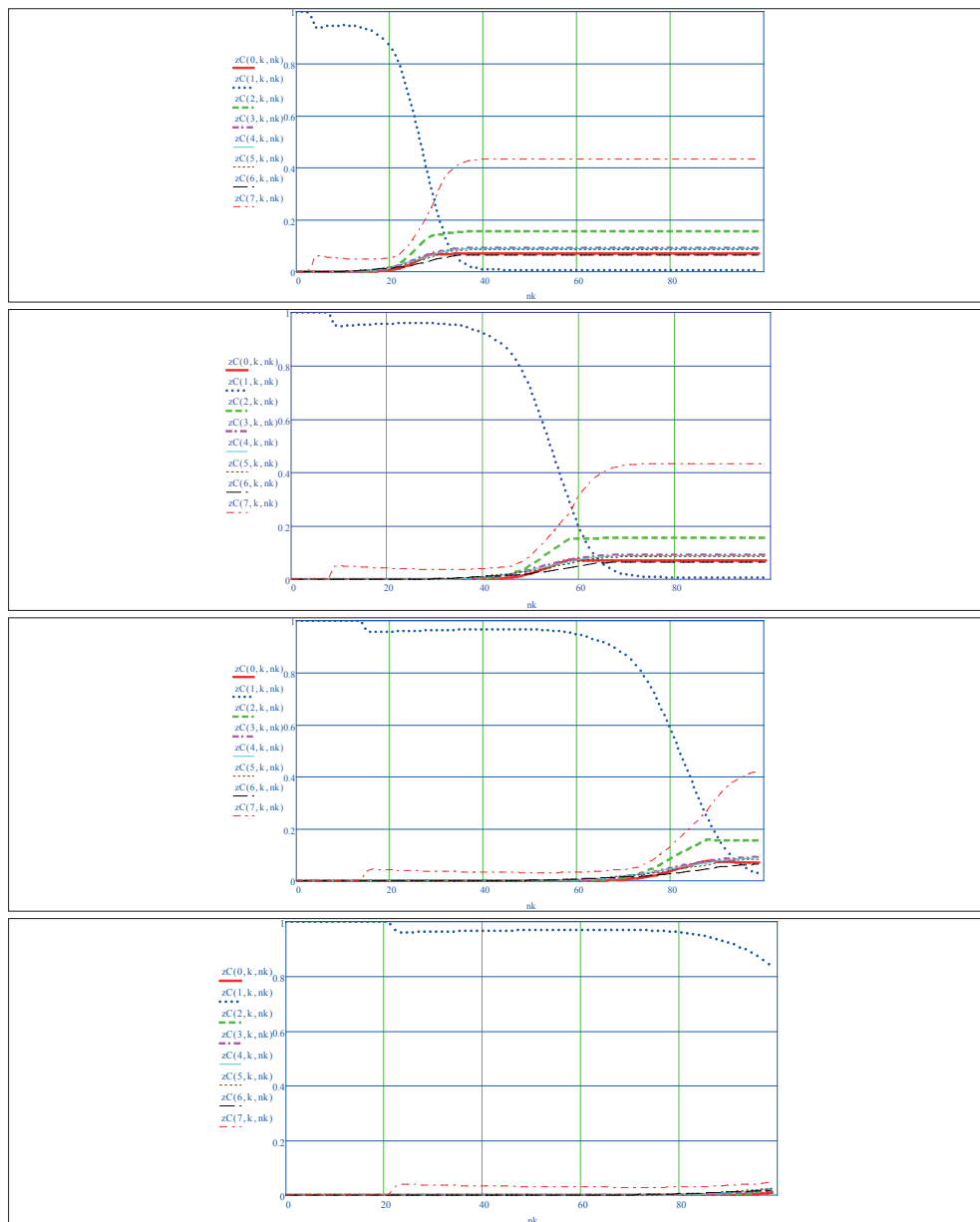
Przebieg krzywych równowagi fazowej cechuje się podobieństwem do profilu K_i uzyskanego w poprzednim teście ($P_{inj} = 15 \text{ MPa}$), wykazując zdecydowaną zbieżność, charakterystyczną dla warunków mieszalności płynów [23, 49]. Położenie frontu wypierania CO_2 /ropa przy danym ciśnieniu tłoczenia $P_{inj} = 15 \text{ MPa}$ można bez trudu wskazać dzięki czytelnemu i łatwemu w identyfikacji zbiegowi krzywych równowagi fazowej wszystkich składników układu. Lokalizację (w rozumieniu numeru komórki) położenia frontu wypierania mieszalnego umożliwiła umieszczona na osi pomocniczej krzywa składająca się z punktów reprezentujących długość linii kompozycyjnej TL (*tie-line length*) w każdej komórce *slim tube*. Elementem nowości w odniesieniu do wcześniejszych testów zatłaczania CO_2 jest przebieg linii kompozycyjnej w początkowych komórkach serii *slim tube*. Obserwujemy, że po stu iniekcjach w pierwszych czterech komórkach długości linii kompozycyjnych są równe zero i mamy do czynienia z jedną substancją

w układzie jednofazowym. Wraz z kolejnymi iniekcjami CO₂ do *slim tube* zjawisko to obserwujemy dla komórek $n_{\text{kom}} = 9$, $n_{\text{kom}} = 16$ i $n_{\text{kom}} = 22$ w czterechsetnej iniekcji. Dalejszy przebieg krzywej kompozycyjnej jest bliźniaczo podobny do poprzednich testów – w wyniku wielokrotnych kontaktów dwutlenku węgla z wypieranym płynem złożowym TL osiąga minimum równe $TL_{P=15\text{MPa}}^{\text{min}} = 0,02$, by następnie wzrosnąć i ustabilizować się na poziomie $TL_{P=15\text{MPa}}^{\text{min}} = 0,51$. Wartość minimalna długości linii kompozycyjnej równa $TL = 0,02$ wskazuje, iż ciśnienie testu jest bardzo bliskie MMP.

Wykres 5.17 przedstawia przemieszczający się front CO₂ w funkcji udziału molowego *i*-tego składnika w gazie zatłaczanym do kolejnych komórek *slim tube*. W trakcie eksperymentu przy najwyższym ciśnieniu tłoczenia równym $P_{\text{inj}} = 15$ MPa pomiędzy komórkami transferowana jest zrównoważona faza gazowa, w której nasycenie CO₂ ustabilizowało się w teście na poziomie $n_{\text{CO}_2}^{\text{inj}\#100} \approx 95\%$, co stanowi 5-proc. wzrost w porównaniu z poprzednim testem prowadzonym przy ciśnieniu $P_{\text{inj}} = 12$ MPa. Wzrost ciśnienia tłoczenia dwutlenku węgla spowodował również mniejsze odparowanie pseudoskładnika C₆₊ i ograniczenie jego udziału molowego w transferowanym gazie do $n_{\text{C}_{6+}}^{\text{inj}\#100} \approx 5\%$, podczas gdy udział mowy lekkich składników układu zawiera się w przedziale 0,05–1%. Jak przedstawiono na wykresie 5.17, wraz z każdą kolejną iniekcją do *slim tube* front CO₂ przemieszcza się wzdłuż kierunku wypierania, czyli w stronę ostatniej komórki w serii.



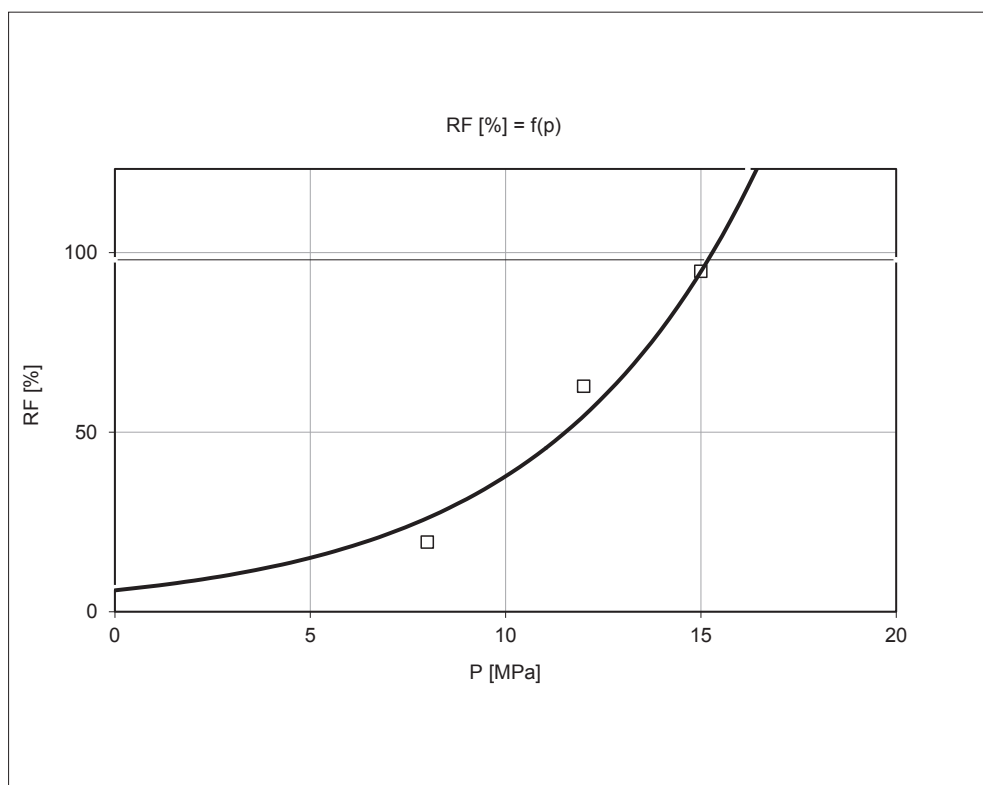
Wykres 5.16. Profil przemieszczania się frontu mieszania $P_{inj} = 15$ MPa



Wykres 5.17. Profil przemieszczania się frontu mieszania. Na rysunkach zmiana nasycenia składników układu w funkcji numeru komórki po 100, 200, 300 i 400 iniekcjach porcji CO₂ dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 15$ MPa

5.11. Wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania MMP dla testowego układu CO₂–ropa naftowa ze złoża Radoszyn

Na podstawie trzech par wartości łączących współczynnik odropienia RF i ciśnienia tłoczenia $\{RF^{1,2PV}, P_{inj}^{(1)}\}$; $\{RF^{1,2PV}, P_{inj}^{(2)}\}$; $\{RF^{1,2PV}, P_{inj}^{(3)}\}$ powstaje wykres (wykres 5.18) $RF^{1,2PV}$ vs. $P_{inj(n)}$. Zgodnie z definicją MMP wartość ciśnienia, przy którym współczynnik szczyrpania osiąga poziom 97%, przyjmuje się za minimalne ciśnienie mieszania. Ekstrapolując otrzymane wielkości, uzyskano $MMP = 15,153$ MPa.



Wykres 5.18. Końcowe wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania układu CO₂–ropa naftowa; ekstrapolując pary $\{RF^{1,2PV} = 19,361\%$, $P_{inj}^{(1)} = 8$ MPa $\}$; $\{RF^{1,2PV} = 62,738\%$, $P_{inj}^{(2)} = 12$ MPa $\}$; $\{RF^{1,2PV} = 94,756\%$, $P_{inj}^{(3)} = 15$ MPa $\}$, otrzymano wartość MMP równą 15,153 MPa

5.11.1. Dokładność modelu

Przedstawiony model analityczny procesu wypierania ropy dobrze odwzorowuje wyniki badań laboratoryjnych i niemal powtarza rezultaty symulacji numerycznej eksperymentu w symulatorze złożowym. W podrozdziałach 5.11.2–5.11.3 przedstawiono wyniki obliczeń według proponowanego algorytmu dla danych literaturowych publikowanych przez innych, przywoływanych już w niniejszej pracy autorów, takich jak: Metcalfe, Wang, Orr, K. Ahmadi i R. T. Johns [1, 26, 49].

5.11.2. Dokładność modelu – pierwszy przykład porównawczy

Jako pierwszy przykład potwierdzający poprawność zbudowanego modelu analitycznego przedstawiono wyniki obliczeń MMP dla płynu trójskładnikowego (C_1 , C_4 , C_{10}) wypieranego przez gaz dwuskładnikowy (C_1 – CO_2). Dane pochodzą z publikacji [1, 47]. Tabela 5.2 przedstawia skład wyłaczanej ropy i zatłaczanego gazu wraz z kluczowymi parametrami.

Tabela 5.2. Skład badanych płynów [1, 47]

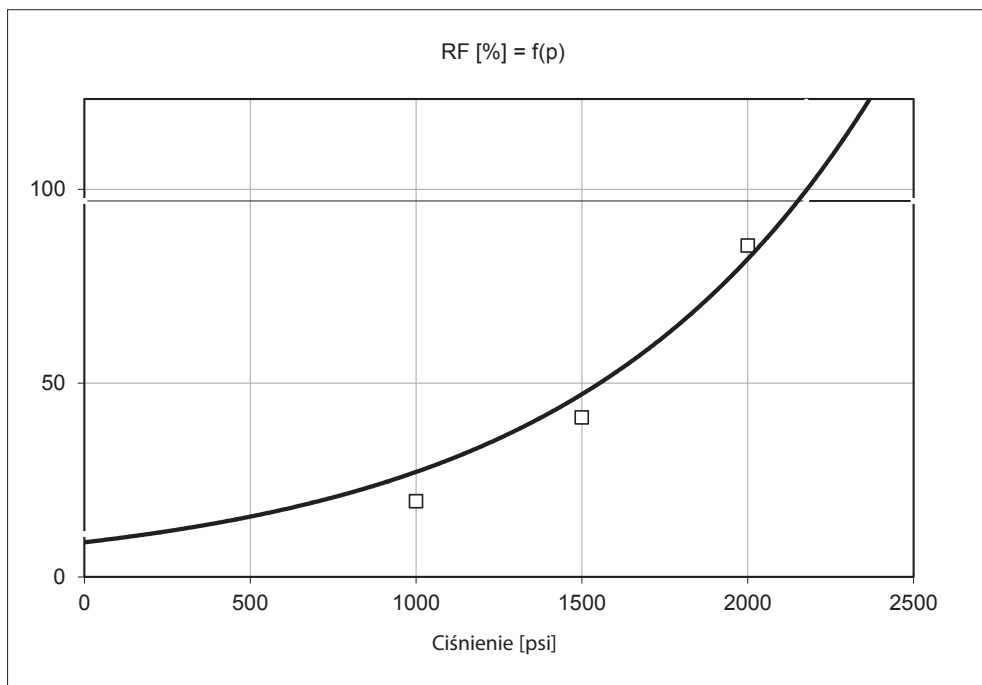
	Skład		Właściwości			Binarne parametry interakcji			
	Ropa	Gaz	T_c [°F]	P_c [psia]	ω	C_1	C_2	C_{10}	CO_2
C_1	0,2	0,2	–116,63	667,8	0,0104	–	–	–	–
C_4	0,15	–	305,65	550,7	0,201	0,027	–	–	–
C_{10}	0,65	–	652,1	305,7	0,49	0,042	0,008	–	–
CO_2	–	0,8	87,9	1071	0,225	0,1	0,1257	0,0942	–

Opublikowana przez Wang i Orra [49] wartość minimalnego ciśnienia mieszania MMP dla tego układu wynosi 2297 psi. Ahmadi i Johns [1], przedstawiając nowy model

analityczny, bazujący również na komorze wielokrotnego kontaktu, podają wartość MMP równą 2303 psi. Wartość MMP według modelu autora wynosi 2087 psi.

