

# **СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ**

**Природные газы** – это вещества, которые при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии.

Углеводородные газы, в зависимости от их состава, давления и температуры могут находиться в залежи в различных состояниях **газообразном**  
**жидком**  
**газожидкостных смесей**  
**твердом**

Давление, при котором весь имеющийся в залежи газ растворён в нефти, называется **давлением насыщения**. Оно определяется составом нефти и газа и температурой в пласте.

От давления насыщения зависит **газовый фактор** – количество газа (в м<sup>3</sup>), содержащееся в 1 тонне нефти.

$$\Gamma = \frac{V_{\Gamma}}{M_H}$$

# Состав природных газов

Природные газы, добываемые из газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений, состоят из углеводородов ( $\text{CH}_4 - \text{C}_4\text{H}_{10}$ ), а также неуглеводородных компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ )

# Химический состав газа газовых месторождений

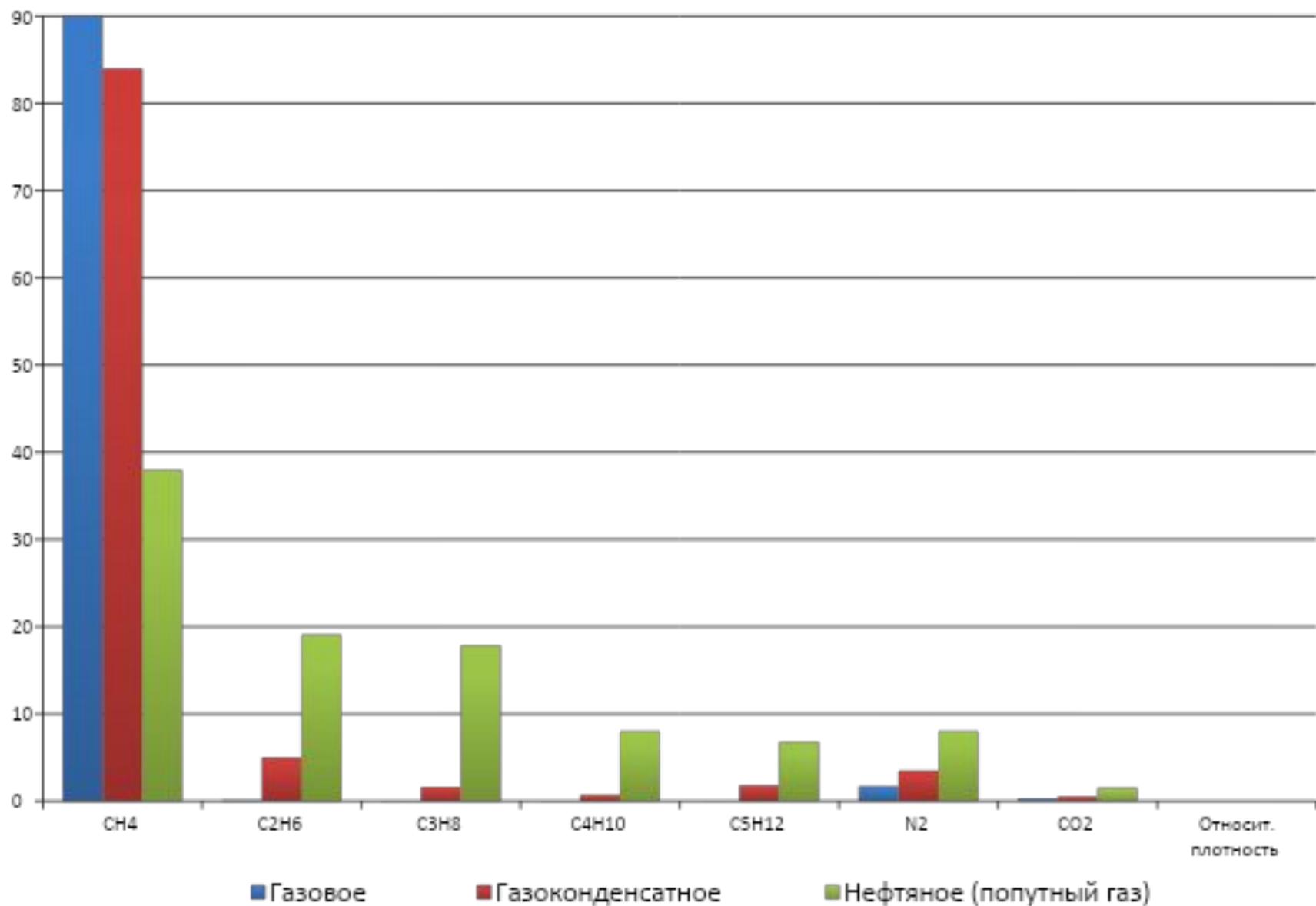
Месторождение	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Относит. плотность
Северо-Ставропольское	98,9	0,29	0,16	0,05	—	0,4	0,2	0,56
Уренгойское	98,84	0,1	0,03	0,02	0,01	1,7	0,3	0,56
Шатлыкское	95,58	1,99	0,35	0,1	0,05	0,78	1,15	0,58
Медвежье	98,78	0,1	0,02	—	—	1,0	0,1	0,56

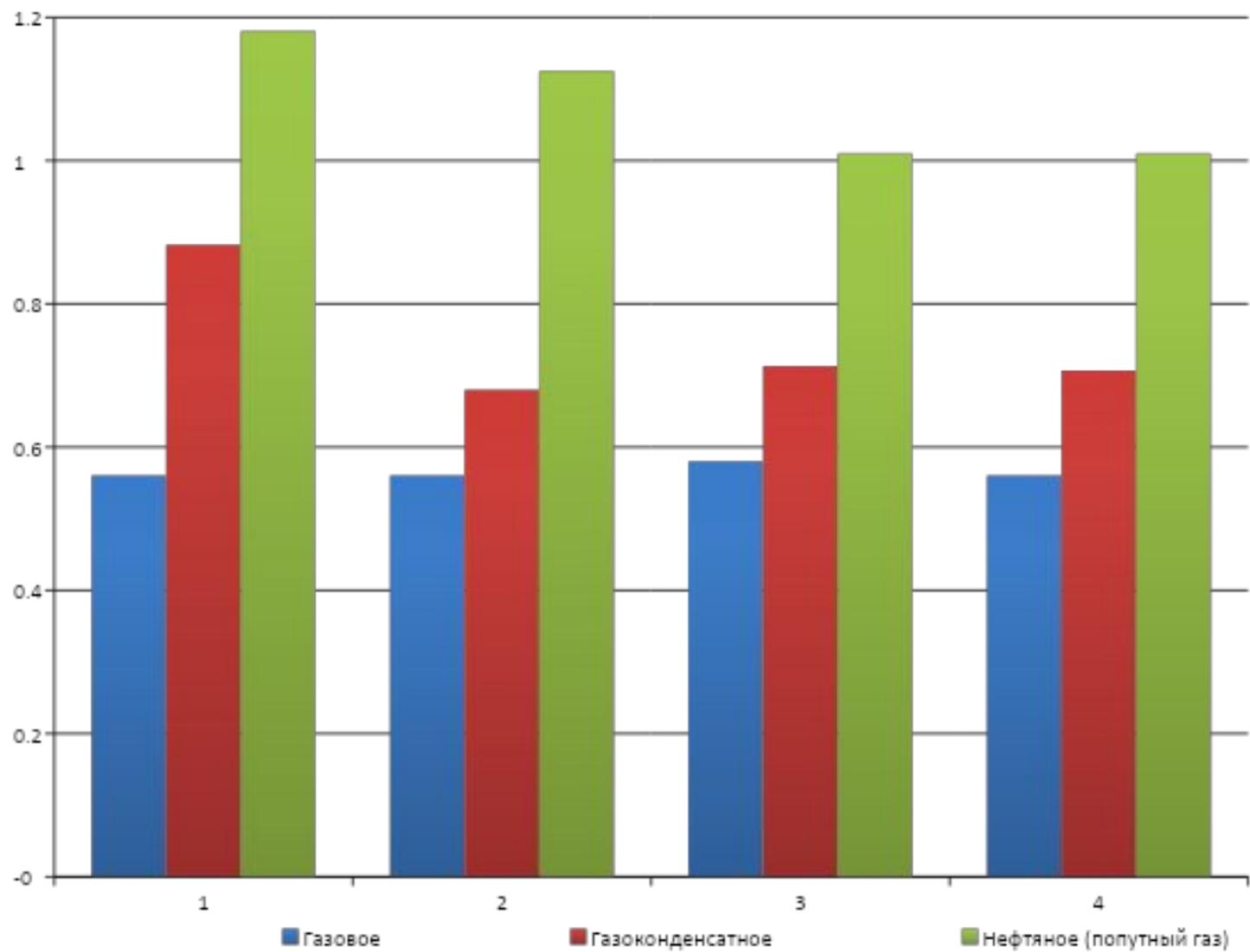
# Химический состав газа газоконденсатных месторождений

