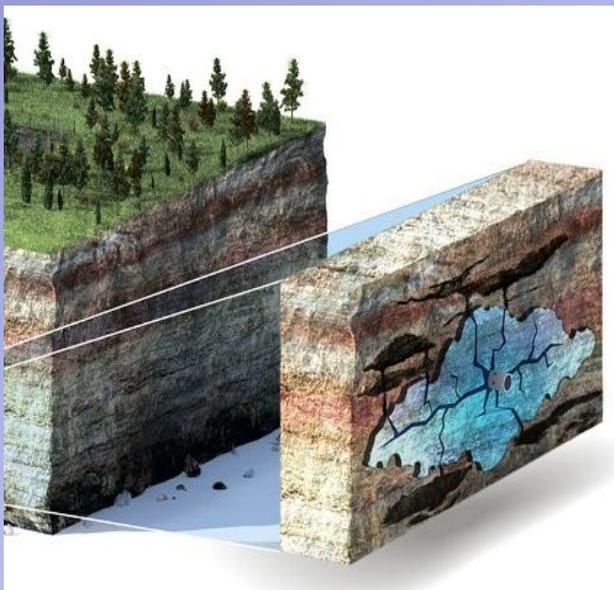


**НАО «КАРАГАНДИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АБЫЛКАСА САГИНОВА»**

Кафедра «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых»



ЛЕКЦИЯ

Тема: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ФЛЮИДОВ

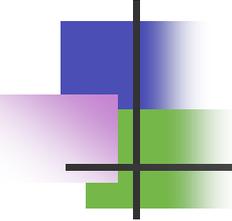
Дисциплина: Петрофизика
нефтяного пласта

Образовательная программа:
7М07201 «Геофизические методы
поисков и разведки МПИ»



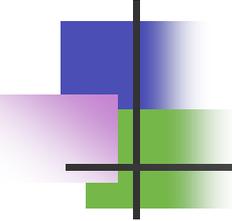
Автор:

к.т.н., доц. Пономарева М.В.



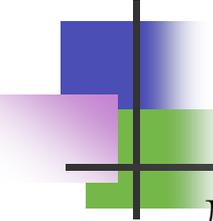
План лекции

1. Виды залежей природных флюидов
2. Пластовые жидкости и газы
3. Состав и классификация нефтей
4. Состав и классификация природных газов
5. Физические свойства нефтей
6. Свойства природных газов



Цель лекции

Цель лекции – рассмотреть виды залежей природных флюидов; пластовых жидкостей и газов; состав и классификацию нефтей и природных газов; изучить физические свойства нефтей и природных газов, а так же методики их определения.

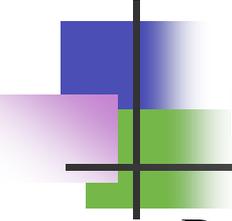


Роль и место темы лекции в дисциплине, связь с другими дисциплинами

Дисциплина «Петрофизика нефтяного пласта» дает понятие об основных физических и физико-химических свойствах пластов-коллекторов, связей петрофизических величин между собой и с геофизическими параметрами, методики определения того или иного петрофизического свойства нефтяных пластов.

Эти знания необходимы для углубленного изучения видов залежей природных флюидов; пластовых жидкостей и газов; состава и классификации нефтей и газов, а так же методики их определения. Знание физико-химических свойств природных флюидов позволяет осуществить наиболее эффективную и рентабельную нефтедобычу, поэтому их изучение является весьма важной и актуальной задачей.

Знания полученные при изучении материалов данной лекции используются при изучении таких дисциплин как «Интерпретация промыслово-геофизических исследований», «Спецкурс эксплуатации нефтегазовых месторождений», при прохождении профессиональных практик и написании магистерской диссертации.