Obliczenia testowe prowadzono dla trzech różnych wartości ciśnienia tłoczenia: $P_{inj}^{(1)} = 1000$ psi, $P_{inj}^{(2)} = 1500$ psi, $P_{inj}^{(3)} = 2000$ psi i uzyskano następujące wielkości współczynnika szczypania (RF, *recovery factor*) [%]:

$$\begin{cases} P_{inj}^{(1)} = 1000 \text{ psi} \rightarrow RF_{1000 \text{ psi}}^{[1]} = 19,525\% \\ P_{inj}^{(2)} = 1500 \text{ psi} \rightarrow RF_{1500 \text{ psi}}^{[2]} = 41,136\% \\ P_{inj}^{(3)} = 2000 \text{ psi} \rightarrow RF_{2000 \text{ psi}}^{[3]} = 85,460\% \end{cases}$$



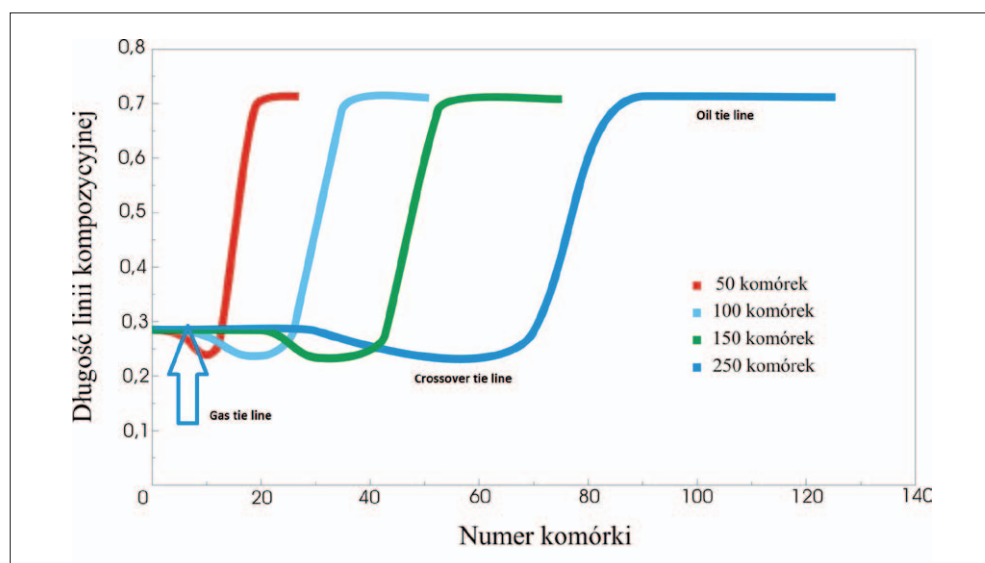
Wykres 5.19. Ekstrapolacja współczynnika szczypania do wartości RF = 97%, MMP = 2087 psi

Ekstrapolując uzyskane wartości RF dla trzech różnych ciśnień tłoczenia, znaleziono ciśnienie, przy którym współczynnik RF osiągnął poziom 97%. Ciśnienie to przyjmuje się

za minimalne ciśnienie mieszania (MMP) i jest równe 2087 psi. Wartość minimalnego ciśnienia mieszania obliczona według algorytmu autora rozprawy jest bardzo bliska wartościom, które opublikowali Wang i Orr [49] oraz Ahmadi i R. T. Johns [1].

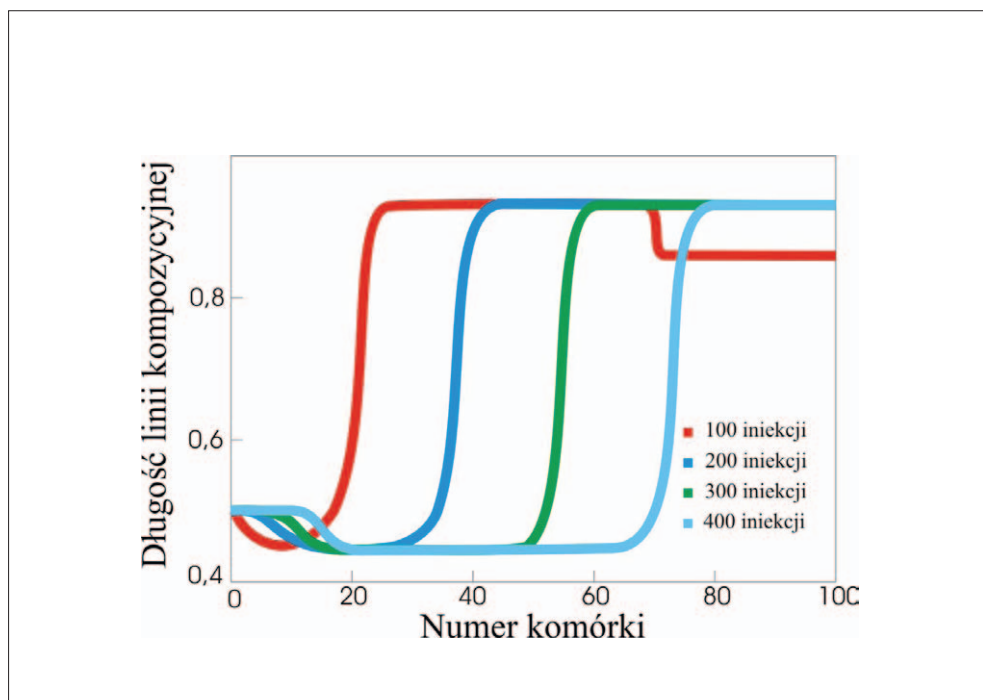
Na uwagę zasługuje również właściwe odwzorowanie przebiegu linii kompozycyjnych (*tie-lines*), których zestawienie pokazano na wykresach 5.20 oraz 5.21. Przedstawiony przez Ahmadiego i Johnsa profil (wykres 5.20) wskazuje na łączony mechanizm wypierania – linie kompozycyjne: iniekcyjna (*injection tie-line*) i początkowa (*oil tie-line*) pozostają niezmiennie, a linia łącząca/krosująca (*crossover tie-line*) z każdym kolejnym kontaktem płynów zmniejsza swą długość, by osiągnąć wartość zero w punkcie krytycznym. Krosująca linia kompozycyjna (wykres 5.20) osiąga dla układu stumórkowego swoje minimum równe $\sim 0,23$ w 20. komórce mieszania, co jednoznacznie wskazuje na brak warunków mieszalności płynów przy tym ciśnieniu tłoczenia (2000 psi).

Bardzo podobny obraz linii kompozycyjnych uzyskano dla testowanego układu za pomocą algorytmu opracowanego przez autora niniejszej publikacji, co przedstawiono na wykresie 5.21.



Wykres 5.20. Profil długości linii kompozycyjnych (*tie-line length*) dla układu trójskładnikowego (C_1, C_4, C_{10}) wypieranego przez gaz dwuskładnikowy (C_1-CO_2). Prezentowane dane pochodzą z obliczeń prowadzonych dla różnej liczby komórek z zakresu 50 do 250 dla warunków

$$P_{inj} = 2000 \text{ psi}, T = 160^\circ\text{F} [1]$$



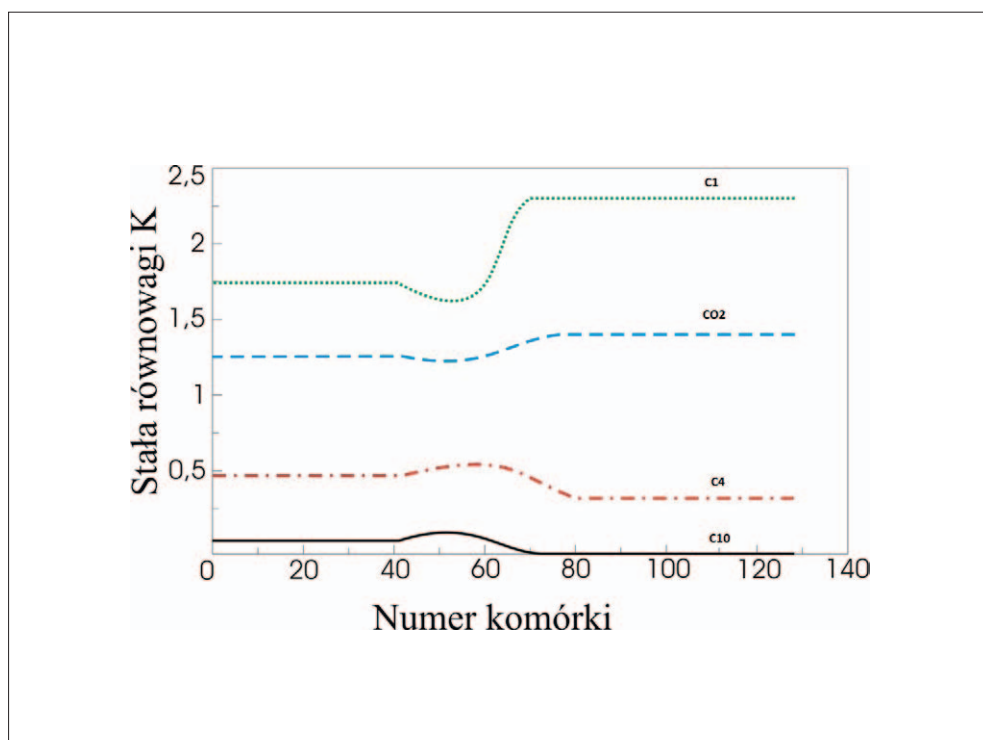
Wykres 5.21. Profil długości linii kompozycyjnych (*tie-line length*) dla układu trójskładnikowego (C_1, C_4, C_{10}) wypieranego przez gaz dwuskładnikowy (C_1-CO_2). Prezentowane dane pochodzą z obliczeń prowadzonych według algorytmu autora pracy dla stu komórek i warunków $P_{inj} = 1000$ psi, $T = 160^\circ F$ [15]

Wykres 5.22 przedstawia (publikowany przez Ahmadiego i Johnsa w 2008 r.) [1] profil przemieszczania się frontu mieszania płynu trójskładnikowego (C_1, C_4, C_{10}) wypieranego przez gaz dwuskładnikowy (C_1-CO_2) w warunkach $P_{inj} = 2000$ psi, $T = 160^\circ F$. Ciśnienie tłoczenia jest odległe od minimalnego ciśnienia mieszania, natomiast profil krzywych równowagi fazowej K_i nie wykazuje zbieżności, a jedynie ją sygnalizuje w miarę kolejnych kontaktów badanych płynów. Na wykresie 5.23 pokazano wyniki obliczeń dla tego samego układu według algorytmu autora niniejszej pracy [15]. Dzięki zestawieniu profili krzywych równowagi fazowej (K_i) po 250 iniekcjach uzyskanych przez Ahmadiego i Johnsa [1] oraz Haberę [15] można zaobserwować wysoką zgodność obu wyników. Rozkłady krzywych

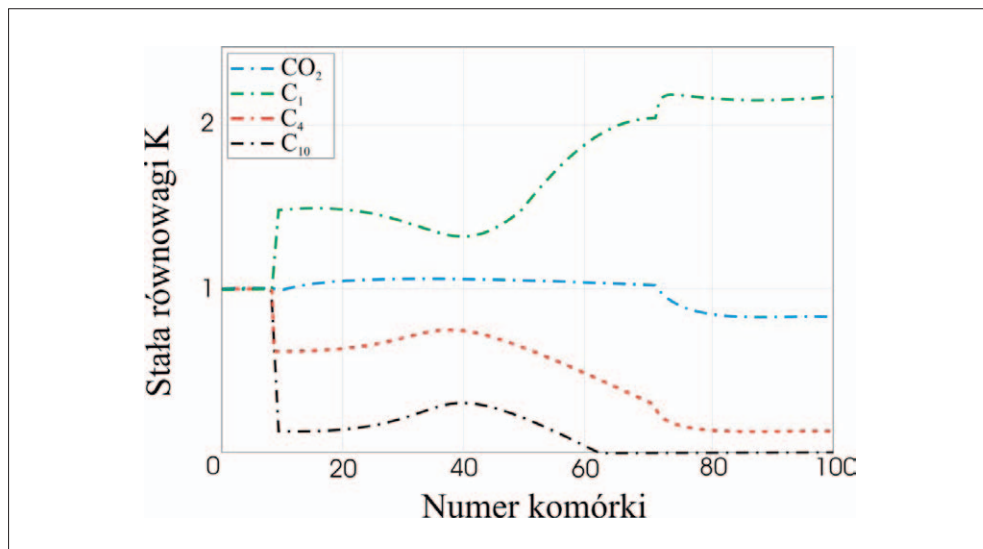
niemal sobie odpowiadają, włączając w to obszar zwięzania się profilu zlokalizowany w obu przypadkach pomiędzy 40. a 60. komórką.

Ahmadi i Johns wyznaczają minimalne ciśnienie mieszania MMP, ekstrapolując długości krosujących linii kompozycyjnych (*crossover tie-line*) – wykres 5.24. Długość linii krosującej redukuje się do zera wraz z osiągnięciem warunków mieszalnych.

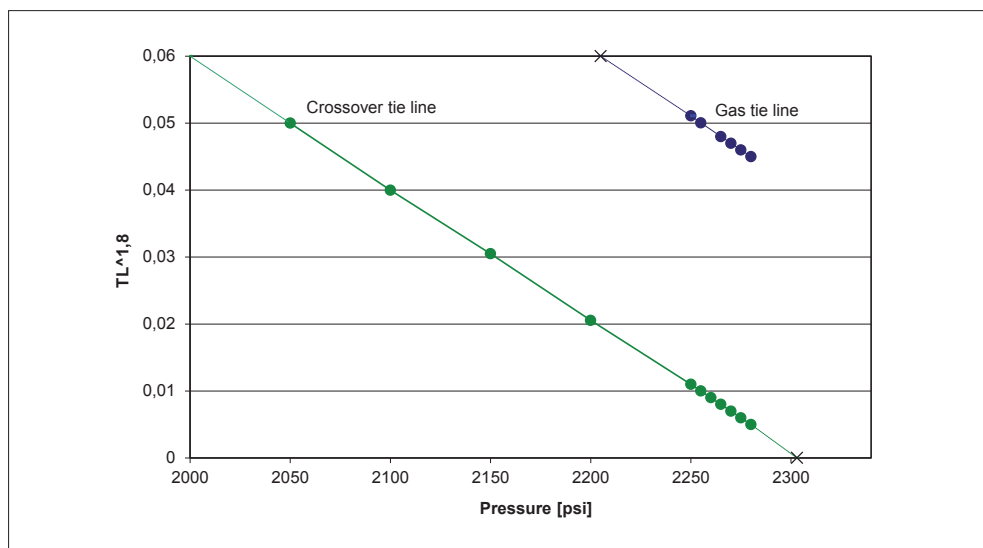
Model analityczny opracowany przez autora monografii również wyznacza długości linii kompozycyjnych, co stanowi bezpieczny element kontroli, niezależny od obliczanego współczynnika odropienia (RF, *recovery factor*), będącego kluczowym parametrem modelu. Ekstrapolację minimalnych długości krosujących linii kompozycyjnych dla omawianego przykładu przedstawia wykres 5.25.



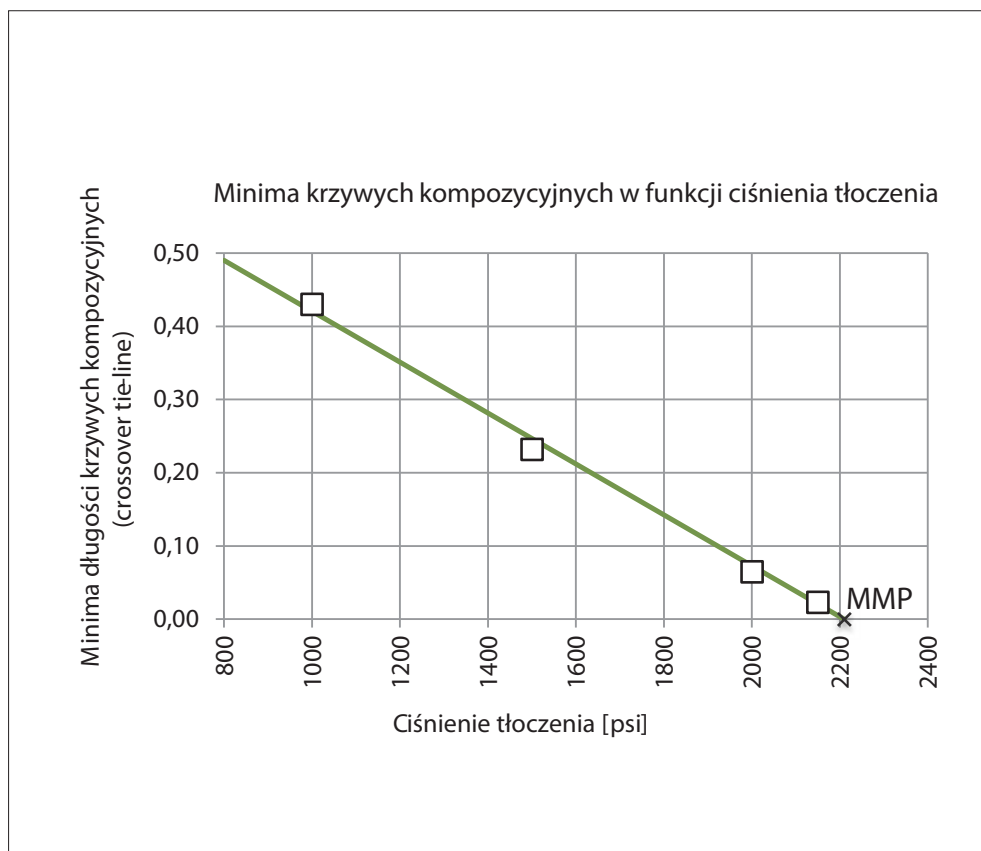
Wykres 5.22. Układ krzywych równowagi fazowej K_i po 250 kontaktach w warunkach $P_{inj} = 2000$ psi, $T = 160^\circ F$ dla układu $(C_1, C_4, C_{10})/(C_1-CO_2)$ [1]



Wykres 5.23. Układ krzywych równowagi fazowej K_i po 250 kontaktach w warunkach $P_{inj} = 2000$ psi, $T=160^\circ F$ dla układu $(C_1, C_4, C_{10})/(C_1-CO_2)$ [15]



Wykres 5.24. Wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania MMP poprzez ekstrapolację długości kruszących linii kompozycyjnych (*crossover tie-line*) do zera. MMP = 2303 psia [1]



Wykres 5.25. Aproxymacja minimalnych długości krzyżujących się linii kompozycyjnych dla omawianego układu $(C_1, C_4, C_{10})/(C_1-CO_2)$ dla różnych wartości ciśnienia tłoczenia [15]

5.11.3. Dokładność modelu – drugi przykład porównawczy

Jako drugi przykład potwierdzający poprawność zbudowanego modelu analitycznego przedstawiono wyniki obliczeń MMP dla dziesięcioskładnikowego płynu złożowego $(C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_{10}, C_{14})$ wypieranego czystym dwutlenkiem węgla (CO_2). Dane źródłowe oryginalnie pochodzą z publikacji Metcalfe'a i Yarborougha [35], prezentowane były również w pracach [26] oraz [1]. Tabela 5.3 przedstawia skład wyłaczanej ropy i zatlaczanego gazu wraz z kluczowymi parametrami.