Месторождение	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Относит. плотность
Вуктыльское	74,80	7,70	3,90	1,80	6,40	4,30	0,10	0,882
Оренбургское	84,00	5,00	1,60	0,70	1,80	3,5	0,5	0,680
Ямбургское	89,67	4,39	1,64	0,74	2,36	0,26	0,94	0,713
Уренгойское	88,28	5,29	2,42	1,00	2,52	0,48	0,01	0,707

# Химический состав газа нефтяных месторождений (попутного газа)

Месторождение	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Относит. плотность
Бавлинское	35,0	20,7	19,9	9,8	5,8	8,4	0,4	1,181
Ромашкинское	38	19,1	17,8	8,0	6,8	8,0	1,5	1,125
Самотлорское	53,4	7,2	15,1	8,3	6,3	9,6	0,1	1,010
Узеньское	50,2	20,2	16,8	7,7	3,0	2,3	—	1,010





# Газоконденсат

Конденсатом называют жидкую углеводородную фазу, выделяющуюся из газа при снижении давления. В пластовых условиях конденсат обычно весь растворен в газе. Различают конденсат сырой

Динамика добычи и прироста запасов  
газового конденсата



# Конденсат

## Сырой

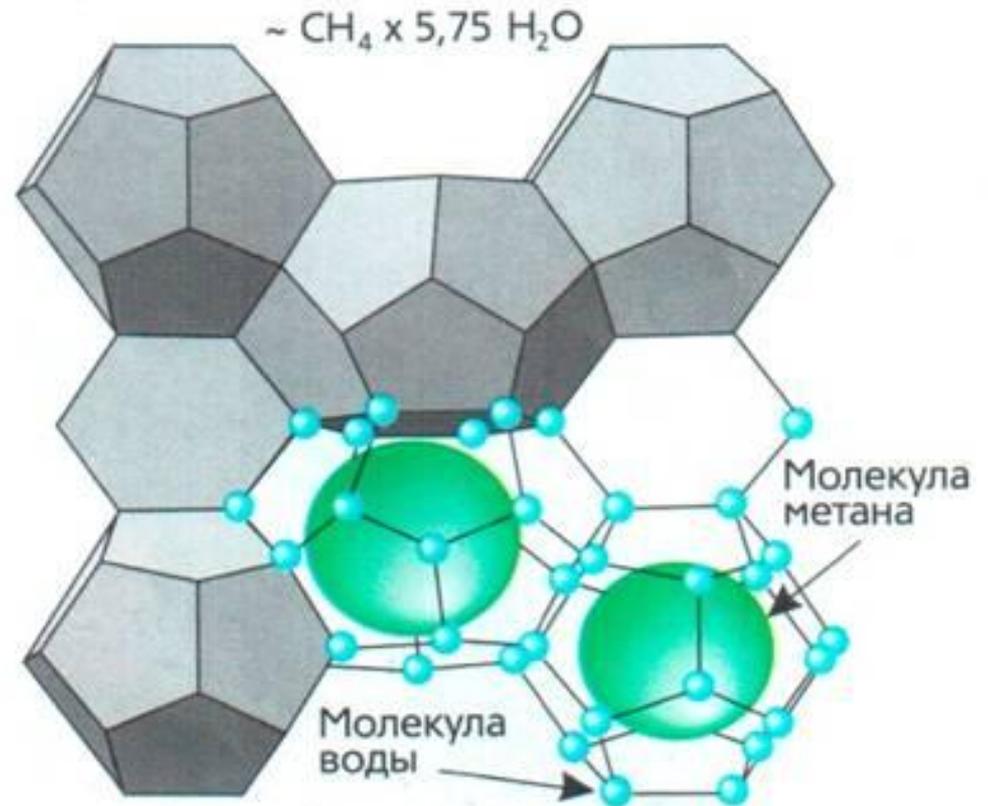
*представляет собой жидкость, которая выпадает из газа непосредственно в промышленных сепараторах при давлении и температуре сепарации.* Он состоит из жидких при стандартных условиях УВ. т.е. из пентанов и высших ( $C_{5+высш}$ ), в которых растворено некоторое количество газообразных УВ-бутанов, пропана и этана, а также  $H_2S$  и других газов.

## Стабильный

*состоит только из жидких УВ — пентана и высших ( $C_{6+высш}$ )* Его получают из сырого конденсата путем дегазации последнего. Температура выкипания основных компонентов конденсата находится в диапазоне 40—200°C. Молекулярная масса 90—160. Плотность стабильного конденсата в стандартных условиях изменяется от 0,6 до 0,82 г/см<sup>3</sup> и находится в прямой зависимости от компонентного углеводородного состава.

# Газогидраты

Гидраты газов представляют собой твердые соединения (клатраты), в которых молекулы газа при определенных давлении и температуре заполняют структурные пустоты кристаллической решетки, образованной молекулами воды с помощью водородной связи.



# Физико-химические свойства углеводородных газов

**Плотность** смеси газов рассчитывается следующим образом:

$$\rho_{\text{см}} = \sum \rho_i \cdot N_i$$

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

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}; \quad \sum g_i = 1.$$

**Молярная (мольная) доля ( $N_i$ )** – отношение числа молей  $i$ -го компонента к общему числу молей в системе:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}; \quad \sum N_i = 1.$$

**Объёмная доля ( $V_i$ )** – доля, которую занимает компонент в объёме системы.

$$V_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} = \frac{g_i}{\rho_i} \times \frac{1}{\sum \frac{g_i}{\rho_i}} = \frac{N_i \cdot M_i}{\rho_i} \times \frac{1}{\sum \frac{N_i \cdot M_i}{\rho_i}}$$

Моль есть количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг.

При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и другими частицами или специфицированными группами частиц.