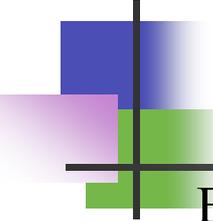


Виды залежей природных флюидов

Виды нефтегазовых залежей различают не только по их строению, но и по содержанию в них флюидов, их соотношению и фазовому состоянию. В продуктивных отложениях земной коры содержатся вода и углеводороды. В зависимости от состава, температуры и давления они могут находиться в залежи в различных состояниях – **твердом, газообразном, жидком и в виде газожидкостных смесей.**

Если газа в залежи много по сравнению с объемом нефти, то газ располагается в виде **газовой шапки**, причем в ней содержится и часть жидких углеводородов нефти в виде паров.

Кроме того, под высоким давлением в пласте плотность газа становится приблизительно равной плотности легких углеводородов, при этом и тяжелые углеводороды могут частично растворяться в газе.

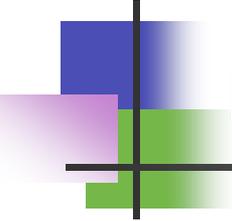


Виды залежей природных флюидов

Если газа в залежи мало по сравнению с объемом нефти, а давление достаточно высокое, газ полностью растворяется в нефти (до 1000 м³ газа в 1 м³ нефти) и тогда газонефтяная смесь залегает в **однородном (жидком) состоянии**.

В зависимости от условий залегания и количественного соотношения нефти и газа, залежи подразделяются на следующие виды:

1. Нефтяные (с различным содержанием нефтяного газа)
2. Газонефтяные (с большой газовой шапкой)
3. Чисто газовые
4. Газоконденсатные (добывают светлые углеводороды с большим газовым фактором: более 1000 м³ газа на 1 тонну нефти)
5. Газогидратные
6. Битумные

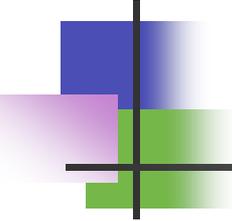


Виды залежей природных флюидов

Существование газогидратных залежей доказано в последние годы. Газ в таких залежах содержится в твердом (гидратном) состоянии. Это обусловлено свойством газа, при определенных давлениях и температуре, соединяться с водой и образовывать гидраты. Районы распространения газогидратных залежей в основном приурочены к зоне распространения многолетней мерзлоты.

Глубина их залегания 2-2,5 тыс.м. В битумных залежах углеводороды находятся в твердом или малотекучем состоянии.

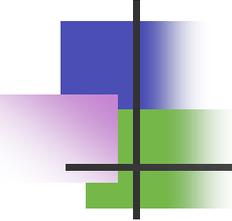
Но чаще всего четких границ между типами залежей нет, а в процессе разработки физическое состояние и свойства углеводородов постоянно меняются, поэтому необходимо знать все эти изменения в широком диапазоне давлений и температур.



Пластовые жидкости и газы

Основными веществами, находящимися в земной коре, являются вода и углеводороды. В этих веществах могут содержаться в виде примесей многие элементы и химические соединения. Установлено 425 углеводородных соединений, в которых соотношение углерода к водороду соответствует 5:1, а 0,02% в составе природных углеводородов составляет практически все элементы из таблицы Менделеева.

Подземные воды почти всегда являются минерализованными, то есть содержат в растворенном состоянии соли. В углеводородных газах, насыщающих горные породы, в качестве примесей могут находиться **сероводород H_2S , углекислый газ CO_2 , инертные газы.** Общее количество солей в подземных водах колеблется от долей % до 40-50% по весу (рассолы), а в морской воде – 3-4% соли.



Пластовые жидкости и газы

Наиболее распространены соли **серной H_2SO_4 , угольной H_2SO_3 , азотной HNO_3 кислоты** (то есть с металлами Na, K, Mg, Ca, Fe и др.). Кроме того, в водах могут быть йод и бром.

Основной ряд углеводородов, представленных в нефтяных и газовых залежах соответствует порядковому номеру **$n=18$** и более.

