

# **ФИЗИКА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО ПЛАСТА**

**Лекция 1**

**Моисеева Елена Флоридовна**



**1**

# СТРУКТУРА КУРСА ФНГП

13 Лекций

13 Практических занятий

11 Лабораторных работ

1 Курсовая работа

1 Экзамен

## ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. - М., Недра, 1982.
2. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта. М., Недра, 1971.
3. Котяхов Ф.И. Физика нефтяных и газовых коллекторов. -М., Недра, 1977.
4. Ханин А.А. Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение. - М., Недра, 1969.
5. Ханин А.А. Петрофизика нефтяных и газовых пластов. - М., Недра, 1976.
6. Николаевский В.Н. Механика пористых и трещиноватых сред.- М., Недра, 1984.
7. Мирзажданзаде А.Х., Аметов И.М., Ковалев А.Г. Физика нефтяного и газового пласта. - М., Недра, 1992.
8. Кобранова В.Н. Петрофизика. - М., Высшая школа, 1986.
9. Вахромеев Г.С. и др. Петрофизика. -М., Высшее Образование, 1997.
10. Дж.Амикс Физика нефтяного пласта. - М., Недра, 1962.
11. Пирсон С.Д. Учение о нефтяном пласте. -И.Л., 1961.
12. Желтов Ю.П. Механика нефтегазового пласта. -М, Недра, 1975.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гудок Н.С. Изучение физических свойств пористых сред.-М.,1970.
2. Ермилов О.М. и др. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа. - М., Недра, 1996.
3. Справочное руководство по проектированию разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. - М., Недра, 1985.
4. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. -М., Наука, 1976.
5. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. – М.: Химия, 1998. – 448с.
6. Герасимов и др. Курс физической химии, т.1. – М., Химия, 1969. –502с.

# БАЗОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ФНГП

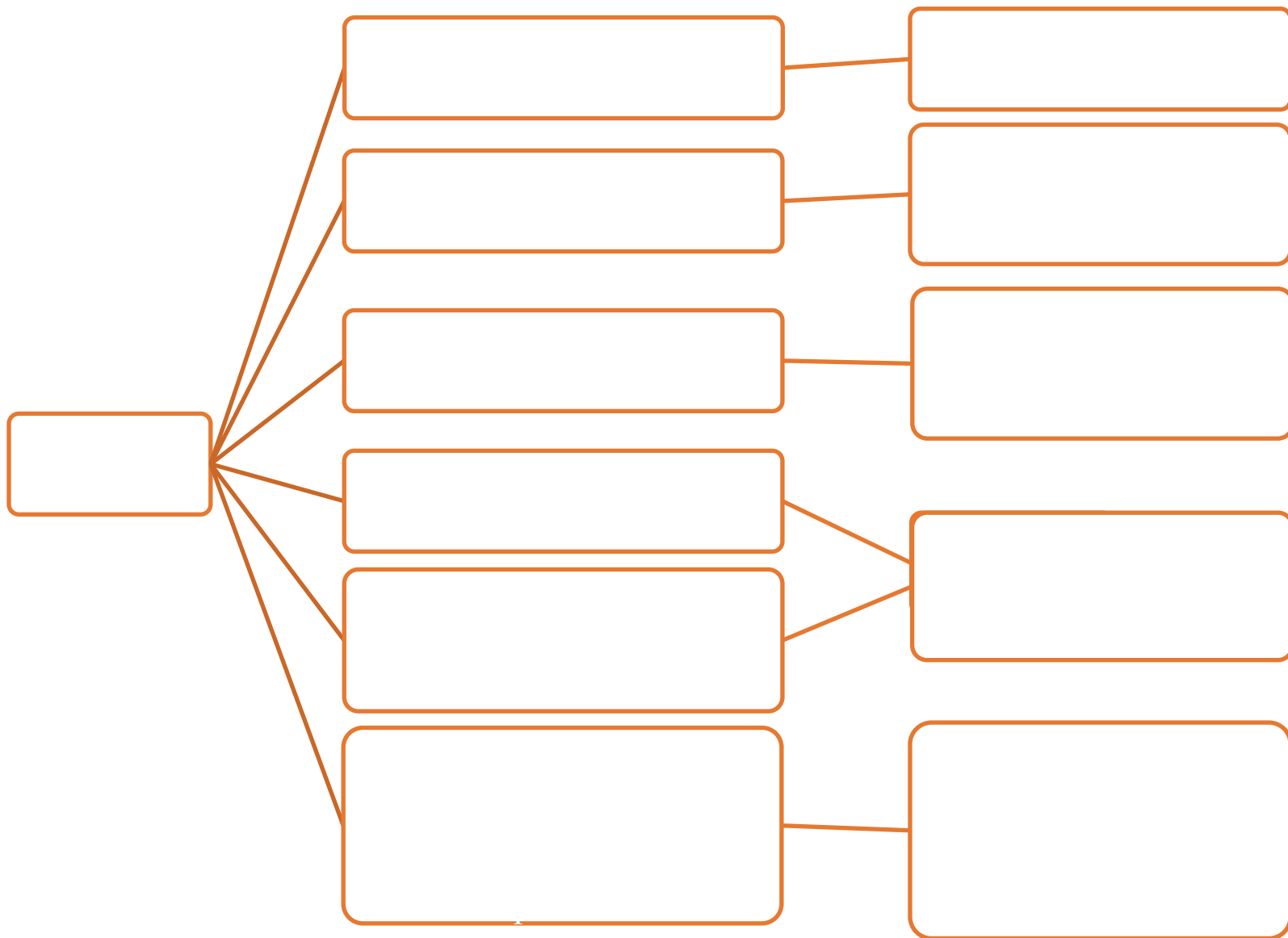
## **Цель ФНГП:**

- Изучение физико-химических свойств пластовых жидкостей и природных газов и их взаимодействие с коллекторами различного происхождения

## **Основные научные и практические задачи ФНГП:**

- Установление физических, физико-технологических параметров, необходимых для расчета извлечения нефти и газа;
- Оценка эффективности методов воздействия на пласт;
- Изучение методов контроля за состоянием и динамикой нефтегазового пласта в процессе извлечения углеводородов.

# БАЗОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ФНГП



## БАЗОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

### Примеры использования разработки нефтяных и

максимальные коэффициенты  
нефтеотдачи и газоотдачи  
коллектора с учетом различной  
интенсивности отбора нефти и  
газа из залежи?

Для рациональной разработки нефтегазовой залежи необходимо:

- знать абсолютные и промышленные запасы нефти и газа залежи;
- установить темп извлечения запасов;  
Размеры залежи?
- выбрать систему разработки.  
Пористость?

Давление?

Температура?

Давление насыщения нефти газом?

Изменение свойств флюидов при изменении  
термобарических параметров?

**Классификация** Термодинамическая система называется **гетерогенной**, если она состоит из отдельных частей, разграниченных поверхностями раздела. При этом, при переходе через поверхность раздела хотя бы одно термодинамическое свойство вещества изменяется скачкообразно. (влажный пар и тающий лед).

**По** Термодинамическая система называется **гомогенной**, если внутри нее нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга макроскопические части системы, различающиеся по своим свойствам и составу (смеси газов, жидкие и твердые растворы).

**В од** **Фазой** называется гомогенная часть гетерогенной термодинамической системы, (газ ограниченная поверхностью раздела.

**(нес** Нельзя путать и отождествлять агрегатные состояния с фазами. В то время как агрегатных состояний всего четыре - твердое, жидкое, газообразное и плазменное, фаз - неограниченное число. В многофазной системе различные фазы могут находиться как в разных агрегатных состояниях, так и в одинаковых (например, нефть и вода).

**В д** **Компонентами** термодинамической системы называются различные газы индивидуальные вещества (каждое из которых состоит из одинаковых газы молекул). нефть

Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. А.И. Брусиловский. - М.: «Грааль», 2002 г., 575 с.



**Классификация. Газовый конденсат** — смесь жидких углеводородов, конденсирующихся из природных газов.

За

В газонефтепромысловой литературе США залежи углеводородов по величине газоконденсатного фактора, плотности и цвету извлекаемых жидких углеводородов иногда условно подразделяют на **газовые, газоконденсатные или газонефтяные.**

**Газоконденсатный фактор** - отношение количества добытого газа (в м<sup>3</sup> в нормальных условиях) к количеству извлеченного из него стабильного конденсата (в м<sup>3</sup>).

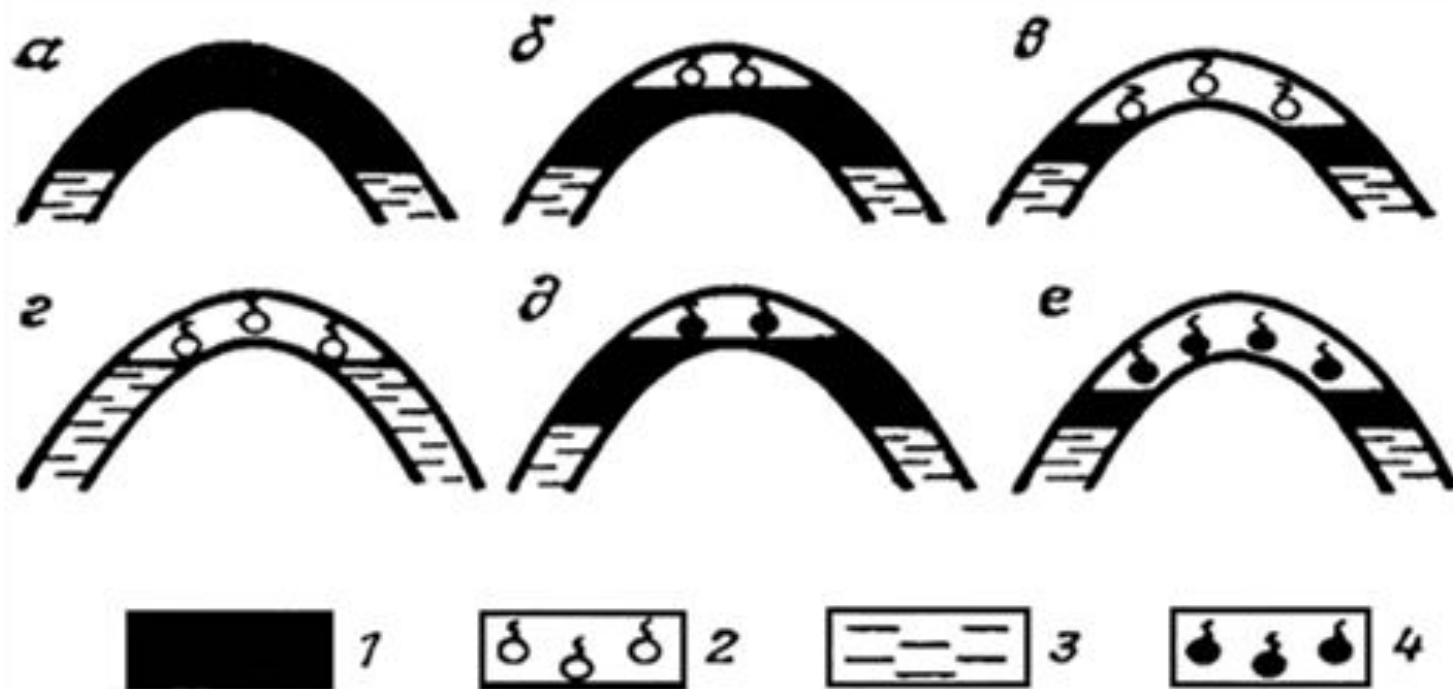
**К газоконденсатным** относят залежи, из которых добывают слабоокрашенные или бесцветные углеводородные жидкости с плотностью 740-780 кг/м<sup>3</sup> с газоконденсатным фактором от 900 до 1100 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

**Газогидратный конденсат** — газоконденсатный фактор жирных газов (богатых тяжелыми фракциями) составляет 10 000—18 000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, а плотность конденсата меньше 740 кг/м<sup>3</sup>.

**Битумный конденсат** — газоконденсатный фактор составляет 100—1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, а плотность конденсата больше 740 кг/м<sup>3</sup>.



# КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ



а – нефтяные, б – газонефтяные, в – нефтегазовые,  
г – газовые, д – газоконденсатнонефтяные,  
е – нефтегазоконденсатные.

1 – нефть, 2 – газ, 3 – вода, 4 – газоконденсат

# ФИЗИКА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО ПЛАСТА

Лекция 2

Моисеева Елена Флоридовна



11

# ЛЕКЦИЯ 2

Состав и классификация природных газов

Физические свойства природных газов

Плотность, вязкость газов

Упругость насыщенных паров

Диффузия газов

Тепловые свойства газов

Дроссельный эффект. Коэффициент Джоуля-Томсона

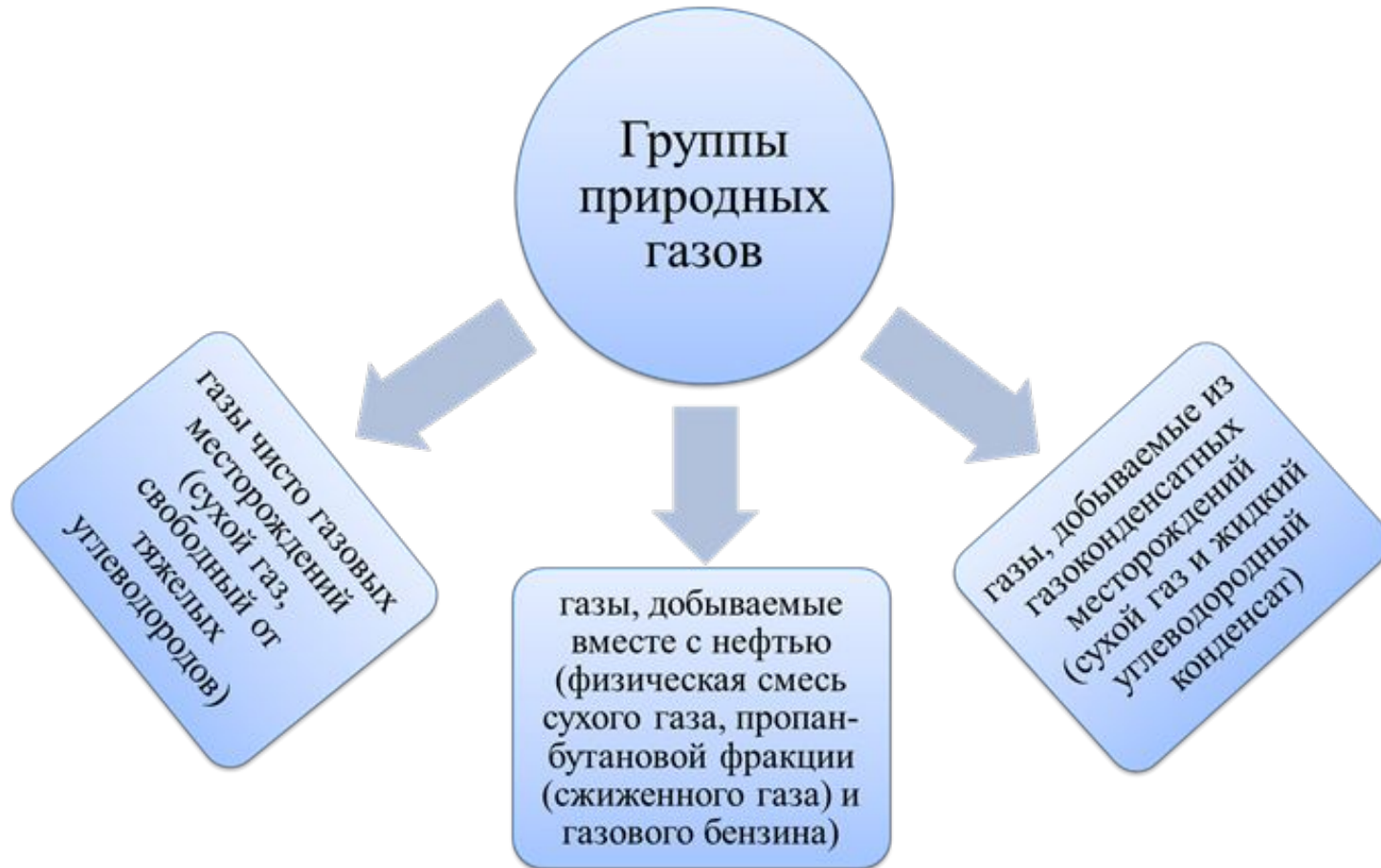
# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ



При н.у. метан, этан, пропан, бутан ( $CH_4$ - $C_4H_{10}$ ) находятся в газообразном состоянии. Остальные углеводороды, от пентана и выше ( $C_5H_{12}$ - $C_{17}H_{36}$ ) – в жидком

Пропан и бутан при повышении давления переходят в жидкое состояние

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ



# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИ

Залежь		$C_2/C_3$	$C_1/C_{2+}$
Газовая		2-6	$\geq 10$
Газоконденсатная с нефтяной оторочкой		1-2	3-6
Газовая шапка		$\leq 1$	3-6
Нефтяная (нефтяной газ)		$< 1$	До 13

Таблица 3.4  
Состав природных газов некоторых мест

Месторождение	Состав								плотность	
	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$CO_2$	$H_2S$	Остальные компоненты		
<b>Газовые месторождения</b>										
Угерское	98	0,4	0,2	0,3	0,1	0,1	—	0,8	0,57	
Северо-Ставропольское	98,3	0,3	0,1	0,04	0,02	0,13	—	1	0,562	
Уренгойское	95,1	1,1	0,3	0,07	0,03	0,4	—	3	0,578	
Медвежье	98,3	0,3	0,1	0,15	—	0,1	—	1	0,507	
<b>Газоконденсатные месторождения</b>										
Щебелинское	92,8	4	1,1	0,52	0,26	0,12	—	2	0,606	
Канчуринское	85,5	4	2,8	1,2	0,2	0,6	—	5,2	0,561	
Ленинградское	86,9	6	1,6	1	0,5	1,2	—	2,8	0,64	
Газлинское	93,2	3,2	0,9	0,47	0,13	0,1	—	2,2	0,568	
Оренбургское	84,8	4,5	1,4	0,3	1,5	1,15	4	5		
Вуктыльское	79,8	8,7	3,9	1,8	6,4	0,1	—	4,3		
<b>Газонефтяные месторождения</b>										
Ромашкинское	39	20	18,5	6,2	4,7	0,1	—	11,5	1,07	
Туймазинское	42	21	18,4	6,8	4,6	0,1	2	7,1	1,062	
Жирновское	82	5	3	3,5	1	5	—	1,5	0,721	
Ишимбаевское	42,4	120	20,5	7,2	3,1	1	2,8	11	1,046	
Небит-Дагское	85,7	4	3,5	2	1,4	2,1	—	1,3	0,686	
Сызранское	31,9	21	5,9	2,7	0,8	1,6	1,7	31,5	0,932	
Мухановское	30,1	20,2	23,6	10,6	4,8	1,5	2,4	6,8	1,186	
Ново-Дмитриевское	74,7	7,1	6,2	8,6	3,4	1	—	—	0,762	

## Потенциальное содержание конденсата

**Конденсат** – это бензиновый концентрат, направляемый на переработку, с более высоким выходом светлых жидких углеводородов по сравнению с нефтью.

**Экономическая эффективность переработки конденсата:  
1 т конденсата равноценна переработке 3-5 т нефти.**

Для характеристики количества растворенных в газоконденсатной смеси углеводородов группы  $C_{5+}$  применяют понятие «**потенциальное содержание группы  $C_{5+}$** ». Если 1 моль газоконденсатной смеси при стандартных условиях занимает объем  $0,02404 \text{ м}^3$ , потенциальное содержание  $C_{5+}$  рассчитывают по формуле:

$$P_1 = \frac{y_{C_{5+}} M_{C_{5+}}}{0,02404};$$

$y_{C_{5+}}$  - мольная доля  $C_{5+}$  в составе газоконденсатной смеси;  
 $M_{C_{5+}}$  - молярная масса группы  $C_{5+}$ , г/моль.

Если использовать объем группы  $C_{5+}$  при стандартных условиях, то, разделив  $P_1$  на  $\rho_{C_{5+}}$ , получим потенциальное содержание  $C_{5+}$  в  $\text{см}^3/\text{м}^3$  пластового газа.



## Потенциальное содержание конденсата

В инженерной практике используют и понятие «**потенциальное содержание  $C_{5+}$  на сухой газ**» – массу (или объем в стандартных условиях) группы  $C_{5+}$  относят к объему в стандартных условиях только части пластовой смеси, не содержащей компонентов группы  $C_{5+}$ :

$$П_1 = \frac{y_{C_{5+}} M_{C_{5+}}}{(0,02404/(1 - y_{C_{5+}}))};$$

Потенциальное содержание  $C_{5+}$  в газоконденсатной смеси – такая же важная в инженерной практике характеристика, как и газосодержание нефти.

Потенциальное содержание группы  $C_{5+}$  газоконденсатных смесей может принимать значения от единиц до сотен г/м<sup>3</sup>, что является одним из основных факторов, определяющих диапазон изменения давления начала конденсации от единиц до десятков МПа.

## Плотность газов

Под **плотностью** или **объемной массой** тела понимают отношение массы тела в состоянии покоя к его объему. В качестве единиц измерения плотности в СИ принимают килограмм на кубический метр ( $\text{кг/м}^3$ ).

**Плотность газа**  $\rho_0$  (в  $\text{кг/м}^3$ ) в нормальных физических условиях (при 0,1013 МПа и  $0^\circ\text{C}$ ) можно определить по его молекулярной массе  $M$

$$\rho_0 = \frac{M}{22,41},$$

где 22,41 ( $\text{м}^3$ ) – объем одного кмоля газа.