Количество специфицированных структурных элементов в одном моле вещества называется постоянной Авогадро (числом Авогадро), обозначаемой обычно как  $N_A$ .

## Молекулярная масса смеси

рассчитывается следующим образом:

$$M_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n M_i \cdot N_i, \quad M_{\text{см}} = \frac{100}{\sum \frac{g_i}{M_i}}$$

**Относительная плотность** газа по воздуху:

$$\rho_{\text{см}}^{\circ} = \frac{\rho_{\text{см}}}{\rho_{\text{возд}}}$$

Для определения многих физических свойств природных газов используется **уравнение состояния**.

Состояние газа при стандартных условиях (идеального газа) характеризуется уравнением состояния **Менделеева-Клайперона**:

$$PV = \nu RT$$

- где  $P$  – абсолютное давление, Па;
- $V$  – объём, м<sup>3</sup>;
- $\nu$  – количество вещества, кмоль;
- $T$  – абсолютная температура, К;
- $R$  – универсальная газовая постоянная  
Па · м<sup>3</sup>/(кмоль · град).

При повышенном давлении газ сжимается. За счёт направленности связи C-H происходит перераспределение электронной плотности, и молекулы газов начинают притягиваться друг к другу.

Для учёта этого взаимодействия в уравнение состояния вводится **коэффициент сверхсжимаемости**  $z$ , предложенный голландским физиком **Ван-дер-Ваальсом**, учитывающий отклонения реального газа от идеального состояния

При давлениях  $P > 10$  атм нефтяной газ из идеальной системы переходит в неидеальную

$$PV = znRT$$

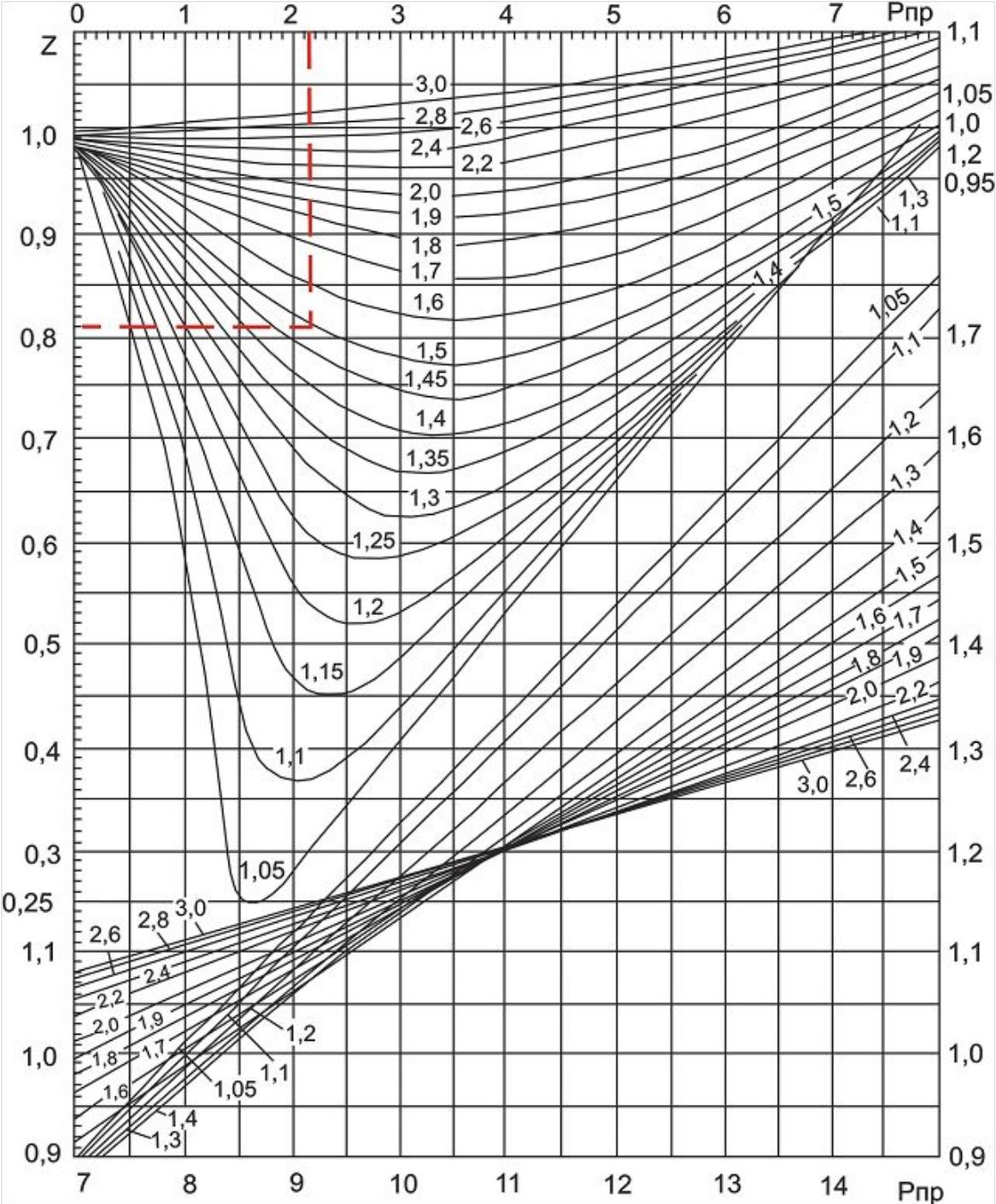


Рис. 4.1. Графики зависимости коэффициента сверхсжимаемости  $Z$  углеводородного газа от приведенных псевдокритических давления  $R_{пр}$  и температуры  $T_{пр}$ . Шифр кривых – значения  $T_{пр}$