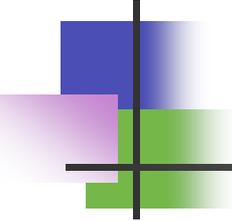
Все они при нормальных условиях (давлении 1 атм, температура $20^{\circ}C$) находятся в **различных фазовых состояниях**:

$C_1 \div C_2$ (метан, этан, этилен C_2H_4) – газы;

$C_3 \div C_4$ (пропан, бутан, пропилен C_3H_6 , бутилен C_4H_8) – находятся в парообразном состоянии, при повышенных давлениях – жидкости;

$C_5 \div C_{17}$ – жидкости (бензиновая фракция);

$n \geq C_{18}$ – твердые соединения.

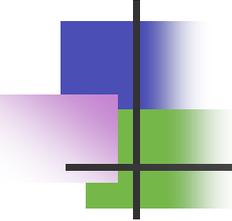


Состав и классификация нефтей

Наиболее широко в нефти представлены углеводороды трех классов:

1) Метановый (парафиновый) ряд – алканы общего состава C_nH_{2n+2} . Углеводороды парафинового ряда характеризуются значительной химической инертностью. Это свойство обусловлено сохранением их в естественных условиях в нефтях в течение геологических периодов. Они присутствуют во всех фракциях. Содержание в нефти углеводородов метанового ряда составляет примерно 20%.

2) Полиметиленовые (нафтеновые) углеводороды – циклоалканы C_nH_{2n} (например, C_3H_6 – циклопропан). Существуют также углеводороды с такой же формулой C_nH_{2n} , но не являющиеся циклическими – это так называемый олефиновый ряд (первый член C_2H_4 – этилен), они более химически активны, чем парафины, поэтому реже встречаются в природных нефтях.



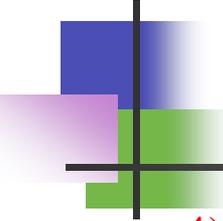
Состав и классификация нефтей

Имеются также ненасыщенные олефины: диолефины с формулой C_nH_{2n-2} , самый простой из них – ацетилен C_2H_2 .

Циклопарафины стабильны в химическом отношении и часто встречаются в природных нефтях. Содержание в нефти нафтеновых углеводородов колеблется от 25 до 75%.

3) Ароматические, то есть углеводороды циклического строения с бензольным кольцом C_nH_{2n-6} . Эти соединения достаточно стабильны и часто встречаются в природных нефтях.

Содержание в нефти ароматических углеводородов составляет 15-20%.

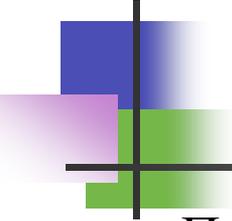


Состав и классификация нефтей

4) Другие органические соединения.

В состав природных нефтей входят, хоть и в небольших количествах (0,1-2%) кислородные соединения, главным образом в состав нафтеновых и жирных кислот. Эти вещества способны входить в соединения со щелочами, содержащимися в воде, и образовывать растворимые в воде мыла – поверхностно активные вещества (ПАВ).

Асфальто-смолистые вещества (АСВ) – неотъемлемая часть большинства нефтей, представляющие собой гетерогенные (серо-, кислород- и азотсодержащие) соединения различного строения и молекулярной массы. Их массовая доля от 4-5 до 20% и более. Высокое содержание этих веществ в нефтях осложняет процесс их переработки, а содержание их в топливах и маслах способствует коксообразованию и нагарообразованию.

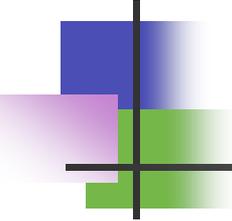


Состав и классификация нефтей

При отгонке из нефти легких фракций смолы и асфальтены остаются в виде густой смолистой массы (гудрона).

Характерные особенности **асфальто-смолистых веществ** – значительные молекулярные массы (у смол она колеблется в интервале 465 – 1080, у асфальтенов – от 1200 до 3250). Эти соединения являются, как правило, полярными и парамагнитными.