**Плотность** природных газов для заданных  $p$  и  $T$  при известных значениях плотности при  $p_0$  и  $T_0$  определяется по формуле:

$$\rho = \rho_0 \frac{pT_0}{p_0T}.$$

## Плотность газов

За **относительную плотность** газа принимается число, показывающее, во сколько раз масса газа, заключенная в определенном объеме при данном давлении и температуре, больше или меньше массы сухого воздуха, заключенного в том же объеме при тех же условиях:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_{\text{В}}},$$

где  $\rho_{\Gamma}$  и  $\rho_{\text{В}}$  – плотности газа и воздуха.

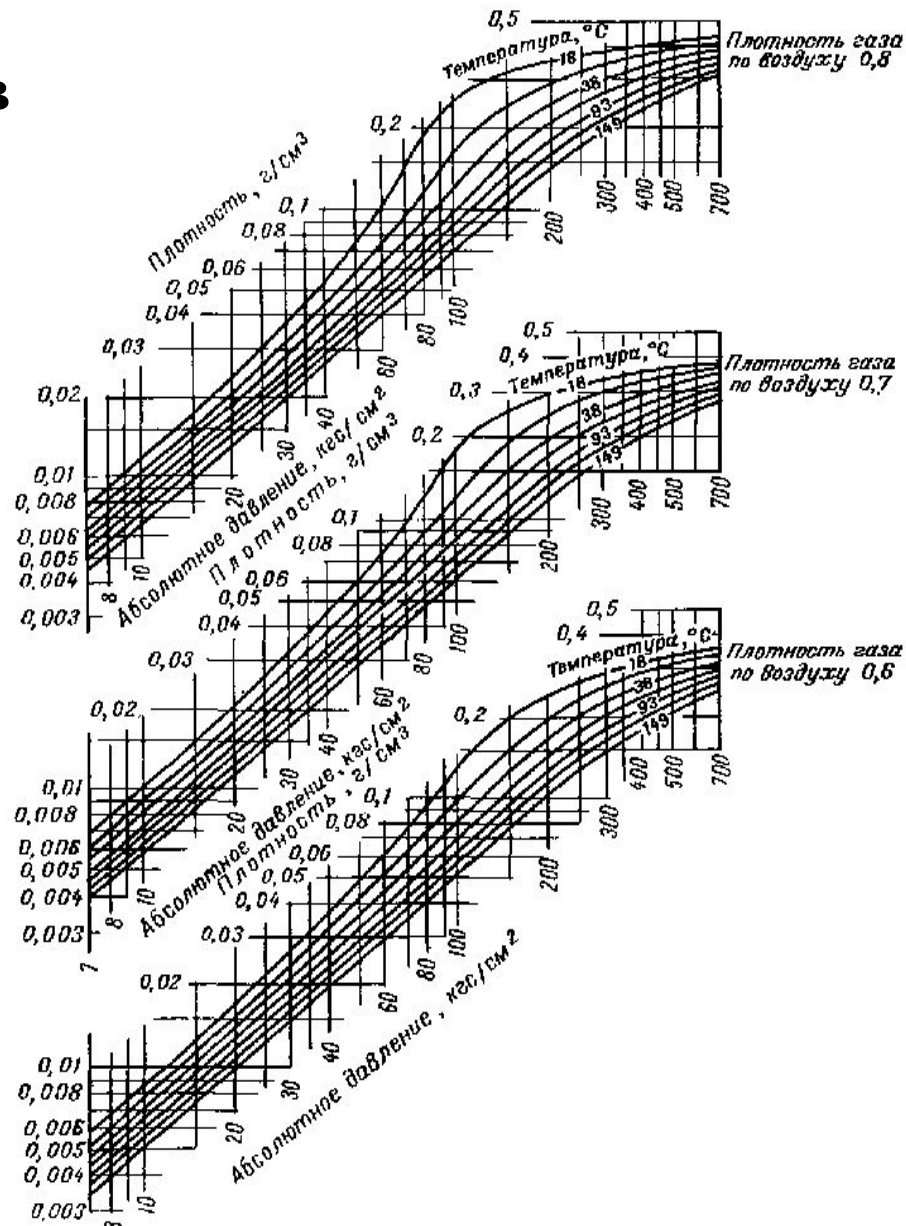
**Для смеси газов** из  $n$  компонентов плотность определяется аддитивным способом:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i M_i}{22,41},$$

где  $n_i$  и  $M_i$  – молярное содержание и мол. масса  $i$ -го компонента.

**Относительная плотность** воздуха равна 1; гелия – 0,14; азота – 0,97; углекислого газа – 0,52; сероводорода – 1,19; метана – 0,55; этана – 1,04; пропана – 1,52; бутана – 2.

## Плотность газов



## Плотность газов

Чем жирнее газ (чем больше он содержит тяжелых компонентов), тем больше его плотность. Под **тяжелыми УВ** понимается суммарное содержание углеводородов от этана ( $C_2H_6$ ) и выше. Лёгким нефтям свойственны жирные попутные газы.

**Коэффициент жирности** ( $k_{\text{жирн}}$ ) пропорционален содержанию тяжелых углеводородов:

$$k_{\text{жирн}} = \frac{\sum \text{тяж. УВ}}{C H_4} \cdot 100\%,$$

Тяжёлым нефтям свойственны сухие попутные нефтяные газы, с преобладанием метана. **Коэффициент сухости** ( $k_{\text{сух}}$ ) пропорционален содержанию метана:

$$k_{\text{сух}} = \frac{C H_4}{\sum \text{тяж. УВ}} \cdot 100\%,$$

# ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Вязкость газов

**Вязкостью** называется свойство жидкостей и газов, характеризующее сопротивляемость скольжению или сдвигу одной их части относительно другой.

Различают **динамическую вязкость**  $\mu$  (единица измерения в системе СИ — Па·с, в системе СГС — Пуаз, Пз;  $1 \text{ Па}\cdot\text{с} = 10 \text{ Пз}$ ,  $1 \text{ сП} = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с} = 1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ) и **кинематическую вязкость**  $\nu$  (единица измерения в СИ — м<sup>2</sup>/с, в СГС — Строкс, Ст;  $1 \text{ Ст} = \text{см}^2/\text{с} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ).

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

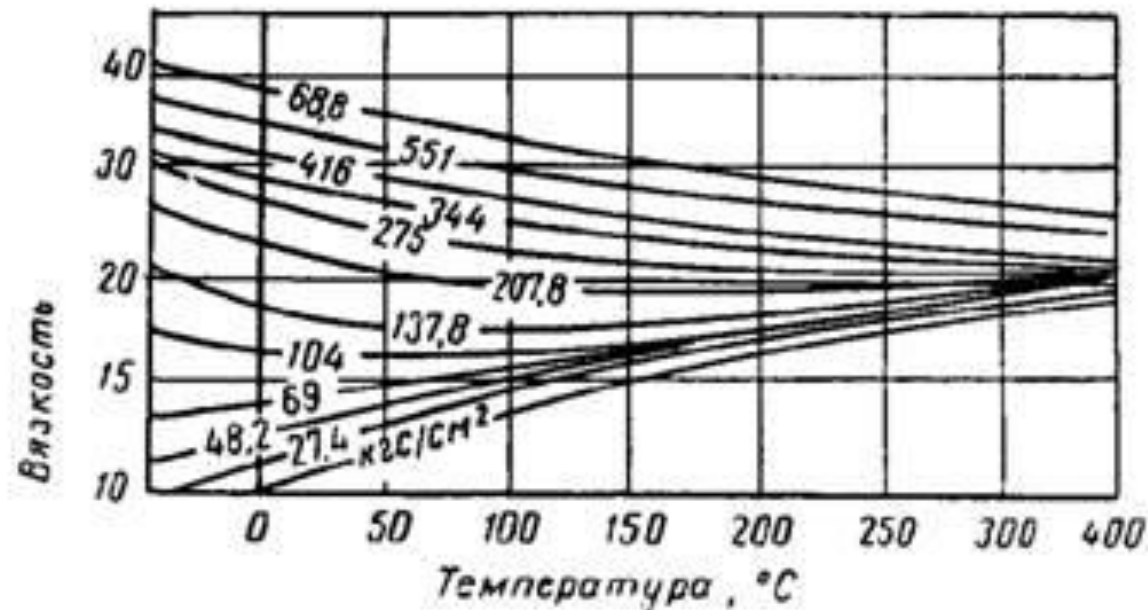
Вязкость УВ газа при н.у. не превышает 0,01сПз (1пз = 0,1 Па·с).

Вязкость неуглеводородных компонентов (гелий, азот, углекислый газ, сероводород, воздух) изменяется от 0,01 до 0,025 сПз (0,01 до 0,025мПа·с).

## Вязкость газов

Согласно кинетической теории газов **динамическая вязкость газа  $\mu$**  связана с его плотностью  $\rho$ , средней длиной свободного пути  $\lambda$  и средней скоростью молекул  $\bar{v}$  соотношением

$$\mu = \frac{\rho \bar{v} \lambda}{3}.$$



## Вязкость газов

При содержании в природном газе более 5 об. % азота следует учитывать его влияние на вязкость газа по формуле:

$$\mu = y_a \mu_a + (1 - y_a) \mu_y,$$

где  $y_a$  – молярная доля азота в смеси,  $\mu_a$  и  $\mu_y$  – коэффициенты динамической вязкости азота и УВ части смеси газов.

Для экспериментального определения вязкости газов при различных условиях разработано много методов.

Основные из них: капиллярный; метод измерения скорости падения шарика в исследуемом газе; методы вращения цилиндров и затухания вращательных колебаний диска, подвешенного в исследуемом газе.



## АДДИТИВНОСТЬ СВОЙСТВ

Для оценки свойств нефтяного газа (при нормальных или стандартных условиях) применимы аддитивные методы расчётов физико-химических и технологических параметров ( $\Pi_{\text{смеси}}$ ):

$$\Pi_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n \Pi_i g_i(y_i, V_i),$$

где  $g_i$  - весовая (массовая) доля,  $y_i$  - молярная (мольная доля),  $V_i$  - объемная доля,  $\Pi_i$  - параметр  $i$ -го углеводорода или неуглеводородного компонента.

Например, плотность смеси идеальных газов при н.у.:

$$\rho_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \rho_i y_i, \text{ так как } \rho_i = \frac{M_i}{22,41}, \quad \longrightarrow \quad \rho_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i y_i}{22,41} = \frac{M_{\text{см}}}{22,41}.$$

# ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## АДДИТИВНОСТЬ СВОЙСТВ

Нефтяной газ – это смесь углеводородов, поэтому для оценки его физико-химических свойств необходимо знать, как выражается состав смеси.

*Массовая доля*  $g_i$  – отношение массы  $i$ -го компонента ( $m_i$ ), содержащегося в системе к общей массе системы:

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

*Мольная (молярная) доля*  $y_i$  – отношение числа молей  $i$ -го компонента ( $n_i$ ) к общему числу молей в системе:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i},$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1,$$

$$n_i = \frac{m_i}{M_i},$$

## АДДИТИВНОСТЬ СВОЙСТВ

Объёмная доля – это доля ( $V_i$ ), которую занимает компонент в объёме системы:

$$V_i = \frac{v_i}{\sum_{i=1}^N v_i} = \frac{g_i}{\rho_i} \times \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{g_i}{\rho_i}} = \frac{y_i M_i}{\rho_i} \times \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{y_i M_i}{\rho_i}}$$

**Для идеального газа** соблюдается соотношение: объёмная доля компонента ( $V_i$ ) равна мольной доли компонента ( $y_i$ ),  $V_i = y_i$ , как следствие закона Авогадро (1 моль любого газа при одинаковых температурах и давлениях занимает одинаковый объём, при нормальных условиях равный  $22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ ).

## АДДИТИВНОСТЬ СВОЙСТВ

Для смесей, состав которых выражен в мольных или объемных концентрациях *молекулярная масса* газовых и жидких смесей рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i y_i}{100}.$$

Для смесей, состав которых выражен в массовых процентах – по формуле:

$$M_{\text{см}} = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{y_i}}.$$

Средняя плотность жидкой смеси в  $\rho_{\text{см}}$  кг/м<sup>3</sup> определяется по формуле:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{100}{\left(\frac{g_1}{\rho_1} + \frac{g_2}{\rho_2} + \dots + \frac{g_n}{\rho_n}\right)} = \frac{100M_{\text{см}}}{\left(\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2} + \dots + \frac{x_nM_n}{\rho_n}\right)}$$

## АДДИТИВНОСТЬ СВОЙСТВ

Средняя плотность жидкой смеси  $\rho_{см}$  в кг/м<sup>3</sup> определяется по формуле:

$$\rho_{см} = \frac{100}{\left(\frac{g_1}{\rho_1} + \frac{g_2}{\rho_2} + \dots + \frac{g_n}{\rho_n}\right)} = \frac{100M_{см}}{\left(\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2} + \dots + \frac{x_nM_n}{\rho_n}\right)},$$

где  $g_1, g_2, \dots, g_n$  – массовые содержания компонентов смеси, %;  
 $x_1, x_2, \dots, x_n$  – молярные содержания компонентов смеси, %;  
 $M_1, M_2, \dots, M_n$  – молекулярные массы компонентов смеси;  
 $M_{см}$  – средняя молекулярная масса жидкой смеси;  
 $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$  – плотности компонентов жидкой смеси, кг/м<sup>3</sup>.

Также смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов, т.е. каждый газ в смеси идеальных ведет себя так, как если бы он в данном объеме был один.

## Парциальное давление

*Парциальное давление* компонента газовой смеси представляет собой то давление, которое он оказывает при удалении из объема, занимаемого смесью, остальных компонентов при неизменных первоначальных объеме и температуре.

Под *парциальным объемом* понимается объем, который имел бы данный компонент смеси газов, если бы из нее были удалены остальные компоненты при условии сохранения первоначального давления и температуры.

Аддитивность парциальных давлений выражается законом Дальтона:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i;$$
$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = y_i;$$
$$p_i = p \cdot y_i.$$

$p$  – общее давление смеси газов;

$n_i$  – число молей  $i$ -го компонента в смеси;

$p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента в смеси.  $y_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в смеси.

## Парциальный объем

Аддитивность парциальных объемов компонентов газовой смеси выражается законом Амага:

$$V = \sum_{i=1}^n v_i;$$

$V$  – общий объем смеси;

$v_i$  – парциальный объем  $i$ -го компонента в смеси.

$$\frac{v_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i;$$
$$v_i = V \cdot y_i.$$

т.е. парциальный объем компонента в смеси идеальных газов равен произведению его молярной доли в смеси  $y_i$  на общий объем смеси газов  $V$ .

# ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Диффузия газов

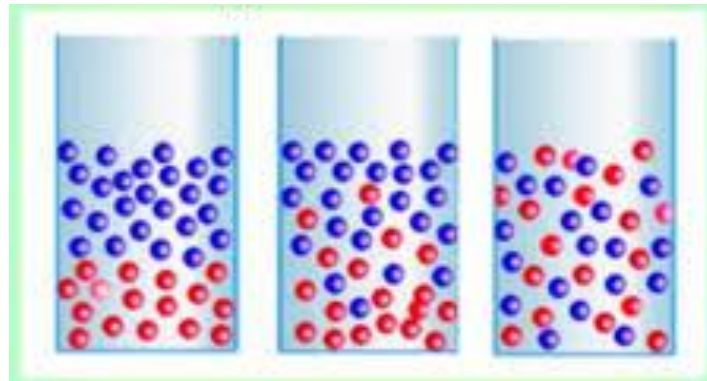
Диффузия газов определяется законом Фика (Адольф Фик – немецкий ученый установивший законы диффузии в 1855г.)

$$q = -D \frac{\partial C}{\partial x};$$

$q$ - плотность потока массы;

$D$  – коэффициент диффузии;

$C$  – концентрация диффундирующего компонента.



Коэффициенты взаимной диффузии газов (**газ в газ**):  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Диффузия **газов в жидкости**:  $10^{-9} - 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ .



# ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Теплоемкость

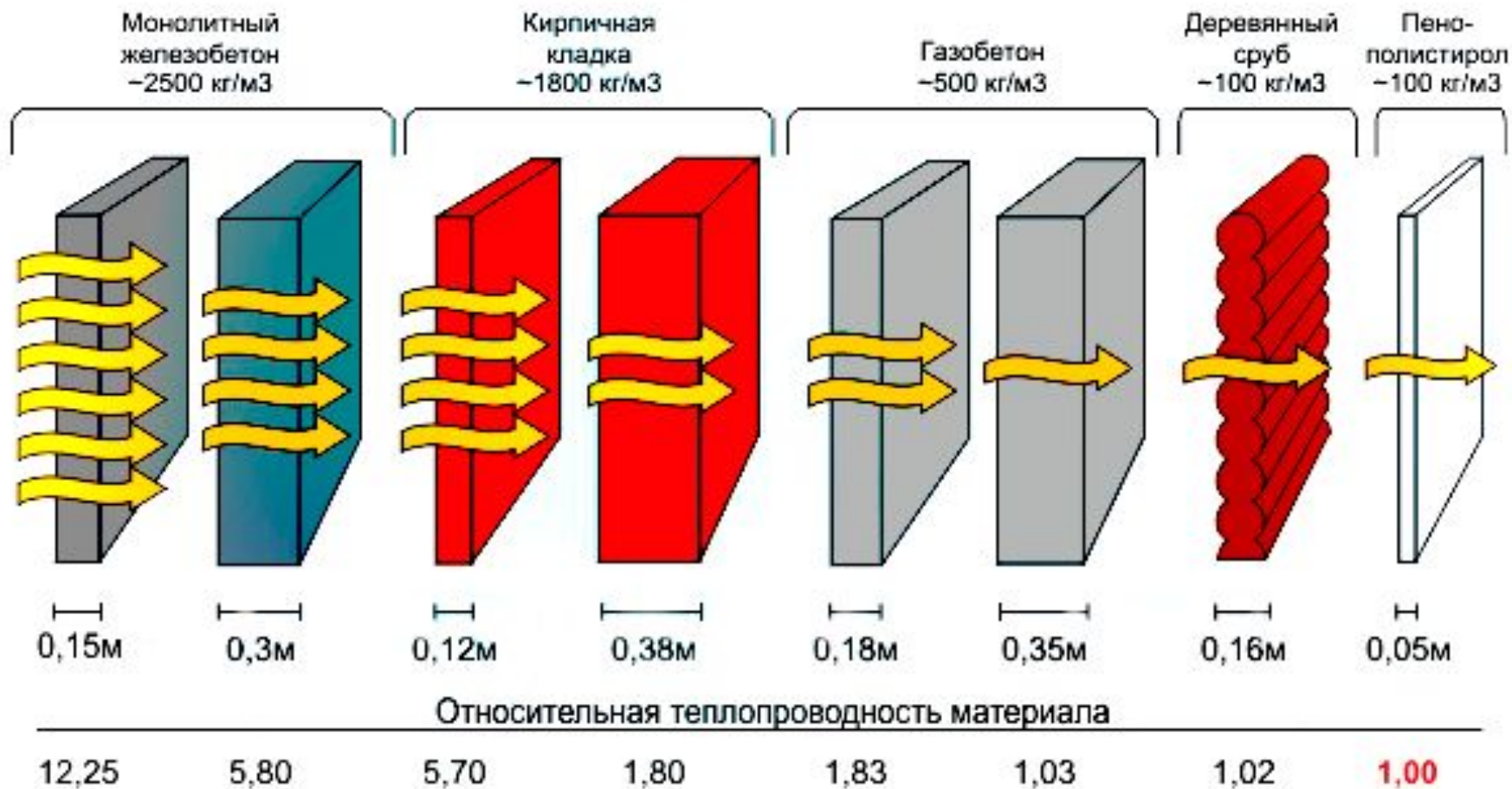
- при постоянном давлении  $C_p$  ;
- при постоянном объеме  $C_v$  .

Для идеальных газов  $C_p - C_v = R$ , где  $R$  – газовая постоянная.

Газ	Теплоемкость при 100°C, кДж/кг·°C
Метан	2,45
Этан	2,07
Пропан	2,02
Бутан	2,03
Пентан	2,02
Азот	1,04
Водяной пар	1,95
Кислород	0,94

# ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

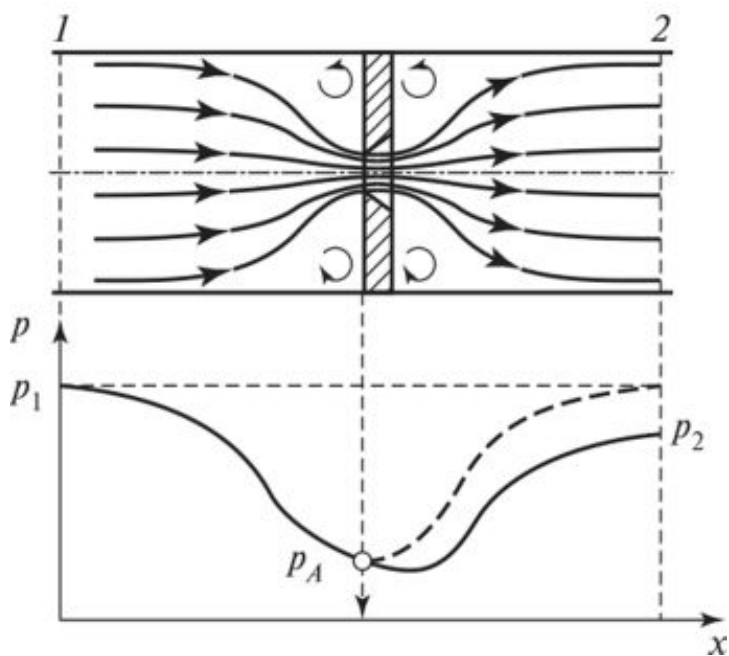
## Теплопроводность



## Коэффициент Джоуля-Томсона

**Дроссельный эффект** или эффект Джоуля-Томсона:

Изменение температуры газа при его адиабатическом расширении (дросселировании).