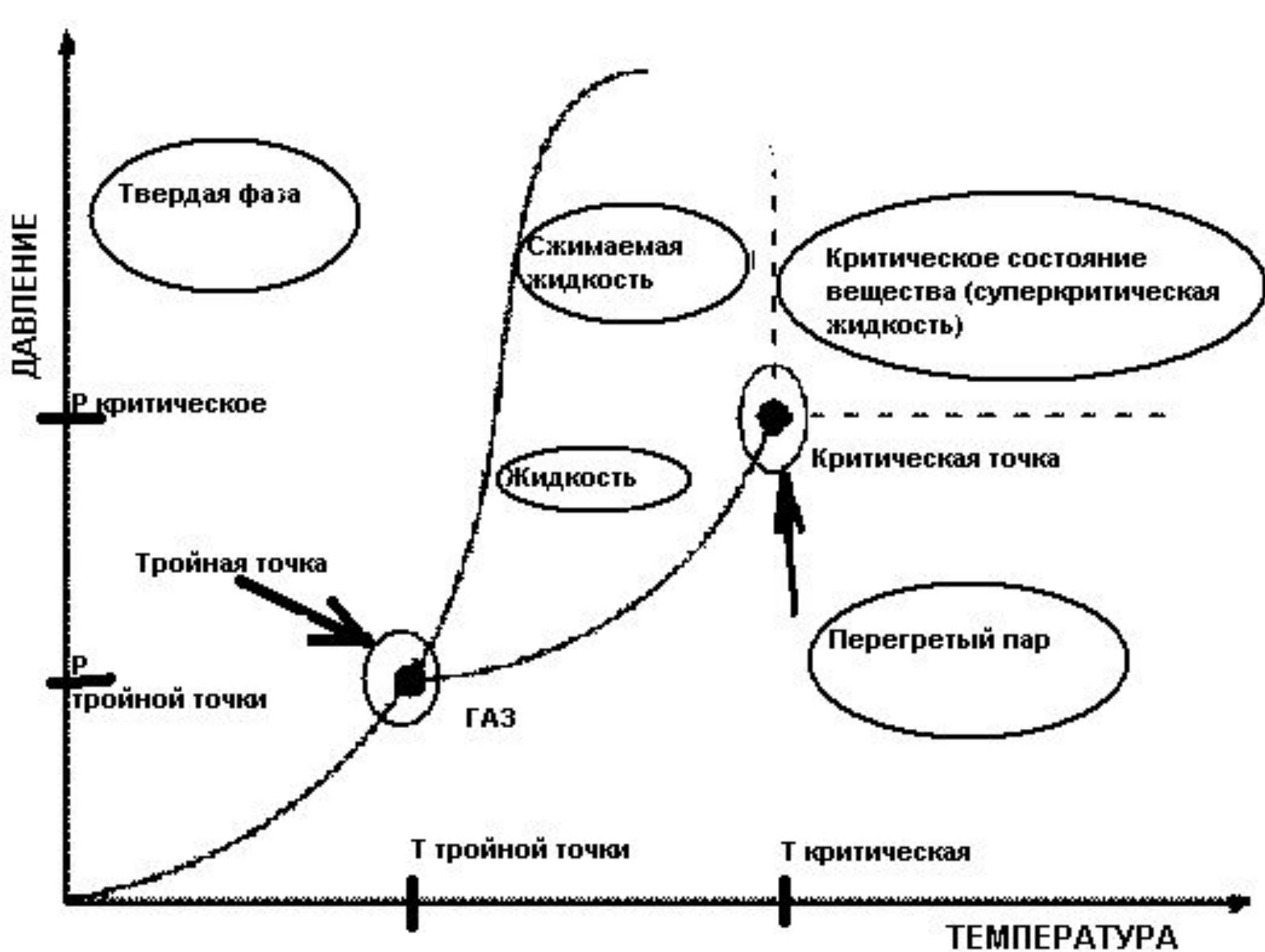
**Критическое давление** – давление, при котором газообразный углеводород переходит в жидкое состояние.

**Критическая температура** – температура, при которой жидкий углеводород переходит в газообразное состояние.

**Приведёнными параметрами** индивидуальных компонентов называются безразмерные величины, показывающие, во сколько раз действительные параметры состояния газа отклоняются от критических:

$$T_{\text{привед}} = \frac{T}{T_{\text{ср.прив.}}}, \text{ где } T_{\text{ср.прив.}} = \sum_{i=1}^n N_i \cdot T_{i \text{ крит.}}$$

$$P_{\text{привед}} = \frac{P}{P_{\text{ср.прив.}}}, \text{ где } P_{\text{ср.прив.}} = \sum_{i=1}^n N_i \cdot P_{i \text{ крит.}}$$



## **Объёмный коэффициент газа**

используется при пересчёте объёма газа в нормальных условиях на пластовые условия и наоборот (например, при подсчёте запасов):

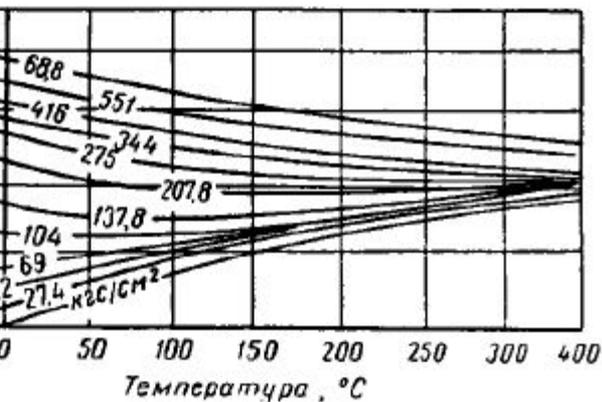
$$B = \frac{V_{пл}}{V_o} = \mathbf{z} \frac{T_{пл} \cdot P_o}{P_{пл} \cdot T_o}$$

**Вязкость газа** – свойство газа оказывать сопротивление перемещению одной части газа относительно другой.

Различают **динамическую вязкость  $\mu$**  и **кинематическую вязкость  $\nu$** . Кинематическая вязкость учитывает влияние силы тяжести. Динамическая вязкость зависит от средней длины пробега молекул газа и от средней скорости движения молекул газа:

$$\mu = \frac{\rho \bar{\nu} \bar{\lambda}}{3}$$

- где  $\rho$  – плотность газа;
- $\lambda$  – средняя длина пробега молекулы;
- $\nu$  – средняя скорость молекул.



Вязкость метана (в  $\mu\text{Па}\cdot\text{с}$ ) в зависимости от давления и температуры.

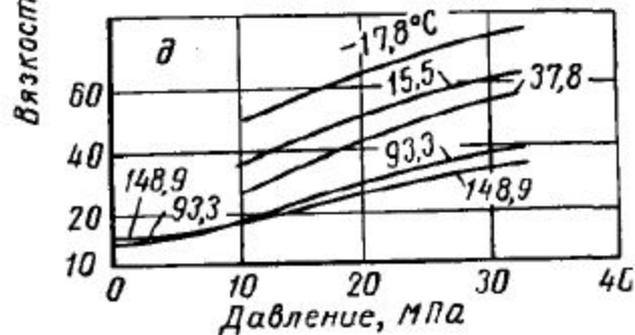
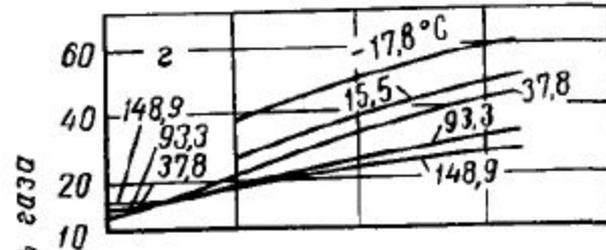
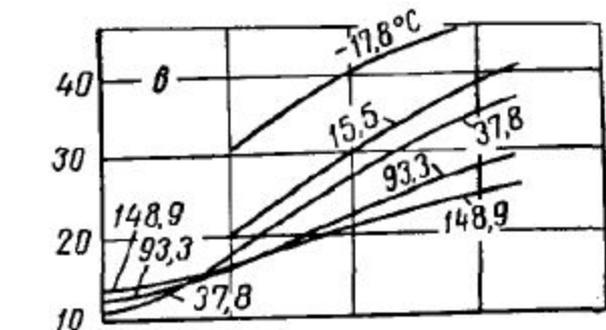
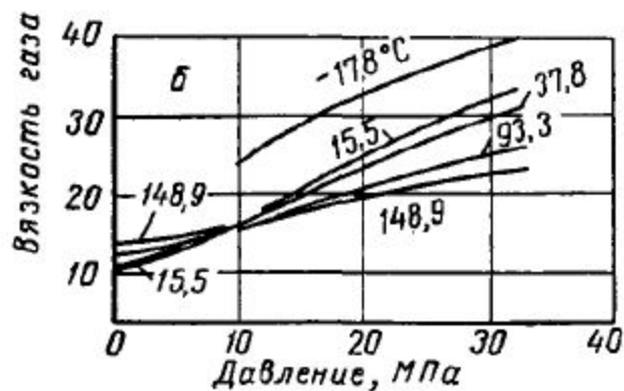
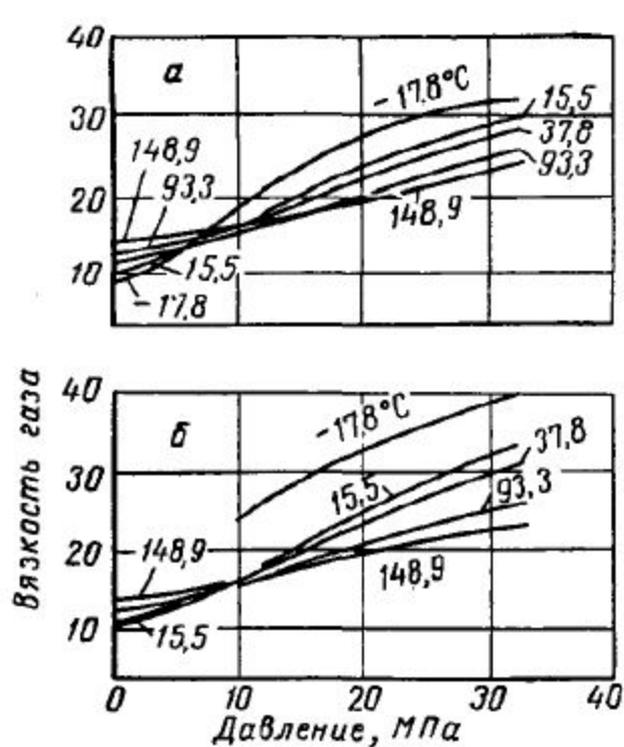