Парамагнетизм нефтей связан с асфальтеновой фракцией, при этом парамагнитной может быть почти каждая молекула в асфальтенах. В смолах и асфальтенах сосредоточены большая часть присутствующих в нефти гетероэлементов и практически все металлы. Предполагается, что асфальтены имеют кристаллическую структуру с аморфными включениями, а окружающие их сольватные слои состоят из диамагнитных молекул смол.

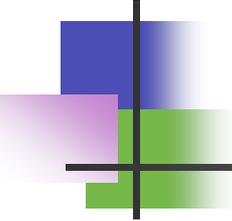


Состав и классификация нефтей

Смолы в чистом виде – жидкие или полужидкие вещества от темно-желтого до коричневого цвета с плотностью от 1000-1070 кг/м³. Именно смолам нефть обязана своей темной окраской.

Особенность смол – способность превращаться в асфальтены (на свету, более интенсивно – при нагревании и продувке воздухом). Асфальтены, в отличие от смол, набухают с увеличением объема и дают коллоидные растворы.

Парафины (углеводородный ряд C₁₇-C₃₅) – бесцветная кристаллическая масса, не растворимая в воде, плотность их – от 907 до 915 кг/м³ при 15⁰С, температура застывания (плавления): 27-71⁰С.



Состав и классификация нефтей

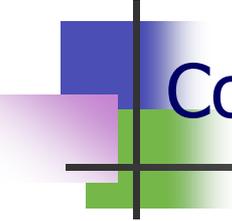
Церезины (углеводородный ряд $C_{36}-C_{55}$) – смесь изопарафинов, которые кристаллизуются в виде мелких игл, т.е. не так прочны как парафины, температура плавления: 65-88 °С.

Большая проблема современной нефтедобывающей промышленности – это борьба с отложениями парафинов в скважинах и призабойной зоне пластов.

5) Неорганические соединения.

Сернистые соединения содержатся почти во всех нефтях. В одних нефтях сера может находиться в свободном виде, в других – в виде соединений (сероводорода), меркаптанов (RSH), сульфидов, тиофенов и др.

Наличие серы в нефтепродуктах – явление отрицательное: снижается качество топлива, происходит коррозия оборудования.

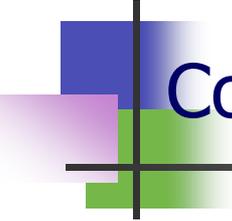


Состав и классификация нефтей

Азотистые соединения – органического происхождения. Наибольшее количество азота находится в тяжелых остатках перегонки нефти. Наличие в бензинах азотистых соединений – явление нежелательное и вредное. В то же время они могут быть использованы в виде добавок к смазочным маслам, как ингибиторы коррозии.

Минеральные примеси – ванадий, фосфор, калий, никель, йод и другие также присутствуют в природных нефтях.

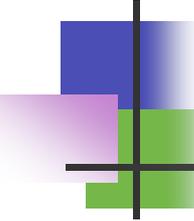
Содержащиеся в нефтях органические и неорганические соединения влияют на свойства поверхностей раздела в пласте и на закономерности движения флюидов.



Состав и классификация нефтей

По содержанию твердых углеводородов и примесей нефть разделяют на следующие классы

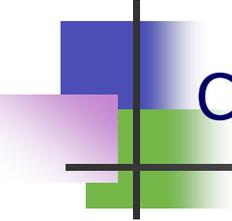
По количеству серы	...смола	...парафина
Малосернистые $\leq 0,5\%$	Малосмолистые $< 18\%$	Малопарафиновые $< 1,5\%$
Сернистые $0,5 \div 2\%$	Смолистые $18 \div 35\%$	Парафиновые $1,5 \div 6\%$
Высокосернистые $> 2\%$	Высокосмолистые $> 35\%$	Высокопарафиновые $> 6\%$



Состав и классификация нефтей

В настоящее время установлено, что в нефтях присутствует более 60 элементов, из них около 30 относятся к металлам. Среди отдельных металлов, содержание которых превышает 10^{-5} %, доминируют: **V** – до 10^{-2} %, **Ni, Fe, Zn, Na, K, Ca, Mn** – до 10^{-3} %, **Hg** – 10^{-5} %. Суммарное содержание в нефтях металлов в среднем колеблется от 0,01 до 0,04 % (масс).