Tabela 5.3. Skład badanych płynów – dla drugiego przykładu porównawczego [1]

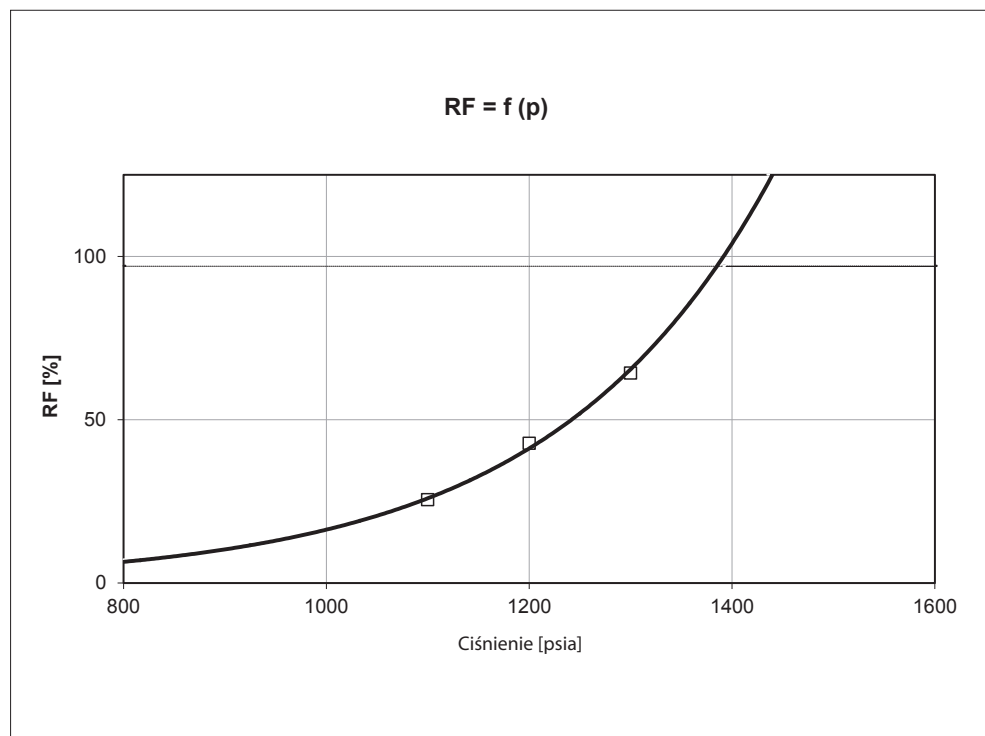
	Skład		Właściwości			Binarne parametry interakcji				
	Ropa	Gaz	T _c [°F]	P _c [psia]	ω	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
CO ₂	–	1	87,6	1071	0,0225	–	–	–	–	–
C ₁	0,35	–	–116,6	667,8	0,01	0,1	–	–	–	–
C ₂	0,03	–	89,7	708,4	0,099	0,13	0	–	–	–
C ₃	0,04	–	205,8	617,4	0,152	0,135	0	0	–	–
C ₄	0,06	–	294,6	543,3	0,187	0,13	0	0	0	–
C ₅	0,04	–	366,5	475,3	0,252	0,125	0	0	0	0
C ₆	0,03	–	453,9	431	0,296	0,12	0,02	0,03	0,03	0,03
C ₇	0,05	–	512,9	397	0,351	0,12	0,03	0,03	0,03	0,03
C ₈	0,05	–	564,4	364	0,394	0,12	0,035	0,03	0,03	0,03
C ₁₀	0,3	–	647,6	320	0,491	0,12	0,04	0,03	0,03	0,03
C ₁₄	0,05	–	790	230	0,755	0,12	0,06	0,03	0,03	0,03

Wartość minimalnego ciśnienia mieszania MMP dla rozważanego układu podana przez Johnsa i Orra [26] wynosi 1350 psia. Rok później Wang i Orr [49], analizując długość linii kompozycyjnych (*tie-line length*) wskazali wartość minimalnego ciśnienia mieszania dla tego samego układu równą MMP = 1466 psia. Ahmadi i Johns [1], przedstawiając nowy model analityczny bazujący również na komorze wielokrotnego kontaktu, podają wartość

MMP = 2298 ±5 psia. Wartość minimalnego ciśnienia mieszania według modelu autora pracy wynosi 1391 psia.

Symulację przeprowadzono dla trzech różnych wartości ciśnienia tłoczenia $P_{inj}^{(1)} = 1100$ psia; $P_{inj}^{(2)} = 1200$ psia, $P_{inj}^{(3)} = 1300$ psia i uzyskano następujące wielkości współczynnika szczypania (RF, *recovery factor*) [%]:

$$\begin{cases} P_{inj}^{(1)} = 1100 \text{ psia} \rightarrow RF_{1100 \text{ psia}}^{[1]} = 25,470\% \\ P_{inj}^{(2)} = 1200 \text{ psia} \rightarrow RF_{1200 \text{ psia}}^{[2]} = 42,772\% \\ P_{inj}^{(3)} = 1300 \text{ psia} \rightarrow RF_{1300 \text{ psia}}^{[3]} = 64,253\% \end{cases}$$



Wykres 5.26. Ekstrapolacja współczynnika szczypania do wartości RF = 97%, MMP = 1,391 psia

Ekstrapolując uzyskane wartości współczynnika szczypania (RF, *recovery factor*), znaleziono ciśnienie, przy którym współczynnik RF osiągnął poziom 97%. Ciśnienie to przyjmuje się za minimalne ciśnienie mieszania i jest ono równe 1391 psia. Uzyskana wartość MMP obliczona według algorytmu autora pracy jest bardzo bliska wartościom publikowanym przez Johnsa i Orra [26], Wanga i Orra [49] oraz przez Ahmadiego i Johnsa [1].

Rozdział VI – Symulacja numeryczna testu *slim tube* z wykorzystaniem symulatora złożowego

Wraz z poszukiwaniami skutecznych metod zwiększenia stopnia szcerpania węglowodorów zachodzi konieczność oceny efektywności alternatywnych mechanizmów oddziaływania na złożę. Jednym z nich jest proces zatłaczania dwutlenku węgla, który w warunkach mieszalnych (*miscible*) skutecznie wypiera węglowodory, zapewniając wysoki poziom odropienia formacji. Dla wstępnej oceny parametrów takiego procesu w laboratorium dokonywane są tzw. pomiary wypierania na cienkiej rurce (*STD – slim tube displacement*). W celu ich pełnego zrozumienia i interpretacji oraz możliwości wykorzystania w praktycznych, silnie niejednorodnych warunkach złożowych należy odtworzyć powyższe procesy, scharakteryzować i zaimplementować je w złożowych modelach symulacyjnych. Temu celowi służy, na wstępnym etapie, symulacja testów laboratoryjnych przy pomocy symulatorów kompozycyjnych [47].

Symulatory kompozycyjne, w odróżnieniu od powszechnie stosowanych symulatorów typu Black-Oil, modelują jednocześnie efekty równowagi fazowej i przepływów poszczególnych składników płynów złożowych, takich jak węglowodory szeregu parafinowego czy składniki niewęglowodorowe: azot, dwutlenek węgla itp. Rozdział tych składników pomiędzy fazami (ciekłą i gazową) jest wyznaczony na podstawie stałych równowagi fazowej K lub równań stanu. Własności faz (gęstość, lepkość) są następnie wyliczane z ich składu chemicznego. W konsekwencji użycie tych narzędzi programistycznych wymaga obszernego zestawu danych dla określenia pierwotnego składu płynów złożowych oraz parametrów używanych w obliczeniach zmian składu fazowego i własności termodynamicznych tych płynów. W ogólności płyny złożowe (w tym ropa) są systemami wieloskładnikowymi, które

mogą być efektywnie opisane zestawem pseudoskładników, dlatego zachodzi konieczność wyznaczenia ich parametrów termodynamicznych (T_{crit} , P_{crit} , Z_{crit} itd.) jako danych wejściowych do symulatorów złożowych. Wiarygodność wyników otrzymanych przy ich użyciu w dużej mierze zależy od poprawności opisu termodynamicznego analizowanych płynów, co stanowi szczególnie wymaganie w stosunku do jakości i dokładności danych eksperymentalnych [47].

Chociaż symulatory kompozycyjne nie posiadają możliwości uwzględnienia wszystkich zjawisk towarzyszących wypieraniu w złożu (np. dyspersji fizycznej), tym niemniej ze względu na znaczenie procesów fazowych stanowią obecnie najdokładniejsze i najsukcesowne narzędzie modelowania procesów wzajemnego wypierania płynów w złożu, a w szczególności wypierania mieszającego. Wniosek ten dotyczy również eksperymentów laboratoryjnych (w tym eksperymentów wypierania w cienkiej rurce), będących rutynowo wstępnym etapem analizy procesów wypierania. Pozwalają one określić podstawowe, wymienione wyżej parametry charakteryzujące proces, niezbędne do zastosowania modeli symulacyjnych w warunkach złożowych [47].

6.1. Opis i parametry symulatora

Symulator testu *slim tube* (ST) został skonstruowany z wykorzystaniem numerycznego symulatora złożowego w celu odtworzenia badań laboratoryjnych na fizycznym modelu złoża.

Parametry modelu przyjęte w trakcie budowy symulatora:

- model: *compositional, miscible*;
- wymiary modelu X × Y × Z: 400 × 1 × 1;
- przepływ: dwufazowy – gaz + ropa;
- liczba składników płynu: 12;
- rodzaj solvera: Fully Implicit.

Przyjęte parametry fizyczne modelu:

- porowatość: 0,35;
- przepuszczalność XX, YY, ZZ: 15 D;
- rozmiar komórki X × Y × Z: 0,05 × 0,004431 × 0,004431 m;
- izotermiczny współczynnik ściśliwości skały: 5e-5 1/bar @ 150 bar;
- Equation of State: zmodyfikowane równanie stanu Penga–Robinsona;

- lepkość: korelacja Lohrenza–Braya–Clarka (LBC);
- temperatura eksperymentu: 93,5°C;
- pierwotne ciśnienie ST: 150 bar;
- ciśnienie na wyjściu ST podczas eksperymentu: 142 bar;
- warunki separacji powierzchniowej: 15°C, 1 bar.

Oryginalny skład płynu złożowego został zastąpiony modelem 12-składnikowym. Skład płynu przedstawiono w tabeli 6.1. Składnik L_1 grupuje: H_2 , N_2 oraz H_2S . Parametry składników zostały dopasowane do danych eksperymentalnych CCE (*constant composition expansion*), DLE (*differential liberation expansion*) oraz profili lepkości (*viscosity data*).

Tabela 6.1. Zgrupowany skład płynu ze złoża Radoszyn

Składnik	z_i
L_1	0,07067
CO_2	0,00708
C_1	0,15638
C_2	0,09196
C_3	0,08957
C_4	0,08537
C_5	0,06517
C_6	0,04071
C_{7+}	0,11066
C_{10+}	0,13135
C_{17+}	0,09907

Składnik	Z_i
C_{30+}	0,05201
Suma	1

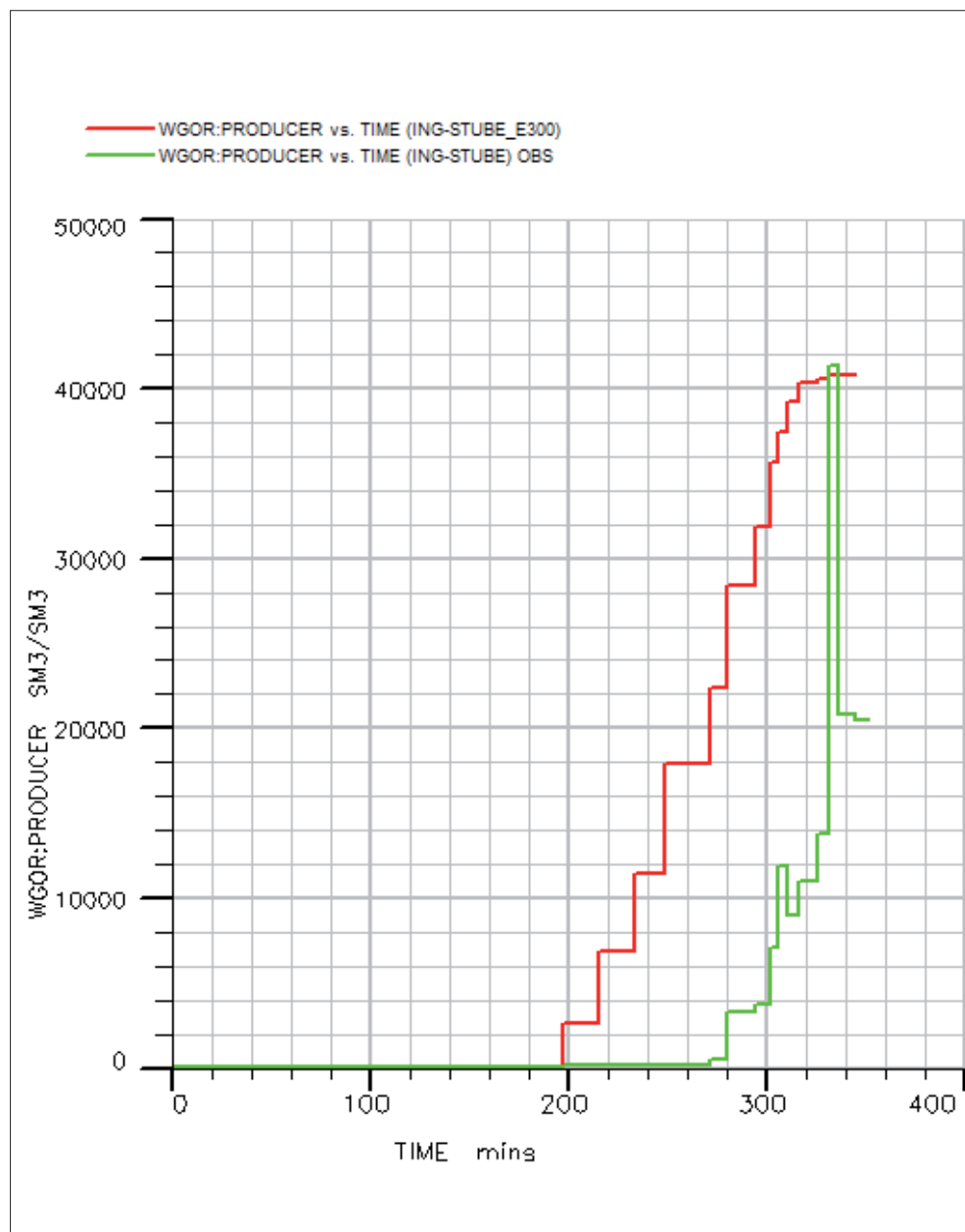
Korelacja parametrów modelu złożowego została przeprowadzona poprzez dopasowanie do danych eksperymentalnych parametrów korelacji Coreya (przepuszczalności względne fazy gazowej i ropnej). Parametry korelacji Coreya przedstawia tabela 6.2 (wartości jak dla słabozwężłego piaskowca o wysokiej porowatości).

