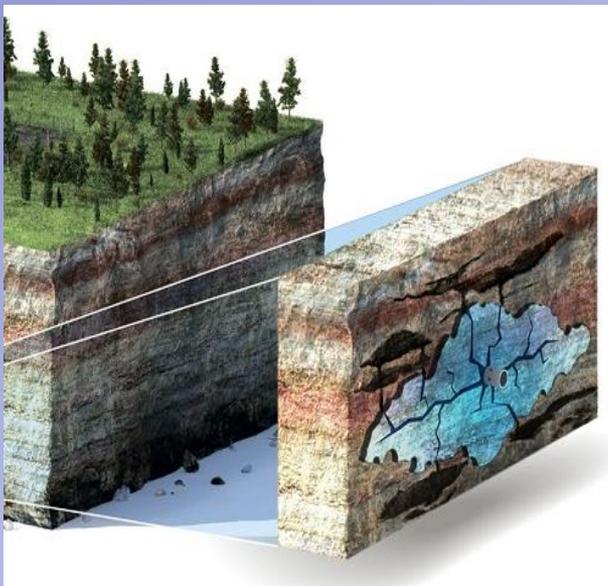


**НАО «КАРАГАНДИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АБЫЛКАСА САГИНОВА»**

Кафедра «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых»



ЛЕКЦИЯ

Тема: ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

Дисциплина: Петрофизика
нефтяного пласта

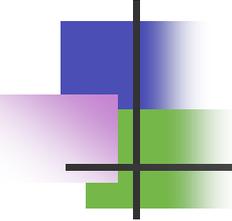
Образовательная программа:

**7M07201 «Геофизические методы поисков и
разведки МПИ»**



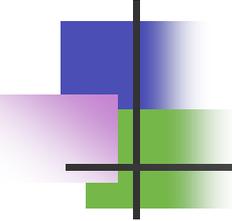
Автор:

к.т.н., доц. Пономарева М.В.



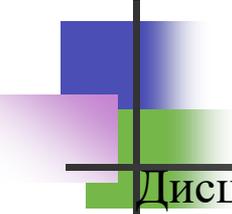
План лекции

1. Законы фазовых превращений многофазных систем
2. Фазовые превращения бинарных и многокомпонентных систем в критической области
3. Молекулярно-поверхностные свойства системы пластовых флюидов в пористой среде
 - 3.1 Поверхностное натяжение
 - 3.2 Смачивание и краевой угол



Цель лекции

Цель лекции – рассмотреть законы фазовых превращений многофазных систем, фазовые превращения бинарных и многокомпонентных систем в критической области; изучить молекулярно-поверхностные свойства системы пластовых флюидов в пористой среде, такие как поверхностное натяжение, смачивание и краевой угол.

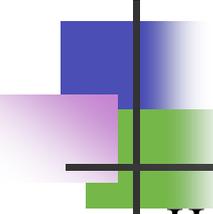


Роль и место темы лекции в дисциплине, связь с другими дисциплинами

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 фазовых превращений многофазных систем, молекулярно-поверхностных свойств системы пластовых флюидов в пористой среде, таких как поверхностное натяжение, смачивание и краевой угол. Изучению явлений смачивания в нефтепромысловом деле уделяется очень большое внимание, так как по нему можно судить о вытесняющей способности воды и нагнетаемых в пласт жидкостей, что позволяет осуществить наиболее эффективную нефтедобычу, **поэтому тема лекции является весьма актуальной.**

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.

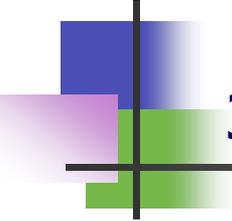


Законы фазовых превращений многофазных систем

Нефть и газ в залежи в зависимости от давления P , температуры T и состава может находиться в разных агрегатных состояниях. В одних случаях газовая (паровая) фаза полностью растворена в жидкой фазе, а в других – залежь имеет газовую шапку, то есть над поверхностью жидкой нефти имеются газы, находящиеся в фазовом равновесии с нефтью.

