

Моделирование объемных свойств нефтей в условиях разработки их месторождений методом закачки водяного пара в пласт

А. Р. Базаев, Э. А. Базаев и Б. К. Османова

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2,
Москва 125412, Россия

E-mail: emilbazaev@gmail.com

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2023 г.

Аннотация. Работа посвящена экспериментальному исследованию объемных свойств бинарных систем — паров смесей H_2O –(C_5H_{12} – C_7H_{16}) (модель паровой оторочки залежи нефти) и жидких растворов H_2O – C_6H_{14} , H_2O – $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, H_2O – $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (модель жидкой фазы нефти), при температурах и давлениях, характерных для метода закачки водяного пара (воды) в пласт.

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка нефтяных месторождений термическими методами (внутрипластовое горение, закачка в пласт водяного пара (воды) и т.д.) требует количественной оценки многих факторов, влияющих на изменение теплофизических свойств как пористой среды и содержащихся в порах флюидов, так и на процесс вытеснения нефти паром (водой) [1–4]. На эффективность процесса извлечения нефти при закачке в продуктивный пласт водяного пара (воды) влияют, в частности, следующие факторы: снижение вязкости, плотности, межфазного отношения нефти, и повышение упругости ее паров; термическое расширение пластовых флюидов и пористой среды; дистилляция паров фракций нефти; газонапорный режим; увеличение подвижности нефти и т.д.

В результате растворимости с повышением температуры компонентов легкой фракции нефти в водяном паре и растворимости воды в нефти изменяются плотность паровой фазы (паровой оторочки), а также вязкость и плотность жидкой фазы (нефти). При вытеснении легко испаряющейся нефти водяным паром высокой температуры фракции нефти переходят в паровую фазу. В более холодной зоне пласта эти фракции конденсируются, образуя впереди паровой зоны вал, состоящий в основном из углеводородов и воды. Знание изменения объемных свойств этих газообразных и жидких систем необходимо для учета в расчетах процесса вытеснения нефти методом закачки водяного пара (воды) в пласт. Уравнения, используемые для этих целей, обязательно включают плотности движущихся фаз.

Работа посвящена экспериментальному исследованию объемных свойств бинарных систем — паров смесей H_2O –(C_5H_{12} – C_7H_{16}) (модель паровой оторочки залежи нефти) и жидких растворов H_2O – C_6H_{14} , H_2O – $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, H_2O – $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (модель жидкой фазы нефти), при температурах и давлениях, характерных для метода закачки водяного пара (воды) в пласт.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Объемные свойства смесей паров воды с углеводородами исследованы методом пьезометра постоянного объема по изотермам (T : 523.15, 573.15, 623.15 и 647.1 K) [5, 6]. Для определения плотности водных растворов углеводородов пьезометр (5 см³) соединяли капиллярной линией с сосудом (для отбора пробы), в котором реализовали равновесие фаз (жидкость–пар, жидкость–жидкость–пар) [7]. Описание экспериментальной уста-

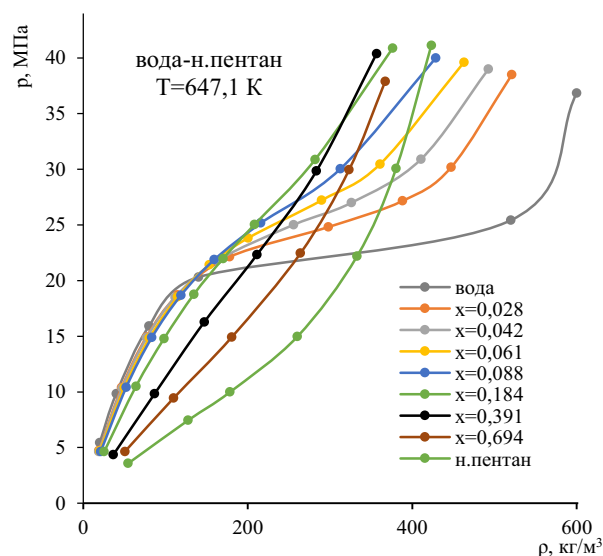


Рисунок 1. p, ρ -зависимость системы вода–н.пентан при $T = 647.1$ K для различных составов.