Tabela 6.2. Parametry korelacji Coreya

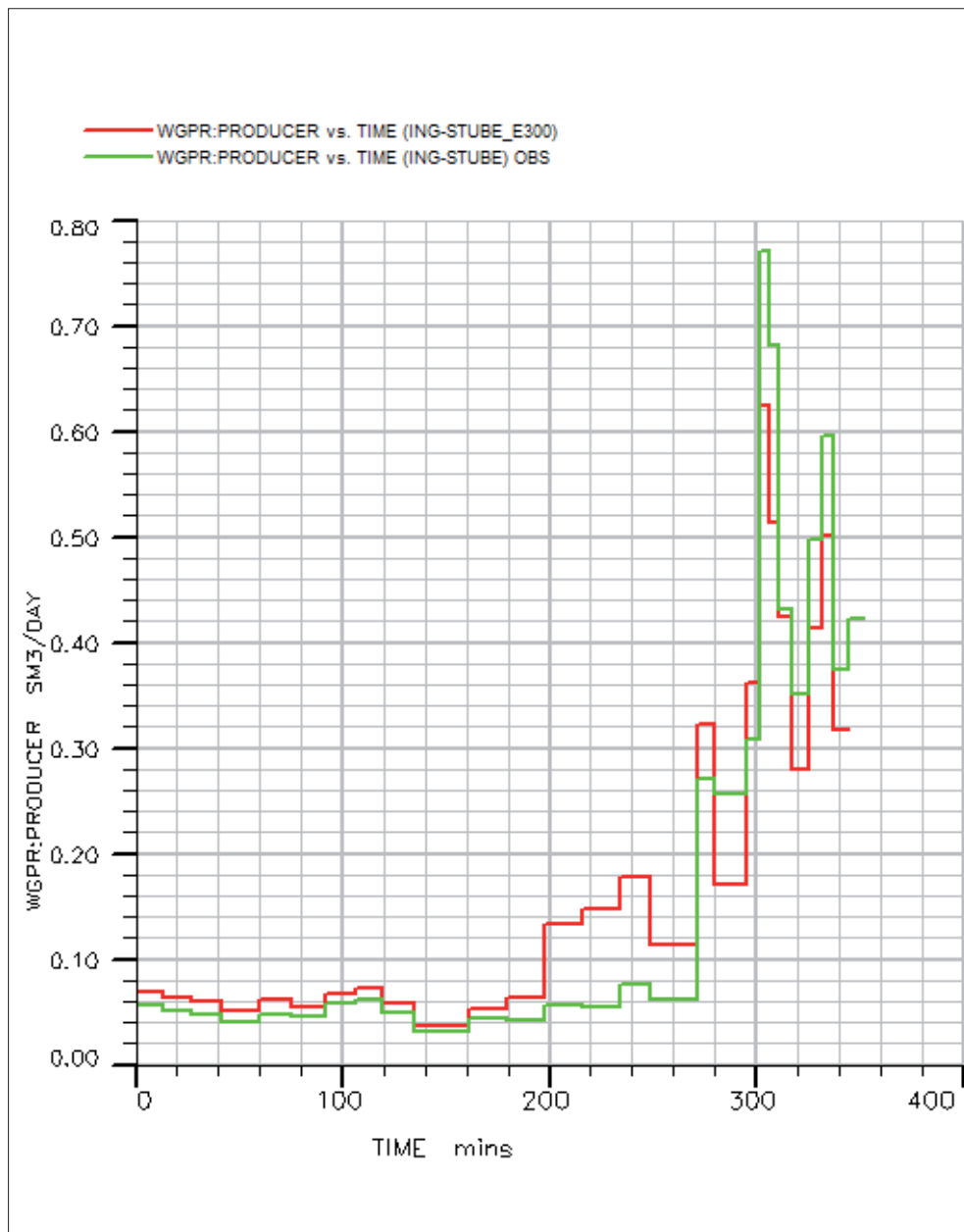
Oil		Gas	
Corey Oil/Gas	1,5	Corey Gas	10
Swi	0	Sgmin	0
Kro(Swmin)	1	Sgcr	0
Sorg	0	Sgi	0
		Krg(Sorg)	1
		Krg(Swmin)	1

6.2. Wyniki symulacji numerycznej eksperymentu *slim tube*

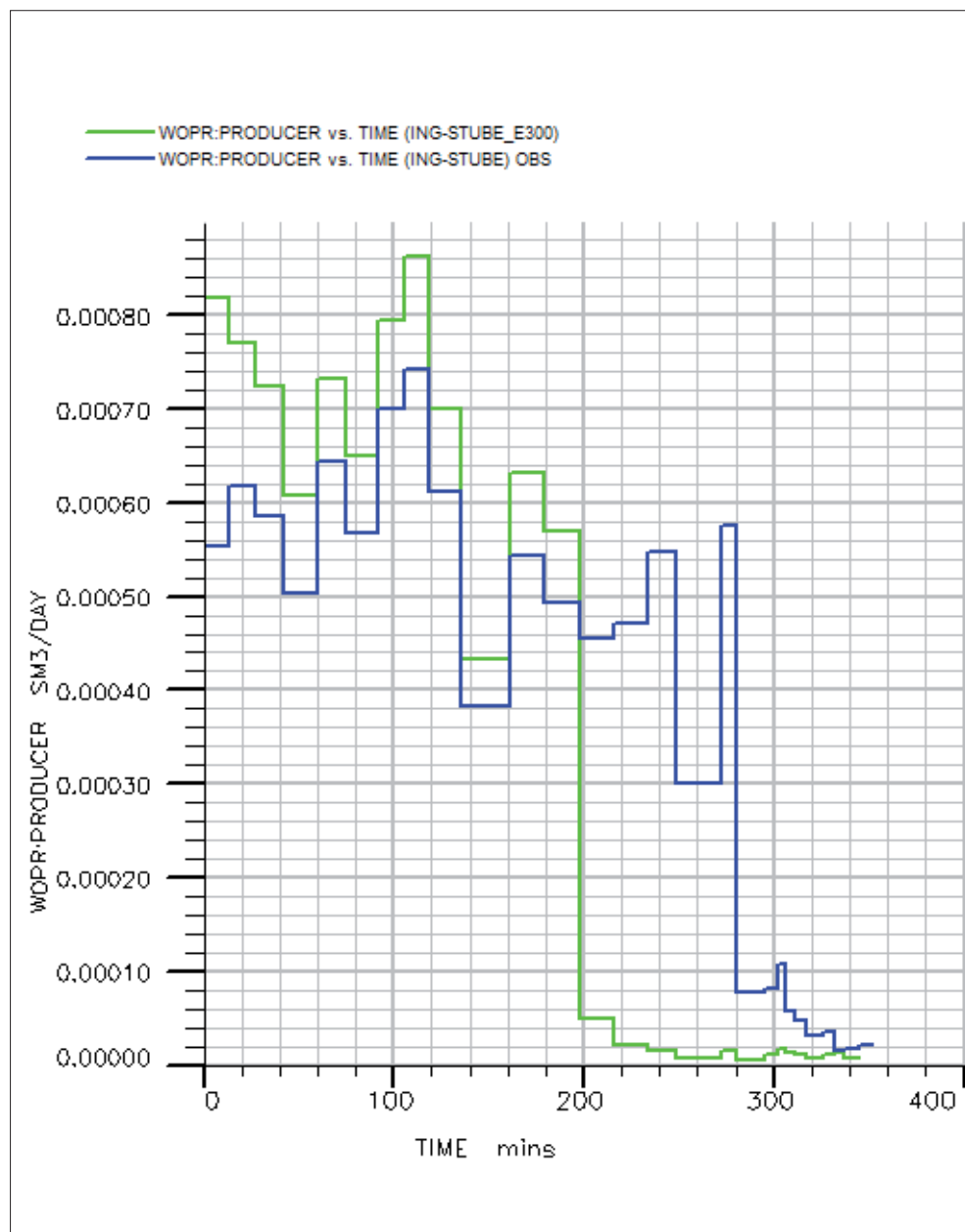
Wyniki symulacji przedstawiono na kolejnych wykresach (6.1–6.18).



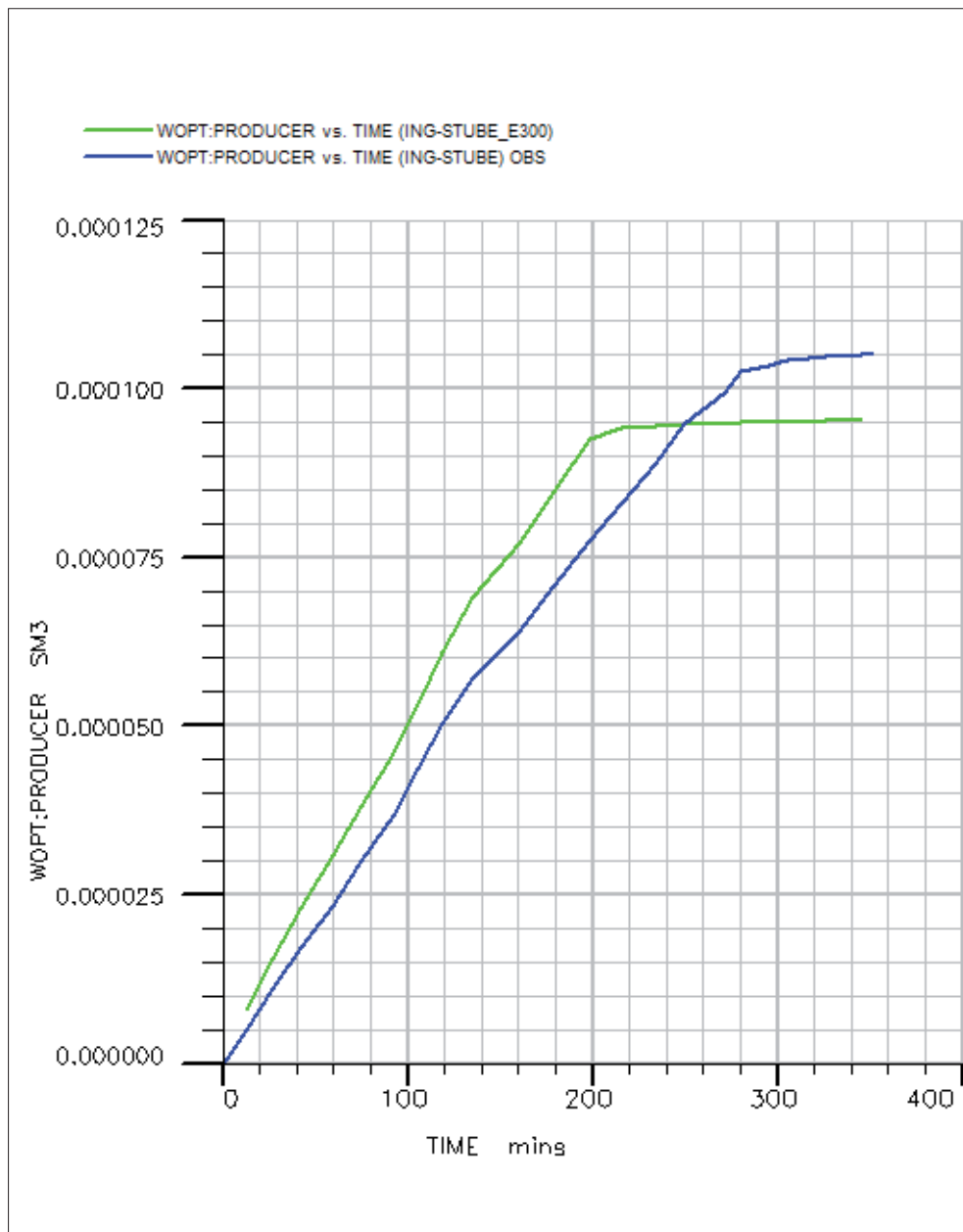
Wykres 6.1. Wykres GOR płynu na wyjściu *slim tube* w funkcji czasu – zestawienie wyników symulacji i danych pomiarowych



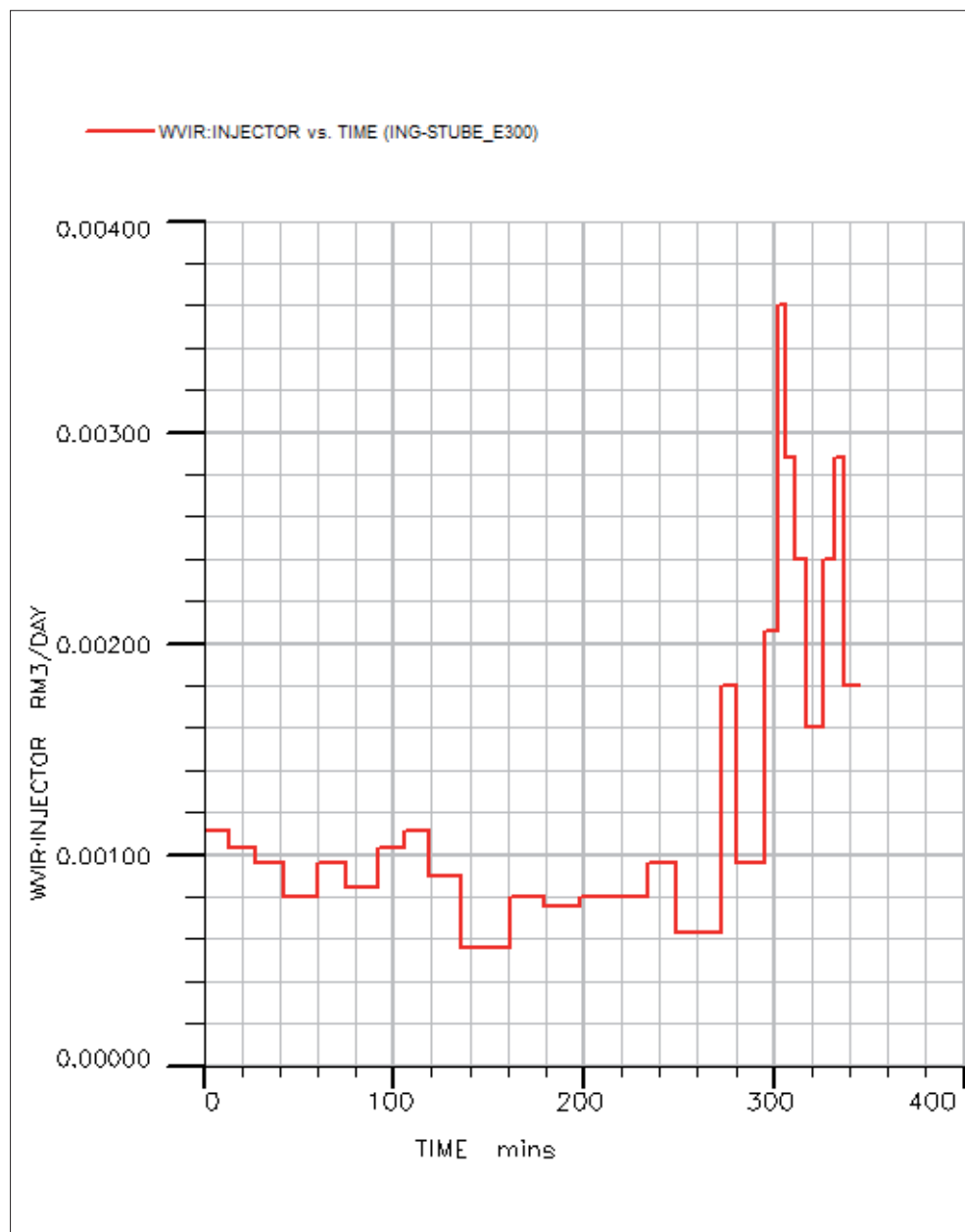
Wykres 6.2. Wykres wydatku gazu na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu – zestawienie wyników symulacji i danych pomiarowych