Дросселирование – расширение газа при прохождении через дроссель – местное гидравлическое сопротивление, сопровождающееся изменением температуры.

$$\Delta T = \varepsilon \Delta p;$$

$\varepsilon$  – коэффициент Джоуля-Томсона;  
 $\Delta p$  – снижение давления при адиабатическом расширении газа.

Для газов эта величина обычно положительна имеет порядок  $10^\circ\text{C}/\text{МПа}$ .

## Коэффициент Джоуля-Томсона

Для реальных природных газов:

$$\varepsilon_i = \frac{A_M RT^2}{C_p p} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p ;$$

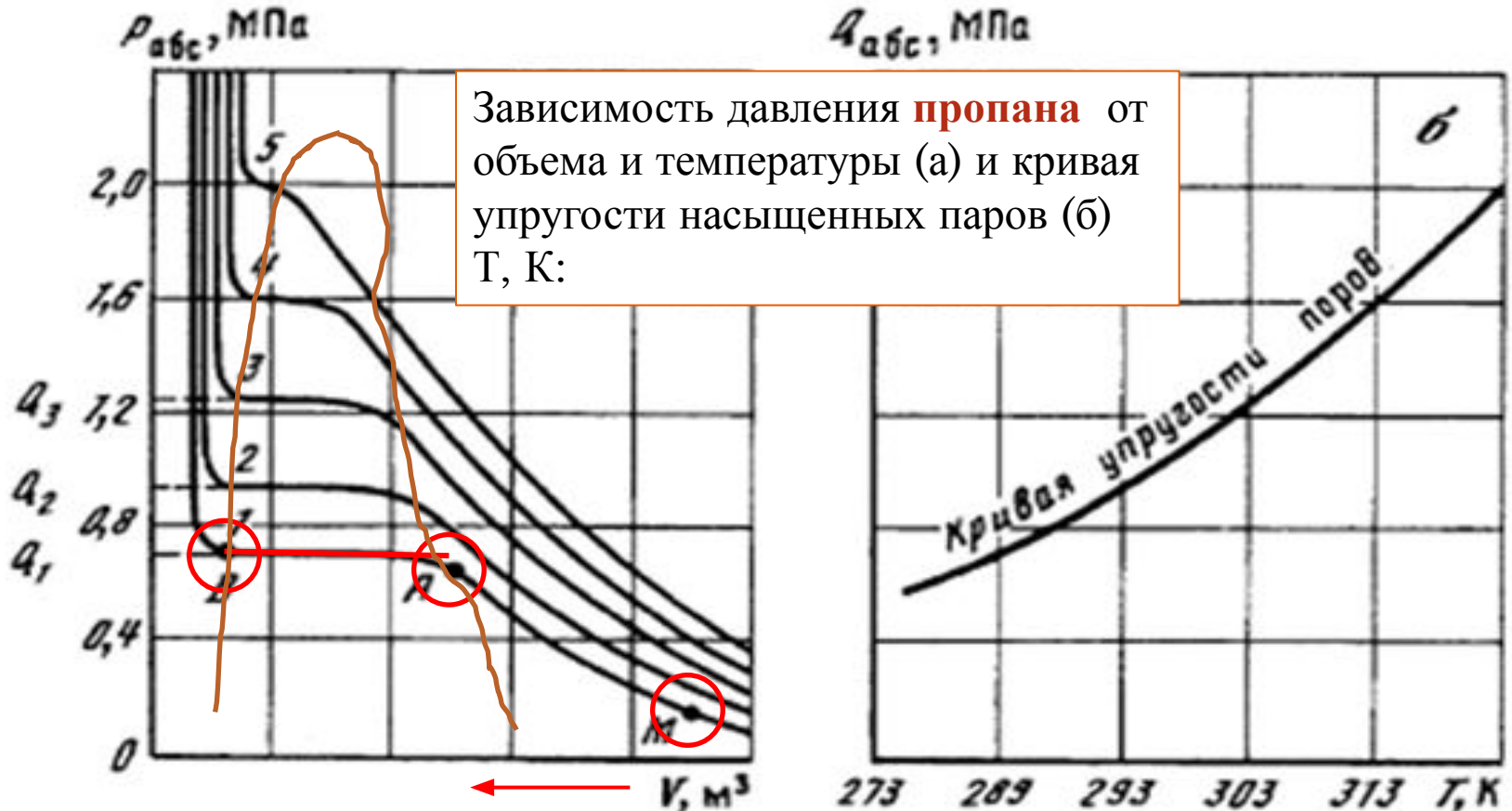
$(\partial z / \partial T)_p$  можно определить из уравнения состояния реальных природных газов, например, из УС Пенга-Робинсона.

- Если  $\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p > 0, \varepsilon_i > 0$ , то газ в процессе дросселирования ?
- При  $\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p < 0, \varepsilon_i < 0$ , газ в процессе расширения ?
- Если  $\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p = 0, \varepsilon_i = 0$  ?

В большинстве случаев газ в процессе дросселирования охлаждается, а жидкость нагревается.

ОСН Давление, при котором жидкость находится в равновесном состоянии с паром, называется **упругостью насыщенных паров**

## Упругость насыщенных паров



Зависимость давления **пропана** от объема и температуры (а) и кривая упругости насыщенных паров (б)  
Т, К:

1 – 283, 2 – 293, 3 – 303, 4 – 313, 5 – 323

АВ – участок соответствует неизменности давления в процессе конденсации паровой фазы в жидкую.

# ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Упругость насыщенных паров

Константа равновесия - отношение упругости паров индивидуального углеводорода  $Q$  к давлению смеси  $p_{см}$ :

$$K = \frac{Q}{p_{см}};$$

Упругость паров жидкой смеси по закону Рауля зависит от упругости паров отдельных компонентов при данной температуре и от молярных концентраций.

$$p_i = x_i Q_i;$$

Сумма парциальных давлений всех компонентов равна общему давлению над смесью или упругости паров жидкой смеси, т.е.:

$$p_{см} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = x_1 Q_1 + x_2 Q_2 + \dots + x_n Q_n$$

# **ФИЗИКА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО ПЛАСТА**

**Лекция 3**

**Моисеева Елена Флоридовна**



**39**

# Лекция 3

Уравнения состояния природных газов.

Идеальные и реальные газы.

Коэффициент сверхсжимаемости газа и методы его определения.

Критические и приведенные параметры.

Использование информации о свойствах газа при решении практических задач.



# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Идеальный газ

**Уравнение состояния** - аналитическая зависимость между параметрами, описывающими изменение простого или сложного вещества.

**Основные параметры:**

P

Давление

V

Объем

T

Температура

**Уравнение состояния идеального газа** (УС Клапейрона-Менделеева)

$$PV = \nu RT$$

# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Идеальный газ

С термодинамической точки зрения идеальным называется газ, для которого справедливо равенство:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0;$$

$E$  – внутренняя энергия парообразования, Дж/моль.

Или газ, для которого коэффициент сверхсжимаемости реального газа

$$Z = \frac{PV}{\nu RT} = 1$$

На практике получено, что изменение свойств реальных газов **нельзя** описать зависимостью  $PV = \nu RT$

# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Уравнение состояния

Ван-дер-Ваальс, 1879 г.:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$v = \frac{V}{M}$  – удельный объем газа, м<sup>3</sup>/кг;

$a$  – константа сцепления молекул, Па·м<sup>6</sup>/кг<sup>2</sup>;

$b$  – поправка на собственный объем молекул, м<sup>3</sup>/кг.

Слагаемое  $\frac{a}{v^2}$  выражает внутреннее давление, которое является как бы равнодействующей сил притяжения всех молекул в объеме  $V$

Ван-дер-Ваальсом установлено, что поправка  $b$  на собственный объем молекул, имеющих шарообразную форму, равна учетверенному объему молекул

В действительности коэффициенты  $a$  и  $b$  рассчитываются как:

$$a = \frac{27T^2 R^2}{64p_{кр}^2}; \quad b = \frac{RT_{кр}}{8p_{кр}} .;$$

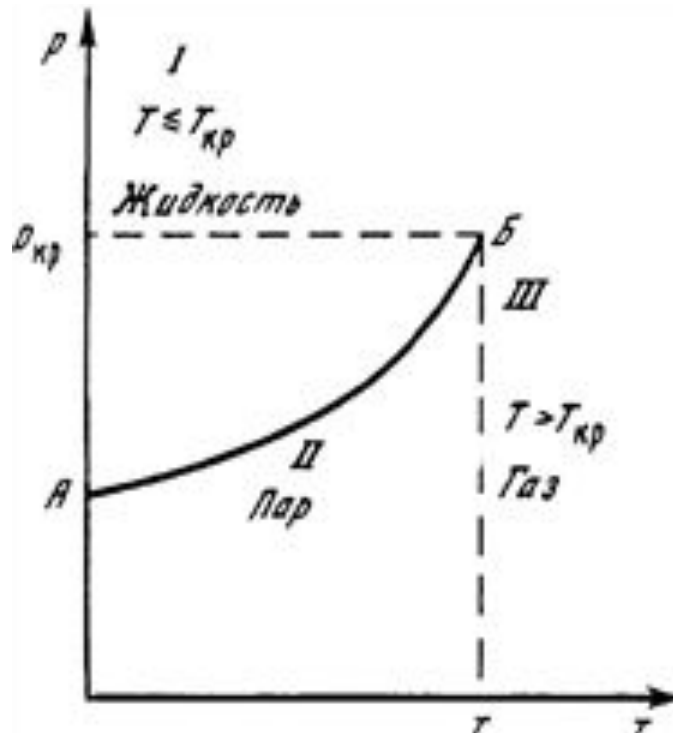
# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Уравнение состояния

**Критическая температура чистого вещества** — это максимальная температура, при которой жидкая и паровая фазы еще могут сосуществовать в равновесии.

Давление паров вещества при критической температуре называется **критическим давлением**, а объем вещества, отнесенный к 1 моль или к единице массы вещества, называется **критическим удельным объемом**.

*Кривая упругости насыщенных паров от температуры*



## Уравнение состояния

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса точнее, чем уравнение Клапейрона-Менделеева описывает изменение свойств реальных газов при давлениях **до 10 МПа** и температурах **от 283 до 293 К**, но оно не может численно описывать изменение свойств многокомпонентных смесей месторождений природных газов.

Для правильного описания изменения свойств природных газов при давлениях до 100 МПа и температурах до 573 К в процессах добычи газа и при давлениях до 20 МПа и низких температурах (до 93 К) в процессах переработки природных газов разрабатывались более точные уравнение состояния природных газов по двум направлениям:

- введение поправочного коэффициента  $z$ , учитывающего отклонение реального газа от идеального, в уравнение состояния идеального газа, т.е.  $pV = zvRT$ ;
- добавление в уравнение состояния идеального газа большего числа констант и уточнение зависимости констант  $a$  и  $b$  от различных параметров ( $T_{кр}, T, \omega$ ).

## Теория Д. Брауна и Д. Катца

Поправочный коэффициент  $z$  (**коэффициент сверхсжимаемости**) представляет отношение объемов равного числа молей реального  $V_p$  и идеального  $V_{и}$  газов при одинаковых термобарических условиях.

Если приведенные параметры различных природных газов одинаковы ( $p_{пр}, T_{пр}$ ), то они находятся в соответствующих состояниях, при которых их физические свойства ( $z, \rho$  и др.) одинаковы, т.е.  $z = z(p_{пр}, T_{пр})$ .

Приведенные параметры:

$$p_{пр} = \frac{p}{p_{кр}}; \quad \rho_{пр} = \frac{\rho}{\rho_{кр}};$$
$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}}; \quad z_{пр} = \frac{z}{z_{кр}};$$
$$V_{пр} = \frac{V}{V_{кр}};$$

# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Теория Д. Брауна и Д. Катца

Для смеси газов:

Приведенные параметры:

$$\begin{aligned} p_{\text{пр}} &= \frac{p}{p_{\text{пкр}}}; & \rho_{\text{пр}} &= \frac{\rho}{\rho_{\text{пкр}}}; \\ T_{\text{пр}} &= \frac{T}{T_{\text{пкр}}}; & z_{\text{пр}} &= \frac{z}{z_{\text{пкр}}}; \\ V_{\text{пр}} &= \frac{V}{V_{\text{пкр}}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{пкр}} &= \sum_{i=1}^N y_i p_{\text{кр}i}; & V_{\text{пкр}} &= \sum_{i=1}^N y_i V_{\text{кр}i}; \\ T_{\text{пкр}} &= \sum_{i=1}^N y_i T_{\text{кр}i}; & \rho_{\text{пкр}} &= \sum_{i=1}^N y_i \rho_{\text{кр}i}; & z_{\text{пкр}} &= \sum_{i=1}^N y_i z_{\text{кр}i}; \end{aligned}$$

где  $y_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента в смеси газов;

$p_{\text{кр}i}$ ,  $T_{\text{кр}i}$ ,  $V_{\text{кр}i}$ ,  $\rho_{\text{кр}i}$ ,  $z_{\text{кр}i}$  – критические давление, абсолютная температура, молярный объем, плотность и коэффициент отклонения  $i$ -го компонента смеси соответственно;  $n$  – число компонентов в смеси.

## Теория Д. Брауна и Д. Катца

**Ацентрический фактор** – мера несферичности молекулы.

Ацентрический фактор - третий после приведенного давления и приведенной температуры параметр, оценивающий меру отклонения коэффициента сжимаемости природных газов от его значения, определяемого классической двухпараметрической теоремой соответственных состояний, т.е. по  $p_{пр}$ ,  $T_{пр}$  определяется:

$$z = z(p_{пр}, T_{пр}, \omega),$$

ИЛИ

$$z_{см} = z_0(p_{пр}, T_{пр}) + z_1(p_{пр}, T_{пр})\omega$$

где  $z_0(p_{пр}, T_{пр})$  – коэффициент сжимаемости простого газа, определяемый  $p_{пр}$ ,  $T_{пр}$ ;  
 $z_1(p_{пр}, T_{пр})$  – поправка к обобщенному коэффициенту сжимаемости сложных газов и жидкостей, являющаяся функцией только приведенных давления и температуры;  
 $\omega_{см}$  – ацентрический фактор смеси газов (для простых газов  $\omega = 0$ );  $\omega_{см} = \sum_{i=1}^N y_i \omega_i$



## Теория Д. Брауна и Д. Катца

**Ацентрический фактор смеси газов:**

$$\omega_{\text{см}} = \sum_{i=1}^N y_i \omega_i$$

$$\omega_i = \frac{3}{7} \left[ \frac{\lg \frac{P_{\text{кр}i}}{P_{\text{ат}}}}{\frac{T_{\text{кр}i}}{T_{\text{кип}}} - 1} \right],$$

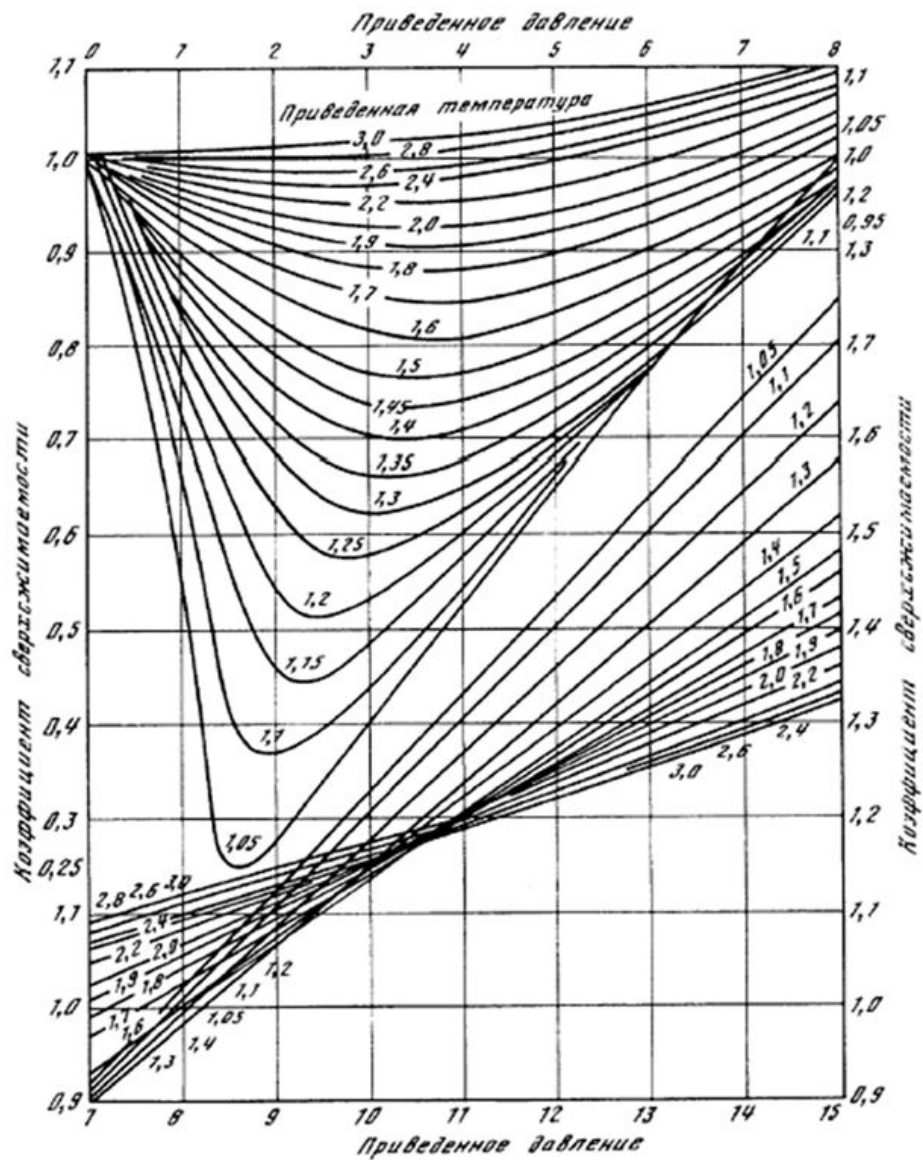
где  $P_{\text{кр}i}$  – атмосферное давление;

$T_{\text{кр}i}$  – температура кипения компонента при атмосферном давлении.

Ацентрический фактор для многих веществ изменяется в пределах от 0 до 0,4.

# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## График Брауна-Катца



## Уравнение состояния Редлиха-Квонга, 1949

$$\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)} = P$$



$$PV = zRT$$

$$z^3 - z^2 + z(a^2 + b^2p - b)p - a^2bp^2 = 0,$$

$$a = 0,42747T_{кр}^{2,5},$$

$$b = 0,08664T_{кр}/p_{кр}T$$

Погрешность расчетов  $z$  по УС Р-К **не превышает 2%**  
при  $0,01 \leq p_{пр} \leq 12$  и  $1,05 \leq T_{пр} \leq 1,6$ .

## Уравнение состояния Редлиха-Квонга, 1949

$$\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V + b)} = P$$

Для расчета свойств многокомпонентных систем Редлих и Квонг предложили вычислять его коэффициенты следующим образом:

$$a_m = \left( \sum_{i=1}^N \eta_i a_i^{0,5} \right)^2, \quad b_m = \sum_{i=1}^N \eta_i b_i$$

$a_i, b_i$  – коэффициенты чистого  $i$ -го компонента;  $N$  – общее число компонентов в смеси.  
 $\eta_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в смеси;

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega),$$

где  $a_c = 0,41747 \cdot \frac{R^2 T_{кр}^2}{p_{кр}};$   $\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2;$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2.$$

## Уравнение состояния Пенга-Робинсона, 1975 г.

Данный вариант кубического уравнения состояния был направлен:

- выразить коэффициенты уравнения состояния через  $p_{кр}$ ,  $T_{кр}$  и  $\omega$ ;
- повысить точность расчета свойств жидкой фазы;
- повысить точность моделирования свойств вблизи критической точки;
- вводить не более одного параметра бинарного взаимодействия.

Уравнение состояния Пенга-Робинсона (PR) имеет вид:

$$p = \frac{RT}{V - a} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)}$$

или:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0,$$

где

$$z^3 - z^2 + z(a^2 + b^2p - b)p - a^2bp^2 = 0.$$

## Уравнение состояния Пенга-Робинсона, 1975 г.

При определении свойств смесей по УС ПР коэффициенты  $a$  и  $b$  рассчитываются соответственно:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - C_{ij}) \cdot y_i y_j \cdot (a_i a_j)^{0,5},$$

$$b = \sum_{i=1}^N y_i b_i,$$

где  $n$  – число компонентов в смеси;

$C_{ij}$  – поправочный коэффициент парного взаимодействия, призванный учесть особенности взаимодействия молекул разного строения и размера в смеси;

$y_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в фазе;

$a_i$  – коэффициент  $a$  для чистого  $i$ -го компонента.

# УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

## Уравнение состояния Пенга-Робинсона, 1975 г.

С помощью коэффициента сверхсжимаемости  $z$  легко определить объемы газа  $V$  в различных условиях.

**Объем газа** в любых условиях (при температуре  $T$  и давлении  $p$ ) будет равен:

$$V = V_0 z \frac{T \cdot p_0}{273 \cdot p},$$

где  $V_0$  – объем газа в нормальных условиях в м<sup>3</sup>.

Примечание: коэффициент сверхсжимаемости  $z$  определяется по уравнению Пенга-Робинсона (1975 г.) в зависимости от температуры  $T$  и давления  $p$ . В нормальных условиях  $T = 273$  К и  $p = 10^5$  Па, тогда  $z = 1$ . В других условиях  $z$  может быть больше или меньше 1.