новки и методики проведения p, ρ, T -измерений дано в [8].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Газообразные смеси вода–н.алкан

Изотерма (p, ρ, x) $_T$ -зависимостей бинарных систем вода–н.алкан (C_5H_{12} – C_8H_{18}) паровой фазы и сверхкритической области иллюстрируют рисунки 1–10 (здесь и далее x — концентрация второго компонента в мольных долях).

Как видно, изотермы зависимости давления от плотности и состава смесей при температурах (523.15–623.15 K) характеризуются общим поведением — кривые зависимости при одинаковых p и T во всем диапазоне состава (x) заключены между аналогичными кривыми чистых воды и углеводорода (рисунки 2–4, 6, 7, 9). При околокритической температуре чистой воды (647.1 K) кривые зависимости давления от плотности чистых компонентов пересекаются как между собой, так и с кривыми для различных смесей (рисунки 1, 5, 8, 10). Зависимость $p = f(\rho, T, x)$ системы вода–н.гексан в диапазоне температур 523.15–623.15 K описана термическим уравнением вириального вида — разложения фактора сжимаемости ($Z = pV_m/RT = p/RT\rho_m$)

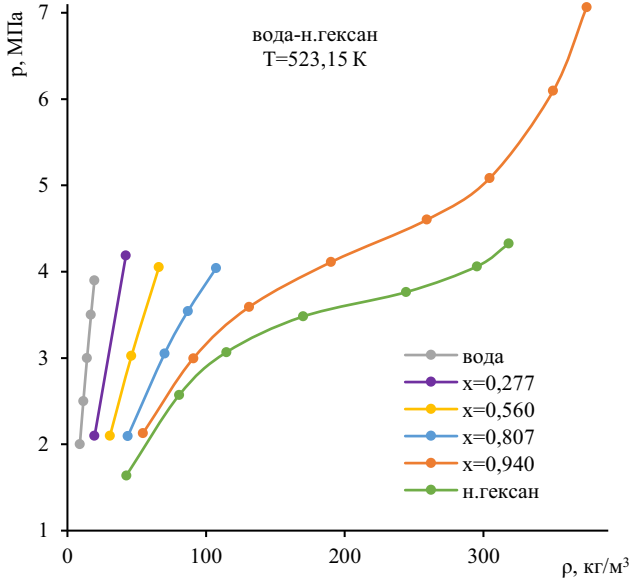


Рисунок 2. p, ρ -зависимость системы вода–н.гексан при $T = 523.15$ К для различных составов.

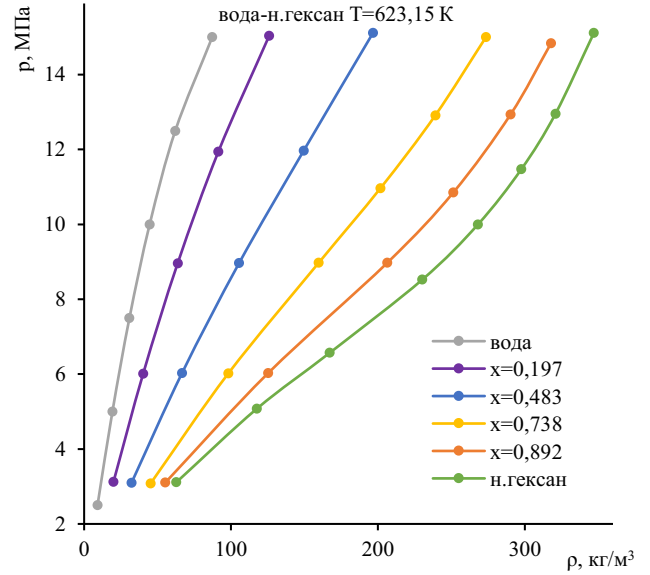


Рисунок 4. p, ρ -зависимость системы вода–н.гексан при $T = 623.15$ К для различных составов.