Рис. III.8. Зависимость вязкости газов (в  $\mu\text{Па}\cdot\text{с}$ ) различной плотности от давления и температуры. Плотность газа  $\rho$ : а — 0,6; б — 0,7; в — 0,8; г — 0,9; д — 1,0.

# Растворимость газов в нефти и воде

Распределение компонентов нефтяного газа между жидкой и газообразной фазами определяется закономерностями процессов растворения. Способность газа растворяться в нефти и воде имеет большое значение на всех этапах разработки месторождений от добычи нефти до процессов подготовки и транспортировки.

**Процесс растворения для идеального газа при небольших давлениях и температурах описывается законом**

**Генри:**

$$V_2 = \alpha P V_{ж} \quad \frac{V_{г}}{V_{ж}} = K P$$

- $V_{ж}$  – объём жидкости-растворителя;
- $\alpha$  – коэффициент растворимости газа;
- $V_{г}$  – количество газа, растворённого при данной температуре;
- $P$  – давление газа над поверхностью жидкости
- $K$  – константа Генри ( $K=f(\alpha)$ ).

**Идеальный газ** — теоретическая математическая модель [газа](#); в которой пренебрегают **размерами** частиц газа, не учитывают **силы взаимодействия** между частицами газа, предполагая, что средняя **кинетическая** энергия частиц много **больше** энергии их взаимодействия, и считают, что столкновения частиц газа между собой и со стенками сосуда **абсолютно упругие**.

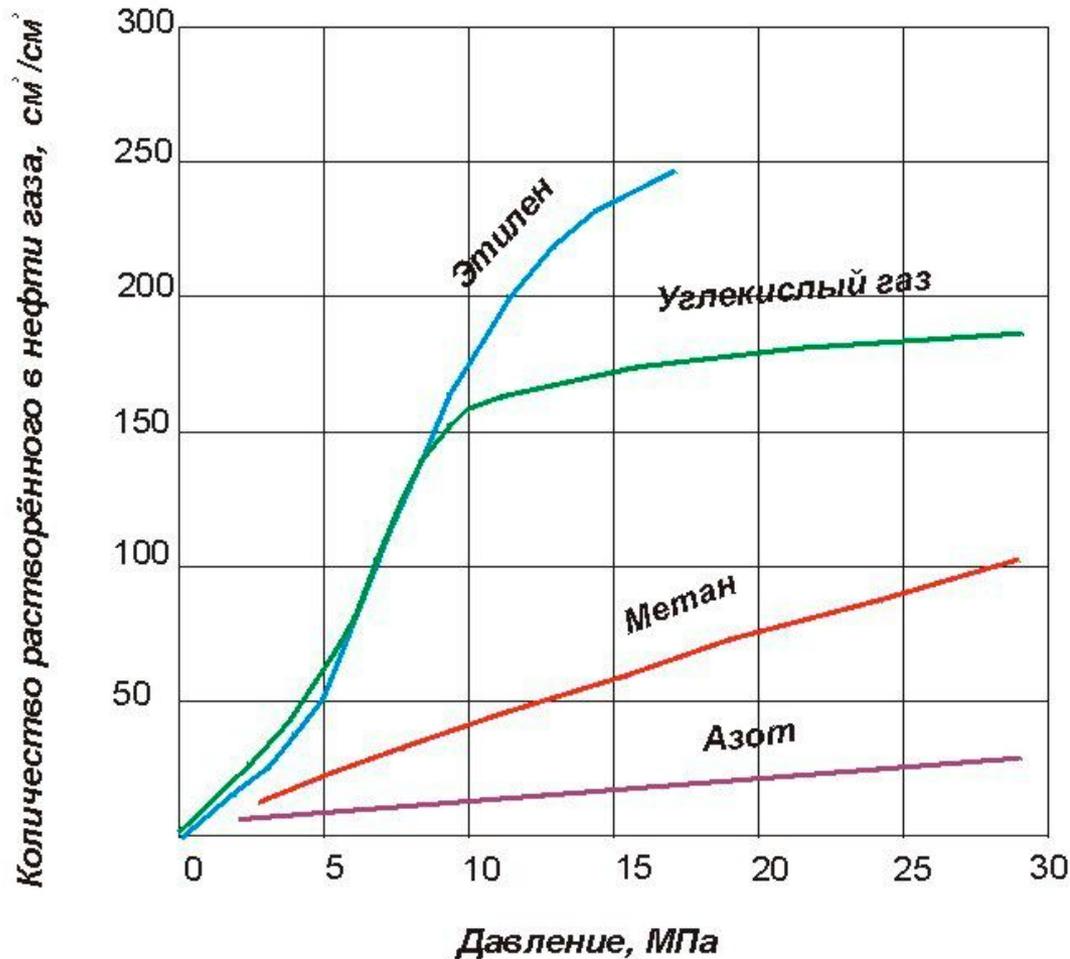


Рис.15. Изотермы растворимости газов в нефти при температуре 50° С

Перегиб кривой растворимости и возрастание коэффициента  $\alpha$  некоторых газов происходит в связи с увеличением объема жидкости и влиянием этого процесса на концентрацию в ней газа. Приращение объема раствора и интенсивность концентрации газа зависят от количества растворенного газа, свойств жидкостей и газов и их состава. Значительное влияние на растворимость газов оказывают также процесс обратного испарения.



**Коэффициент разгазирования** – количество газа, выделившегося из единицы объёма нефти при снижении давления на единицу.

При движении газа по пласту наблюдается так называемый **дроссельный эффект** – уменьшение давления газового потока при его движении через сужения в каналах. При этом наблюдается изменение температуры. Интенсивность изменения температуры при изменении давления характеризуется коэффициентом Джоуля-Томсона:

$$\Delta T = \alpha \cdot \Delta P$$

где  $\Delta T$  – изменение температуры:

$\alpha$  – коэффициент Джоуля-Томсона (зависит от природы газа, давления, температуры);

$\Delta P$  – изменение давления.

# СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ

**Нефть** представляет собой сложную смесь органических соединений, преимущественно углеводородов и их производных. Вследствие изменчивости химического состава, физико-химические свойства нефтей различных месторождений и даже различных пластов одного месторождения отличаются большим разнообразием.

# В нефти в основном содержатся следующие классы углеводородов:

**Парафиновые углеводороды** (алканы) – насыщенные (предельные) углеводороды с общей формулой  $C_n H_{2n+2}$ . Содержание в нефти – 30-70%.

**Нафтеновые углеводороды** (циклоалканы) – насыщенные алициклические углеводороды с общей формулой  $C_n H_{2n}$ ,  $C_n H_{2n-2}$  (бициклические) или  $C_n H_{2n-4}$  (трициклические). В нефти присутствуют в основном пяти- и шестичленные нафтены. Содержание в нефти – 25-75%.

**Ароматические углеводороды** – соединения, в молекулах которых присутствуют циклические полисопряжённые системы. К ним относятся бензол и его гомологи, толуол, фенантрен и др. Содержание в нефти – 10-15%.

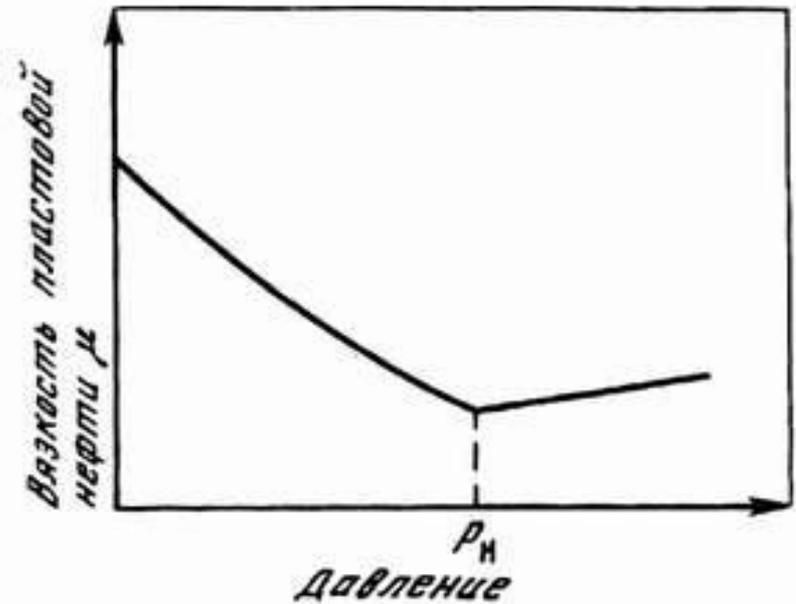
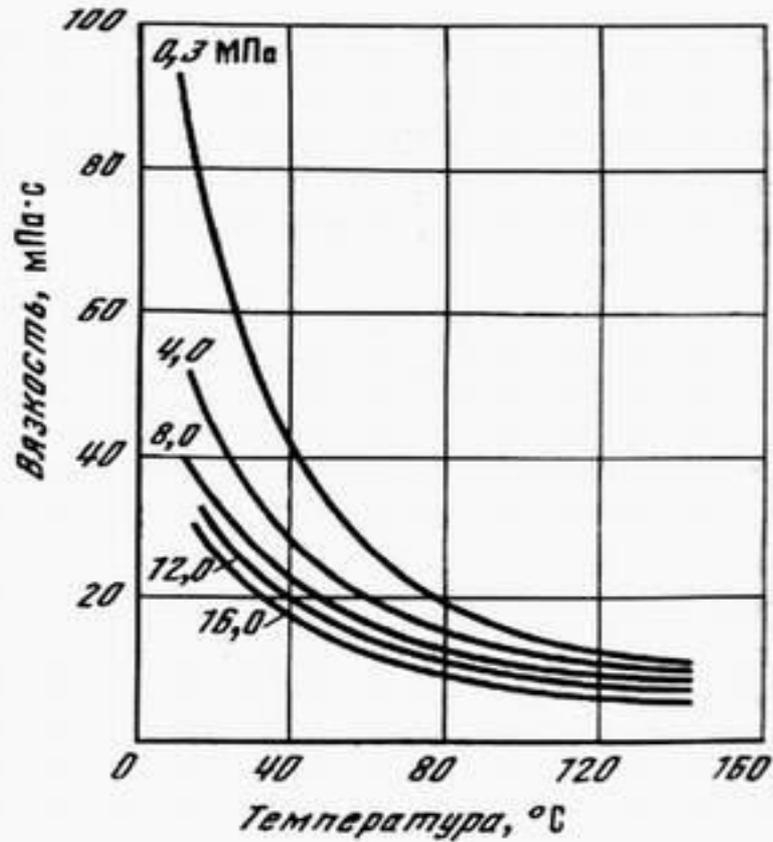
**Гетероатомные соединения** – углеводороды, в состав молекул которых входят кислород, азот, сера, металлы. К ним относятся: смолы, асфальтены, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, порфирины, фенолы, нафтеновые кислоты. На их долю приходится до 15%.

В нефти также содержатся в малых количествах неорганическая сера, различные металлы и т.д.

**Фракционный состав нефти** отражает содержание соединений, выкипающих в различных интервалах температур. Нефти выкипают в очень широком интервале температур – 28-550°С и выше. Различают следующие фракции нефти:

- 1) 28-180°С – широкая бензиновая фракция;
- 2) 120-240°С – керосиновая фракция (150-240°С – осветительный керосин; 140-200 – уайт-спирт);
- 3) 140-340°С – дизельная фракция (180-360°С – летнее топливо);
- 4) 350-500°С – широкая масляная фракция;
- 5) 380-540 – вакуумный газойль.

# Изменение вязкости пластовой нефти в зависимости от давления и температуры



## ПЛОТНОСТЬ

## НЕФТИ

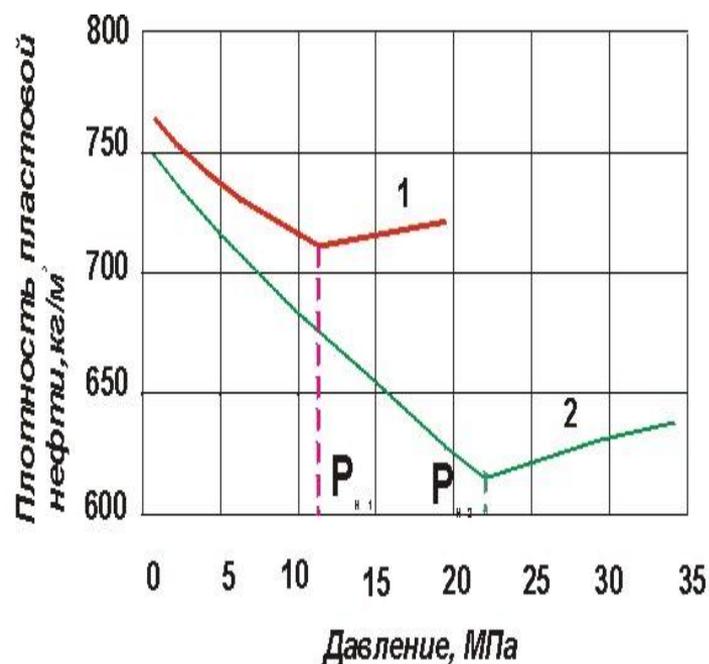


Рис.18. Зависимость плотности пластовой нефти от давления и количества растворенного газа  
1 -Ахтырское месторождение,  $t=70^{\circ}\text{C}$ ;  
2-Новодмитриевское месторождение,  $t=70^{\circ}\text{C}$