**Коэффициент сверхсжимаемости  $z$**  обязательно используется при подсчете запасов газа, прогнозировании изменения давления в газовой залежи, расчете фазовых превращений углеводородных систем.

# ФИЗИКА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО ПЛАСТА

Лекция 4

Моисеева Елена Флоридовна



56



# ЛЕКЦИЯ 4



Влагосодержание природного газа

Кристаллогидраты и определение условий гидратообразования

Состав и структура гидратов

Методы борьбы с гидратами

Краткая характеристика газогидратных залежей

# ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

## Влагосодержание

Газосодержащие пласты всегда содержат воду, поэтому газ в пластовых условиях насыщен парами воды.



Для описания содержания водяных паров в газе используют понятие **влагосодержание**.

## Влагододержание

### Абсолютное $W$ , г/м<sup>3</sup>

Масса водяных паров в единице объема газа, приведенного к нормальным условиям

### Относительное $\phi$ , %

Отношение фактического содержания паров воды в единице объема газовой смеси при данных давлениях и температурах к количеству водяных паров в газе при тех же условиях и полном насыщении

**Температура**, при которой происходит конденсация водяных паров, содержащихся в газе или воздухе, называется *точкой росы*.

Газ при этом содержит максимально возможное количество паров и называется *насыщенным*.

## Влагосодержание

**Перегретыми (ненасыщенными) парами** называются пары, которые при данных температуре и давлении образуют только однофазную паровую систему, т.е. систему без жидкой фазы.

Ненасыщенные пары могут существовать при данном давлении, если их температура выше температуры насыщенных паров, или при данной температуре, если их давление меньше давления насыщенных паров.

При определении влажности природных газов с  $\bar{\rho} = 0,6$  можно пользоваться **уравнением Р. Ф. Бюкачека**:

$$W_{0,6} = \frac{A}{10,2p} + B,$$

где  $A$  – коэффициент, равный влагосодержанию идеального газа;  
 $B$  – коэффициент, зависящий от состава газа.

$p$  – давление газа, МПа;

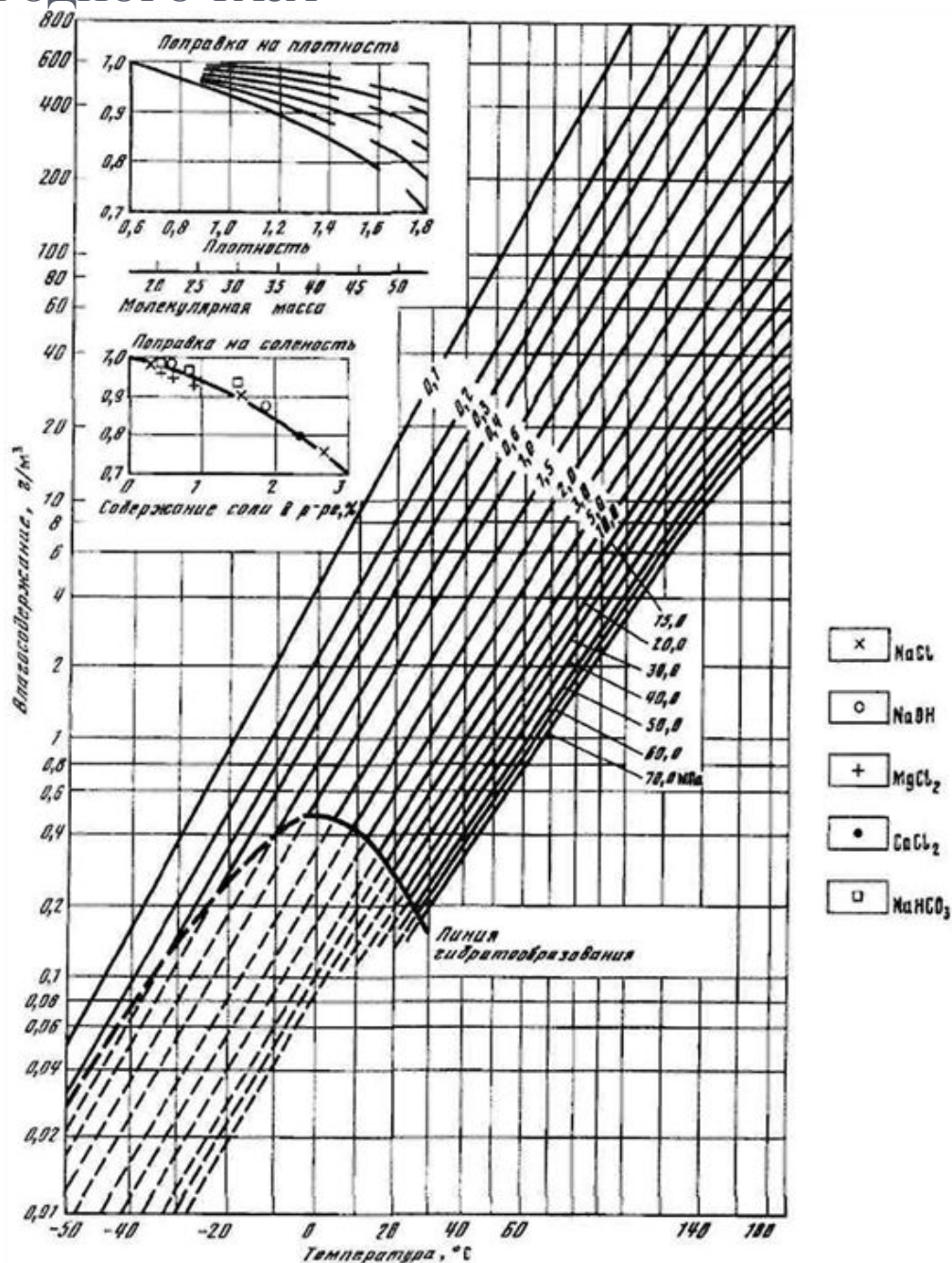
$$A = \frac{P_{H_2O} \cdot M \cdot 1,033 \cdot 10^{-3}}{0,0848(273 + 20)z}$$

где  $P_{H_2O}$  – упругость водяных паров при данной температуре, МПа  
 $M$  – молекулярный вес паров воды ( $M=18$ );  
 $z$  – коэффициент сверхсжимаемости газа при стандартных условиях.

# ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

## Влагосодержание

Номограмма для определения влагосодержания природных газов при различных давлениях и температурах с относительной плотностью 0,6



## Влагосодержание

- Влагосодержание газа, находящегося в равновесии с рассолом, **уменьшается с ростом концентрации солей в воде**. Это связано с тем, что соли, растворенные в воде ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и др.), понижают парциальное давление паров воды в газовой фазе.
- С увеличением молекулярной массы газа (с 16 до 30) **влагосодержание его уменьшается** в пределах температур и давлений, встречающихся на практике, незначительно (на 3-5%).

Учет влияния солей, растворенных в воде, молекулярной массы газа и различия плотностей газа ранее проводился по корректировочным графикам, в настоящее время используются эмпирические зависимости как более удобные при инженерных расчетах.

# ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

## Влагосодержание

**Влагосодержание** природных газов различной плотности:

$$W = \left( \frac{A}{10,2p} + B \right) K_c \cdot K_\rho,$$

Поправки на плотность:

$$K_\rho = \frac{W}{W_{0,6}} = 10^{-7}t^2 - 1,1 \cdot 10^{-3}t\bar{\rho} - 0,079\bar{\rho}^2 + 0,73 \cdot 10^{-3}t + 0,156\bar{\rho} + 0,927$$

где  $W$  – абсолютная влажность исследуемого газа с относительной плотностью  $\bar{\rho}$ , г/м<sup>3</sup>;

$W_{0,6}$  – абсолютная влажность газа с  $\bar{\rho} = 0,6$ , г/м<sup>3</sup>;

$T$  – температура, °С;  $\bar{\rho}$  – относительная плотность газа по воздуху.

Поправочный коэффициент на соленость:

$$K_c = \frac{W_c}{W_n} = 1 - 0,00492 \cdot S - 0,00017672 \cdot S^2,$$

где  $W_c$  – абсолютная влажность газа при его насыщении парами соленой воды, г/м<sup>3</sup>;

$W_n$  – абсолютная влажность газа при его насыщении парами пресной воды, г/м<sup>3</sup>;

$S$  – соленость минерализованной воды, в % весовых.

Если соленость задана в г/м<sup>3</sup> (мг/л), то:

$$K_c = 1 - 2,222 \cdot 10^{-6}S.$$



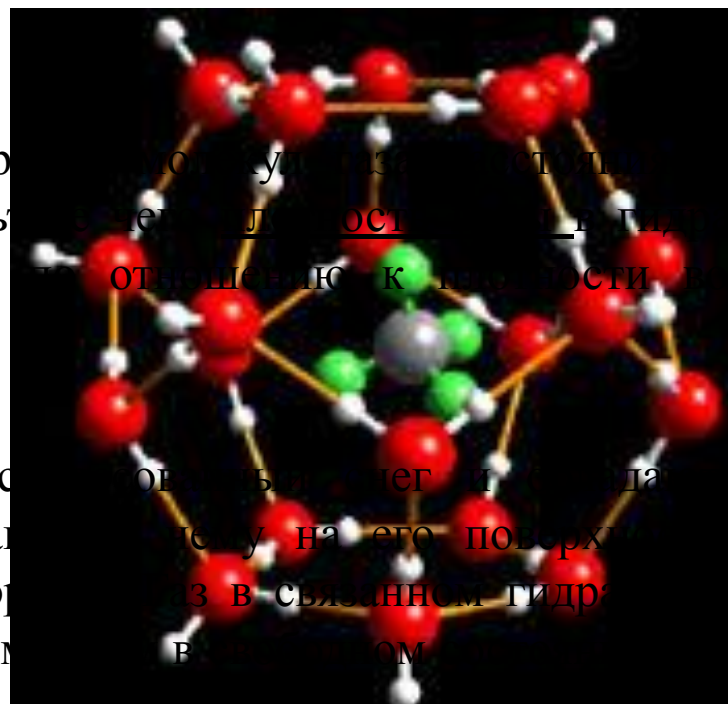
## Состав и структура гидратов

Насыщение газа парами воды является одним из условий гидратообразования.

**Гидраты газов** – твердые образования, состоящие из молекул газа и воды. Структура гидратов такова, что при определенных условиях (давлениях и температурах) образуются пустоты в структуре воды. Связи между молекулами воды в гидратах образуются в основном за счет вандер-ваальсовских сил, химические связи отсутствуют.



Внешне гидраты выглядят как плотно спрессованный снег и обладают высокой сорбционной способностью, благодаря чему на его поверхности хорошо адсорбируются полезные углеводороды. В связанном гидратном состоянии характеризуется иными свойствами, в частности, в отличие от свободного газа, он не горит и не взрывает.





## Состав и структура гидратов

### Состав гидрата

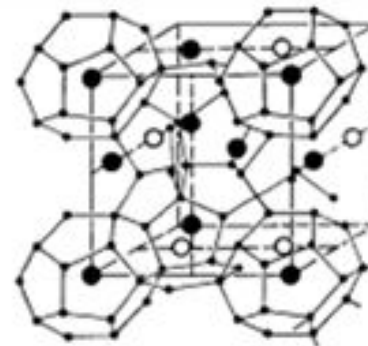


где  $G$  – углеводородная составляющая.

В зависимости от состава исходного газа, давления и температуры величина  $n$  изменяется **от 6 до 8**, а  $m$  – **от 46 до 184**.

- По составу исходного газа, давлению и температуре определяется состав гидрата и его кристаллическая структура.
- Плотность гидратов газов зависит от его состава и изменяется в довольно широких пределах – от 0,8 до 1,8 г/см<sup>3</sup>.

Одна из элементарных решеток кристаллической структуры гидрата – метана

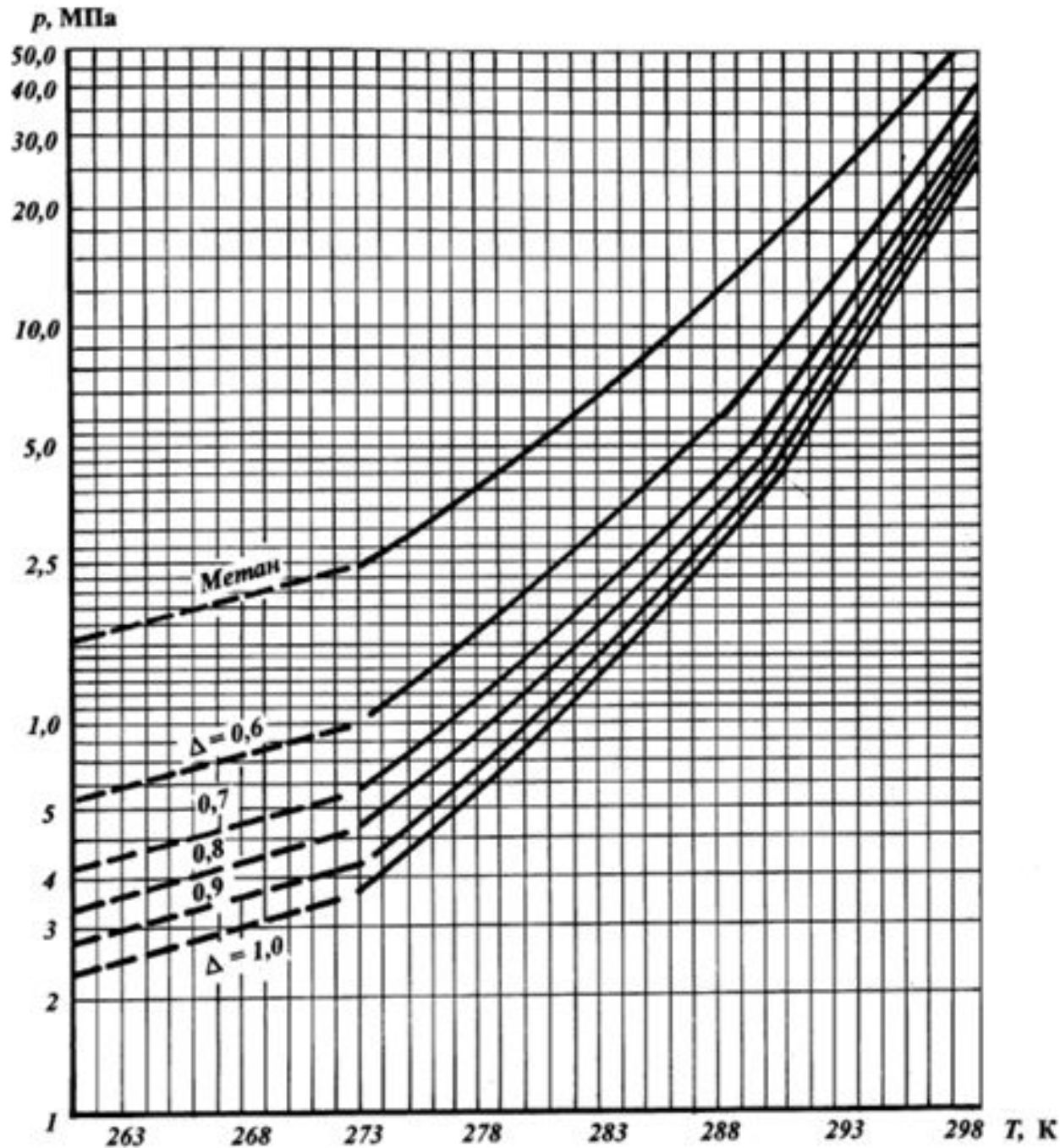


# Гидратос

На практик  
графиков ил

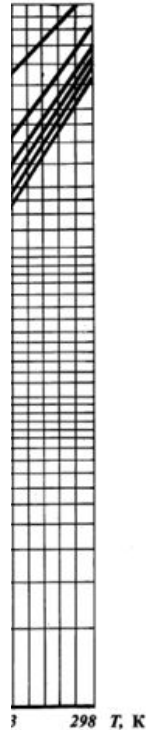
Условия  
природных  
равновесия:

$z, y$  — м  
соответствен  
газовой фазе  
 $K$  — констант



ВЕСНЫХ

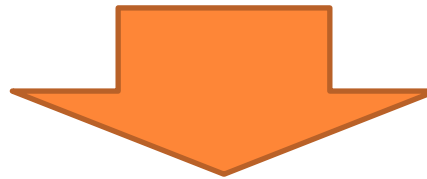
СОВЕРШЕНИЯ  
ВЛИЧНОЙ



## Гидратообразование

**Равновесные параметры гидратообразования по константам равновесия при данных температуре и давлении рассчитываются таким образом:**

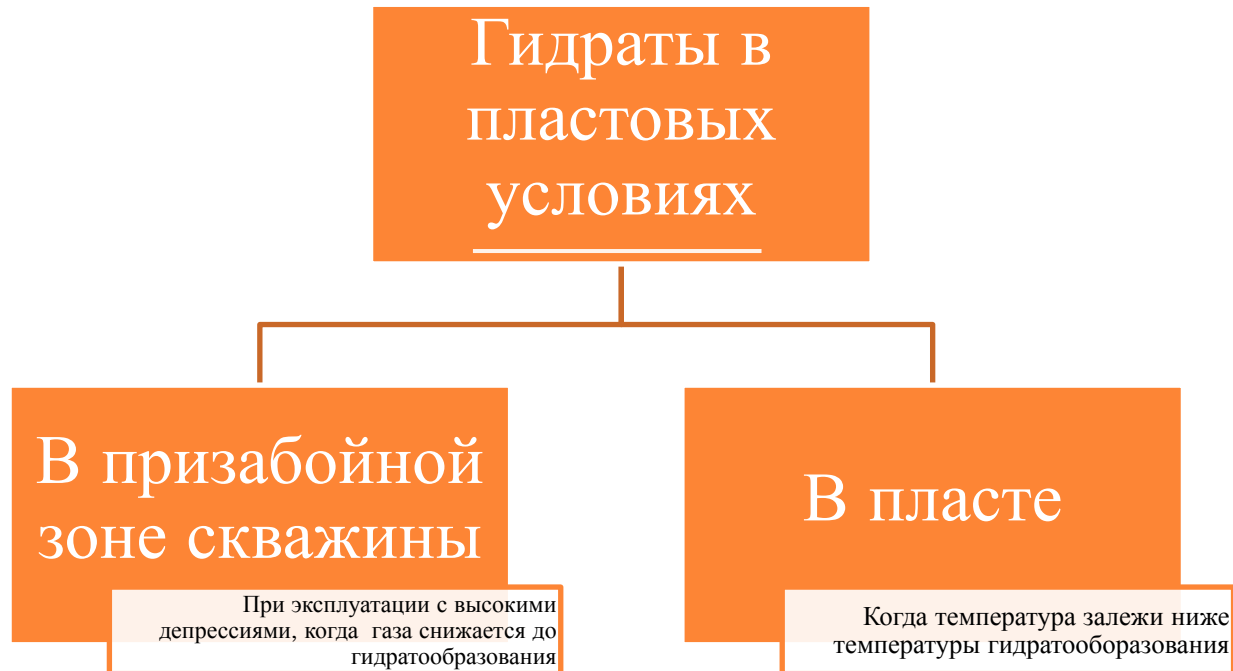
1. Находят константы для каждого компонента;
2. Молярные доли компонента делят на найденную константу его равновесия;
3. Полученные значения складывают.



- ❖ Если сумма равна 1, то система термодинамически равновесная;
- ❖ Если больше 1 – существуют условия для образования гидратов;
- ❖ Если сумма меньше 1 гидраты образовываться не могут.

## Гидратообразование

Гидраты газов могут образоваться в аппаратах и газопроводах, в скважине, а также в пористой среде – в пластах.



## Гидратообразование в пласте

- Многолетнемерзлые грунты покрывают 23% суши земного шара.
- Глубина залегания таких грунтов достигает 500-700 м, а иногда и 1500 м.
- Значительные запасы газа в таких районах приурочены к термодинамическим зонам, соответствующим условиям образования гидратов газов в пластах.
- Газогидратная залежь по характеристике значительно отличается от обычной газовой залежи.
- Переход газа из свободного состояния в связанное гидратное сопровождается значительным сокращением его объема.
- Поровое пространство газогидратной залежи частично или полностью заполняется гидратом.

## Гидратообразование в пласте

- Наряду с газом в связанном гидратном состоянии газ содержится в свободном или растворенном в воде виде.
- Запасы газа в газогидратной залежи при одинаковых давлениях значительно превышают запасы обычной равнообъемной газовой залежи.
- Подсчет запасов в газогидратной залежи без учета содержания гидрата некорректен.
- При разработке газогидратных залежей газ из связанного гидратного состояния должен быть переведен непосредственно в пласте в свободное состояние с последующим отбором его через обычные скважины.

# **ФИЗИКА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО ПЛАСТА**

**Лекция 5**

**Моисеева Елена Флоридовна**



71

# Лекция 5



Состав и классификация нефти

Физические свойства нефти

Растворимость газов в нефти и воде

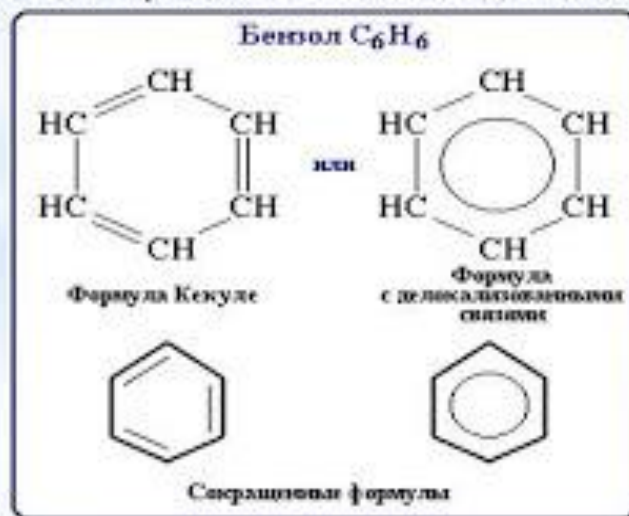
Давление насыщения нефти газом



# Строение ароматических углеводородов.

Ароматические соединения – циклические органические соединения, которые имеют в своём составе ароматическую систему. Основными отличительными свойствами являются повышенная устойчивость ароматической системы и, несмотря на ненасыщенность, склонность к реакциям замещения, а не присоединения.