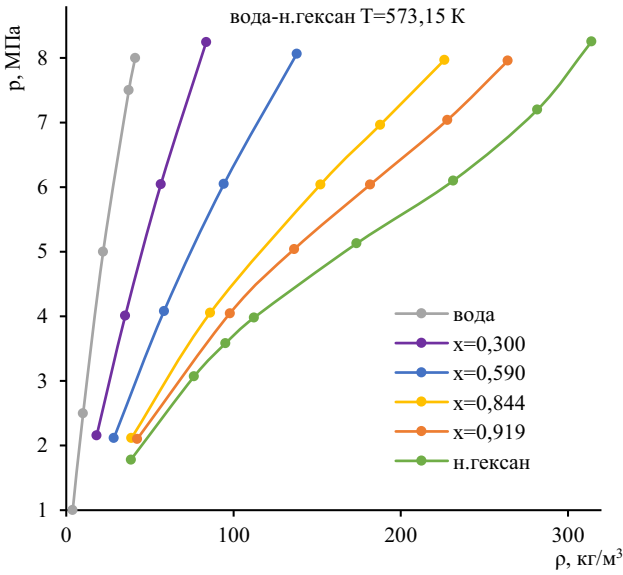


Рисунок 3. p, ρ -зависимость системы вода–н.гексан при $T = 573.15$ К для различных составов.

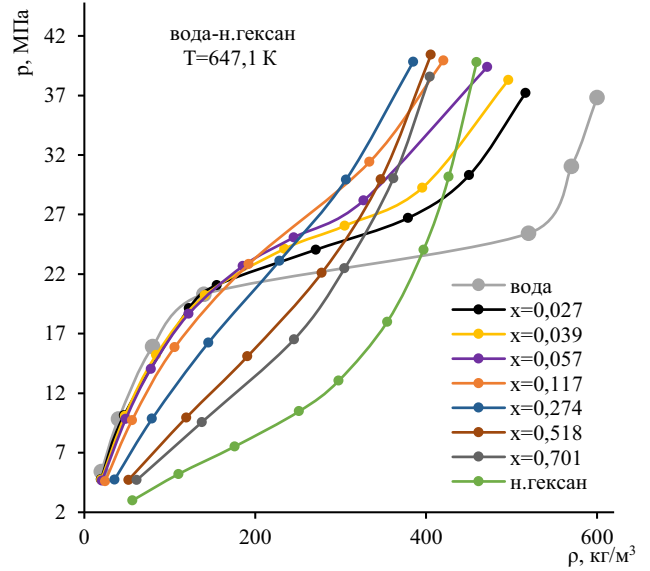


Рисунок 5. p, ρ -зависимость системы вода–н.гексан при $T = 647.1$ К для различных составов.

в ряды по степеням приведенной плотности ($\varpi = \rho/\rho_c$), приведенной температуры ($\tau = T/T_c$) и состава (x) [9]:

$$Z = p/RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \varpi^i \tau^{-j} x^k, \quad (1)$$

откуда

$$p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \varpi^i \tau^{-j} x^k \right]. \quad (2)$$

В (1,2): a_{ijk} — коэффициенты уравнения, определенные методом наименьших квадратов; ρ_m (моль/м³) — молярная плотность; $R = 8.314$ Дж/моль К — универ-

сальная (молярная) газовая постоянная. Среднее относительное отклонение рассчитанных значений давления от экспериментальных составляет 0.1%. Зависимость плотности системы вода–н.гексан от давления и состава при исследованных температурах (523.15 К, 573.15 К, 623.15 К) рассчитана по полиномиальному уравнению:

$$\rho = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m b_{ij} p^i x^j. \quad (3)$$

Среднее относительное отклонение рассчитанных значений плотности от экспериментальных составляет 0.3%. Уравнениями (1) и (2) можно описать зависимости давления и плотности и для исследованных систем со своими значениями коэффициентов.