Известно, что индивидуальное вещество (метан, этан, углекислый газ и т.д.) может одновременно находиться во всех трех фазах. Чтобы определить или предсказать, в каких именно фазовых состояниях находится то или иное вещество и вся система в целом, можно воспользоваться правилом фаз Гиббса, справедливое для любой системы в состоянии термодинамического равновесия:

$$n-k+2=f,$$

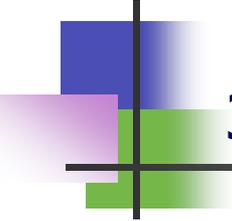


Законы фазовых превращений многофазных систем

где n - число компонентов; k - число фаз; f - число независимых степеней свободы системы.

Под степенями свободы подразумеваются такие независимые переменные, как температура, давление и состав фаз. Так, индивидуальные вещества, находящиеся в двухфазном состоянии (например, пар и жидкость), имеют одну степень свободы ($n=1$; $k+2$; $f=1$).

Для определения всех свойств фаз достаточно задаться одним лишь значением температуры. Индивидуальные вещества, находящиеся в трехфазном состоянии, не имеют степеней свободы (это состояние выражается тройной точкой на соответствующей диаграмме).



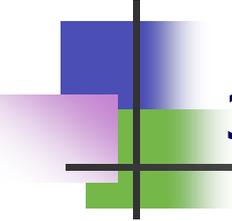
Законы фазовых превращений многофазных систем

Двухкомпонентные системы, находящиеся в двухфазном состоянии, имеют две степени свободы, то есть состояние такой системы будет определяться температурой и давлением. Если в двухфазном состоянии находится трехкомпонентная система, то число степеней свободы будет равно 3.

Состояние такой системы определяется температурой, давлением и каким-либо параметром, выражающим состав фаз, например концентрацией одного компонента в какой-либо фазе или отношением концентрации одного компонента к концентрации другого в той же фазе.

Фазовое равновесие каждого углеводородного компонента многокомпонентной смеси характеризуется уравнением:

$$y = kx,$$

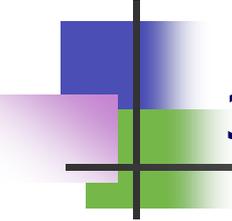


Законы фазовых превращений многофазных систем

где y - мольная концентрация данного компонента в паровой фазе,
 x - мольная концентрация этого компонента в жидкой фазе,
 k - константа фазового равновесия.

Константа равновесия определяется экспериментально, т.к. при большом числе компонентов расчеты их весьма сложны.

Однако обычно можно ограничиться учетом основных углеводородных компонентов в данной залежи и, зная давление и температуру, установить расчетным путем, в каком фазовом состоянии находится смесь (и, например, на основе этого сделать вывод о высоте газовой шапки, предсказать ее изменение при изменении термодинамических параметров, т.е. изменении фазового состояния).



Законы фазовых превращений многофазных систем

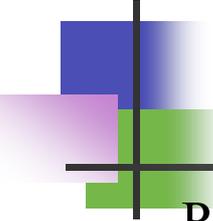
В общем виде зависимость температуры фазового перехода от давления дается уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V}$$

где T и Q – соответственно температура и теплота фазового перехода;

$\frac{dP}{dT}$ – производная, которая показывает наклон кривой на фазовой диаграмме в координатах « $P - T$ »;

ΔV – изменение объема системы в результате фазового перехода.



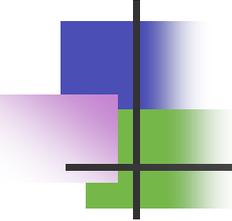
Законы фазовых превращений многофазных систем

Растворение данного газообразного компонента в жидкости будет происходить до тех пор, пока парциальное давление его в газовой фазе не сравнится с парциальным давлением в жидкости (закон Рауля), то есть

$$P_1 = xP_2,$$

где P_1 – парциальное давление газообразного компонента, растворенного в жидкости; P_2 – давление насыщенных паров этого компонента при данной температуре; x – мольная концентрация данного компонента в жидкости.

При установившемся равновесии фаз парциальные давления каждого компонента в газовой и жидкой фазах равны. Константа фазового равновесия зависит от давления и температуры: с повышением температуры растворимость газа уменьшается, и, следовательно, снижается мольная концентрация его в жидкой фазе.