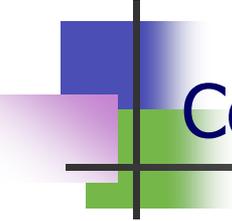
Металлсодержащие соединения нефти и нефтяных систем по своей химической природе – это соли металлов с веществами кислотного характера, элементоорганические и ароматические соединения. Они образуют так называемые металпорфириновые комплексы, содержание которых особенно велико в высоковязких нефтях (до 20 мг/100г нефти) и битумах (до 1 мг/100г).



Состав и классификация нефтей

Ванадилпорфирины в составе асфальтенов вносят значительный вклад в поверхностную активность нефтей, при этом собственная поверхностная активность асфальтенов может быть небольшой.

Природные газы состоят, в основном, из углеводородов гомологического ряда метана C_nH_{2n+2} и неуглеводородных компонентов: углекислого газа (CO_2), азота (N_2), сероводорода (H_2S), соединений, называемых меркаптанами (RSH), аналогичными по строению спиртам, а также ртути и инертных газов (гелий, аргон, криптон, ксенон).



Состав и классификация природных газов

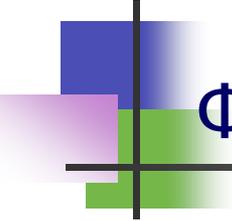
Классификация углеводородных газов в зависимости от их состава может быть представлена тремя группами:

- 1) Сухой газ – метан, этан, этилен.
- 2) Жидкий газ – пропан-бутановая фракция.
- 3) Газовый бензин – пентан, гексан и т.д.

В зависимости от объекта добычи природные газы подразделяют на следующие группы:

- 1) Газы из чисто газовых месторождений (сухой газ).
- 2) Газы, добываемые вместе с нефтью – попутные нефтяные газы (смесь сухого газа, жидкого и газового бензина).

Газы, добываемые из газоконденсатных месторождений, – смесь сухого газа и жидкого конденсата (тяжелых фракций бензина и более тяжелых масляных фракций).



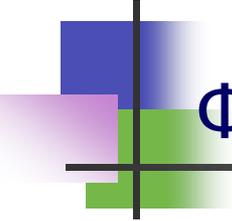
Физические свойства нефтей

Плотность нефти составляет 700-1000 кг/м³ (при нормальных условиях).

С повышением температуры плотность нефти уменьшается, поэтому для приведения ее к нормальным условиям вводят температурную поправку:

$$\rho_{20} = \rho_t + \alpha(t - 20)$$

где α - коэффициент объемного расширения нефти
(0,0006 < α < 0,0008).



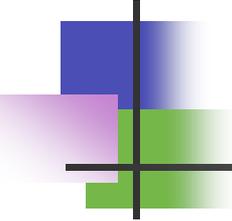
Физические свойства нефтей

Вводят также **относительную плотность** нефти:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_n^{20}}{\rho_B^4}$$

Здесь - ρ_n^{20} плотность нефти при 20 °С,
 ρ_B^4 - плотность воды при 4 °С.

Зависимость плотности нефти от давления (то есть глубины залегания) - неоднозначна.