Ароматические углеводороды или арены имеют общую формулу  $C_n H_{2n-6}$ .  
Простейшее ароматическое соединение - бензол.



# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Состав нефти

### Классификация нефти по плотности

Нефть	Плотность при 0,1013 МПа и 20°С, кг/м <sup>3</sup>
Особо легкая (0)	< 830
Легкая (1)	830-850
Средняя (2)	850-870
Тяжелая (3)	870-895
Битумиозная (4)	>895

### Классификация нефти по содержанию серы, смол, парафинов, %

по содержанию серы		по содержанию смол		по содержанию парафина	
малосернистые	<0,6	малосмолистые	<18	малопарафинистые	<1,5
сернистые	0,61-1,8	смолистые	18-35	парафинистые	1,5-6
высокосернистые	1,8-3,5	высокосмолистые	>35	высокопарафинистые	>6
особо высокосернистая	>3,5				

# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Состав нефти

**Сера** присутствует в свободном состоянии и в виде сероводорода, но чаще входит в состав сернистых соединений и смолистых веществ: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и др.

**Меркаптаны** (R-SH) по строению аналогичны спиртам:

- *этилмеркаптан* и высшие гомологи при н.у. – жидкости,
- *метилмеркаптан*  $\text{CH}_3\text{SH}$  – газообразное вещество с температурой кипения  $7,6^\circ\text{C}$ .

Со щелочами и окислами тяжелых металлов они образуют меркаптиды. Эти вещества вызывают сильную коррозию металла.

**Асфальтосмолистые вещества** – высокомолекулярные органические соединения, в состав которых входят углерод, водород, кислород, сера и азот.

- *Парафин* в скважинах и промысловых нефтесборных трубопроводах отлагается при содержании его в нефти в пределах 1,5-2,0 мас. %.
- *Плотность чистого парафина* составляет 907-915  $\text{кг/м}^3$  при  $T = 15^\circ\text{C}$ .
- Парафин - бесцветная кристаллическая масса, нерастворимая в воде, но легко растворяющаяся в бензоле, эфире, хлороформе.

## Плотность

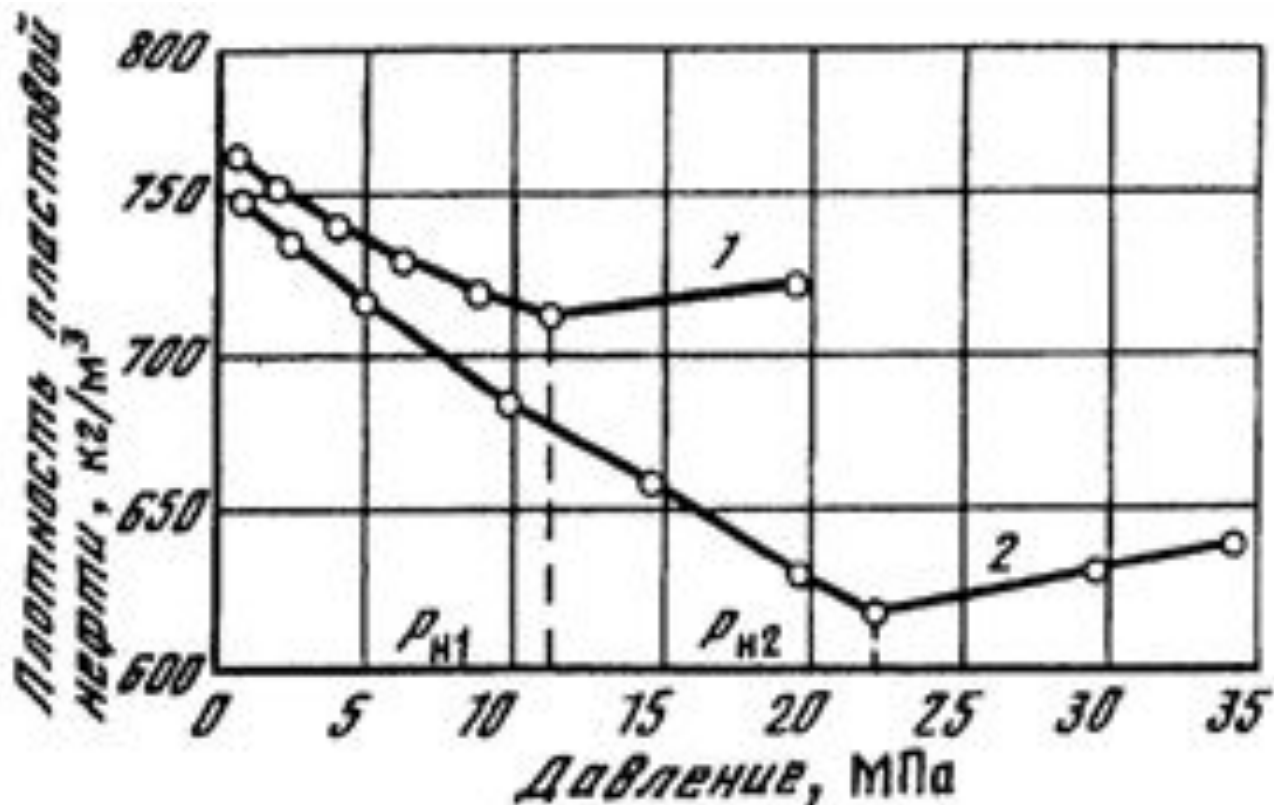
Плотность нефти в пласте обычно **ниже** ? плотности сепарированной нефти, за счет  
**WHY???**

- Не все газы, растворяясь в нефти, одинаково влияют на ее плотность:
  - С повышением давления плотность нефти значительно **увеличивается** ? насыщении ее углеводородными газами (метаном, пропаном, этиленом).
  - Плотность нефтей, насыщенных азотом или углекислотой, несколько **возрастает** с ростом давления.
  - При давлении выше давления насыщения нефти газом также способствует некоторому **увеличению** ее плотности.
  - При снижении давления **после** ? ачала выделения газа плотность недонасыщенной нефти **уменьшается** (правая ветвь кривых).

?

## Плотность

Зависимость плотности пластовой нефти от давления и количества растворенного газа



- 1 – Ахтырское месторождение,  $T = 70^\circ\text{C}$ ;
- 2 – Новодмитриевское месторождение,  $T = 84^\circ\text{C}$

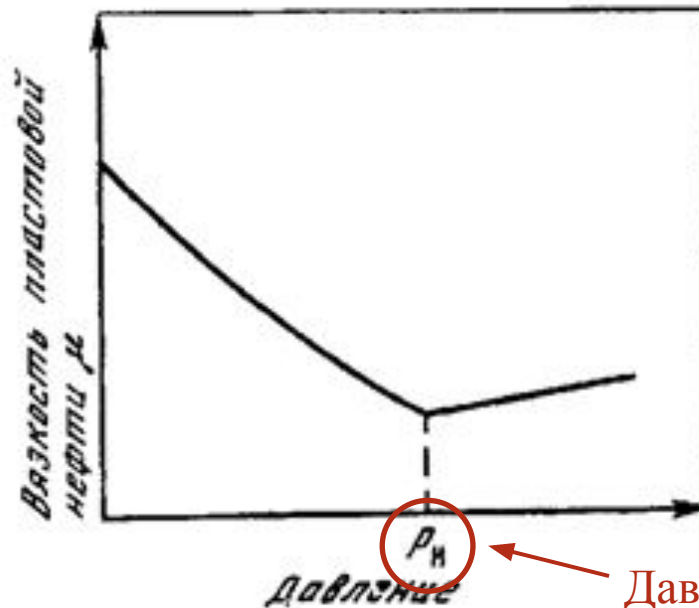
# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Вязкость

**Вязкость** пластовой нефти почти всегда значительно отличается от вязкости сепарированной нефти вследствие большого количества растворенного газа, повышенной пластовой температуры и давления.

Все нефти подчиняются следующим общим закономерностям:

- вязкость нефти **?** с повышением количества газа в растворе, с увеличением температуры;
- повышение давления вызывает некоторое **увел** **?** сти нефти.



# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Вязкость

Вязкость нефти зависит также от состава и природы растворенного газа.

При растворении азота вязкость **увеличивается**, а при растворении углеводородных газов она **понижается** тем больше, чем выше молекулярная масса газа.

Практически вязкость нефти в пластовых условиях различных месторождений изменяется от многих сотен мПа·с до десятых долей мПа·с (от нескольких пуаз до десятых долей сантипуаз).

Различают пластовые нефти:

- с незначительной вязкостью ( $\mu_{\text{H}} < 1$  мПа·с);
- маловязкие ( $1 < \mu_{\text{H}} < 5$  мПа·с);
- с повышенной вязкостью ( $5 < \mu_{\text{H}} < 30$  мПа·с);
- высоковязкие ( $\mu_{\text{H}} > 30$  мПа·с).

Вязкость пластовой нефти определяется специальными вискозиметрами высокого давления по забойным пробам.



# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Сжимаемость

**Упругость нефти** - способность изменять объем под действием внешнего давления.

**Коэффициент сжимаемости** (или объемной упругости):

$$\beta_{\text{н}} = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta P},$$

$\Delta V$  – изменение объема нефти;  $V$  – исходный объем нефти;  $\Delta P$  – изменение давления.

**Коэффициент сжимаемости зависит от:**

- состава пластовой нефти;
- температуры;
- абсолютного давления.

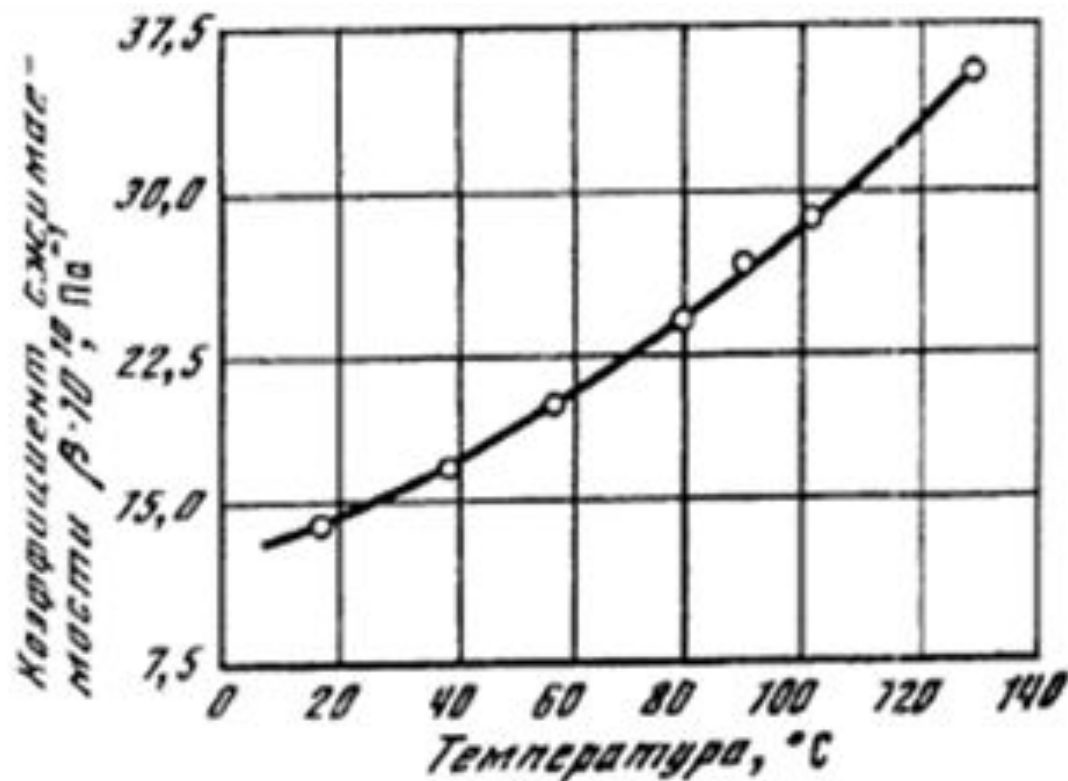


# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Сжимаемость

Нефти, не содержащие растворенный газ:  $4 \cdot 10^{-10} - 7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ ;

Легкие нефти, содержащие значительное количество растворенного газа:  
 $\sim 14,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ .



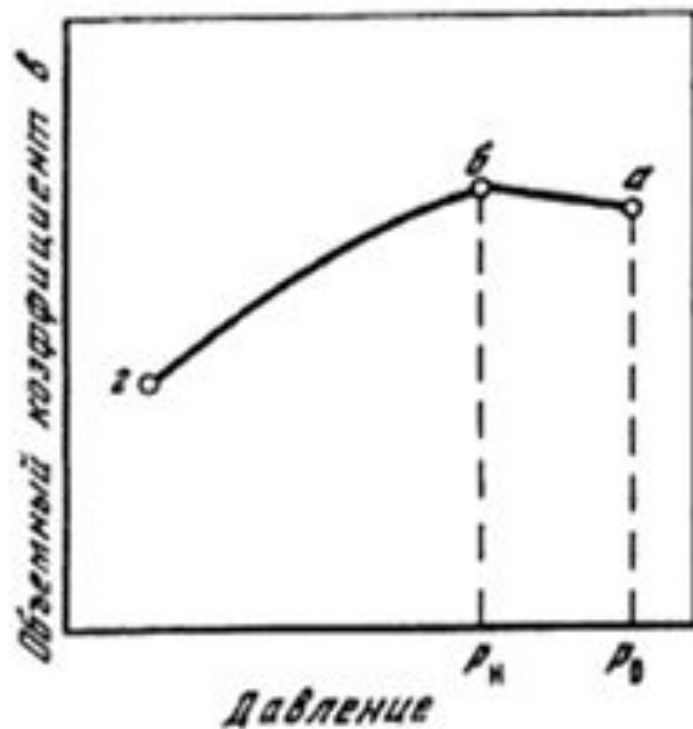
Зависимость коэффициента сжимаемости от температуры

## Объемный коэффициент

Объемный коэффициент - отношение объема нефти в пластовых условиях к объему нефти в поверхностных условиях:

$$b = \frac{V_{\text{пл}}}{V_{\text{дег}}},$$

$V_{\text{пл}}$  – объем нефти в пластовых условиях;  
 $V_{\text{дег}}$  – объем этой же нефти при атмосферном давлении и температуре 20°C после дегазации.



$b$  может достигать значения 1.4 – 1.5

# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Усадка нефти

**Усадка нефти** - уменьшение объема пластовой нефти при извлечении ее на поверхность (в %):

$$U = \frac{b - 1}{b} \cdot 100.$$

Усадка нефти может составлять 40-50%.

**Нефти с небольшими усадками** имеют газовые факторы  $\sim 180 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , а удельный вес  $0,80 \text{ г}/\text{см}^3$  и более.

**Нефти с высокой усадкой** имеют газовый фактор от 180 до  $1400 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , удельный вес  $0,74 - 0,80 \text{ г}/\text{см}^3$ .

# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Теплоемкость

Под **теплоемкостью** нефти подразумевается количество теплоты, затрачиваемое для изменения температуры на  $1^\circ\text{C}$ :

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \frac{\delta Q}{\delta T},$$

$\Delta Q$  – количество теплоты, сообщенное системе и вызвавшее изменение ее температуры на  $\Delta T$ .

Отношение конечных разностей  $\Delta Q/\Delta T$  – **средняя теплоемкость**, отношение бесконечно малых величин  $\delta Q/\delta T$  – **истинная теплоемкость**.

Различают:

- теплоемкость системы в целом [Дж/К];
- удельную теплоемкость [Дж/(г·К)];
- молярную теплоемкость [Дж/(моль·К)].

# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## Теплоемкость

Теплоемкость нефти с растворенным газом зависит от давления, температуры и количества растворенного газа.

Среда	Температура, °С	Давление, МПа	Теплоемкость, кДж/(кг·°С)
Пластовая однофазная нефть	40-80	0,1-30	1,884-2,763
Нефтегазовая смесь (от 10 до 90% газа)			0,801-3,169
Пластовый газ			2,612-3,584

Изобарная теплоемкость с увеличением температуры и давления возрастает!

## Теплопроводность

**Коэффициент теплопроводности**  $\lambda$  характеризует количество теплоты  $dQ$ , переносимой в веществе через единицу площади  $S$  в единицу времени  $t$  при градиенте температуры  $dT/dx$ , равном единице.

Закон Фурье: 
$$dQ = \lambda \frac{dT}{dx} S dt,$$

**Коэффициент теплопроводности для нефтей: 0,1-0,2 Вт/(м·К).**

Теплопроводность пластовых систем зависит от минералогического состава, плотности, возраста породы, температуры, давления, нефтегазоводонасыщенности и от свойств пластовых жидкостей и газов.

## Теплота сгорания

Количество тепла, выделившегося при сгорании 1 кг жидкости определяет **теплоту сгорания**.

Различают высшую  $Q_{\text{В}}$  и низшую  $Q_{\text{Н}}$  теплоту сгорания.

**Высшая теплота сгорания** – это количество тепла, выделившегося при сгорании 1 кг жидкости при наличии в ней влаги.

**Низшая теплота сгорания** – это количество тепла, выделившегося при сгорании 1 кг жидкости за вычетом тепла направленного на испарения воды и влаги.

С увеличением молекулярной массы газообразного углеводорода, влажности, молекулярной массы фракций теплота сгорания **растет**.

## Диэлектрические свойства нефти

Нефть – диэлектрик.

**Диэлектрическая проницаемость**  $\varepsilon$  показывает, во сколько раз взаимодействие между электрическими зарядами в данном веществе меньше, чем в вакууме, при прочих равных условиях.

Если у вещества  $\varepsilon < 2.5$ , то вещество считается диэлектриком.

Диэлектрическая проницаемость	
Воздух	1-1,0006
Нефть	1,86-2,38
Нефтяной газ	1,001-1,015
Смолы и асфальтены	2,7-2,8
Вода	80-80,1

С увеличением минерализации диэлектрическая проницаемость будет падать.



## Растворимость газов в нефти

От количества растворенного в пластовой нефти газа зависят все ее важнейшие свойства: вязкость, сжимаемость, термическое расширение, плотность и др.

При небольших давлениях и температурах **растворимость газов в нефти** практически подчиняется закону Генри:

$$V_{\Gamma} = \alpha P V_{\text{ж}}$$

$\alpha$  – коэффициент растворимости газа [ $\text{м}^2/\text{Н}$ ],

- С увеличением молекулярной массы газа коэффициент растворимости его **возр ?**
- Растворимость газов **?** : **?** ; повышением содержания в нефти парафиновых углеводородов, однако природа газа влияет в большей степени, чем состав нефти.
- С повышением температуры углеводородные газы **хуже** **?** **?** ряются в нефти.

Коэффициент растворимости нефтяных газов достигает  $(4-5) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$ .

## Растворимость газов в нефти



*Коэффициентом разгазирования* принято называть количество газа, выделяющегося из единицы объема нефти при снижении давления на единицу.

## Растворимость газов в воде

Содержание растворенного газа в воде :

$$N'_i = \frac{n_i}{\sum n_i + n_B},$$

Объем газового компонента, растворенного в единице массы или объема воды:

$$b_i = \frac{V_i}{G}, C_i = \frac{V_i}{V_B},$$

$n_i$  – число молей  $i$  – компонента в водном растворе;

$n_B$  – число молей воды;

$V_i$  – объем газового компонента, приведенного к нормальным условиям;

$G$  – масса воды в (г), в которой растворен компонент.

$$N'_i = \frac{b_i}{\sum b_i + \frac{22461}{18,016}} = \frac{b_i}{\sum b_i + 1244}$$

22461 – объем одного моля идеального газа при нормальных условиях,

18,016 – молекулярная масса воды.

## Растворимость газов в жидкости

Основной параметр, характеризующий процесс растворения газа в жидкости — *давление насыщения*.

В процессе разработки давление насыщения может снижаться до 60-70% от первоначального значения в результате растворения компонентов с высокой упругостью паров (метан, азот) в воде, находящейся в контакте с нефтью, например, в промытой зоне.

**Давление насыщения зависит от** соотношения объемов нефти и растворенного газа, их состава и пластовой температуры.

- При всех прочих равных условиях с увеличением молекулярной массы нефти (и плотности) этот параметр **увеличивает** ?
- С увеличением в составе газа количества компонентов, относительно плохо растворимых в нефти, давление насыщения также **увеличивает** ?
- Особенно высокими давлениями насыщения характеризуются нефти, в которых растворено значительное количество **азота**. ?

# ФИЗИКА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО ПЛАСТА

Лекция 6

Моисеева Елена Флоридовна

## Лекция 6



Структурно-механические и реологические свойства аномально-вязких нефтей.