## ВЯЗКОСТЬ

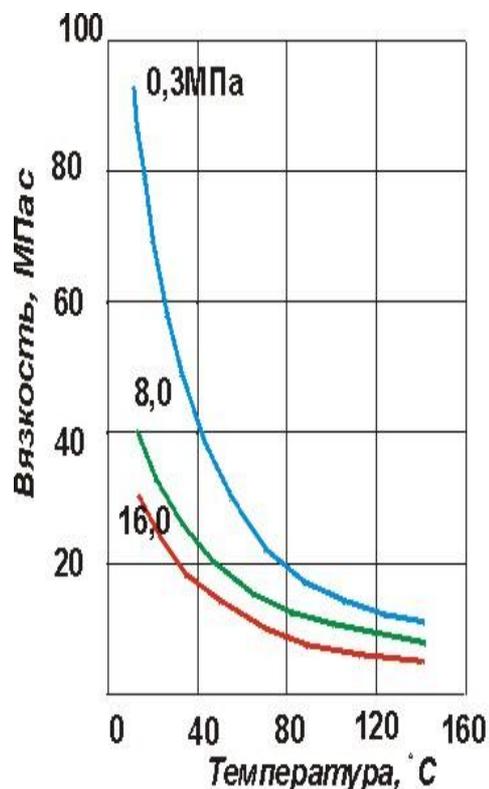


Рис.19. Влияние температуры на вязкость

Цифры у кривых - давление насыщения нефти газом

## ПЛАСТОВОЙ

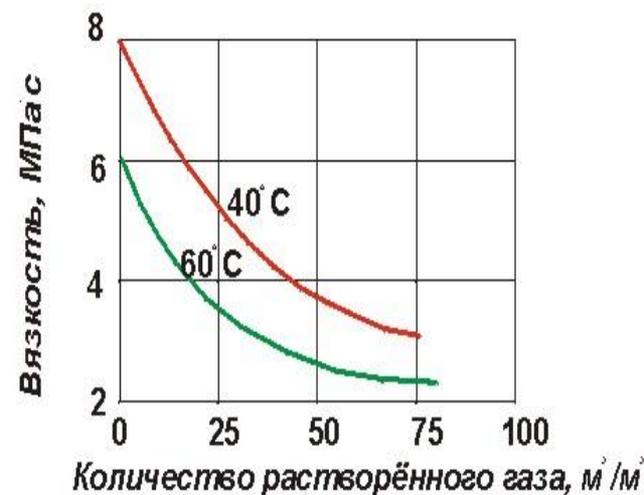
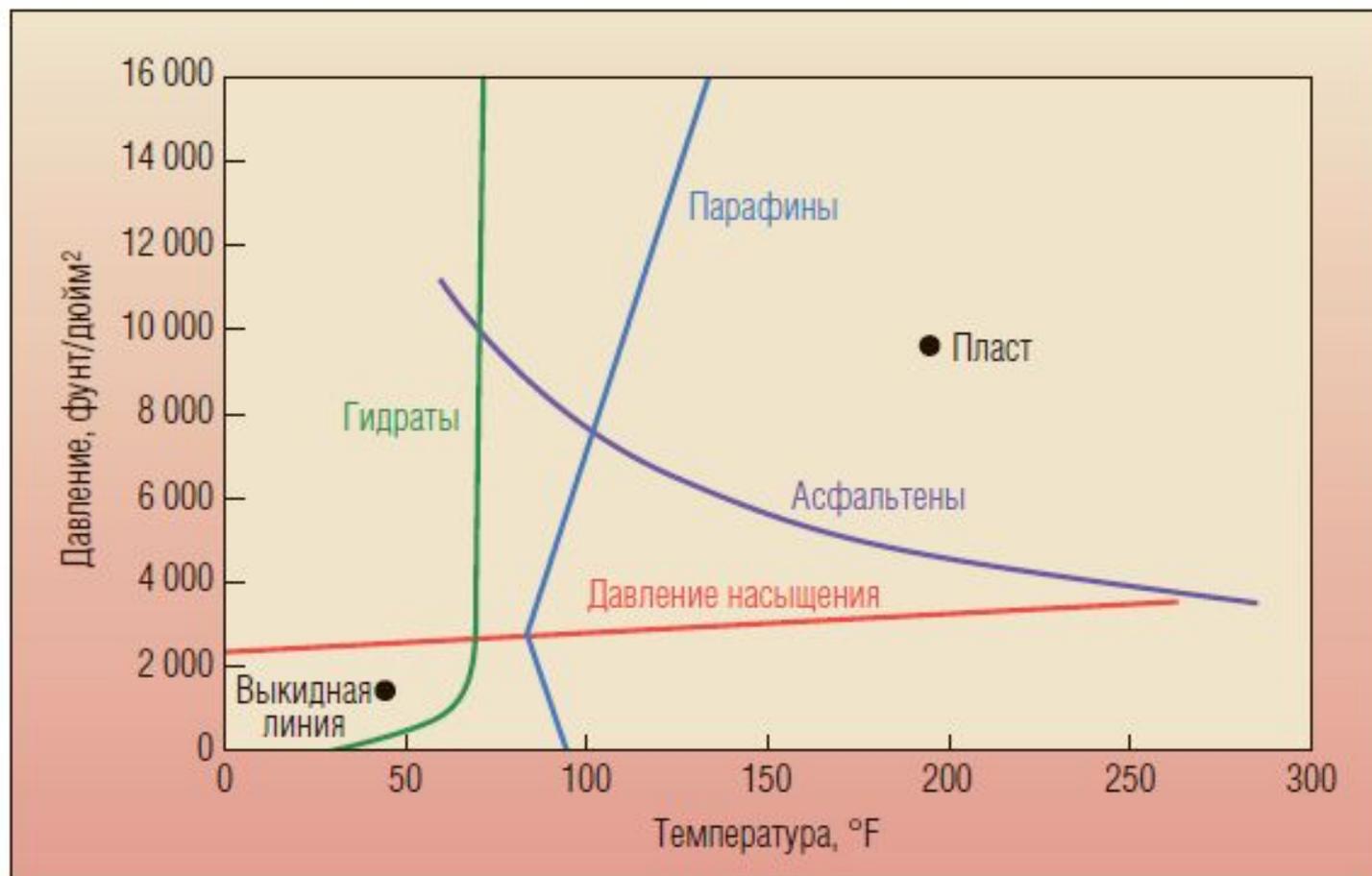


Рис.20. Изменение вязкости нефти при насыщении её газом

Цифры у кривых - температура нефти



**Рис. 1.** Типичная диаграмма температуры и давления для нефтяной фазы глубоководного месторождения в Мексиканском заливе. При перемещении нефти из коллектора в выкидную линию, температура и давление нефти падают. При этом может произойти пересечение межфазных границ, в результате чего начнут выделяться и образовывать твердые отложения асфальтены (фиолетовая кривая), парафины (синяя кривая) и гидраты (зеленая кривая). Выделение газа из нефти соответствует моменту прохождения кривой добычи нефти через значение давления насыщения (красная кривая).