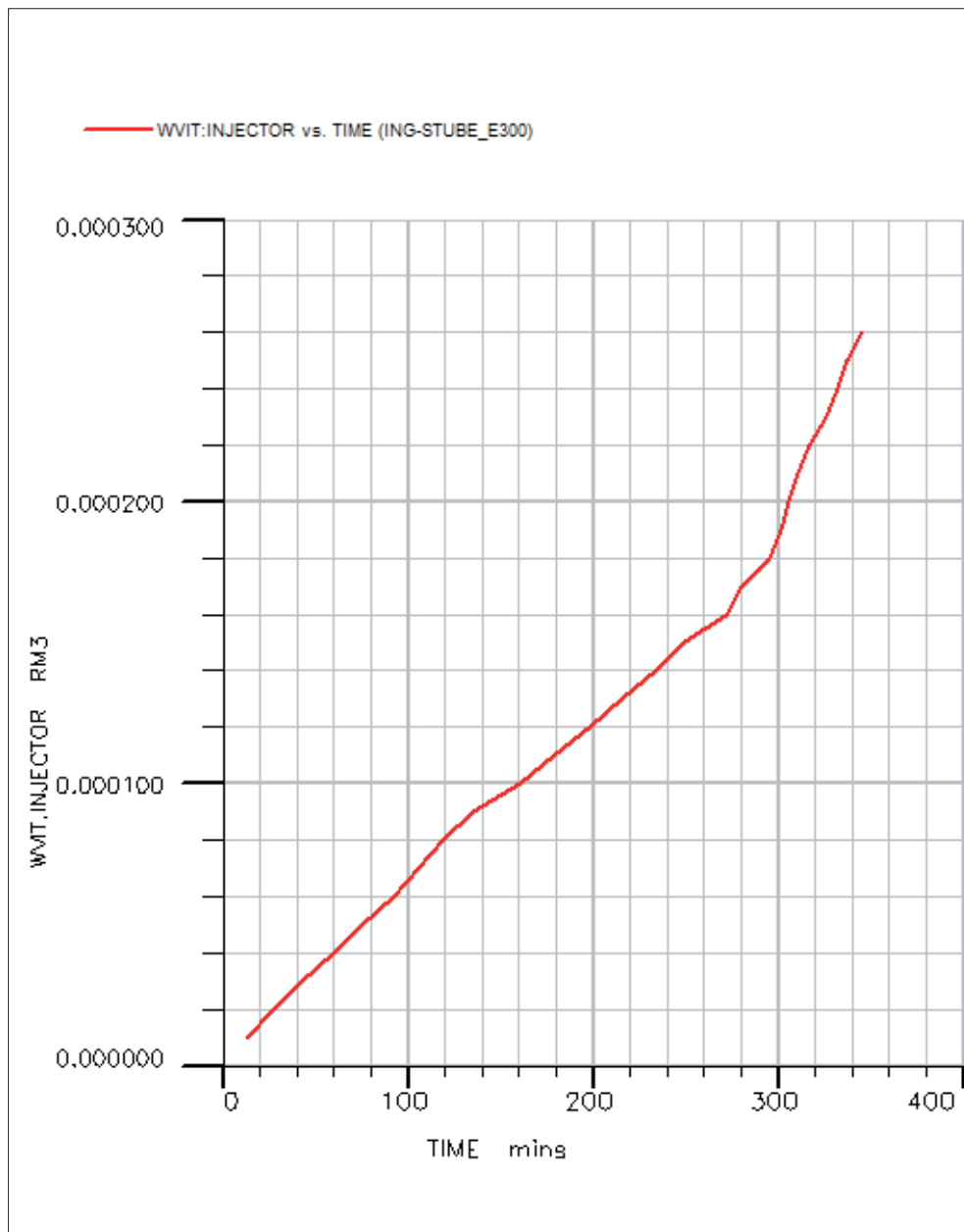


Wykres 6.3. Wykres wydatku ropy na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu – zestawienie wyników symulacji i danych pomiarowych

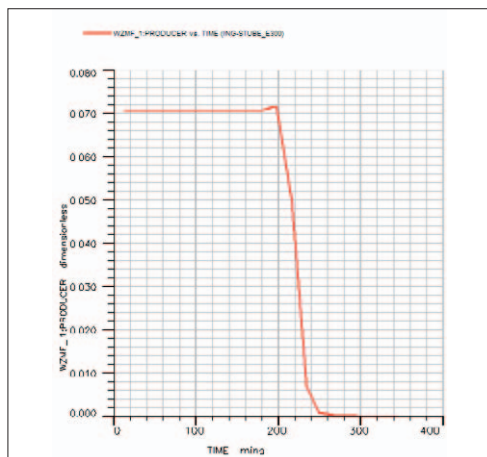


Wykres 6.4. Wykres skumulowanego wydatku ropy na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu – zestawienie wyników symulacji i danych pomiarowych

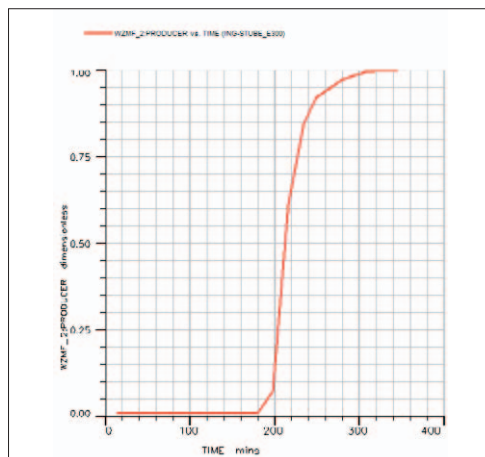
Wykres 6.5. Wykres wydatku gazu zatłaczanego do *slim tube* w funkcji czasu



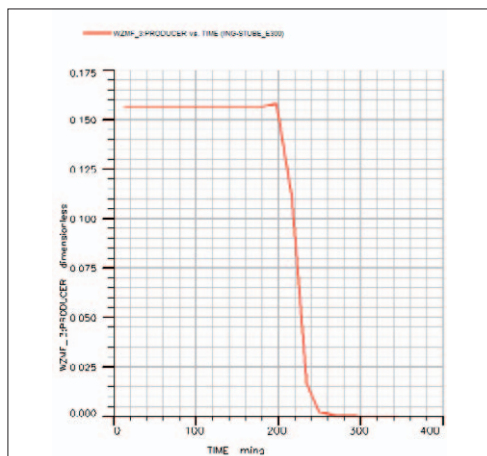
Wykres 6.6. Wykres skumulowanego wydatku gazu zatłaczanego do *slim tube* w funkcji czasu



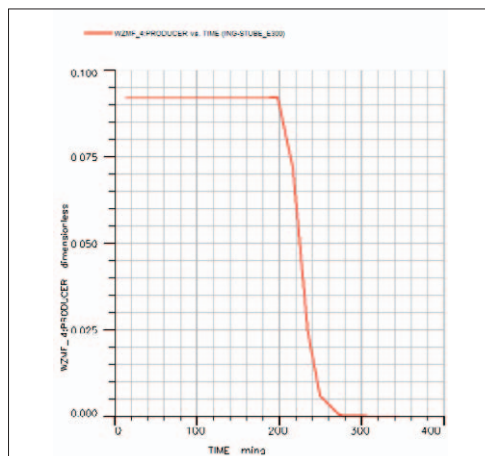
Wykres 6.7. Wykres zmienności udziału molowego składnika L_1 na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



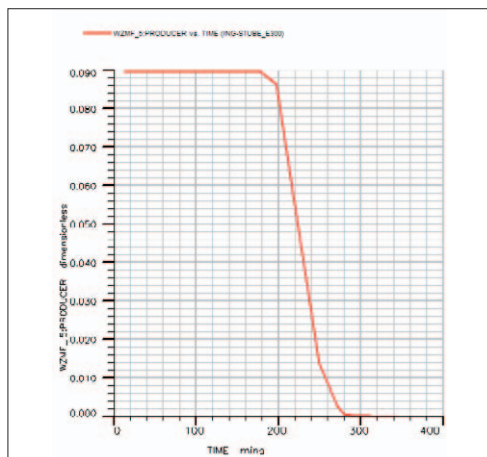
Wykres 6.8. Wykres zmienności udziału molowego składnika CO_2 na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



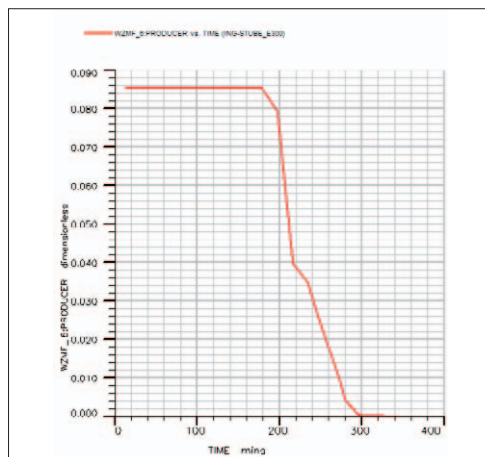
Wykres 6.9. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_1 na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



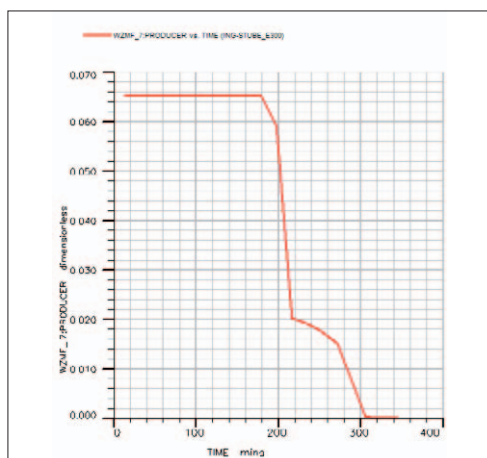
Wykres 6.10. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_2 na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



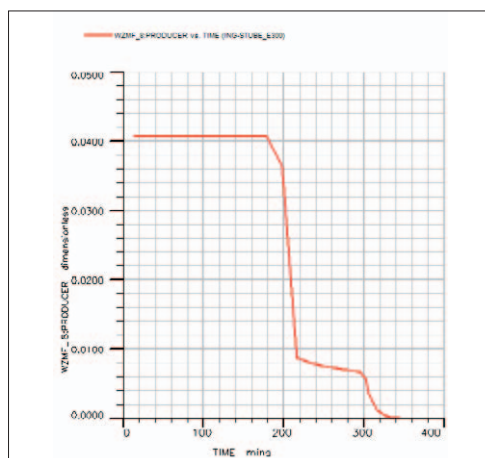
Wykres 6.11. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_3 na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



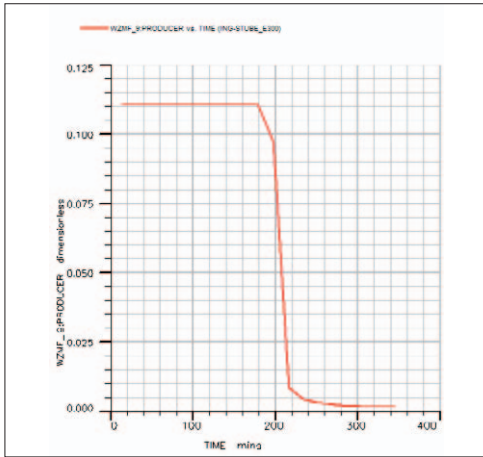
Wykres 6.12. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_4 na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



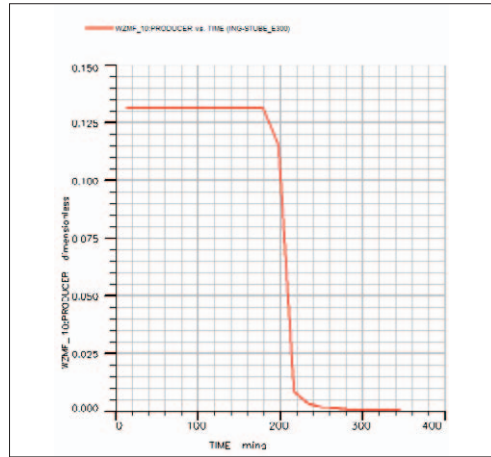
Wykres 6.13. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_5 na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



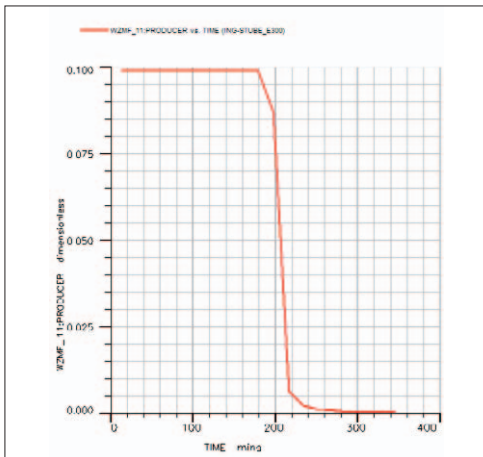
Wykres 6.14. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_6 na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



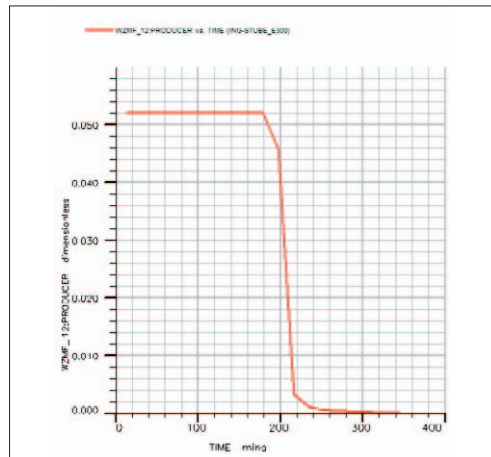
Wykres 6.15. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_{7+} na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



Wykres 6.16. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_{10+} na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



Wykres 6.17. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_{17+} na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu



Wykres 6.18. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_{30+} na wyjściu ze *slim tube* w funkcji czasu

6.3. Wyznaczenie współczynnika szcerpania (RF, *recovery factor*) dla 1,2 PV w przeprowadzonym eksperymencie *slim tube*

Jak wynika z danych wyjściowych, objętość porowa (PV, *pore volume*) modelu *slim tube* wynosi:

$$PV = 1,374 \times 10^{-4} [m^3]$$

1,2 PV będzie więc wynosiło:

$$1,2 PV = 1,649 \times 10^{-4} [m^3]$$

Na podstawie wykresu 6.6 można odczytać czas, w którym nastąpiło zatłoczenie do *slim tube* 1,2 PV gazu: 280 minut. Z wykresu 6.4 odczytuje się natomiast skumulowaną ilość ropy wyprodukowaną przez *slim tube* do tego czasu: 0,000095 Sm³.

Korzystając z danych wyjściowych symulatora (rys. 6.1), odczytuje się objętość ropy wydzielonej z płynu znajdującego się pierwotnie w *slim tube*, w warunkach separatora powierzchniowego: 0,000107 Sm³.