Законы фазовых превращений многофазных систем

Для прогнозирования фазовых превращений углеводородов используют приближенные (идеализированные) расчеты, в основе которых лежит закон Дальтона-Рауля

$$P y_i = x_i Q_i$$

где P – общее давление смеси;

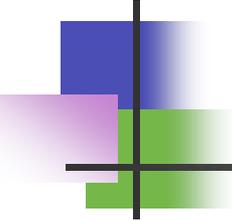
y_i – молярная концентрация компонентов в газовой фазе;

Q_i – давление насыщенных паров компонентов в чистом виде;

x_i – молярная концентрация компонентов в жидкой фазе;

$P y_i$ – парциальное давление i -го компонента в паровой фазе;

$Q_i x_i$ – парциальное давление того же компонента в жидкой фазе.



Законы фазовых превращений многофазных систем

Индивидуальные углеводороды в зависимости от давлений и температуры могут находиться в разных фазовых состояниях: парообразном (газовом), жидком или твердом. Возможно также, что одна его часть находится в жидком (или твердом) состоянии, а другая – в газообразном.

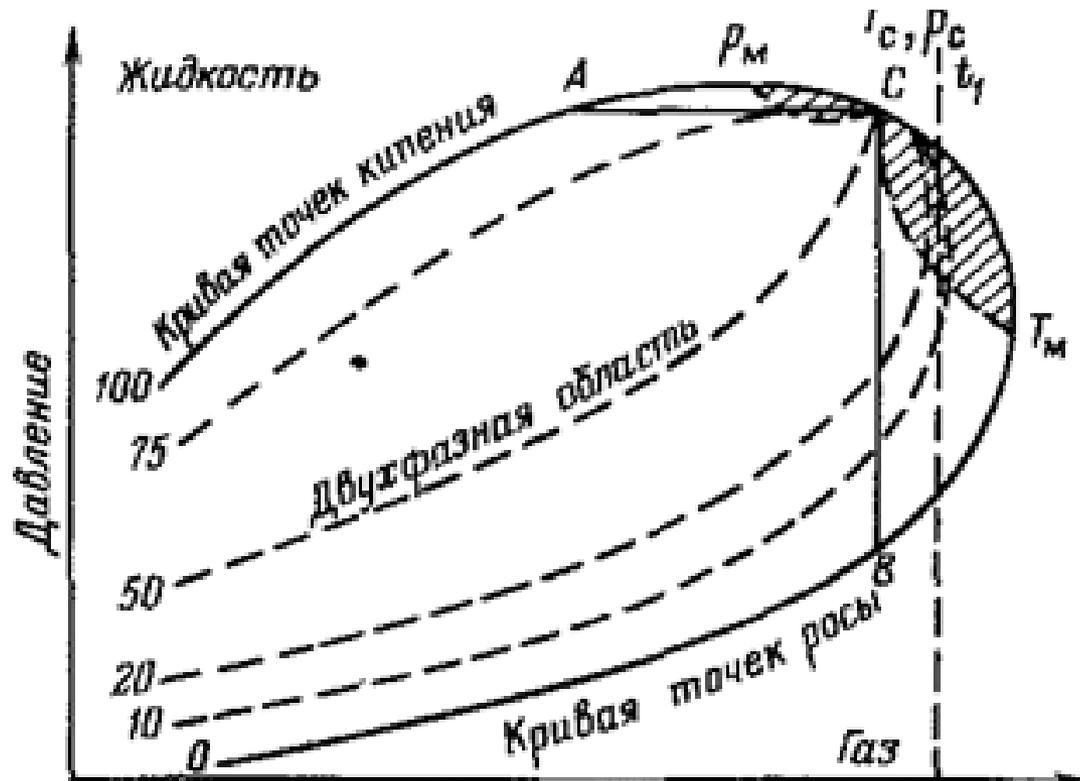
В целом, фазовые превращения трех- и более компонентных систем вполне аналогичны этим процессам в бинарных смесях.

Отличительной их особенностью является поведение в критической области. Здесь точка, в которой фазы становятся идентичными (критическая точка), не соответствует ни максимальному значению давления в системе, ни максимальной температуре системы.