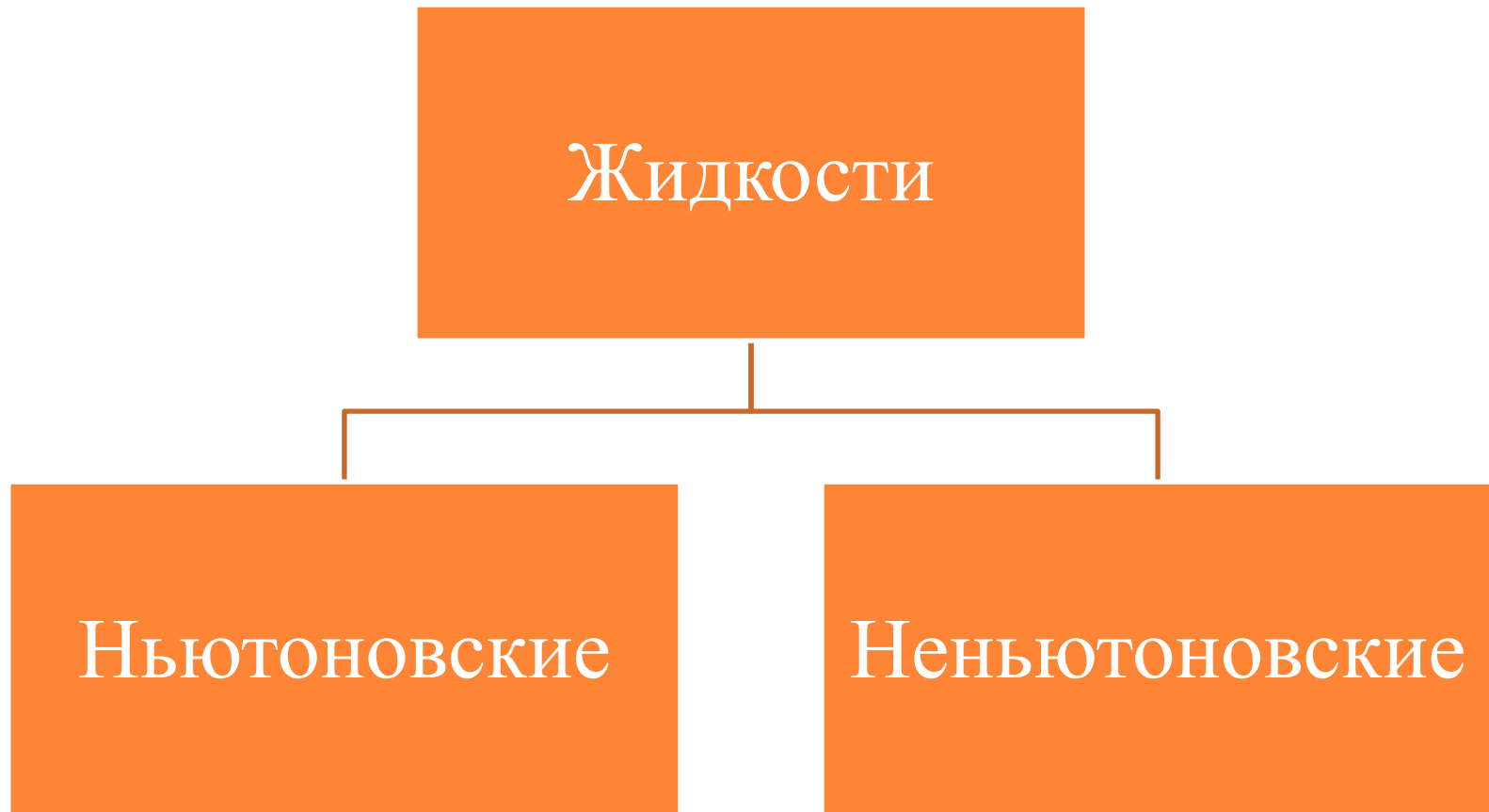
Фотоколориметрия нефти.

Температура насыщения нефти парафином.

Асфальтосмолистые и парафиновые отложения.

Методы борьбы и предупреждения с АСПО

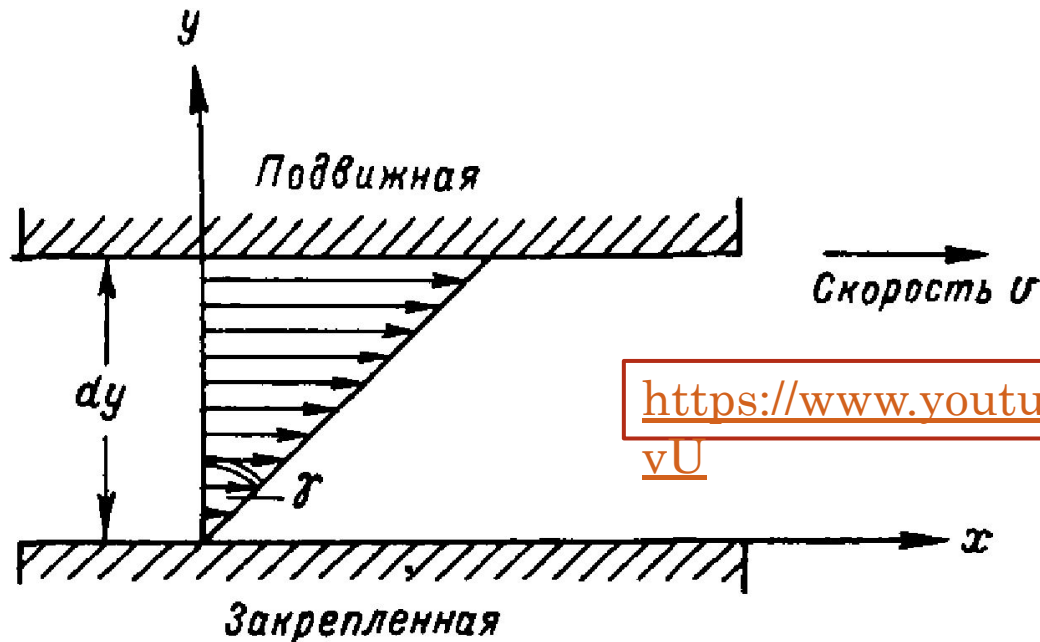
## Реологические свойства жидкостей



## Ньютоновские жидкости

Вязкость  $\mu$  **НЬЮТОНОВСКИХ** жидкостей зависит только от температуры и давления и касательное напряжение  $\tau$ , развивающееся в движущихся слоях жидкости, пропорционально градиенту скорости  $\frac{dv}{dy}$ :

$$\tau = -\mu \frac{dv}{dy} = \mu \frac{d}{dy} \left( -\frac{dx}{dt} \right) = \mu \frac{d}{dt} \left( -\frac{dx}{dy} \right), = \mu \frac{d}{dt} (-\gamma)$$



$\tau$  – касательное напряжение;  
 $x$  – длина пути в направлении скорости движения  $v$ ;  
 $t$  – время;  
 $\gamma$  – деформация

<https://www.youtube.com/watch?v=pD8udipii>  
vU



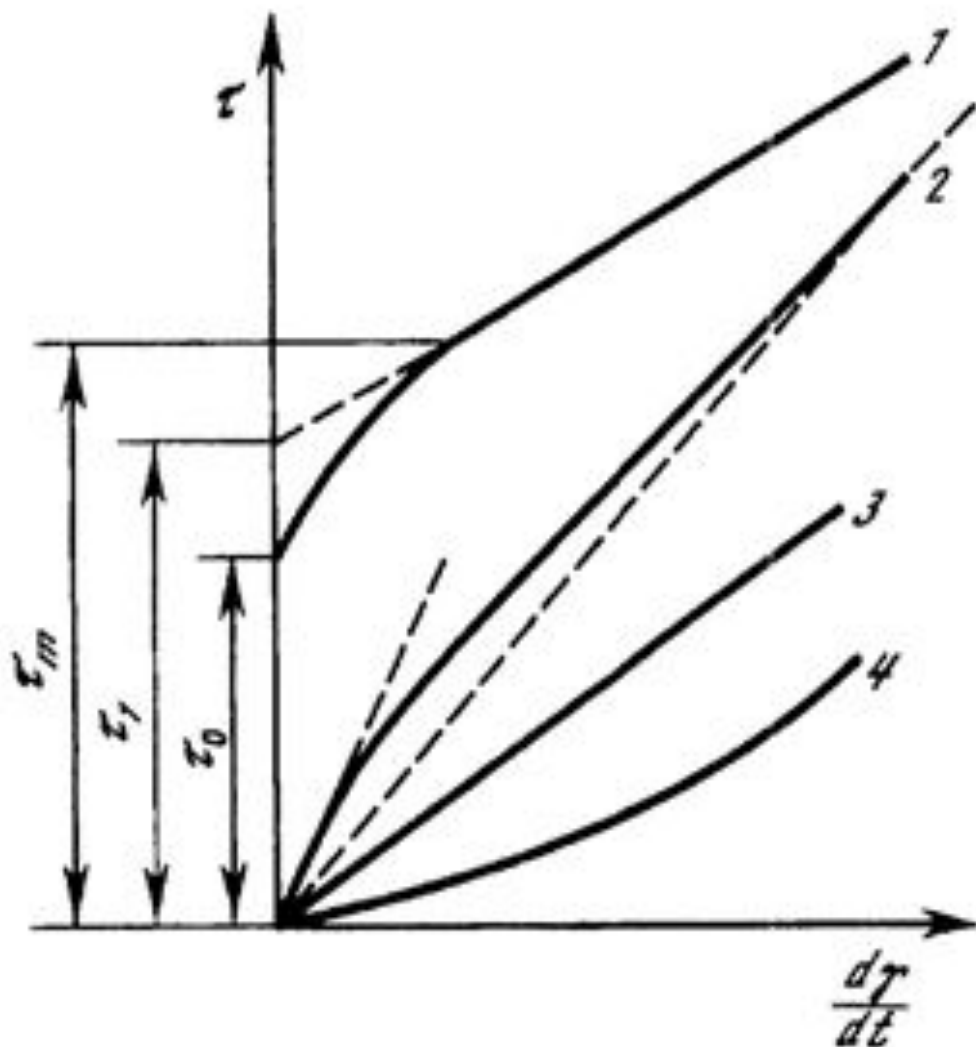
## Неньютоновские жидкости

**Вязкость  $\mu$  неньютоновских** жидкостей зависит **НЕ** только от температуры и давления, но и от скорости сдвига (скорости деформации), от состояния жидкости, конструктивных особенностей аппаратуры.

**Неньютоновские** жидкости по свойствам делятся на:

- Жидкости, для которых скорость сдвига в каждой точке представляет некоторую функцию только напряжения сдвига в той же точке и не зависит от времени;
- Жидкости, в которых связь между напряжением и скоростью деформации зависит от времени действия напряжения или от предыстории жидкости;
- Упруговязкие жидкости, обладающие свойствами как твердого тела, так и жидкости, как вязкостью, так и сдвиговой упругостью. Частично проявляют упругое восстановление формы после снятия напряжения.

## Неньютоновские жидкости

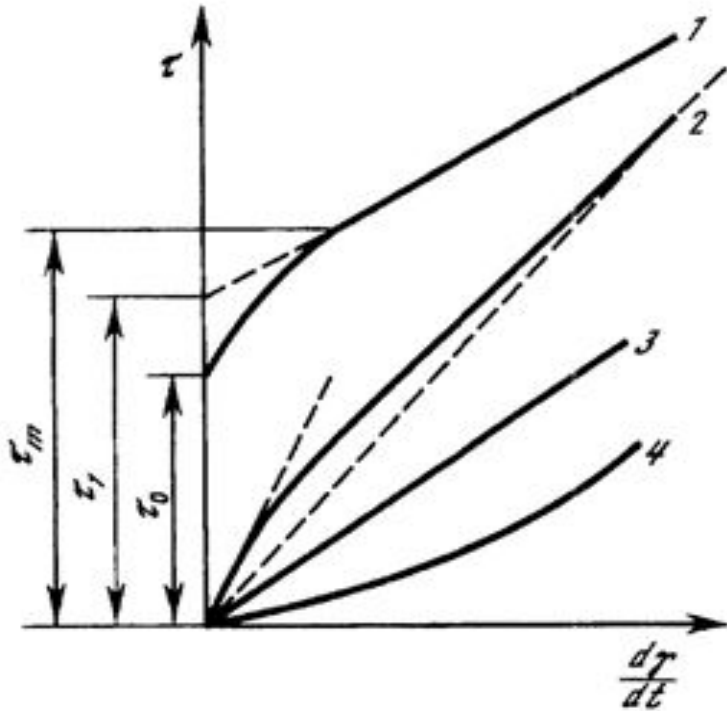


- 1 — бингамовские пластики;
- 2 — псевдопластики;
- 3 — ньютоновские жидкости;
- 4 — дилатантные жидкости



определяемая по формуле.  $\eta_{эф} = \frac{\tau}{d\dot{\gamma}}$

## Псевдопластические жидкости (2)



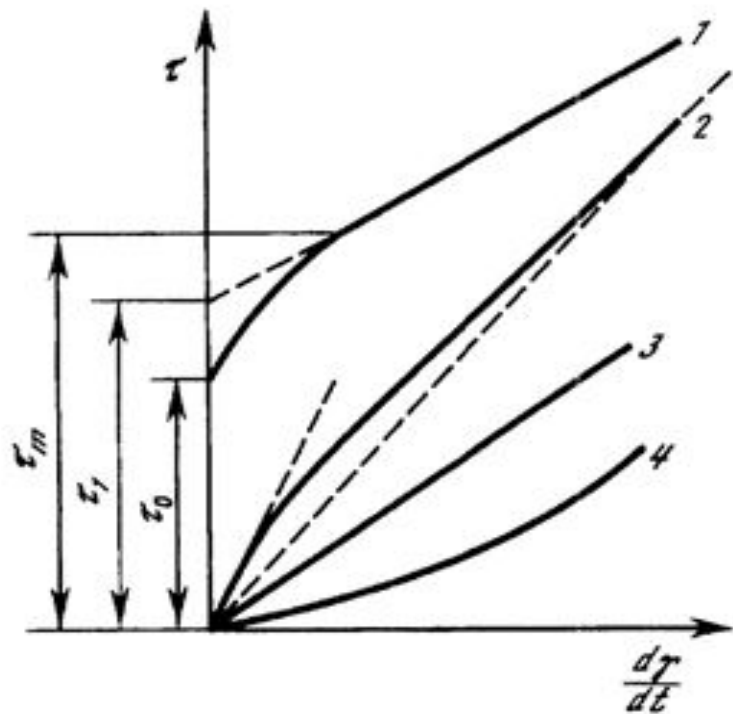
- Не обнаруживают предела текучести
- Отношение напряжения сдвига к скорости сдвига постепенно снижается с ростом скорости сдвига.

### Закон Рейнера:

$$\tau = K \left( \frac{\partial \gamma}{\partial t} \right)^n ;$$

$K$  – мера консистенции жидкости;  
 $n$  – величина, характеризующая степень неньютоновского поведения материала ( $n < 1$ ) (чем больше  $n$  отличается от 1, тем отчетливее проявляются неньютоновские свойства)

## Дилатантные жидкости (4)



**Закон Рейнера:**

$$\tau = K \left( \frac{\partial \gamma}{\partial t} \right)^n ;$$

**Если  $n > 1$ , то жидкость ДИЛАТАНТНАЯ.**

- Отсутствует предел текучести;
- Эффективная вязкость повышается с возрастанием скорости сдвига.

Такой тип течения характерен для суспензий с большим содержанием твердой фазы. Предполагается, что в покое жидкость равномерно распределяется между плотно упакованными частицами и при сдвиге с небольшой скоростью жидкость служит смазкой, уменьшающей трение частиц. При больших скоростях сдвига плотная упаковка частиц нарушается, система расширяется и жидкости становится недостаточно для смазки трущихся поверхностей.

<https://www.youtube.com/watch?v=iUJksqEdG>



## Фотоколориметрия нефти

**Фотоколориметрия** основана на определении степени поглощения светового потока исследуемым раствором (интенсивности его окраски) с использованием фотоэлементов и гальванометра.

**Колориметрические свойства** нефти зависят от содержания асфальто-смолистых веществ, с изменением содержания которых в нефти изменяются ее вязкость, плотность и другие свойства.

### **Закон П. Бугера и И. Ламберта:**

Слои вещества одинаковой толщины при прочих равных условиях всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока.

## Фотоколориметрия нефти

Уравнение этой линии имеет вид:  $I_t = I_0 e^{-Kl}$

$I_t$  – интенсивность светового потока после прохождения через раствор;

$I_0$  – интенсивность падающего светового потока;

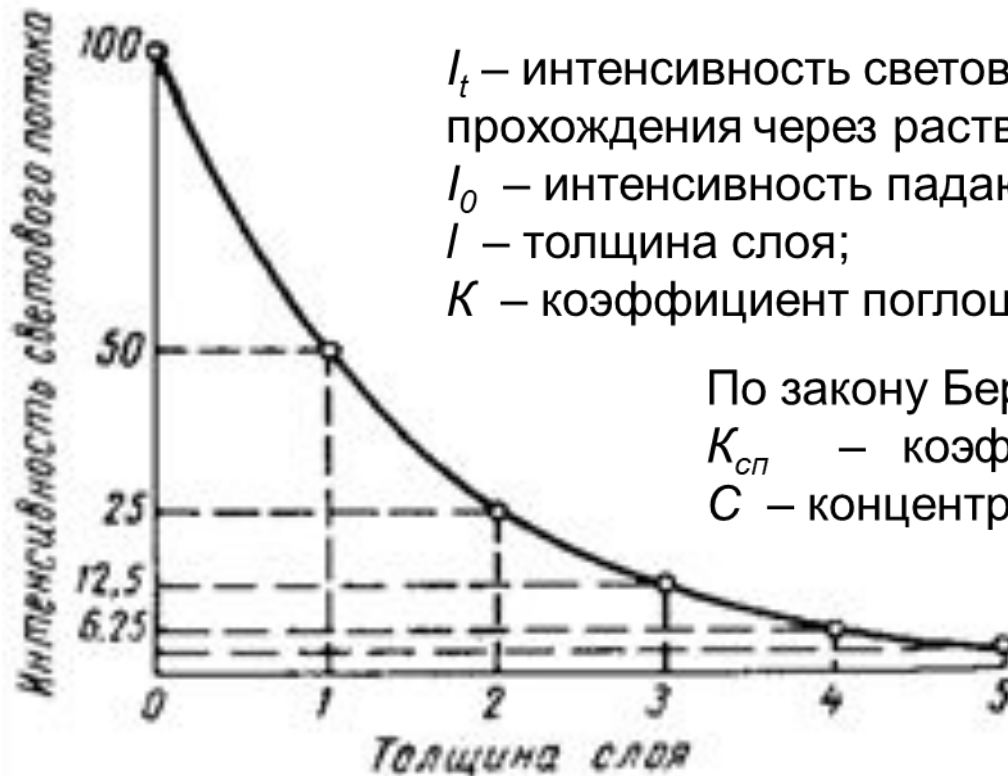
$l$  – толщина слоя;

$K$  – коэффициент поглощения.

По закону Бера,  $K = K_{cn} C$

$K_{cn}$  – коэффициент светопоглощения;

$C$  – концентрация вещества.



$$\tau = \frac{I_t}{I_0} = e^{-K_{cn}Cl}$$

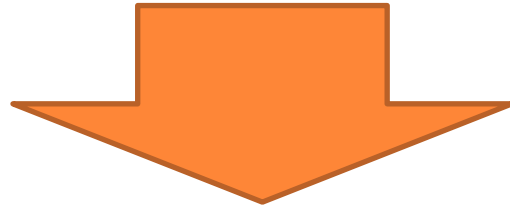
прозрачность среды

$$K_{cn} = \frac{D}{0,4343Cl}$$

За единицу  $K_{cn}$  принимается коэффициент светопоглощения такого вещества, при пропускании света через слой в 1 см которого интенсивность светового потока уменьшается в 2,718 раза.

## Фотоколориметрия нефти

- ❖ Коэффициент светопоглощения **не зависит** от толщины слоя раствора.
- ❖ Коэффициент светопоглощения нефтей быстро **уменьшается** с увеличением длины волны света.
- ❖ Коэффициент светопоглощения **зависит** от содержания асфальтенов и смолистых веществ в нефти,



**По коэффициенту светопоглощения нефтей различных скважин можно судить о степени неоднородности свойств нефти в залежи.**



## Фотоколориметрия нефти

Систематические результаты измерения *коэффициента светопоглощения* можно использовать для:

- ❖ определения направления и скорости перемещения нефти в залежи;
- ❖ оценки дебита отдельных пластов в скважинах, вскрывших одним фильтром несколько пластов;
- ❖ определения пласта, в котором образовалась трещина при гидроразрыве;
- ❖ контроля за эффективностью дострела новых пластов;
- ❖ проверки результатов ремонтных (изоляционных) работ;
- ❖ выявления изменений в работе отдельных пластов при изменении режима работы скважин и т.д.

## Температура насыщения нефти парафином

**Температура насыщения пластовых нефтей парафином ( $T_{нас}$ )** - температура, при которой нефть из однофазного состояния при условии термодинамического равновесия переходит в двухфазное (жидкость + твердая фаза).