Fluid in place totals		

With respect to separator		

	Surface volume	

Oil	0.000107	SM3
Gas	0.008929	SM3

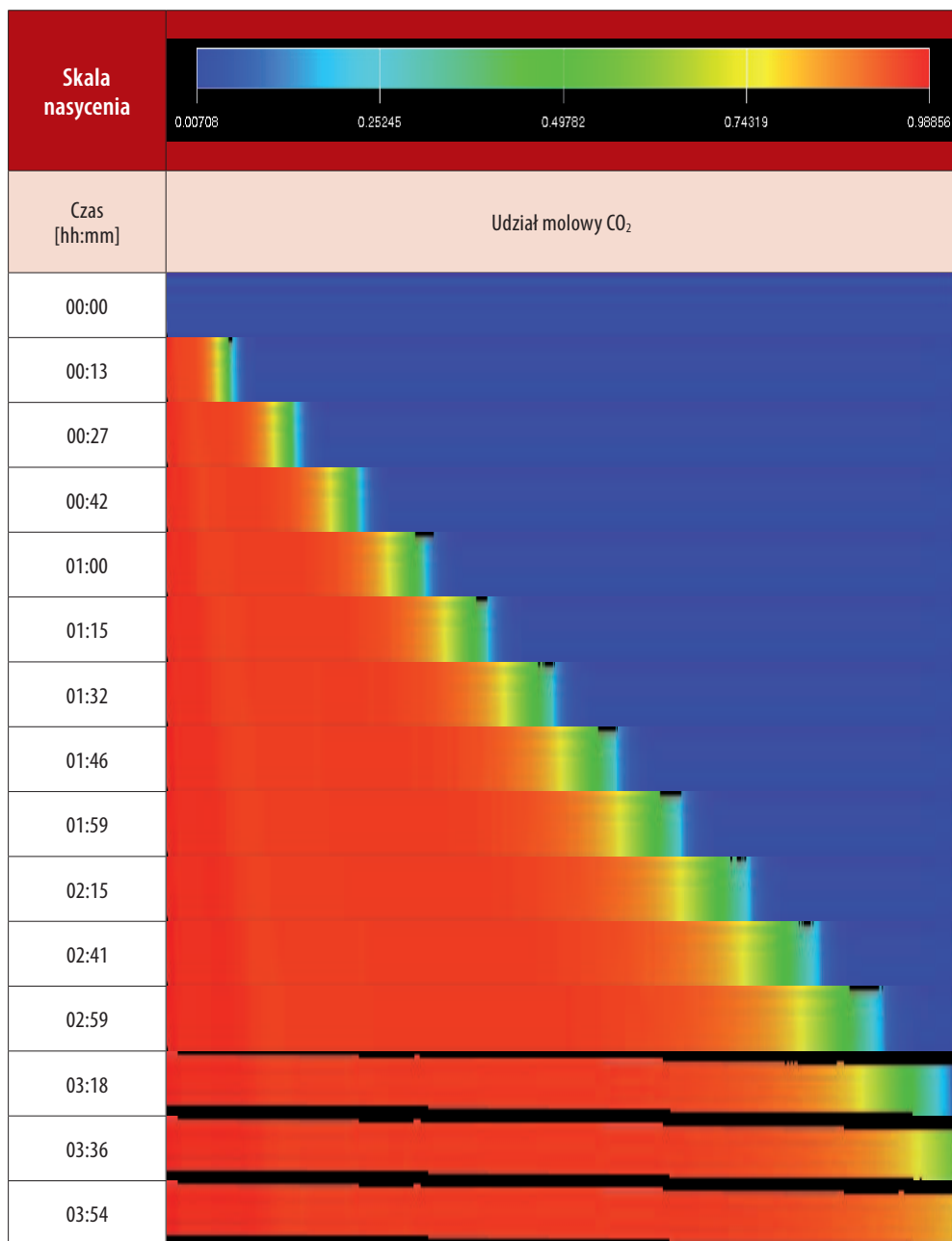
Rys. 6.1. Fragment wydruku pliku PRT symulatora przedstawiający objętości fazy ciekłej i gazowej płynu zawartego w *slim tube*, poddanego separacji w przyjętych warunkach separacji powierzchniowej

Wyznaczenie RF dla 1,2 PV zatłoczonego gazu:

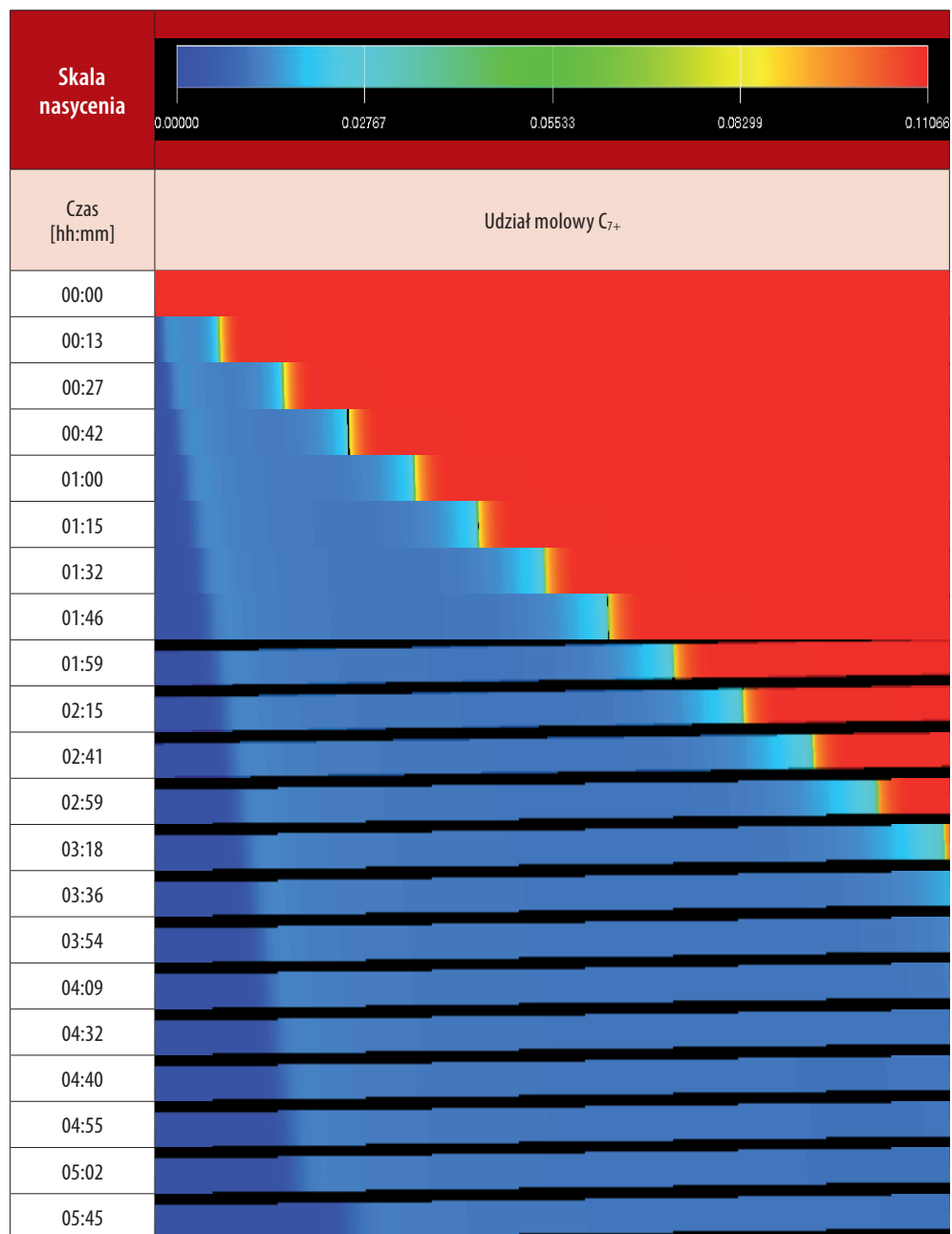
$$RF = \frac{0,000095}{0,000107} \times 100, \quad RF = 88,785$$

Jak wynika z powyższego, wartość MMP dla płynu ze złoża Radoszyn będzie nieznacznie wyższa od ciśnienia 15 MPa, dlatego następną symulację wykonano dla ciśnienia 16 MPa i uzyskano w ten sposób wartość $RF = 98,691\%$. Ostatecznie za MMP przyjęto 15,5 MPa.

Zmianę koncentracji dwutlenku węgla i pseudoskładnika C_{7+} w funkcji czasu dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 15$ MPa przedstawiają rysunki 6.2 oraz 6.3.



Rys. 6.2. Zmienność udział molowego CO₂ w *slim tube* w funkcji czasu

Rys. 6.3. Zmienność udziału molowego pseudoskładnika C_{7+} w *slim tube* w funkcji czasu

Rozdział VII – Podsumowanie

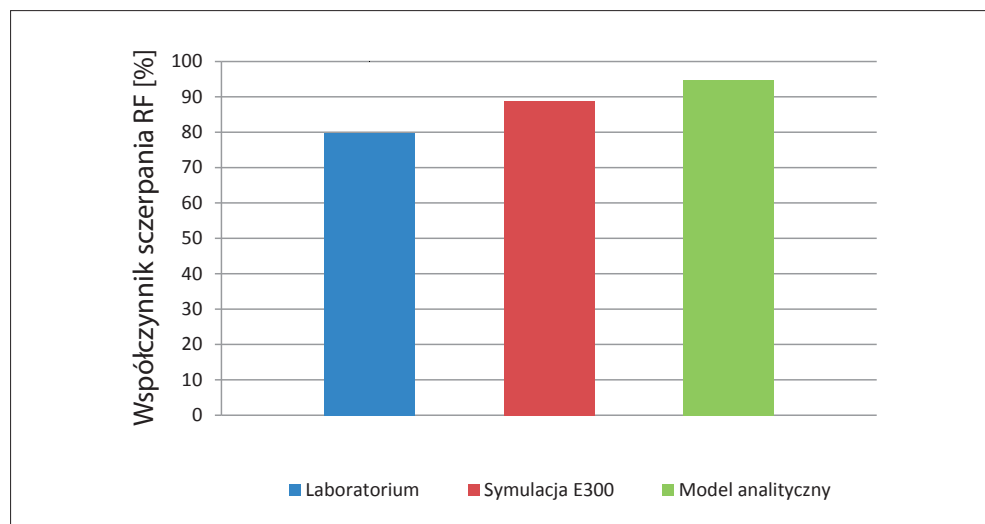
Niniejsza monografia prezentuje minimalne ciśnienie mieszania (MMP) jako kluczowy parametr w projektowaniu procesu podziemnego zatłaczania CO₂ ukierunkowanego na zwiększenie szcerpania oryginalnego płynu złożowego. W pracy przybliżono fizyczną naturę dwutlenku węgla (CO₂), podkreślono rolę mieszalnego charakteru wypierania ropy naftowej oraz wskazano metody wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania. Przedstawiono metody laboratoryjne, korelacje empiryczne oraz analityczne i numeryczne podejście do rozwiązywania problemów mieszalności płynów i wyznaczania współczynnika szcerpania RF (*recovery factor*). Zaprezentowano mechanizmy, które powodują, że szcerpanie węglowodorów w procesach (EOR/EGR) intensyfikujących wydobywanie osiąga wysoki poziom. Termofizyczne własności płynu złożowego i zatłaczanego CO₂ determinują istnienie złożonych procesów przejść fazowych, którym towarzyszy migracja składników układu. Scharakteryzowano mechanizmy: parowania, kondensacji oraz mechanizm złożony, łączący cechy obu wcześniej wymienionych. Rozważania na temat podziemnego zachowania CO₂ oparto na badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych na fizycznym modelu złoża typu cienka rurka (*slim tube test*). W monografii przedstawiono również autorski model analityczny do wyznaczania współczynnika szcerpania złoża RF (*recovery factor*) i minimalnego ciśnienia mieszania układu ropa naftowa–CO₂. Model, oparty na równaniu stanu Soave'a–Redlicha–Kwonga, wykorzystuje właściwości termodynamiczne płynu złożowego i zasady przejść fazowych.

Zastosowanie niepopularnego równania stanu, trafne skonstruowanie schematu logicznego, właściwe dobranie mechanizmów transferowych pomiędzy komórkami oraz efektywna implementacja równań bilansowych i algorytmu obliczeń równowagowych typu *flash calculations* czynią zbudowany model skutecznym narzędziem do wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania MMP i szacowania współczynnika szcerpania złoża (*recovery factor*). Ponadto zintegrowane rozwiązanie analityczne pozwala wyznaczyć wartość MMP

w oparciu o obliczony RF i niezależnie obliczoną minimalną długość linii kompozycyjnych (*minimum tie-line length*). Ma to szczególne znaczenie, gdy niefortunnie wybrana funkcja aproksymująca RF zwraca wartość daleko odbiegającą od tej zaobserwowanej (*lab.*) lub zamodelowanej (*sym.*). Wówczas niezależne rozwiązanie oparte na długości linii kompozycyjnych stanowić będzie element korekcyjny, spełniając również rolę kontrolną ostatecznego wyniku.

Uproszczony model numeryczny zbudowany w symulatorze złożowym został skonfrontowany z obliczeniami RF i MMP według autorskiego modelu analitycznego. Przeprowadzona symulacja odzwierciedla przebieg badań laboratoryjnych typu *slim tube*: jednowymiarowego, izotermicznego wypierania ropy naftowej ze złoża Radoszyn.

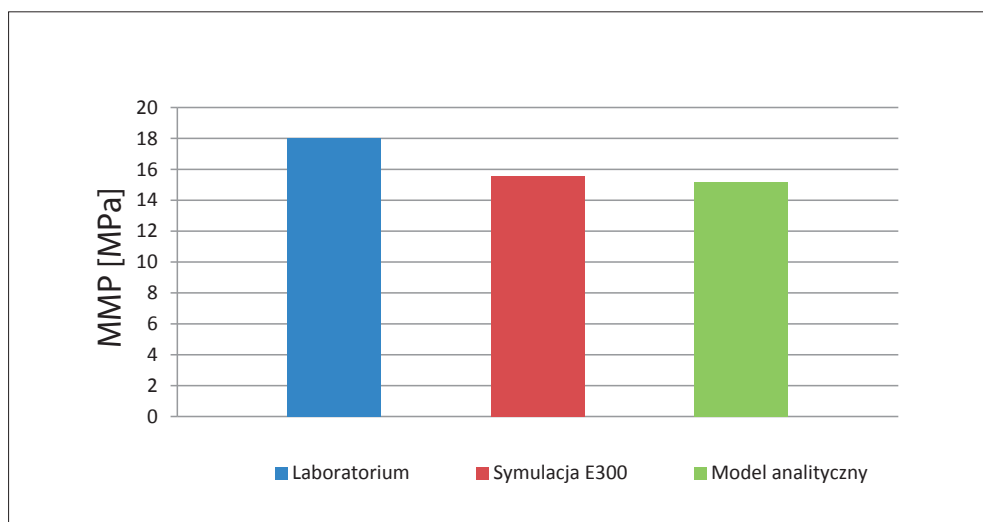
Przedstawione w monografii modele: analityczny i numeryczny skonfrontowane z danymi testów laboratoryjnych dają spójne wyniki i zadowalający poziom zbieżności. Analizując rezultaty pomiarów i obliczeń współczynnika szczypania RF, zaobserwowano, iż uzyskany w badaniach laboratoryjnych współczynnik RF = 79,57% jest lepiej odwzorowany przez symulację numeryczną, który wygenerował RF = 88,785%. Autorski model analityczny określa wartość współczynnika szczypania o 6% wyższą: RF = 94,756%, co w opinii autora jest zadowalającym rezultatem (wykres 7.1).



Wykres 7.1. Graficzne zestawienie wyników badań wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla. Zestawiono rezultaty badania laboratoryjnego, symulacji i obliczeń współczynnika szczypania dla ciśnienia tłoczenia $P = 15 \text{ MPa}$

W niniejszej pracy przedstawiono minimalne ciśnienie mieszania jako główny parametr determinujący efektywność wypierania ropy naftowej. MMP to granica pomiędzy niemieszalnym wypieraniem pierwotnego płynu złożowego a mieszalnym i wysoko skutecznym procesem oddziaływania na podziemne węglowodory.

W analizie wyników szacowania MMP ujęto również badania laboratoryjne, jako poziom odniesienia dla oceny możliwości predykcyjnych zbudowanych modeli. Uzyskane w laboratorium $MMP = 18 \text{ MPa}$ równie dobrze odzwierciedla model symulacyjny, generując wartość $MMP = 15,5 \text{ MPa}$, jak i model analityczny, niemal powtarzający wynik symulatora z rezultatem $MMP = 15,153 \text{ MPa}$ (wykres 7.2).



Wykres 7.2. Graficzne zestawienie wyników badań wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla. Zaprezentowano rezultaty badania laboratoryjnego, symulacji i obliczeń minimalnego ciśnienia mieszania MMP (*minimum miscibility pressure*) dla ciśnienia tłoczenia $P = 15 \text{ MPa}$

Po dokonaniu analizy literatury przedmiotu, przeprowadzeniu testów laboratoryjnych i zbudowaniu modelu analitycznego można sformułować następujące wnioski i potwierdzić stawiane wcześniej tezy:

- Dwutlenek węgla wykorzystany w próbach mieszalnego wypierania ropy naftowej spełnia warunki fizyczne medium, które mogłoby być stosowane na skalę przemysłową w celu intensyfikacji wydobycia węglodorów.

- Wysoki poziom szczypania złoża osiągnięty przy pomocy mieszalnego wypierania płynu złożowego dwutlenkiem węgla jest silnie zdeterminowany dużą gęstością zatłoczonego CO₂, która w warunkach testu laboratoryjnego osiągnęła poziom gęstości wytłaczanej ropy, przekraczając próg 800 kg/m³.
- Minimalne ciśnienie mieszania układu CO₂–ropa, wyznaczone w przykładowym teście na poziomie 15–18 MPa, to wartość graniczna, powyżej której dalsze zwiększanie wartości ciśnienia tłoczenia nie przynosi ekonomicznie akceptowalnych rezultatów.
- Wykonane testy laboratoryjne i modelowanie numeryczne potwierdzają, że proces podziemnego zatłaczania dwutlenku węgla w celach intensyfikacji wydobycia osiąga najwyższą skuteczność, gdy prowadzony jest przy wartości ciśnienia równej MMP.
- Zatłaczanie CO₂ poniżej wartości MMP, chociaż zapewnia podtrzymanie ciśnienia złożowego, to jednak nie dopuszcza do powstania warunków mieszalnych w złożu – tym samym efektywność procesu wypierania jest niewielka.
- Zbudowany model analityczny, bazujący na własnościach termodynamicznych układu wieloskładnikowego (ropa naftowa–CO₂), poprawnie odwzorowuje przebieg badań wykonanych w laboratorium.
- Ocena dokładności algorytmu wykorzystująca wyniki prac innych autorów podkreśla poprawne działanie modelu i jego przydatność w modelowaniu procesu mieszalnego wypierania węglowodorów.