Физические свойства нефтей

Вязкость

1) **Динамическая вязкость** определяется, как известно, из уравнения Ньютона:

$$F = -\mu \frac{dv}{dx} S$$

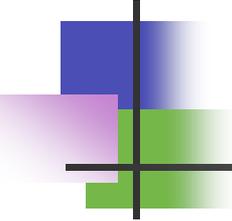
Здесь F – сила трения между слоями жидкости при ее движении; μ – коэффициент динамической вязкости; dv/dx – градиент скорости в направлении, перпендикулярном потоку жидкости; S – площадь соприкосновения слоев.

Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью:

$$\phi = \frac{1}{\mu}$$

2) **Кинематическая вязкость:**

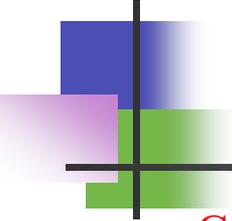
$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$



Физические свойства нефтей

3) **Относительная (условная) вязкость** – показывает во сколько раз кинематическая вязкость нефти при 20⁰С больше вязкости воды при 4⁰С. Единицы измерения условной вязкости – градусы условной вязкости $^{\circ}\text{ВУ}_t$, определяющее отношение времени истечения из вискозиметра 200 см³ нефти ко времени истечения 200 см³ воды при температуре 20 °С.

В пластовых условиях физические свойства нефти существенно отличаются от поверхностных. Это связано с повышением давления и температуры, а так же – способностью нефти растворять в себе газ при высоких давлениях. Поэтому с увеличением давления вязкость нефти уменьшается за счет растворенного в ней газа (более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже).



Физические свойства нефтей

С повышением температуры вязкость нефти уменьшается в соответствии с формулой Френкеля для однородной жидкости:

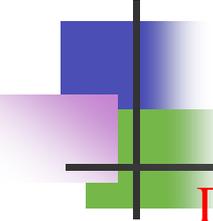
$$\mu_{жс} = \mu_0 e^{\frac{\Delta E}{\kappa T}}$$

где ΔE – энергия активация, необходимая для перехода частиц жидкости из одного состояния равновесия в другое; κ – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

На практике, пользуются экспериментально определяемой зависимостью коэффициента динамической вязкости от температуры. Чаще всего это зависимость вида:

$$\mu_{жс} = \mu_0 e^{-\gamma(T-T_0)}$$

где γ – показатель степени, характерный для данной конкретной нефти в измеренном диапазоне температур $T - T_0$; μ_0 – вязкость нефти при температуре T_0 .



Свойства природных газов

Газ в месторождении – это всегда смесь, которая характеризуется массовыми или молярными концентрациями компонентов.

Массовая концентрация какого-либо компонента:

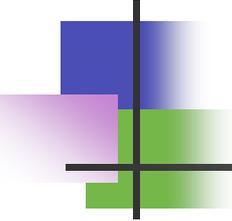
$$c_i^m = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\%$$

m_i – масса i -го компонента в смеси.

Молярная концентрация:

$$c_i^n = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$$

n_i – число молекул i -го компонента в смеси.



Свойства природных газов

Можно ввести и объемную концентрацию:

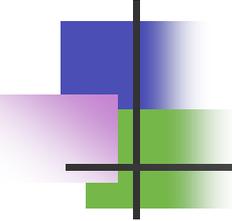
$$c_i^v = \frac{V_i}{\sum V_i} \cdot 100\%$$

где V_i — объем i -го компонента в смеси.

Плотность газа может быть найдена по его средней молекулярной массе, которая определяется по молекулярному составу:

$$M_{см} = \frac{C_1^n \cdot M_1 + C_2^n \cdot M_2 + \dots + C_n^n M_n}{100} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^n M_i}{100}$$

где M_i — молекулярная масса компонентов.