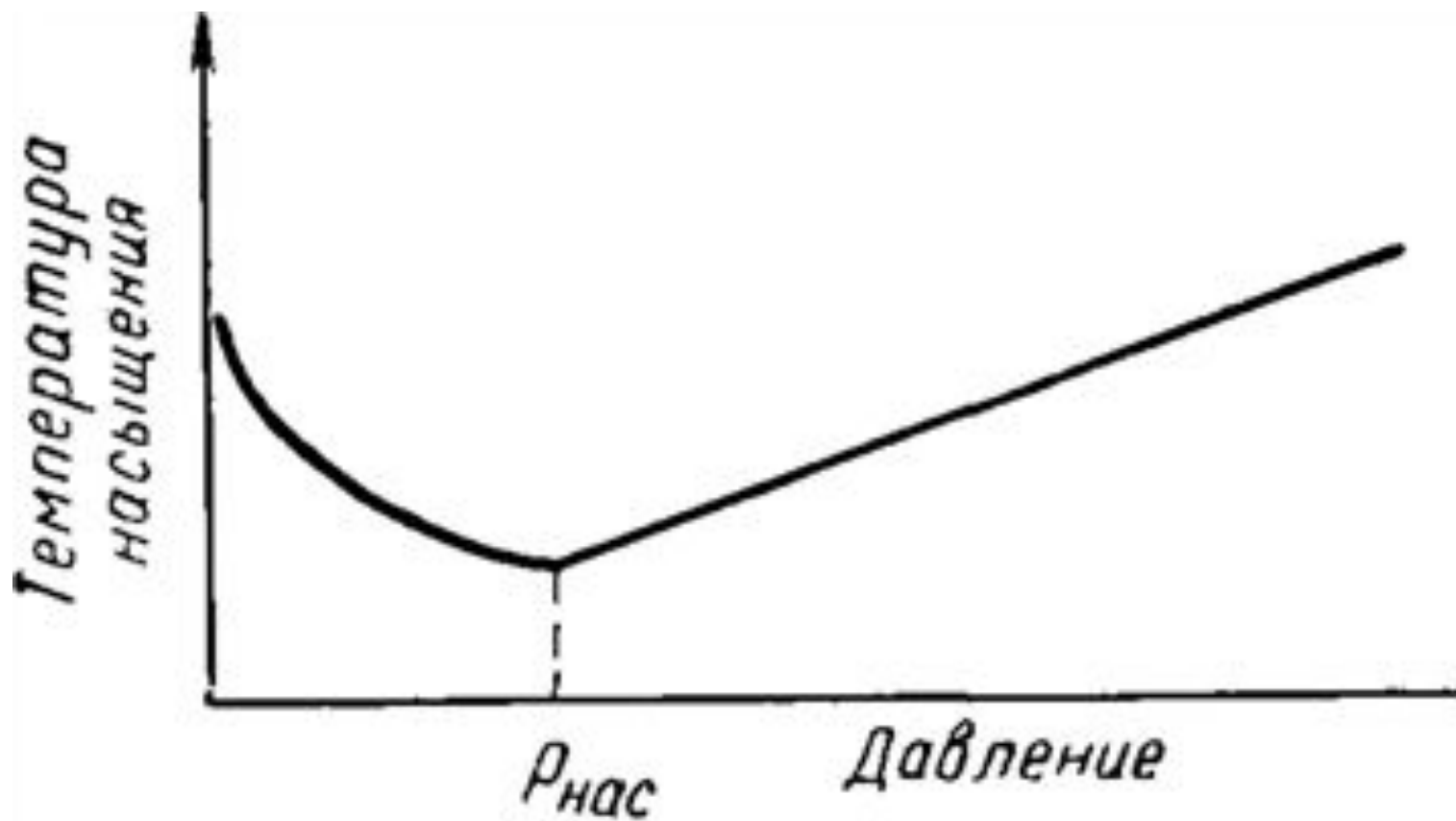
Твердая фаза, выпадающая из нефти наряду с парафинами, содержит также смолы, асфальтены и жидкие углеводороды, всю фазу обычно называют парафином.

Насыщенность пластовых нефтей парафином характеризуют разностью между пластовой температурой и температурой насыщения нефти парафином.

По величине насыщенности парафином пластовые нефти делят на:

- насыщенные или близкие к насыщению парафином ( $T_{нас} \approx T_{пл}$ ).
- недонасыщенные парафином ( $T_{нас} < T_{пл}$ ).
- нефти с большей степенью недонасыщенности парафином или практически не содержащие парафина.

## Температура насыщения нефти парафином



## Методы определения температуры насыщения нефти парафином

- ❖ *Визуальный* (при постепенном охлаждении предварительно нагретой исследуемой нефти, содержащей парафин в растворенном состоянии, достигается такая температура  $t_{нас}$ , при которой парафин начинает выкристаллизовываться из нефти. Появление кристаллов парафина в нефти можно наблюдать с помощью микроскопа.)
- ❖ *Рефрактометрический* (основан на регистрации изменения температурной зависимости показателя преломления нефти вследствие появления в ней кристаллов парафина.)
- ❖ *Фотометрический* (основан на регистрации изменения интенсивности проходящего через нефть светового потока)
- ❖ *Ультразвуковой* (основан на регистрации изменения поглощения проходящих через нефть ультразвуковых волн при появлении кристаллов парафина.)



ТИ

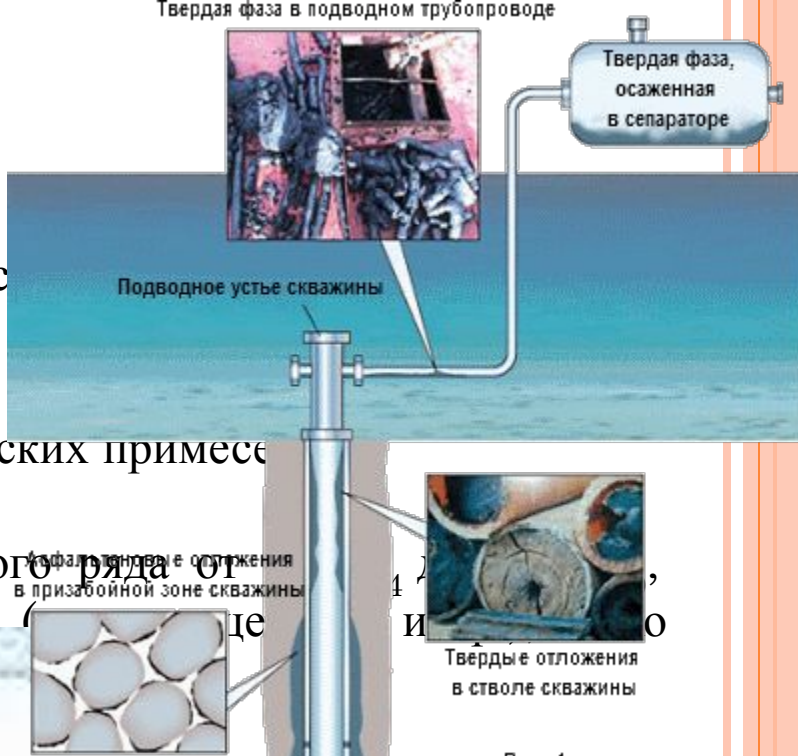
ения с

%),

анических примесей

танового ряда от

ентов (



Т сера и кислород.

нефти в тонком слое (от  
я.

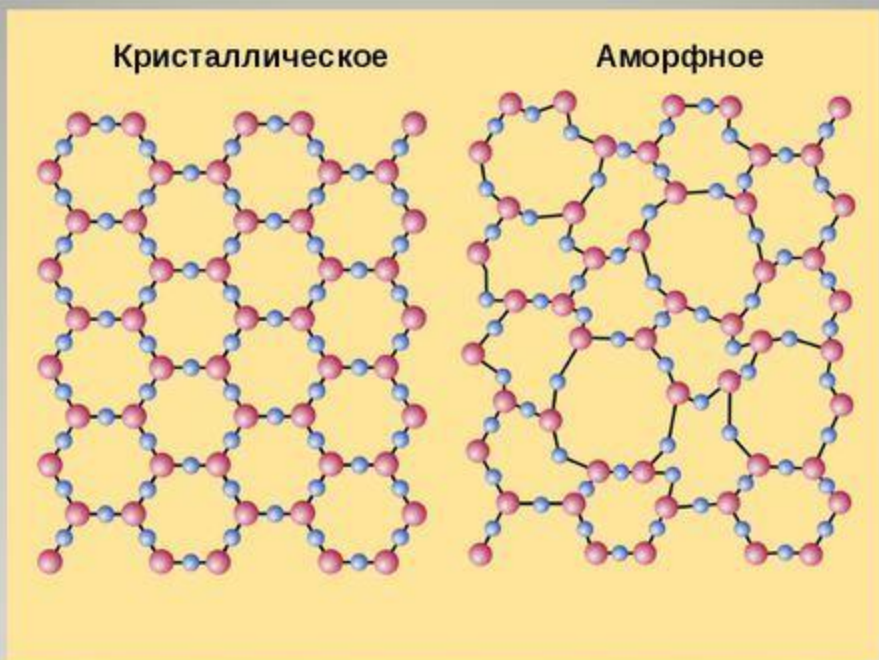
высококонденсированных  
наряду с атомами углерода,



# СУХИЕ ОСАДКИ АСФАЛЬТЕНОВ



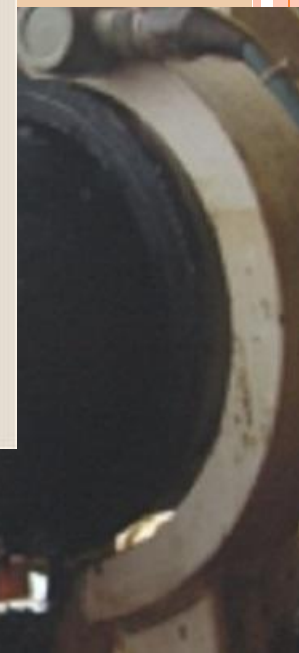
n-C5 (пен  
асфал



**Кристаллическая решетка**

цвета, их  
являются  
ПЛОТНОСТЬ

Асфальтены нефти. Это  
черно-корич  
В асфальтен  
1-9 кислород  
Асфальтены спос  
формирования пл



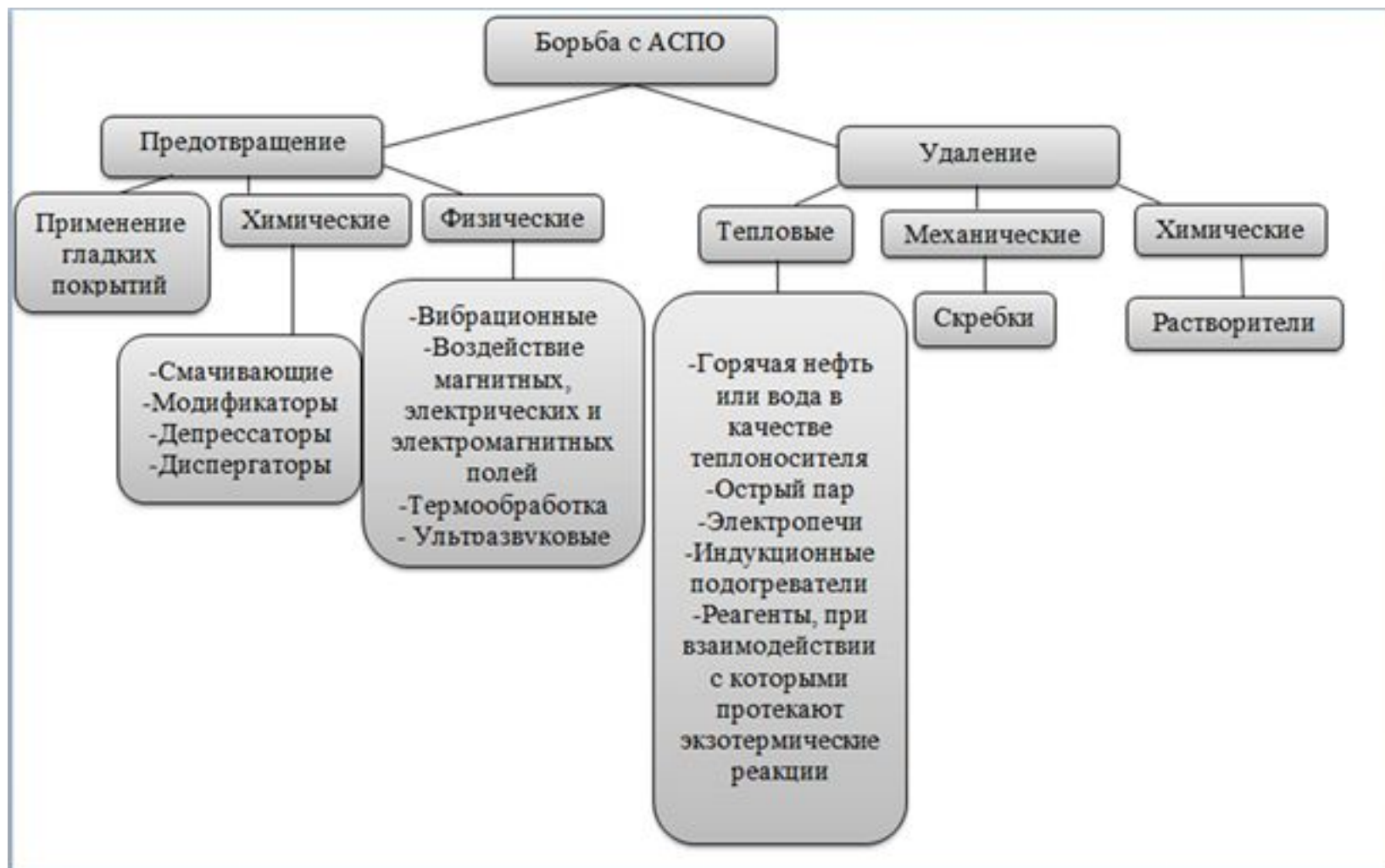
# СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

## АСПО

**Факторы, влияющие на образование парафиновых отложений:**

- ❖ Температура,
- ❖ Давление,
- ❖ Содержание механических примесей, сернистых соединений, асфальтосмолистых веществ,
- ❖ Присутствие воды, пузырьков газа,
- ❖ Физико-химический состав углеводородной смеси,
- ❖ Гидродинамическая характеристика потока,
- ❖ Состав твердых углеводородов и др.

## АСПО







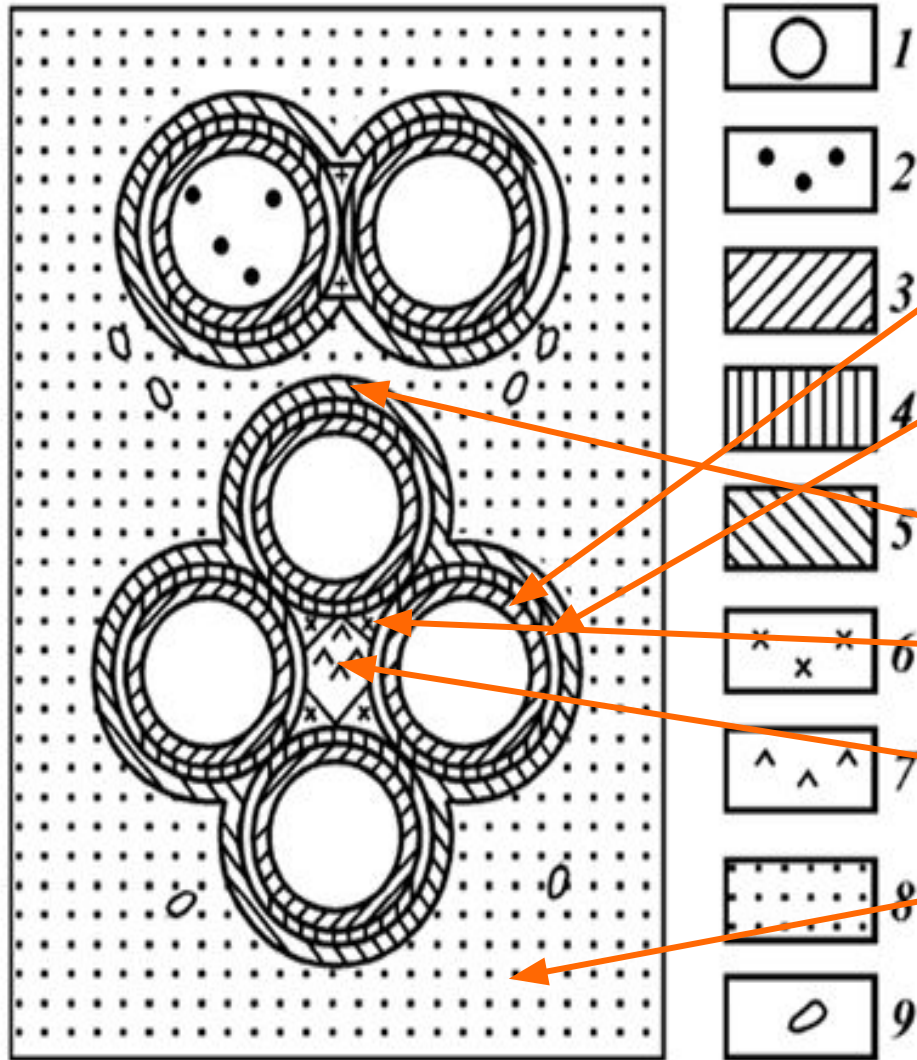
**Классификация вод, выносимых из скважины**

**Методы определения типа воды**

**Состав и классификация пластовых вод**

**Виды остаточной воды**

## Формы залегания воды в породах



### Адсорбированная вода

- ❖ Слой в несколько молекул
- ❖ Адсорбированная вода удерживается очень большим давлением (до 1000 МПа) и по свойствам близка к твердому телу.

### Липосорбированная (рыхлосвязная) вода

- ❖ Толщина слоя – несколько сотен диаметров молекул

### Свободная гравитационная вода

- ❖ Свободно передвигается под действием гравитационных сил;
- ❖ Передает гидростатическое давление;
- ❖ Замещается нефтью и газом при формировании залежей;

## Схема строения водонапорных систем инфильтрационного и элизионного типов

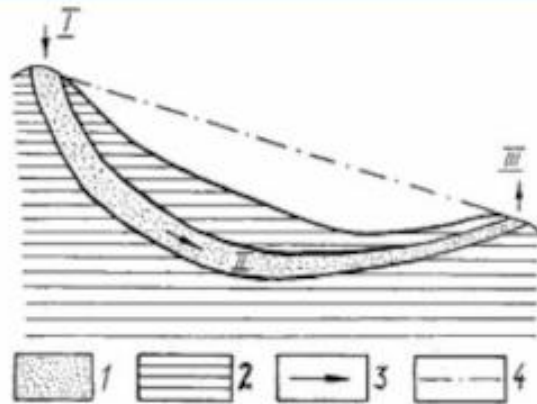


Рис. 7. Схема инфильтрационной водонапорной системы (по С.Б. Вагину):

Породы: I – коллекторы, 2 – водоупоры; 3 – направление движения вод, 4 – пьезометрический уровень. Области: I – питания; II – напора и стока; III – разгрузки

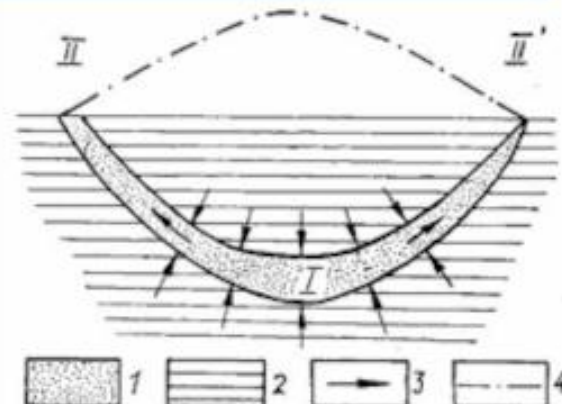


Рис. 8. Схема элизионной геостатической водонапорной системы (по С.Б. Вагину):

Породы: I – породы-коллекторы, 2 – уплотняющиеся глины и глинистые породы, 3 – направление движения пластовых вод, 4 – пьезометрический уровень. Области: I – питание; II и II' – соответственно открытой скрытой разгрузки

## Классификация пластовых вод

### ВИДЫ ПЛАСТОВЫХ ВОД

#### подошвенные

- воды, заполняющие поры коллектора под залежью (залегающая под контуром ВНК или ГВК)

#### краевые (контурные)

- воды, заполняющие поры вокруг залежи (за внешним контуром нефтеносности залежи);

#### промежуточные

- воды водоносных пропластков, иногда залегающих внутри нефтегазоносных пластов

#### остаточные

- вода оставшаяся со времён образования залежи

## Классификация пластовых вод

### ВИДЫ ОСТАТОЧНОЙ ВОДЫ

#### капиллярно связанная вода

- присутствует в узких капиллярных каналах, где интенсивно проявляются капиллярные силы

#### адсорбционная вода

- удерживаемая молекулярными силами у поверхности твердого тела и прочно связанная с частицами пористой среды

#### пленочная вода

- покрывающая гидрофильные участки поверхности твердой фазы

#### свободная вода

- удерживаемая капиллярными силами в дисперсной структуре – ограничивается менисками на поверхностях раздела вода-нефть, вода-газ



## Классификация пластовых вод

### посторонние (чуждые) воды

#### верхние

- воды водоносных горизонтов (пластов), залегающих выше данного нефтегазоносного

#### нижние

- воды всех горизонтов (пластов), залегающих ниже данного нефтегазоносного

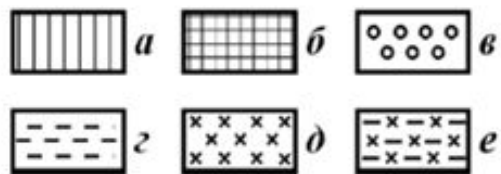
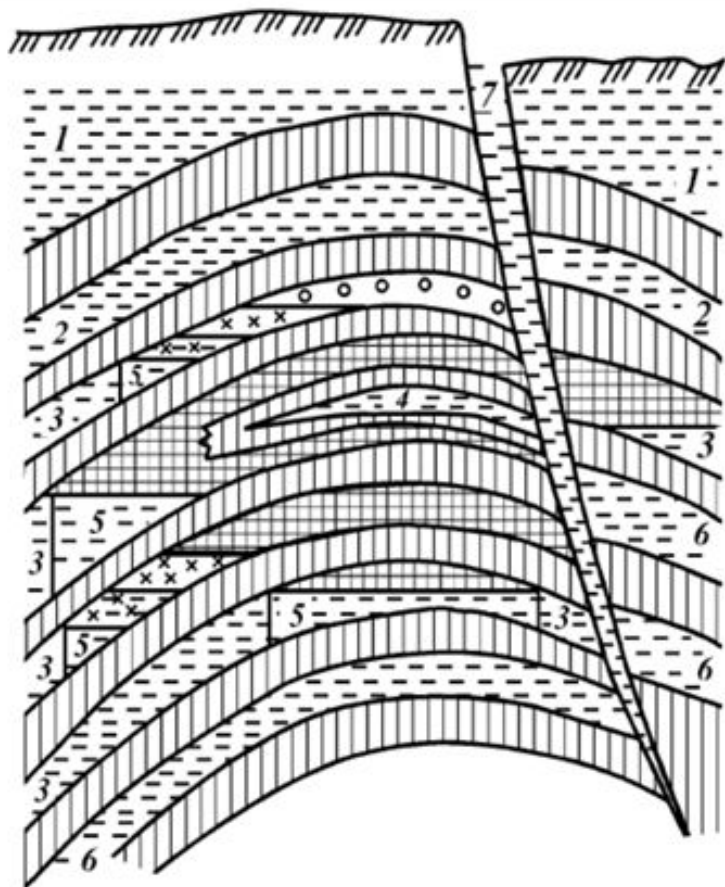
#### грунтовые

- гравитационная вода первого от поверхности земли постоянного горизонта (расположенного на первом водоупорном слое), имеющая свободную поверхность

#### тектонические

- воды, циркулирующие в зонах нефтегазоносности по дизъюнктивным нарушениям.
- могут проникать в нефтегазоносные пласты и вызывать обводнение скважин при разработке залежей

## Классификация пластовых вод



а — непроницаемые породы;  
б — нефть;  
в — газ;

вода:

г — минерализованная;  
д — конденсационная;  
е — смешанная конденсационная и минерализованная;

ВИДЫ ВОД:

1 — грунтовые;  
2 — верхние пластовые;  
3 — краевые (контурные);  
4 — промежуточные;  
5 — подошвенные;  
6 — нижние пластовые;  
7 — тектонические

## Классификация пластовых вод

**Искусственно введенные (техногенные)** - воды, закачанные в пласт для поддержания пластового давления, а также попавшие при бурении скважин (фильтрат промывочной жидкости) или при ремонтных работах.