Нефть, как и все жидкости, обладает упругостью, т.е. способностью изменять свой объём под действием внешнего давления. Уменьшение объёма характеризуется **коэффициентом сжимаемости (или объёмной упругости)  $\beta$** :

$$\beta_n = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta P}$$

**Коэффициент сжимаемости** зависит от давления, температуры, состава нефти и газового фактора. Нефти, **не содержащие** растворённого газа, обладают сравнительно **низким** коэффициентом сжимаемости (0,4-0,7 ГПа<sup>-1</sup>)

С количеством растворённого газа в нефти также связан **объёмный коэффициент  $b$** , характеризующий соотношение объёмов нефти в пластовых условиях и после отделения газа на поверхности:

$$b = \frac{V_{пл}}{V_{дег}}$$

Используя объёмный коэффициент, можно определить **усадку нефти ( $U$ )**, т.е. уменьшение объёма пластовой нефти при извлечении её на поверхность (в %):

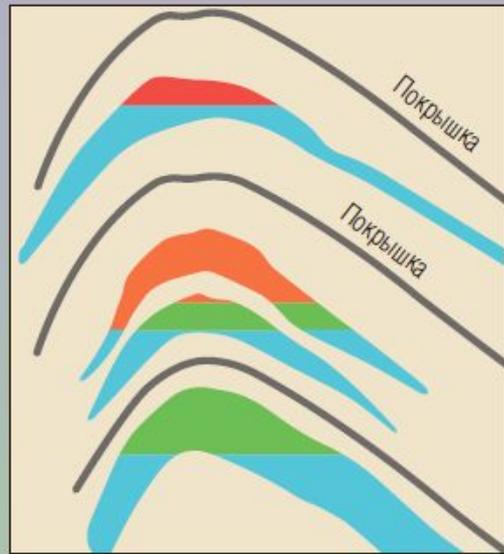
$$U = \frac{b-1}{b} \cdot 100\%$$

**Давление насыщения пластовой нефти  $P_H$**  - максимальное давление, при котором газ начинает выделяться из нефти при изотермическом ее расширении в условиях термодинамического равновесия

**ПАРАМЕТРЫ, УВЕЛИЧИВАЮЩИЕ  $P_H$**

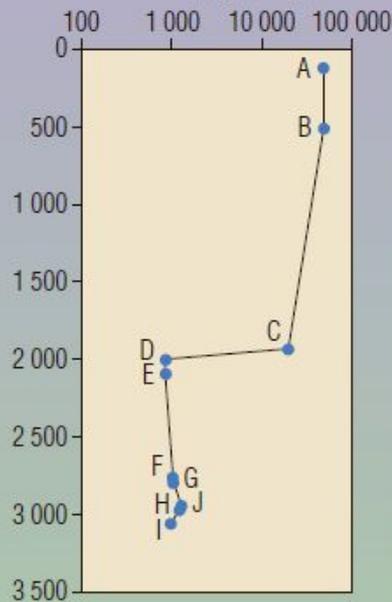
- 1. молекулярная масса (плотность);**
- 2. температура;**
- 3. содержание плохо растворимых в нефти компонент ( $N_2$ )**

Разрез пласта



■ Нефть    ■ Сухой газ  
■ Вода    ■ Жирный газ и конденсат

Глубина, футы

Газовый фактор по DFA, фут<sup>3</sup>/барр.

**Рис. 7.** Разрез пласта (слева на рис.) и результаты глубинного анализа (DFA) газового фактора пластовых флюидов (справа на рис.) в глубоководной разведочной скважине. Наблюдается хорошее согласие между значениями газового фактора и данными о структуре пласта. Анализ по алгоритму сравнения флюидов FCA позволил определить точки отбора проб (синие точки справа на рис.). Пластовые флюиды представлены в широком диапазоне: от сухого газа (флюиды А и В) и конденсатных газов (флюид С) в верхней части до «черных» нефтей с различным газовым фактором (флюиды D–J) в нижней части. Изменения газового фактора внизу столба нефти (флюиды H, I и J) указывают на умеренный градиент ее состава. С другой стороны, между флюидами E и F наблюдается инверсия газового фактора: флюид F залегает глубже флюида E, но имеет более высокий газовый фактор. Подобная инверсия также наблюдается и для флюидов G и J, что позволяет предположить сложное строение пласта с возможным барьером проницаемости в точке отбора J.

# **СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ**

По мере эксплуатации нефтяных месторождений скважины постепенно обводняются. Содержание пластовой воды в скважинной продукции растёт и может достигать 95%. Поэтому важно знать, какое влияние оказывает пластовая вода на процесс добычи нефти и газа.

# Виды пластовых вод:

- подошвенные (вода, заполняющая поры коллектора под залежью);
- краевые (вода, заполняющая поры вокруг залежи);
- промежуточные (между пропластками);
- остаточные (оставшаяся со времён образования залежи вода).

# Физико-химические свойства пластовых вод

**Плотность** пластовых вод сильно зависит от минерализации, т.е. содержания растворённых солей. В среднем плотность пластовой воды составляет 1010-1210 кг/м<sup>3</sup>.

Тепловое расширение воды характеризуется **коэффициентом теплового расширения**:

$$E = \frac{\Delta V}{V \Delta t}$$

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

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

Коэффициент сжимаемости воды изменяется в пластовых условиях в пределах  $3,7 \cdot 10^{-10} - 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ . При наличии растворённого газа он увеличивается, и приближённо может рассчитываться по формуле:

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

где  $S$  – количество газа, растворённого в воде,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ .

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

$$B_{\text{п.в.}} = \frac{V^{\text{пласт}}}{V^{\text{с.у.}}}$$

Увеличение пластового давления способствует уменьшению объёмного коэффициента, а рост температуры – увеличению. Объёмный коэффициент изменяется в пределах 0,99-1,06.

**Минерализация** воды – содержание растворённых солей в г/л. По степени минерализации пластовые воды делятся на четыре типа:

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

По типу растворённых в воде солей различают **хлоркальциевые** (хлоркальциево-магниевые) и **гидрокарбонатные** (гидрокарбонатно-натриевые, щелочные) пластовые воды.

Состав воды определяет её **жёсткость**. Жёсткостью называется суммарное содержание растворённых солей кальция, магния, железа.

Жёсткость подразделяется на **временную** (карбонатную) и **постоянную** (некарбонатную).

**Временную (карбонатную) жёсткость** можно устранить термическим методом (длительным кипячением) или химическим методом – добавлением гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

В обоих случаях выпадает в осадок карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ .

**Постоянную жёсткость** устраняют химическим способом с помощью добавления соды или щёлочи.

Содержание водородных ионов в воде определяется параметром **pH**: , где  $C_{H^+}$  – концентрация ионов водорода. В зависимости от pH различают следующие типы воды:

1. нейтральная (pH=7);
2. щелочная (pH>7);
3. кислая (pH<7).

Вода, находясь в контакте с нефтью, частично в ней растворяется.

За счёт растворения воды в нефти происходят изменения в зоне водонефтяного контакта. Чёткой границы вода-нефть не существует. За счёт растворения воды образуется т.н. "переходная зона", величина которой зависит от полярности нефти.