Свойства природных газов

В пластовых условиях необходимо пересчитать плотность газа на пластовое давление

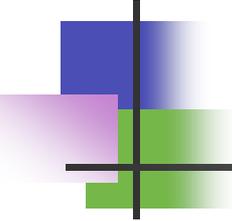
Известно, что при адиабатическом расширении или сжатии газа имеет место изменение его температуры.

$$\rho_{пл} = \frac{\rho_0 P_0}{P_{пл}}$$

Этот эффект – понижения температуры ΔT при снижении давления Δp при адиабатическом расширении газа – называют также эффектом Джоуля–Томсона. Математически он выражается следующим уравнением:

$$\Delta T = \alpha \cdot \Delta p$$

где α – коэффициент Джоуля–Томсона, для газов, в отличие от жидкостей, величина обычно положительная, имеющая порядок 10К/МПа.



Свойства природных газов

Вязкость газов

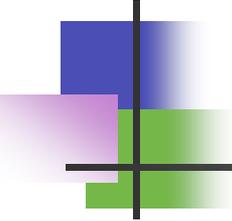
Из кинетической теории идеальных газов известно, что вязкость газа может быть определена аналитически по формуле:

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

где v - средняя скорость движения молекул, λ - средняя длина пути свободного пробега молекул.

Если давление в газе увеличивается, то его плотность также увеличивается, а длина свободного пробега молекул уменьшается.

При этом скорость молекул газа не меняется, вязкость газа также не меняется.



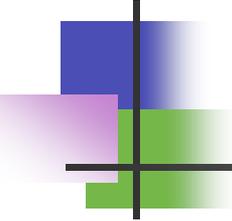
Свойства природных газов

Если в газе увеличивается температура, скорость его молекул значительно возрастает, тогда как плотность и длина свободного пробега остаются неизменными.

Это приводит к увеличению вязкости газа, что отличает поведение газа при высоких температурах от нефти.

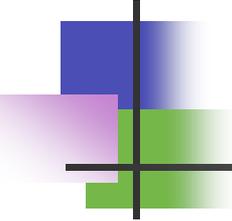
Если в газе одновременно увеличиваются и давление и температура, то вязкость газа в целом уменьшается, как и у жидкостей, так как в реальных газах вязкость обусловлена перелетом молекул из слоя в слой и при больших давлениях этот процесс так же затруднен, как и у жидкостей.

При повышении температуры скорость молекул увеличивается, перелет легче и вязкость газа уменьшается.



Контрольные вопросы

1. В каких фазовых состояниях могут находиться флюиды в земной коре?
2. На какие основные виды подразделяют продуктивные залежи в зависимости от фазового состояния и соотношения углеводородов?
3. Какие залежи относят к газоконденсатным и газогидратным?
4. Как классифицируют нефти по групповому составу?
5. В чем особенность физических свойств АСВ нефти?
6. Как зависят плотность и вязкость нефти от давления и температуры?
7. Как зависят плотность и вязкость газа от давления и температуры?
8. Как рассчитывают плотность смеси газов?



Рекомендуемая литература

1. Мухаметова З.С., Физика нефтяного и газового пласта. Электронный учебно-методический комплекс, 2-ое издание, переработанное, Уфа, 2013.
2. Физика пласта: Учебное пособие / Авт.-сост. Т.Б. Кочина, В.Н. Спиридонова, Н.Н. Родионцев, И.А. Круглов. – Нижневартовск: Изд-во Нижневарт. гос. ун-та, 2017.
3. Мирзажданзаде А.Х., Аметов И.М., Ковалев А.Г. Физика нефтяного и газового пласта. М., Недра, 2012.
4. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта. М., Недра, 2012.
5. Ковалева Л.А. Физика нефтегазового пласта. – Учебное пособие. Уфа, РИО БашГУ, 2013.
6. Воронина Н.В., Чупров В.В. Лабораторный практикум по дисциплине Физика пласта, Ухта: УГТУ, 2017.
7. Ермилов О.М. и др. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа. М., Недра, 2012.
8. Технология добычи нефти и газа. Лабораторный и расчетный практикум для студентов специальности 185 «Нефтегазовая инженерия и технологии»/В.Г. Топоров, С.Ф. Поверенный, Е.П. Варавина, Е.А. Яцкевич. – Х.: НТУ «ХПИ», 2018.