Фазовые превращения бинарных и многокомпонентных систем в критической области

Фазовая диаграмма многокомпонентной смеси:

P_M - критический конденсат; T_M - критический конденсат



Фазовые превращения бинарных и многокомпонентных систем в критической области

Максимальная температура, при которой система может существовать в двухфазной области, называется **крикондентерм**, максимальное давление – **криконденбар**. В областях выше критической при изменении температуры и давления могут происходить необычные явления.

Так, если при постоянном давлении в двухфазной области увеличивать температуру при неизменном давлении, будет иметь место обычный фазовый переход системы из жидкого состояния в газообразное. За исключением области, примыкающей к криконденбару, но лежащей выше критического давления (отрезка **АС** на диаграмме).

Переходя в этой узкой области от кривой точек кипения вправо, мы сначала из жидкой фазы попадем в область двухфазного состояния, а затем вновь переведем систему в жидкость, так как за пределы двухфазной области мы так и не вышли.

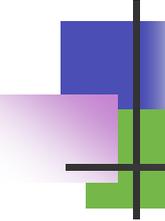
Фазовые превращения бинарных и многокомпонентных систем в критической области

Физически это означает, что вначале такого изобарического повышения температуры в этой области в системе появляется газовая фаза (жидкость кипит), а затем самопроизвольно уменьшается и исчезает (конденсируется), несмотря на продолжающееся увеличение температуры.

Это явление обратной конденсации газа называется **ретроградной конденсацией**.

Аналогичные явления будут наблюдаться и в правой заштрихованной области от отрезка **CB** до критокондентерма: если при постоянной температуре повышать давления системы от точек росы до критической точки, то в первый момент в газовой фазе начнет появляться жидкость, но по мере приближения к точке **C**, жидкость вновь испарится – это есть ретроградное (обратное) испарение.

На практике такие явления часто проявляются при разработке газоконденсатных залежей.



Фазовые превращения бинарных и многокомпонентных систем в критической области

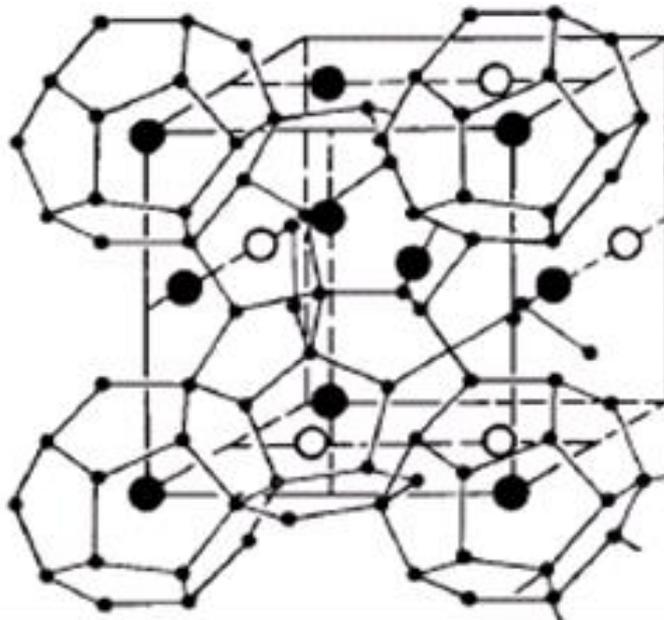
В нефтяных залежах возможно и образование твердой фазы. Обычно это связано с выпадением из нефти при изменении термодинамических условий пласта парафина и асфальтено-смолистых соединений, а также их композиций, образующих асфальтено-смоло-парафиновые отложения (АСПО).

Кроме того, речь может идти о газогидратных залежах, где углеводородный газ в соединении с водой находится в твердом состоянии. При этом один объем воды в гидратном состоянии связывает до 300 объемов газа.

Молярное соотношение воды и газа зависит от размеров молекул газа. От состава исходного газа, давления и температуры зависит состав гидрата и его кристаллическая структура.