Literatura

- [1] Ahmadi K., Johns R. T.: *Multiple Mixing-Cell Method for MMP Calculations*. Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 2008.
- [2] Ahmed T.: *Hydrocarbon Phase Behavior*. Contributions in Petroleum Geology and Engineering, vol. 7. Gulf Publishing Company, 1989.
- [3] Alston R. B.: *CO₂ Minimum Miscibility Pressure: A Correlation for Impure CO₂ Streams and Live Oil Systems*. 11959-PA SPE Journal Paper, 1985.
- [4] Benham A. L., Dowden W. E., Kunzman W. J.: *Miscible Fluid Displacement – Prediction of Miscibility*. Trans. AIME 1960, vol. 219, s. 229–237.
- [5] Callen H. B.: *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 1985.
- [6] Clancy M., Stewart G., Thomson A., Todd A. C., Varotsis N.: *Optimized Compositional Models for Simulation of EOR Process*. Proc., Third European Meeting on Improved Oil Recovery, Rome, 16–18 April, 1986.
- [7] Cook A. B., Walker C. J., Spencer J. B.: *Realistic K-Values of C7+ Hydrocarbons for Calculating Oil Vaporization During Gas Cycling at High Pressures*. Journal of Petroleum Technology 1969, vol. 21, no. 7, s. 901–915.
- [8] Danesh A.: *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*. Elsevier, 7.05.1998.
- [9] Dawidowicz S.: *Zarys termodynamiki gazu ziemnego*. AGH, Skrypty Uczelniane, nr 1161, Kraków 1989.
- [10] Firoozabadi A.: *Thermodynamic of Hydrocarbon Reservoirs*. New York, Mc Graw-Hill, 1999.
- [11] Habera Ł.: *Analiza zatłaczania CO₂ do złóż węglowodorów w oparciu o badania laboratoryjne na fizycznym modelu złoża typu Cienka Rurka*. [W:] Prace Naukowe INiG nr 150, Kraków 2008, s. 975–979.
- [12] Habera Ł.: *The Laboratory and Analytical Methods to Predict the Optimal Pressure for CO₂ Injection into the Geologic Formation*. AAPG research conference: Geological Carbon Sequestration-Prediction and Verification. Vancouver, 16–19 August 2009.

-
- [13] Habera Ł.: *Ocena zjawisk fazowych w procesie wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla (CO₂) na modelu złoża typu Slim Tube*. Nafta-Gaz 2010, nr 5, s. 339–403.
- [14] Habera Ł.: *Termodynamiczne aspekty procesu wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla w procesach intensyfikacji wydobywania EOR (Enhanced Oil Recovery)*. Praca Statutowa INiG, 2011.
- [15] Habera Ł.: *Model termodynamiczny do wyznaczania minimalnego ciśnienia mieszania MMP (Minimum Miscibility Pressure) układu CO₂–ropa naftowa*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, s. 846–853.
- [16] Hearn C. L., Whitson C. H.: *Evaluating Miscible and Immiscible Gas Injection in the Safah Field, Oman*. Proc., SPE Reservoir Simulation Symposium. San Antonio, Texas, 12–15 February 1995. SPE 29115-MS.
- [17] Holm L. W., Josendal V. A.: *Effect of Oil Composition on Miscible Type Displacement by Carbon Dioxide*. SPE Journal 1982, vol. 22, no. 1, s. 87–98.
- [18] Jarrell P., Fox C., Stein M., Webb S.: *Practical Aspects of CO₂ Flooding*. SPE Monograph Series, vol. 22. SPE, Richardson, Texas, 2002.
- [19] Jaubert J. N., Arras L., Neau E., Avaullee L.: *Properly Defining the Classical Vaporizing and Condensing Mechanisms When a Gas Is Injected into a Crude Oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1998, vol. 37, no. 12, s. 4860–4869.
- [20] Jaubert J. N. et al.: *A new algorithm for enhanced oil recovery*. Fluid Phase Equilibria 1996, vol. 117, s. 265–272.
- [21] Jaubert J. N., Wolff L., Neau E., Avaullee L.: *A Very Simple Multiple Mixing Cell Calculation to Compute the Minimum Miscibility Pressure Whatever the Displacement Mechanism*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1998, vol. 37, no. 12, s. 4854–4859.
- [22] Jensen F., Michelsen M. L.: *Calculation of First Contact and Multiple Contact Minimum Miscibility Pressures*. In Situ: Oil–Coal–Shale–Minerals 1990, vol. 14, no. 1, s. 1–17.
- [23] Jessen K., Michelsen M. L., Stenby E. H.: *Global Approach for Calculation of Minimum Miscibility Pressure*. Fluid Phase Equilibria 1998, vol. 153, no. 2, s. 251–263.
- [24] Jessen K., Orr F. M.: *On IFT Measurements to Estimate Minimum Miscibility Pressures*. Proc., SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, California, 11–14 November 2006. SPE 110725-MS.
- [25] Johns R. T., Dindoruk B., Orr F. M.: *Analytical Theory of Combined Condensing Vaporizing Gas Drive*. SPE Advanced Technology Series 1993, vol. 1, no. 2, s. 7–16. SPE-24112-PA.
- [26] Johns R. T., Orr F. M.: *Miscible Gas Displacement of Multicomponent Oils*. SPE Journal 1996, vol. 1, no. 1, s. 39–50. SPE-30798-PA.
-

- [27] Kuo S. S.: *Prediction of Miscibility for the Enriched-Gas Drive Process*. Paper SPE 14152 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, Nevada, 22–25 September 1985.
- [28] Lubaś J.: *Pionierskie doświadczenia Polski w zakresie sekwestracji dwutlenku węgla*. Przegląd Geologiczny 2007, nr 8, s. 663–665.
- [29] Łaciak M., Nagy S.: *Prediction of the Minimum Miscibility Pressure of Nitrogen/Oil and Lean Gas/Oil Miscibility*. Archives of Mining Sciences 1995, vol. 40, no. 4, s. 503–515.
- [30] Nagy S., Olajossy A.: *Analysis of use of low quality natural gas to improve oil recovery factor*. Arch. Min. Sci. 2007, vol. 52, no. 4, s. 553–571.
- [31] Nagy S., Olajossy A., Siemek J.: *Use of nitrogen and carbon dioxide injection in exploitation of light oil reservoirs*. Acta Montanistica Slovaca 2006, no. 11, s. 120–124.
- [32] Mc Caine W. D. Jr.: *Properties of Petroleum Fluids*. Tulsa, Penn Well Books Publishing Company, 1990.
- [33] Marquardt D.: *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. SIAM Journal Applied Math. 1963, vol. 11, s. 431–441.
- [34] Metcalfe R. S., Cook A. B.: *Simplified Method for Calculation of Minimum Miscibility Pressure or Enrichment*. SPE Journal 1973, vol. 2, s. 116–124.
- [35] Metcalfe R. S., Yarborough L.: *Effect of Phase Equilibria on the CO₂ Displacement Mechanism*. SPE Journal 1979, vol. 19, no. 4, s. 242–252.
- [36] Moré J. J.: *The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory*. [W:] G. A. Watson (ed.): *Numerical Analysis*. Springer Verlag, 1977, s. 105–116.
- [37] Mungan N.: *Carbon Dioxide Flooding—fundamentals*. J Can Pet Technol 1981, vol. 20, no. 1, s. 87–92. PETSOC-81-01-03.
- [38] Orr F. M. (ed.): *Theory of Gas Injection*. Copenhagen, Denmark, Tie-Line Publications, 2007.
- [39] Orr F. M. Jr. et al.: *Laboratory Experiments To Evaluate Field Prospects for CO₂ Flooding*. Journal of Petroleum Technology 1982, April, s. 888–897.
- [40] Pedersen K. S., Christensen P. L.: *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Boca Raton, CRC Taylor & Francis, 2007.
- [41] Pedersen K. S., Fjellerup J., Thornassen P., Fredenslund A.: *Studies of Gas Injected into Oil Reserves by Cell-to-Cell Simulation Model*. Proc., SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, 5–8 October 1986. SPE 15599-MS.
- [42] Peterson A. V.: *Optimal Recovery Experiments With N₂ and CO₂*. Pet. Eng. Intl. 1978, November, s. 40–50.

-
- [43] Siemek J., Nagy S., Zawisza L.: *Carbon dioxide sequestration by injection to various geological reservoirs*. Acta Montanistica Slovaca 2006, no. 11, s. 172–177.
- [44] Soave G. S.: *Equilibrium Constants from Modified Redlich-Kwong Equation of State*. Chemical Engineering Science 1972, vol. 27, s. 1197–1203.
- [45] Stalkup F. I.: *Displacement Behavior of the Condensing Vaporizing Gas Drive Process*. Proc., SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 27–30 September 1987. SPE 16715-MS.
- [46] Szostak L., Chrzęszcz W.: *Naftowa inżynieria złożowa*. Kraków, Wyd. Energia Gigawat, 2000.
- [47] Szott W.: *Symulacja laboratoryjnych testów wypierania mieszającego za pomocą symulatora Eclipse Compositional dla polskich złóż ropno-gazowych*. Prace INiG nr 141. Kraków 2007.
- [48] Wang Y.: *Analytical Calculation of Minimum Miscibility Pressure*. PhD dissertation, Stanford University, Stanford, California, 1998.
- [49] Wang Y., Orr F. M.: *Analytical Calculation of Minimum Miscibility Pressure*. Fluid Phase Equilibria 1997, vol. 139, no. 1–2, s. 101–124.
- [50] Warowny W.: *Kubiczne równania stanu i ich wykorzystanie w gazownictwie ziemnym*. Nafta-Gaz 2007, nr 10, s. 613–623 Warowny W., Nagy St.: *Wyznaczanie punktu rosy węglowodorów w gazie ziemnym*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2004, nr 4, s. 114–122.
- [51] Warowny W., Nagy St.: *Wyznaczanie punktu rosy węglowodorów w gazie ziemnym*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2004, nr 4, s. 114–122..
- [52] Yellig W. F., Metcalfe R. S.: *Determination and Prediction of CO₂ Minimum Miscibility Pressures*. Journal of Petroleum Technology 1980, vol. 32, no. 1, s. 160–168.
- [53] Zhao G., Adidharma H., Towler B., Radosz M.: *Minimum Miscibility Pressure Prediction Using Statistical Associating Fluid Theory: Two- and Three-Phase Systems*. Conference Paper – SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, TX, 24–27 September 2006.
- [54] Zhou D., Orr F. M.: *Analysis of Rising-Bubble Experiments To Determine Minimum Miscibility Pressures*. SPE Journal 1998, vol. 3, no. 1, s. 19–25.
- [55] Zick A. A.: *A Combined Condensing/Vaporizing Mechanism in the Displacement of Oil and Enriched Gasses*. Proc., SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, 5–8 October 1986. SPE 15493-MS.

Spis fotografii, rysunków, tabel i wykresów

fotografie

Fot. 4.1. Separatory w różnych momentach czasowych jednego kroku testu (fot. autor).....	61
Fot. 4.2. Pobieranie próbek odebranej fazy gazowej. Na zdjęciu pokazano pipety szklane wypełnione solanką – pobierany gaz wypiera solankę i zajmuje całą objętość naczynia (fot. autor).....	64
Fot. 4.3. Ropa naftowa wypierana w początkowym stadium testu – jednolity naturalny kolor (fot. autor, 2008).....	66
Fot. 4.4. Zaobserwowano zmianę barwy z naturalnej brązowej na pomarańczowoczerwoną. Wyraźnie widoczna jest niejednorodność płynu – pojawiają się języki i smugi ciemnej ropy wraz z postępującym CO ₂ (fot. autor, 2008).....	67
Fot. 4.5. Dalsza zmiana barwy płynącego medium. Obserwowana jest faza zmieszana – charakterystyczny jednolity obraz, jaśniejący wraz ze wzrostem nasycenia CO ₂ (fot. autor, 2008).....	67

rysunki

Rys. 2.1. Warianty procesu zatłaczania CO ₂	21
Rys. 2.2. Formowanie się frontu mieszania fazy tłocznej i wytłaczanej – istnienie połączonego mechanizmu parowania i kondensacji [8].....	22
Rys. 2.3. Schemat techniczny układu pomiarowego dla testu <i>slim tube</i> [35].....	24
Rys. 2.4. Układ pomiarowy do prowadzenia testu wznoszącej bańki (RBT) [34].....	26
Rys. 2.5. Schemat ideowy laboratoryjnych badań kontaktowych w komorze PVT [36].....	27
Rys. 2.6. Trójwierzchołkowy układ współrzędnych – współpłaszczyznowe linie kompozycyjne [49].....	33

Rys. 3.1. Trójwierzchołkowy diagram kompozycyjny układu C_1, C_2-C_6, C_{7+} [37].....	40
Rys. 3.2. Schemat ideowy testu pęcznienia ropy (<i>swelling test</i>) [37].....	40
Rys. 3.3. Przebieg zmian linii kompozycyjnych (<i>tie-lines</i>) w procesie parownym [8].....	45
Rys. 3.4. Przebieg zmian linii kompozycyjnych (<i>tie-lines</i>) w procesie kondensacji [8].....	48
Rys. 3.5. Rozwój strefy zmieszania pomiędzy odwiertem iniekcyjnym a konturem wypierania [22].....	50
Rys. 4.1. Tworzenie strefy mieszania: a) początek zatłaczania, b) początek tworzenia strefy mieszania, c) dalszy rozwój strefy mieszania, d) utworzona strefa mieszania [28].....	65
Rys. 5.1. Schemat logiczny toku symulacji mieszania multikontaktowego układu CO_2 – ropa naftowa [34].....	79
Rys. 5.2. Schemat logiczny toku symulacji testu <i>slim tube</i> (mieszalnego wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla).....	80
Rys. 5.3. Schemat obliczeń równowagowych wykonywanych w każdej komórce modelu symulacyjnego [8, 48, 49].....	81
Rys. 5.4. Schemat toku iniekcji do jednej komórki dla $GOR = 0,3$ i skumulowanej objętości CO_2 przeznaczonej do iniekcji równej $\sum V_{inj(CO_2)} = 1,2 V_{kom}$	90
Rys. 5.5. Schemat alternatywnego toku iniekcji do jednej komórki dla $GOR = 0,5$ i skumulowanej objętości CO_2 przeznaczonej do iniekcji równej $\sum V_{inj(CO_2)} = 1,5 V_{kom}$	90
Rys. 5.6. Usuwanie fazy gazowej z komórki.....	93
Rys. 5.7. Usuwanie wyłącznie fazy gazowej.....	94
Rys. 5.8. Usuwanie fazy gazowej i części fazy ciekłej.....	95
Rys. 5.9. Tok obliczeń iniekcji i usunięcia nadmiaru objętości dla pojedynczej komórki.....	96
Rys. 5.10. Kluczowe założenia bilansowe w transferze substancji pomiędzy komórkami.....	98
Rys. 5.11. Pierwszy z czterech kroków cyklu zatłaczania CO_2 do <i>slim tube</i>	98
Rys. 5.12. Schemat logiczny symulacji zatłaczania CO_2 do <i>slim tube</i> . Przejście od pierwszego do drugiego kroku symulacji.....	99
Rys. 6.1. Fragment wydruku pliku PRT symulatora przedstawiający objętości fazy ciekłej i gazowej płynu zawartego w <i>slim tube</i> , poddanego separacji w przyjętych warunkach separacji powierzchniowej.....	150
Rys. 6.2. Zmienność udziału molowego CO_2 w <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	152
Rys. 6.3. Zmienność udziału molowego pseudoskładnika C_{7+} w <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	153

tabele

Tabela 2.1. Korelacja bazująca na ciężarze właściwym ropy naftowej.....	31
Tabela 4.1. Skład ropy ze złoża Radoszyn uzyskany na podstawie destylacji TBP.....	52
Tabela 4.2. Współczynniki szcerpania węglowodorów RF (<i>recovery factor</i> , %) po przetłoczeniu 1,2 objętości porowej zajmowanej pierwotnie przez ropę (1,2 HCPV, <i>hydrocarbon pore volume</i>).....	62
Tabela 4.3. Tabelaryczne zestawienie wyników analizy chromatograficznej (procentowy udział objętości) próbek gazu pobranych w czasie testu prowadzonego przy ciśnieniu tłoczenia $P_{inj} = 15$ MPa.....	68
Tabela 4.4. Tabelaryczne zestawienie wyników analizy chromatograficznej próbek gazu pobranych w czasie testu przy ciśnieniu tłoczenia $P_{inj} = 20$ MPa [% udziału objętości].....	69
Tabela 4.5. Tabelaryczne zestawienie wyników analizy chromatograficznej próbek gazu pobranych w czasie testu przy ciśnieniu tłoczenia $P_{inj} = 30$ MPa [% udziału objętości].....	70
Tabela 5.1. Tablica parametrów fizycznych składników układu.....	108
Tabela 5.2. Skład badanych płynów [1, 47].....	127
Tabela 5.3. Skład badanych płynów – dla drugiego przykładu porównawczego [1].....	134
Tabela 6.1. Zgrupowany skład płynu ze złoża Radoszyn.....	139
Tabela 6.2. Parametry korelacji Coreya.....	140

wykresy

Wykres 2.1. Wykres fazowy dwutlenku węgla.....	19
Wykres 2.2. Zmiany gęstości dwutlenku węgla w funkcji ciśnienia [32].....	20
Wykres 2.3. Zmiany lepkości dwutlenku węgla w funkcji ciśnienia [32].....	20
Wykres 2.4. Charakterystyczny wykres zmiany współczynnika szcerpania RF przedstawiony w funkcji ciśnienia tłoczenia [35].....	24
Wykres 2.5. Profil zmiany gęstości fazy ciekłej i gazowej w multikontaktowym teście PVT – przy ciśnieniu równym MMP zanika granica pomiędzy fazą ciekłą i gazową, a gęstości obu faz są sobie równe [19].....	28
Wykres 2.6. Korelacja graficzna do wyznaczania MMP – korelacja Holma–Josendala [16].....	30
Wykres 2.7. Korelacja graficzna do wyznaczania MMP [34].....	31
Wykres 3.1. Ciśnienie mieszania prostego (FCMP, <i>first contact miscibility pressure</i>); punkt maksymalny zlokalizowany na krzywej pęcherzyków [20].....	41