**Воды, находящиеся в переходной зоне** и существующие там, где поверхности контакта нефть – вода и зеркала чистой воды (краевой или подошвенной) не совпадают. Жидкость, заполняющая эту переходную зону, представляет собой нефтеводяную эмульсию.

**Конденсационные и (или) конденсатные воды** обычно получают вместе с газом при эксплуатации газовых и газоконденсатных залежей, а иногда и появляются при разработке нефтяных залежей, содержащих много газа:

а) конденсатные воды, представляющие обычные краевые воды, увлеченные в скважины газом или захваченные таким путем пары воды из газонасыщенной части пласта, конденсирующиеся в осушителях;

б) конденсационные воды, сконденсировавшиеся в пласте при формировании залежей



## Химическая классификация пластовых вод

**Классификация В. А. Сулина** основана на генетическом принципе, согласно которому формирование химического состава вод происходит в определенных природных условиях (континентальных, морских, глубинных) и вследствие процессов взаимодействия вод с породами или вод различного генезиса между собой. При этом происходит их обогащение специфическими компонентами.

В основу классификации положены три основных коэффициента, в %-экв/л:  
 $rNa/rCl$ ,  $(rNa-rCl)/rSO_4$ ,  $(rCl-rNa)/rMg$ .

Тип вод			
I – сульфатно-натриевый	>1	<1	-
II – гидрокарбонатно-натриевый	>1	>1	-
III – хлоридно-кальциевый	<1	-	>1
IV – хлоридно- магниевый	<1	-	<1

## Методы определения типа вод

**Общий анализ** проводят с целью определения общей характеристики воды, достаточной для суждения о ее ионно-солевом составе и для классификации.

**Стандартный (шестикомпонентный) анализ** включает в себя :

- ❖  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$
- ❖ часто добавляются еще ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- ❖ Плотность;
- ❖  $pH$  воды.

**сульфат-ион ( $\text{SO}_4^{2-}$ )** обычно определяют весовым методом;  
**кальций и магний** – весовыми или объемными методами;  
**хлор и гидрокарбонат-ион ( $\text{HCO}_3^-$ )** – объемными методами;  
**йод** определяют объемными или колориметрическими методами;  
**бром и аммоний ( $\text{NH}_4$ )** можно определять колориметрически.

## Методы определения типа вод

**Специальные анализы** достаточно разнообразны.

При исследованиях подземных вод с нефтегазопромысловыми и нефтегазопромысловыми целями к стандартному набору определений обычно добавляются определение:

- ионов  $J^-$ ;  $B^-$ ,
- органических веществ,  $NH_4^+$ ,
- часто  $B_2O_3^{2-}$ ,  $HS^-$ ,
- иногда  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,
- полуторных окислов и некоторых других веществ.

Также **специальные технические анализы** производят с целью и т. п. оценки пригодности воды для закачки в нефтеносные пласты и для питания паровых котлов, для оценки «агрессивных» и коррозионных свойств вод

Анализ вод можно выполнять в стационарных лабораториях или при помощи портативных полевых гидрохимических лабораторий.

# Лекция 8



**Физико-химические свойства пластовых вод**

**Причины выпадения неорганических остатков из попутно добываемых вод и методы борьбы с ними**

**Газо-, водо-, нефтенасыщенность и методы ее определения**

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Плотность

**Плотность** пластовой воды зависит от ее минерализации, пластовых давления и температуры.

**При высоких пластовых температурах** плотность пластовой воды меньше плотности воды в поверхностных условиях (не более чем на 20%).

**При низких пластовых температурах**, например, в зоне развития многолетнемерзлых пород, плотность воды может быть равной плотности воды в поверхностных условиях или даже больше ее.

Плотность пластовой воды:  $1010-1210 \text{ кг/м}^3$ ,

Пластовые воды месторождений нефти и газоконденсата Томской области имеют небольшую плотность:

- для мезозойских месторождений –  $1007-1014 \text{ кг/м}^3$ ;
- для палеозойских –  $1040-1048 \text{ кг/м}^3$ ;
- сеноманские воды –  $1010-1012 \text{ кг/м}^3$ .

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Вязкость

**Вязкость** воды в пластовых условиях зависит, в основном, от температуры и минерализации.

- ❖ С возрастанием минерализации вязкость возрастает ?
- ❖ Наибольшую вязкость имеют хлоркальциевые воды по сравнению с гидрокарбонатными и они приблизительно в 1,5-2 раза больше вязкости чистой воды.
- ❖ С возрастанием температуры вязкость уменьшается ?
- ❖ От давления вязкость зависит незначительно.

Вязкость пластовых вод нефтяных и газовых месторождений составляет 0,2-1,5 мПа·с.

### Изменение вязкости воды в зависимости от температуры

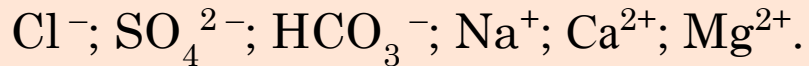
Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60
Вязкость, мПа·с	1,79	1,31	1	0,8	0,66	0,55	0,47
Температура, °С	70	80	90	100	110	140	160
Вязкость, мПа·с	0,41	0,36	0,32	0,28	0,26	0,2	0,17

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Минерализация

**Минерализацией** воды называется суммарное содержание в воде растворенных солей, ионов и коллоидов, выражаемое в г/л раствора.

Определяется наличием шести главных ионов:



Растёт с глубиной залегания пластов.

**По степени минерализации** пластовые воды делятся на четыре типа:

- пресные ( $Q \leq 1$  г/л).
- солоноватые ( $1 < Q < 10$  г/л);
- солёные ( $10 < Q < 50$  г/л);
- рассолы ( $Q > 50$  г/л);

В пластовой воде содержатся **ионы растворённых солей**:

- анионы:  $\text{OH}^-; \text{Cl}^-; \text{SO}_4^{2-}; \text{CO}_3^{2-}; \text{HCO}_3^-;$
- катионы:  $\text{H}^+; \text{K}^+; \text{Na}^+; \text{NH}_4^+; \text{Mg}^{2+}; \text{Ca}^{2+}; \text{Fe}^{3+};$
- Ионы микроэлементов:  $\text{I}^-; \text{Br}^-;$
- Коллоидные частицы:  $\text{SiO}_2; \text{Fe}_2\text{O}_3; \text{Al}_2\text{O}_3;$
- нефтяные кислоты и их соли.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Минерализация

До 80-90% от общего содержания солей составляют хлористые соли.

В количественном отношении катионы солей располагаются в следующий ряд:  
 $\text{Na}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ .

Пластовые воды  
по типу растворенных солей

Хлоркальциевые  
(хлоркальциево-магниевые)

В основном, соли соляной кислоты – хлориды ( $\text{Cl}^-$ ) и др., не входящие в гидрокарбонатные

Гидрокарбонатные  
(гидрокарбонатно-натриевые, щелочные)

Определяется солями угольной кислоты, необходимо наличие карбонат- $\text{CO}_3^{2-}$ , или бикарбонат –  $\text{HCO}_3^-$  аниона.



# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Электропроводность

Минерализованные воды - хорошие проводники электрического тока.

**Удельная электропроводность** ( $\chi$ ) характеризует количество электричества, которое протекает в 1 секунду через 1 см<sup>2</sup> поперечного сечения раствора электролита ( $S$ ) при градиенте электрического поля в 1 Ом ( $R$ ) на 1 см длины ( $L$ ).

В системе СИ измеряется в  $[\text{Ом}\cdot\text{м}]^{-1}$ , СГС -  $[\text{Ом}\cdot\text{см}]^{-1}$ .

Вещество	Удельная электропроводность, $[\text{Ом}\cdot\text{м}]^{-1}$
Речная вода	$10^{-1}-10^{-2}$
Пластовая вода	$10^{-1}-1$
Морская вода	3-4
Вода с 5% содержанием NaCl	6,6
Вода с 20% содержанием NaCl	20
Нефть	$0,5 \cdot 10^{-7}-0,5 \cdot 10^{-6}$
Газоконденсат	$10^{-10}-10^{-16}$

## Жесткость

**Жёсткость** - суммарное содержание растворённых солей двухвалентных катионов: кальция, магния и железа.

## ЖЁСТКОСТЬ

### временная (карбонатная) $J_k$

- обусловлена содержанием в воде карбонатов или гидрокарбонатов двухвалентных металлов: кальция, магния, железа
- устраняют термическим методом, длительным кипячением или химическим методом – добавлением гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

### постоянная жёсткость (некарбонатная) $J_{нк}$

- обусловлена наличием в воде сульфатов или хлоридов (или соли других кислот) двухвалентных металлов: кальция, магния, железа.
- устраняют химическим способом с помощью добавления соды или щёлочи

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Жесткость

**Общая жёсткость воды :**

$$Ж_0 = Ж_К + Ж_Н$$

**Жёсткость воды** оценивается содержанием в ней солей в миллиграмм-эквивалентах на литр.

$Ж_К, Ж_Н$  [мг-экв./л] оценивают как сумму жесткостей всех  $i$ -ых ионов ( $\sum g_i$ ):

$$Ж_0 = \sum g_i$$

**Жесткость иона** оценивается отношением массы иона к его эквиваленту:

$$g_i = \frac{m_i}{\varepsilon_i}$$

$m_i$  – концентрация  $i$ -го иона в воде (мг/л);  $\varepsilon_i$  – эквивалент  $i$ -го иона.

**Эквивалент иона** оценивается отношением молекулярной массы иона ( $M_i$ ) к его валентности ( $n$ ):

$$\varepsilon_i = \frac{M_i}{n}$$

$M_i$  – молекулярная масса иона;

$n$  – валентность иона.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Жесткость

Природные воды в зависимости от содержания в них двухвалентных катионов кальция, магния, железа подразделяются на следующие типы:

- очень мягкая вода – до 1,5 мг-экв./л;
- мягкая вода – 1,5-3,0 мг-экв./л;
- умеренно жёсткая вода – 3,0-6,0 мг-экв./л;
- жёсткая вода – более 6 мг-экв./л.

Жесткость пластовой воды и ее тип по жесткости определяется экспериментально-расчетным путем.

## Показатель концентрации водородных ионов рН

Показатель **рН** характеризует активную часть ионов водорода, которая образовалась в результате диссоциации молекул воды и определяется по формуле:

$$pH = - \lg C_{H^+} ,$$

где  $C_{H^+}$  - концентрация ионов водорода

В зависимости от показателя **рН** воды подразделяются на:

- нейтральные ( $pH = 7$ );
- щелочные ( $pH > 7$ );
- кислые ( $pH < 7$ ).

С возрастанием температуры рН уменьшается и это обстоятельство необходимо учитывать при закачке воды в пласт.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Газосодержание

- ❖ Газосодержание пластовой воды влияет на свойства воды не значительно и не превышает  $1,5-2,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , обычно оно равно  $0,2-0,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ .
- ❖ В составе водорастворенного газа преобладает метан, затем следует азот, углекислый газ, гомологи метана, гелий и аргон.
- ❖ Растворимость газов в воде значительно ниже их растворимости в нефти.
- ❖ При увеличении минерализации воды их растворимость уменьшается

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Сжимаемость

**Коэффициент сжимаемости** воды характеризует изменение единицы объема воды при изменении давления на единицу:

$$\beta_{\text{в}} = - \frac{\Delta V \Delta P}{V}$$

В пластовых условиях  $\beta_{\text{в}}$ : от  $3,7 \times 10^{-10}$  до  $5,0 \times 10^{-10}$  Па<sup>-1</sup>.

При наличии растворённого газа коэффициент сжимаемости воды **увеличивается**, и приближённо может оцениваться по формуле:

$$\beta_{\text{вг}} = \beta_{\text{в}} (1 + 0,05 \cdot S),$$

где  $S$  – количество газа, растворённого в воде, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Сжимаемость минерализованной воды **уменьшается** с увеличением концентрации солей.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Объемный коэффициент

**Объёмный коэффициент** пластовой воды характеризует отношение удельного объёма воды в пластовых условиях к удельному объёму воды в стандартных условиях:

$$b_{\text{пл.в.}} = \frac{v^{\text{пласт}}}{v^{\text{ст.у.}}}$$

Объёмный коэффициент изменяется в пределах 0,99-1,06.

Увеличение пластового давления способствует **уменьшению** объёмного коэффициента, а рост температуры – **увеличению**.

Объёмный коэффициент пластовой воды нефтяных и газовых месторождений зависит от **минерализации, химического состава, газосодержания, пластовых давления и температуры** и колеблется от 0,8 до 1,2.

Наиболее влияют на его величину пластовая температура и минерализация.



## Выпадение кристаллических осадков

Разработка многих нефтяных и газовых месторождений часто осложняется выпадением неорганических солей из попутно извлекаемой воды в нефтепромысловом оборудовании и на различных участках пласта.

Основные компоненты в большинстве отложений:

- карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ),
- сульфат кальция (гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ангидрит  $\text{CaSO}_4$ ),
- сульфат бария ( $\text{BaSO}_4$ ).

В значительных количествах в составе отложений имеются различные примеси:

- сульфат стронция ( $\text{SrSO}_4$ ),
- карбонат стронция ( $\text{SrCO}_3$ ),
- карбонат бария ( $\text{BaCO}_3$ ),
- карбонат магния ( $\text{MgCO}_3$ ),
- хлорид натрия,
- сульфат радия.

Встречаются механические примеси, продукты коррозии (окислы железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , сульфид железа  $\text{FeS}_2$ ) и др.

## Выпадение кристаллических осадков

**Образование кристаллических неорганических солей** как процесс состоит из ряда основных этапов:

- ❖ пересыщение раствора солями;
- ❖ зародышеобразование;
- ❖ рост кристаллов;
- ❖ перекристаллизация.

**Пересыщение раствора солями** относительно какого-либо компонента связано с увеличением концентрации последнего выше равновесной (растворимости).

Условием возникновения этого процесса является наличие минерализованной попутно добываемой воды, в которой может быть растворено большое количество неорганических солей.

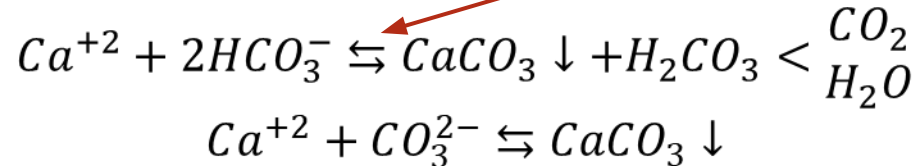
При дополнительном закачивании воды возможна химическая несовместимость с пластовыми водами, в результате чего образуется пересыщенный раствор.

## Выпадение кристаллических осадков

### 1. Изменение термодинамических условий

При изменении термодинамических условий происходит выпадение карбонатов кальция по схемам:

В пластовых водах  $|HCO_3^-| \gg |CO_3^{2-}|$  и образование осадков происходит в основном по схеме:



В отличие от большинства неорганических солей кальцит лучше растворяется в воде с уменьшением температуры.

Влияние парциального давления  $CO_2$  на растворимость  $CaCO_3$  в воде имеет зависимость:

	0,0001	0,01	0,1	1,0
	60	400	920	2125

## Выпадение кристаллических осадков

### 1. Изменение термодинамических условий

Влияние температуры на растворимость (в мг/л) сульфатов кальция и бария в воде

Сульфатные соли									
	0	20	25	40	50	80	92	95	100
Ангидрит	-	3000	-	2200	-	1080	-	-	660
Гипс	1759	2036	2080	2097	-	1996	-	-	1619
Барит	-	-	2,8	-	3,2	3,2	3,9	3,6	-

Влияние давления на растворимость (в мг/л) сульфатов кальция

Растворимость $N$ , мг/л	2,08	2,12	2,33	2,46
Давление, МПа	0,1	4,1	10,1	16,1

## Выпадение кристаллических осадков

### 2. Изменение химического состава пластовых вод

Влияние содержания $CaCl$ на растворимость некоторых солей в воде										
Содержание $NaCl$ , г/л	Растворимость $N$ , мг/л									
	0	40	50	100	120	150	200	250	300	350
$CaCO_3$ ( $t=20^\circ C$ )	-	-	1632	1736	1750	1720	1576	1416	1256	1056
$BaSO_4$ ( $t=25^\circ C$ )	2.8	18.4	-	26.8	28.4	-	-	-	-	-
Сульфат кальция ( $t=20^\circ C$ )	3200	-	6000	7000	-	7280	7200			

Для месторождений, разработка которых осложнена солеотложениями, характерны пластовые воды хлоркальциевого типа. В таких водах растворимость гипса, например, невелика. Если при отсутствии в воде хлористого кальция равновесная концентрация гипса составляет 2080 мг/л, то при содержании в растворе 367,85 г/л  $CaCl_2$  она уменьшается до 32 мг/л. Влияние содержания  $G$  хлористого кальция на растворимость  $N$  сульфата кальция приведено ниже:

Влияние содержания $CaCl$ на растворимость сульфата кальция										
$G$ г/л,	367,85	280,30	192,91	97,02	51,53	32,05	25,77	11,96	7,49	0
$N$ , мг/л	32	203	465	841	1016	1080	1096	1181	1244	2080

## Выпадение кристаллических осадков

### 3. Поступление на забой скважины вод разных горизонтов

При эксплуатации Майкопского газоконденсатного месторождения из-за некачественного цементирования скважин и значительной разницы в давлениях газ и воды перетекали из одного горизонта в другой.

Смешение щелочных вод I и II горизонтов, содержащих большое количество  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ , с водами III горизонта приводило к образованию солевых осадков за счет протекания следующих химических реакций:



## Выпадение кристаллических осадков

### 3. Тепловые методы разработки

При этих методах разработки нефтяных месторождений в процессе закачки воды в залежи, находящиеся на больших глубинах, при высоких температурах возможно частичное или полное растворение воды в нефти.

На практике для борьбы с солеотложениями чаще используют меры по их удалению, чем методы предупреждения:

- ❖ При отложениях солей карбонатов с помощью соляной кислоты хорошо удаляются карбонаты кальция и магния.
- ❖ Для борьбы с рыхлыми отложениями гипса в начальный период загипсовывания оборудования используются 10-15%-ные растворы карбоната и бикарбоната натрия и калия. При этом гипс преобразуется в карбонат кальция, который затем удаляют соляной кислотой.
- ❖ Для удаления плотных, плохо проницаемых осадков применяют более эффективные растворы: гидроокиси натрия и калия, 20%-ный раствор каустической соды.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

## Борьба с солеотложениями

Другие факторы, способствующие возникновению солеотложений — выщелачивание солей, содержащихся в пласте, процессы обогащения закачиваемых вод солями при их контакте с погребенными водами, повышение растворимости воды в нефти с увеличением температуры.

На практике для борьбы с солеотложениями чаще используют меры по их удалению, чем методы предупреждения:

- ❖ При отложениях солей карбонатов с помощью соляной кислоты хорошо удаляются карбонаты кальция и магния.
- ❖ Для борьбы с рыхлыми отложениями гипса в начальный период загипсовывания оборудования используются 10-15%-ные растворы карбоната и бикарбоната натрия и калия. При этом гипс преобразуется в карбонат кальция, который затем удаляют соляной кислотой.
- ❖ Для удаления плотных, плохо проницаемых осадков применяют более эффективные растворы: гидроокиси натрия и калия, 20%-ный раствор каустической соды.