Фазовые превращения бинарных и многокомпонентных систем в критической области

На рисунке показана элементарная решетка кристаллической структуры гидрата метана. Мелкие точки на рисунке – это молекулы воды, внутри которых расположены молекулы газа (крупные точки). Внешне скопление гидратов напоминают спрессованный снег, переходящий в лед. Плотность гидратов меняется в широких пределах от 800 до 1800 кг/м³.



Структура газового гидрата

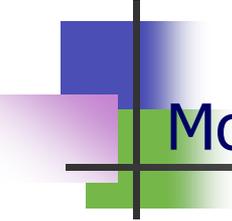


Молекулярно-поверхностные свойства

Пористая среда – это огромное скопление капиллярных каналов и трещин, поверхность которых очень велика (1 м³ горной породы может содержать несколько гектаров поверхности слагающих ее частиц). Поэтому закономерности движения в пласте во многом зависят от свойств граничных слоев соприкасающихся флюидов и процессов, происходящих на поверхности их контакта с породой (так называемые поверхностные явления).

Поверхностные явления сказались и на процессе формирования залежей, например степени гидрофобизации породы, строения ГНК и ВНК. Без детального изучения поверхностных явлений нельзя решить проблему нефтеотдачи нефтяных залежей.

**К поверхностным свойствам и явлениям относятся:
поверхностное натяжение, смачивание, капиллярные силы, адсорбция.**



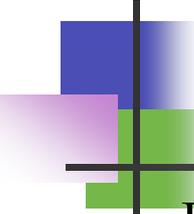
Молекулярно-поверхностные свойства

Поверхностное натяжение

Явление поверхностного натяжения возникает во всех случаях, когда в системе имеется граница раздела фаз и объясняется возникновением избыточной (свободной) поверхностной энергией.

Например поверхностный слой жидкости на границе с газом. На молекулы, лежащие непосредственно в поверхностном слое (вдоль периметра) действуют силы F_i , лежащие в плоскости, касательной к поверхности раздела фаз: они перпендикулярны к периметру и касательны к поверхности жидкости.

С другой стороны, на эти молекулы действуют силы со стороны молекул, находящихся под этим слоем и ниже - f_i . Равнодействующая этих сил $R_i = \sum f_i$ не равна нулю и направлена внутрь жидкости.



Поверхностное натяжение

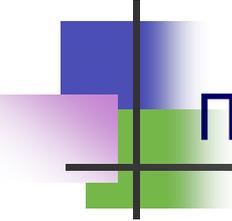
Если все эти силы сложить и разделить на величину площади периметра поверхностного слоя жидкости S , то мы получим давление, с которым поверхностный слой действует на остальную массу жидкости:

$$p = (\sum Ri)/S$$

Молекулы, находящиеся внутри жидкости, испытывают равномерное воздействие со стороны других молекул и могут перемещаться в любом направлении без затрат энергии. Для перемещения же молекул в поверхностный слой потребуется дополнительная энергия.

Этот эффект проявляется, например, в том случае, если мы хотим "растянуть" поверхность жидкости, то есть увеличить ее периметр.

Тогда поверхностное натяжение можно определить работой, необходимой для образования единицы поверхности.

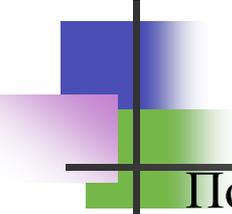


Поверхностное натяжение

Коэффициент поверхностного натяжения - это работа, необходимая для образования единицы новой площади поверхности раздела фаз в обратимом изотермическом процессе при постоянном давлении и постоянных химических потенциалах:

$$\sigma = dA/dS \quad [\text{Дж/м}^2]$$

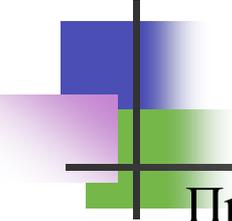
Значения коэффициента поверхностного натяжения для каждой жидкости зависят от межмолекулярных сил, которые определяются строением молекул и полярностью жидкости.



Поверхностное натяжение

Полярность характеризует степень сцепления молекул и зависит от таких характеристик вещества как диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, дипольный момент. После ртути вода – наиболее полярная жидкость (ее диэлектрическая проницаемость $\epsilon=81$), и коэффициент поверхностного натяжения 72,75 мН/м при 20⁰С; для ртути - 470 мН/м; для керосина - 24 мН/м.