Wykres 3.2. Ciśnienie mieszania prostego (FCMP, <i>first contact miscibility pressure</i>), punkt maksymalny zlokalizowany na krzywej punktów rosy [20].....	42
Wykres 3.3. Ilustracja multikontaktowego wypierania mieszalnego – mechanizm parowalny. Wykres przedstawia rozwój krzywych równowagi fazowej K wzdłuż kierunku wypierania [22].....	43
Wykres 3.4. Ilustracja multikontaktowego wypierania mieszalnego – mechanizm parowania. Wykres przedstawia profil gęstości faz wzdłuż kierunku wypierania [22].....	44
Wykres 3.5. Ilustracja multikontaktowego wypierania mieszalnego – mechanizm kondensacji. Wykres przedstawia rozwój krzywych równowagi fazowej K wzdłuż kierunku wypierania [22].....	47
Wykres 3.6. Ilustracja multikontaktowego wypierania mieszalnego – mechanizm kondensacji. Wykres przedstawia profil gęstości faz wzdłuż kierunku wypierania [22].....	47
Wykres 3.7. Profil stałych równowagi fazowej K wzdłuż kierunku wypierania w funkcji odległości od punktu tłoczenia [22].....	49
Wykres 3.8. Zamiana gęstości płynów wzdłuż kierunku wypierania dla połączonego mechanizmu parowalno-kondensacyjnego [22].....	50
Wykres 4.1. Objętość tłoczonego CO ₂ w funkcji czasu dla wszystkich ciśnień eksperymentu 10–30 MPa.....	56
Wykres 4.2. Wytłaczana ropa mierzona w warunkach standardowych i wyrażana w cm ³ . Pomiar realizowano interwałowo, tzn. każdorazowo po zatłoczeniu 10 cm ³ CO ₂	57
Wykres 4.3. Odbierana faza gazowa we wszystkich krokach testu.....	58
Wykres 4.4. Krzywa skumulowanego wydatku gazu dla wszystkich ciśnień eksperymentu: 10–30 MPa.....	59
Wykres 4.5. Skumulowana objętość wytłoczonej ropy dla ciśnień 10–30 MPa.....	60
Wykres 4.6. Współczynnik szcerpania węglowodorów RF (<i>recovery factor</i>) po przetłoczeniu przez <i>slim tube</i> 1,2 objętości porów dla wszystkich ciśnień testu: 10–30 MPa.....	63
Wykres 4.7. Typowy profil współczynnika szcerpania z uwzględnieniem zmiany barwy wytłaczanego płynu. Na dodatkowej osi pionowej przedstawiono wykładnik gazowy <i>gas oil ratio</i> (GOR) w standardowych stopach sześciennych na stopę sześcienną ropy separatorowej [51].....	66
Wykres 4.8. Profil zmiany odbieranego medium dla ciśnienia tłoczenia CO ₂ P = 10 MPa, odpowiednio faza ciekła i gazowa w poszczególnych krokach czasowych mierzona w Scm ³ ; skumulowana objętość wytłoczonej ropy i gazu; współczynnik szcerpania węglowodorów RF [%] i wykładnik gazowy [Scm ³ /Scm ³].....	72

Wykres 4.9. Profil zmiany odbieranego medium dla ciśnienia tłoczenia CO ₂ P = 15 MPa, odpowiednio faza ciekła i gazowa w poszczególnych krokach czasowych mierzona w Scm ³ ; skumulowana objętość wytłoczonej ropy i gazu; współczynnik szcerpania węglowodorów RF [%] i wykładnik gazowy [Scm ³ /Scm ³].....	73
Wykres 4.10. Profil zmiany odbieranego medium dla ciśnienia tłoczenia CO ₂ P = 20 MPa, odpowiednio faza ciekła i gazowa w poszczególnych krokach czasowych mierzona w Scm ³ ; skumulowana objętość wytłoczonej ropy i gazu; współczynnik szcerpania węglowodorów RF [%] i wykładnik gazowy [Scm ³ /Scm ³].....	74
Wykres 4.11. Profil zmiany odbieranego medium dla ciśnienia tłoczenia CO ₂ P = 30 MPa, odpowiednio faza ciekła i gazowa w poszczególnych krokach czasowych mierzona w cm ³ i Scm ³ ; skumulowana objętość wytłoczonej ropy i gazu; współczynnik szcerpania węglowodorów RF [%] i wykładnik gazowy [Scm ³ /Scm ³].....	75
Wykres 5.1. Współczynnik szcerpania (RF) dla różnej liczby komórek (wartości liczbowe podano jako przykładowe i pochodzą z eksperymentu opisanego w dalszej części pracy).....	102
Wykres 5.2. Współczynnik szcerpania jako granica funkcji RF (wartości liczbowe podano jako przykładowe i pochodzą z testu opisanego w dalszej części pracy).....	103
Wykres 5.3. Przykładowy wynik ekstrapolacji RF = f(P) dla płynu złożowego prezentowanego w publikacji SPE #116823.....	104
Wykres 5.4. Profil linii kompozycyjnych w eksperymencie zatłaczania CO ₂ do <i>slim tube</i> dla iniekcji nr 100, 200, 300 i 400. Profil długości linii kompozycyjnych (<i>tie-line length</i>) dla układu trójskładnikowego (C ₁ , C ₄ , C ₁₀) wypieranego przez gaz dwuskładnikowy (C ₁ -CO ₂) w warunkach P _{in} = 2000 psi, T = 160°F [1].....	106
Wykres 5.5. Wyznaczenie MMP metodą ekstrapolacji liniowej na podstawie obliczonych minimów linii kompozycyjnych TL dla czterech różnych wartości ciśnienia. Dane liczbowe pochodzą z eksperymentu opisanego w dalszej części pracy [1].....	107
Wykres 5.6. Współczynnik szcerpania złoża (<i>recovery factor</i>) RF prezentowany w funkcji numeru komórki, dla której został obliczony. Model umożliwia odczytanie wartości współczynnika RF dla każdej komórki w serii. Wykres wyraźnie wskazuje wzrost wartości RF wraz ze zwiększającą się liczbą komórek obliczeniowych. Wartość maksymalna współczynnika RF zaobserwowana w ostatniej (n _{kom} = 100) komórce <i>slim tube</i> wyniosła: RF ₁₀₀ ^{max} = 14%.....	109

- Wykres 5.7. $RF_{P_{inj}(8\text{ MPa})}^{\infty} = 19,36\%$. Współczynnik szcerpania złoza (*recovery factor*) RF jest prezentowany w funkcji odwrotności pierwiastka numeru komórki, dla której został obliczony. Stosując ekstrapolację liniową współczynnika RF ($1/\sqrt{100}$), RF ($1/\sqrt{80}$), RF ($1/\sqrt{60}$) oraz RF ($1/\sqrt{40}$) do wartości zero, znajdzie się granicę funkcji.....110
- Wykres 5.8. Krzywe równowagi fazowej każdego ze składników układu odpowiednio dla 100, 200, 300 i 400 iniekcji CO₂ dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 8\text{ MPa}$112
- Wykres 5.9. Zmiana nasycenia składników układu w funkcji numeru komórki po 100, 200, 300 i 400 iniekcjach porcji CO₂ dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 8\text{ MPa}$113
- Wykres 5.10. Współczynnik szcerpania złoza RF (*recovery factor*) prezentowany w funkcji numeru komórki, dla której został obliczony. Wartość maksymalna współczynnika RF zaobserwowana w ostatniej komórce *slim tube* – ($n_{kom} = 100$) wyniosła: $RF_{100}^{max} = 55\%$115
- Wykres 5.11. $RF_{P_{inj}(12\text{ MPa})} = 62,73\%$. Przy wykorzystaniu ekstrapolacji liniowej współczynnika RF ($1/\sqrt{100}$), RF ($1/\sqrt{80}$), RF ($1/\sqrt{60}$) oraz RF ($1/\sqrt{40}$) do wartości zero znajdująca jest granica funkcji.....116
- Wykres 5.12. Profil przemieszczania się frontu mieszania. Na rysunkach pokazane są zmiany krzywych równowagi fazowej dla każdego ze składników układu w funkcji numeru komórki po 100, 200, 300 i 400 iniekcjach CO₂ do *slim tube* – ciśnienie tłoczenia $P_{inj} = 12\text{ MPa}$118
- Wykres 5.13. Profil przemieszczania się frontu mieszania. Na rysunkach zmiana nasycenia składników układu w funkcji numeru komórki po 100, 200, 300 i 400 iniekcjach porcji CO₂ dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 12\text{ MPa}$119
- Wykres 5.14. Współczynnik szcerpania złoza (*recovery factor*) RF prezentowany w funkcji numeru komórki, dla której został obliczony. Wartość maksymalna współczynnika RF zaobserwowana w ostatniej komórce *slim tube* – ($n_{kom} = 100$) wyniosła: $RF_{100}^{max} = 82\%$ 121
- Wykres 5.15. $RF_{P_{inj}(15\text{ MPa})} = 94,76\%$. Uzyskany współczynnik szcerpania (RF, *recovery factor*) dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 15\text{ MPa}$ wynosi 94,76%. Obliczenie wartości RF(P) kończy trzeci i ostatni cykl obliczeń.....122
- Wykres 5.16. Profil przemieszczania się frontu mieszania $P_{inj} = 15\text{ MPa}$124
- Wykres 5.17. Profil przemieszczania się frontu mieszania. Na rysunkach zmiana nasycenia składników układu w funkcji numeru komórki po 100, 200, 300 i 400 iniekcjach porcji CO₂ dla ciśnienia tłoczenia $P_{inj} = 15\text{ MPa}$125

Wykres 5.18. Końcowe wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania układu CO ₂ –ropa naftowa; ekstrapolując pary {RF ^{1,2PV} = 19,361%, P _{inj} ⁽¹⁾ = 8 MPa}; {RF ^{1,2PV} = 62,738%, P _{inj} ⁽²⁾ = 12 MPa}; {RF ^{1,2PV} = 94,756%, P _{inj} ⁽³⁾ = 15 MPa}, otrzymano wartość MMP równą 15,153 MPa.....	126
Wykres 5.19. Ekstrapolacja współczynnika szczypania do wartości RF = 97%, MMP = 2087 psi.....	128
Wykres 5.20. Profil długości linii kompozycyjnych (<i>tie-line length</i>) dla układu trójskładnikowego (C ₁ , C ₄ , C ₁₀) wypieranego przez gaz dwuskładnikowy (C ₁ –CO ₂). Prezentowane dane pochodzą z obliczeń prowadzonych dla różnej liczby komórek z zakresu 50 do 250 dla warunków P _{inj} = 2000 psi, T = 160°F [1].....	129
Wykres 5.21. Profil długości linii kompozycyjnych (<i>tie-line length</i>) dla układu trójskładnikowego (C ₁ , C ₄ , C ₁₀) wypieranego przez gaz dwuskładnikowy (C ₁ –CO ₂). Prezentowane dane pochodzą z obliczeń prowadzonych według algorytmu autora pracy dla stu komórek i warunków P _{inj} = 1000 psi, T = 160°F [15].....	130
Wykres 5.22. Układ krzywych równowagi fazowej K _i po 250 kontaktach w warunkach P _{inj} = 2000 psi, T = 160°F dla układu (C ₁ , C ₄ , C ₁₀)/(C ₁ –CO ₂) [1].....	131
Wykres 5.23. Układ krzywych równowagi fazowej K _i po 250 kontaktach w warunkach P _{inj} = 2000 psi, T=160°F dla układu (C ₁ , C ₄ , C ₁₀)/(C ₁ –CO ₂) [15].....	132
Wykres 5.24. Wyznaczenie minimalnego ciśnienia mieszania MMP poprzez ekstrapolację długości krosujących linii kompozycyjnych (<i>crossover tie-line</i>) do zera. MMP = 2303 psia [1].....	132
Wykres 5.25. Aproksymacja minimalnych długości krzyżujących się linii kompozycyjnych dla omawianego układu (C ₁ , C ₄ , C ₁₀)/(C ₁ –CO ₂) dla różnych wartości ciśnienia tłoczenia [15].....	133
Wykres 5.26. Ekstrapolacja współczynnika szczypania do wartości RF = 97%, MMP = 1,391 psia.....	135
Wykres 6.1. Wykres GOR płynu na wyjściu <i>slim tube</i> w funkcji czasu – zestawienie wyników symulacji i danych pomiarowych.....	141
Wykres 6.2. Wykres wydatku gazu na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu – zestawienie wyników symulacji i danych pomiarowych.....	142
Wykres 6.3. Wykres wydatku ropy na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu – zestawienie wyników symulacji i danych pomiarowych.....	143
Wykres 6.4. Wykres skumulowanego wydatku ropy na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu – zestawienie wyników symulacji i danych pomiarowych.....	144
Wykres 6.5. Wykres wydatku gazu zatłaczanego do <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	145
Wykres 6.6. Wykres skumulowanego wydatku gazu zatłaczanego do <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	146

Wykres 6.7. Wykres zmienności udziału molowego składnika L_1 na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	147
Wykres 6.8. Wykres zmienności udziału molowego składnika CO_2 na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	147
Wykres 6.9. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_1 na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	147
Wykres 6.10. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_2 na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	147
Wykres 6.11. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_3 na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	148
Wykres 6.12. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_4 na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	148
Wykres 6.13. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_5 na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	148
Wykres 6.14. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_6 na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	148
Wykres 6.15. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_{7+} na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	149
Wykres 6.16. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_{10+} na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	149
Wykres 6.17. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_{17+} na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	149
Wykres 6.18. Wykres zmienności udziału molowego składnika C_{30+} na wyjściu ze <i>slim tube</i> w funkcji czasu.....	149
Wykres 7.1. Graficzne zestawienie wyników badań wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla. Zestawiono rezultaty badania laboratoryjnego, symulacji i obliczeń współczynnika szczypania dla ciśnienia tłoczenia $P = 15$ MPa.....	155
Wykres 7.2. Graficzne zestawienie wyników badań wypierania ropy naftowej dwutlenkiem węgla. Zaprezentowano rezultaty badania laboratoryjnego, symulacji i obliczeń minimalnego ciśnienia mieszania MMP (<i>minimum miscibility pressure</i>) dla ciśnienia tłoczenia $P = 15$ MPa.....	156