Уменьшение поверхностной энергии жидкости достигается не только сокращением ее поверхности, но и добавлением в поверхностный слой молекул, способных ослабить сцепление молекул жидкости и тем самым понизить коэффициент поверхностного натяжения. Такие вещества называются **поверхностно-активными**. Они состоят из полярных групп типа –ОН и –ООН, обладающих большим дипольным моментом, обращенным в сторону жидкости (классический пример такого вещества – мыло). Существуют и такие вещества, которые повышают поверхностное натяжение, для воды это, например, сахар и соль.



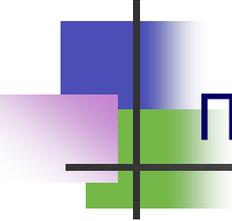
Поверхностное натяжение

Приведенные определения коэффициента поверхностного натяжения относятся, как правило, к поверхности жидкости на границе с воздухом или другим достаточно разреженным газом.

На величину коэффициента поверхностного натяжения не может не влиять та среда, с которой граничит жидкость и степень взаимодействия ее молекул с молекулами поверхностного слоя жидкости. Так, коэффициент поверхностного натяжения воды на границе с воздухом при 0°C равен $0,075 \text{ Н/м}$, а на границе с ее насыщенным паром – $0,073 \text{ Н/м}$.

В нефтяном пласте можно выделить 6 поверхностей на границах раздела фаз:

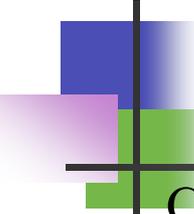
нефть – порода ($\sigma_{\text{нп}}$); нефть – вода ($\sigma_{\text{нв}}$); нефть – газ ($\sigma_{\text{нг}}$);
газ – порода ($\sigma_{\text{гп}}$); вода – порода ($\sigma_{\text{вп}}$); вода – газ ($\sigma_{\text{вг}}$)



Поверхностное натяжение

Для вычисления коэффициента поверхностного натяжения между двумя жидкостями можно воспользоваться правилом Антонова: Коэффициент поверхностного натяжения на границе двух жидкостей равен разности коэффициентов поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с воздухом в условиях термодинамического равновесия и полного взаимного насыщения одной жидкости другой. Из правила Антонова следует, что в каждом случае коэффициент поверхностного натяжения должен определяться экспериментально.

Поверхностное натяжение на границе двух фаз тем больше, чем больше разница в их полярности. Поверхностное натяжение жидкостей зависит от температуры и давления. Повышение температуры приводит к ослабеванию межмолекулярных связей и сил сцепления молекул, то есть к уменьшению поверхностного натяжения.

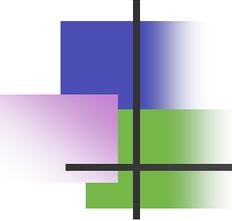


Поверхностное натяжение

С увеличением давления поверхностное натяжение жидкости на границе со своим паром также понижается, что связано с растворением сжимаемого газа в жидкости и снижением свободной поверхностной энергии. **Поверхностного натяжения для нефтей на границе с газом также зависит от состава газа и нефти.**

Поверхностное натяжение на границе нефти с водой мало зависит от давления и температуры, в пределах тех значений, которые встречаются в практике разработки нефтяных месторождений, так как если и изменяют силы межмолекулярного взаимодействия в жидкостях, то примерно одинаково интенсивно.

При растворении в нефти газа межфазное поверхностное натяжение между водой и нефтью может существенно увеличиться, так как по мере растворения газа в нефти уменьшается поверхностное натяжение между ними, и, следовательно, по правилу Антонова увеличится разница поверхностных натяжений на границах «нефть-газ» и «вода-газ».



Смачивание и краевой угол

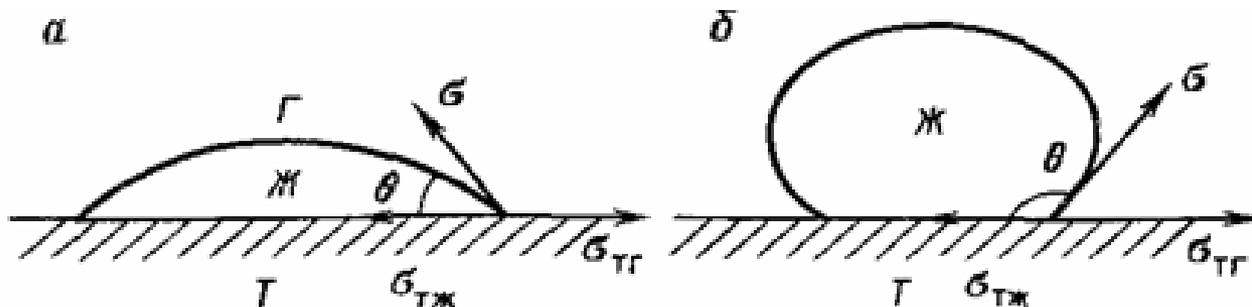
Интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат зависит от состояния адсорбента, от того, какое количество адсорбата предварительно адсорбировано его поверхностью (от заполнения поверхности).

Поэтому различают два основных понятия: интегральная и дифференциальная теплота адсорбции, подобно тому, как эти понятия употребляются применительно к теплотам растворения.

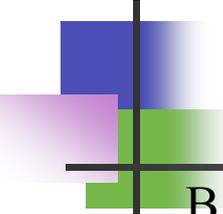
Изучению явлений смачивания в нефтепромысловом деле уделяется очень большое внимание, так как по нему можно судить о вытесняющей способности воды и нагнетаемых в пласт жидкостей.

Смачивание и краевой угол

Рассмотрим поверхностное натяжение в системе «жидкость - твердое тело» или «газ – твердое тело». Как известно, в том случае, если флюид смачивает поверхность твердого тела, его капля растекается по твердой поверхности и принимает форму линзы (рисунок а), в противном случае капля стремится сохранить свою форму или смачивает твердую поверхность частично (рисунок б).



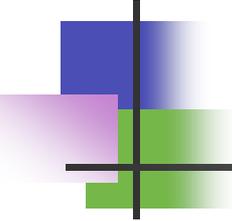
Положение капли жидкости на поверхности твердого тела в случае смачивания (а) и не смачивания (б).



Смачивание и краевой угол

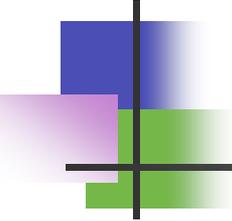
В нефтяном пласте всегда как минимум три фазы (фазами в физике нефтяного пласта называют любые несмешивающиеся среды: твердый скелет, воду, нефть или газ). Если смачивание твердой поверхности происходит одной фазой в присутствии другой, такое явление называется избирательным смачиванием. Краевым углом избирательного смачивания называют угол, образованный твердой поверхностью и касательной к поверхности одной жидкости в присутствии другой в точке ее периметра, который отсчитывается в сторону более полярной жидкости.

Краевой угол смачивания зависит от шероховатости поверхности, механического строения молекул, адсорбции молекул газа и других веществ, загрязнения поверхности, электрического заряда, изменение химического строения поверхности. Особенно большое значение имеет адсорбция полярных молекул на поверхности пород. Так, кварц, известняк и другие минералы, которыми в основном представлены нефтесодержащие породы, по своей природе гидрофильны. Однако, реальные нефтесодержащие породы в значительной степени гидрофобизованы нефтью и часто очень слабо смачиваются водой.



Контрольные вопросы

1. В чем суть правила фаз Гиббса?
2. В чем состоит сходство и различие фазовых диаграмм для однокомпонентной и бинарной смесей?
3. Какая точка на фазовой диаграмме называется критической?
4. Что такое критическая температура и критическое давление?
5. В чем суть правила Антона?
6. Что такое «силы» и «энергетический» коэффициент поверхностного натяжения?
7. Как зависит коэффициент поверхностного натяжения от температуры?
8. Как зависит коэффициент поверхностного натяжения от давления?
9. Что такое избирательное смачивание?
10. Что такое краевой угол избирательного смачивания?



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.