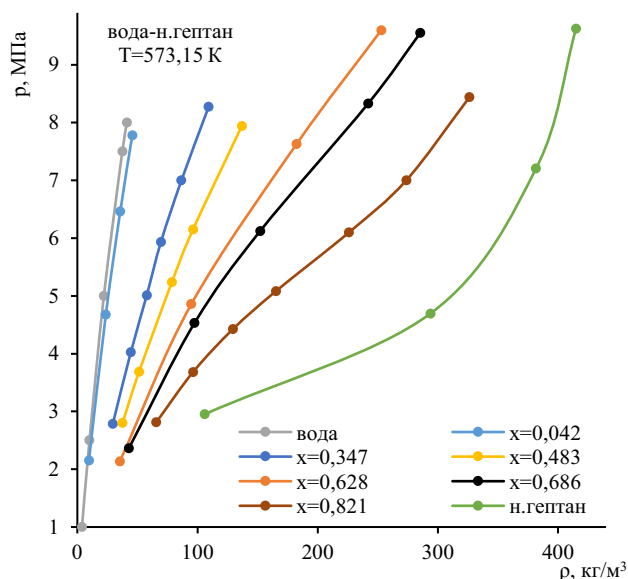


Рисунок 6. p, ρ -зависимость системы вода–н.гептан при $T = 573.15$ К для различных составов.

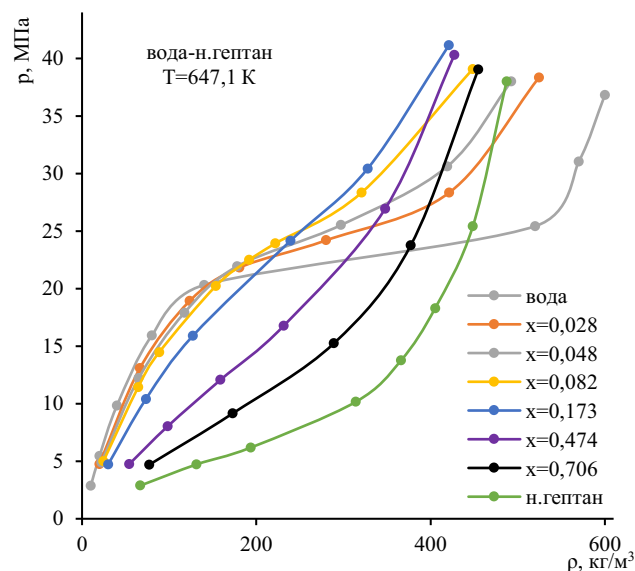


Рисунок 8. p, ρ -зависимость системы вода–н.гептан при $T = 647.1$ К для различных составов.

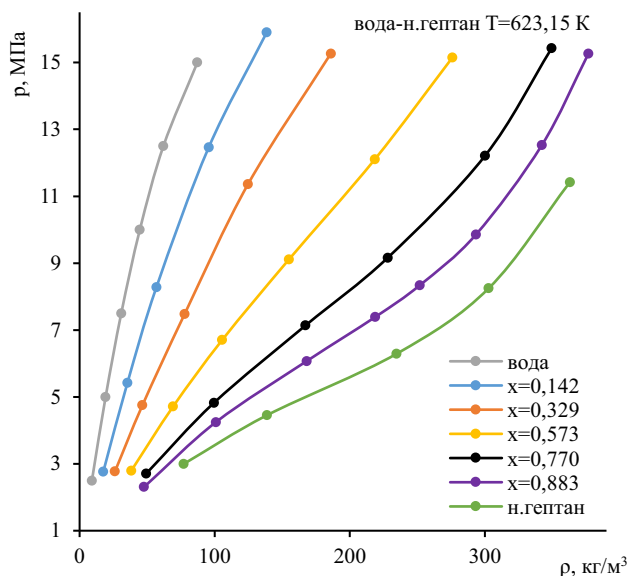


Рисунок 7. p, ρ -зависимость системы вода–н.гептан при $T = 623.15$ К для различных составов.

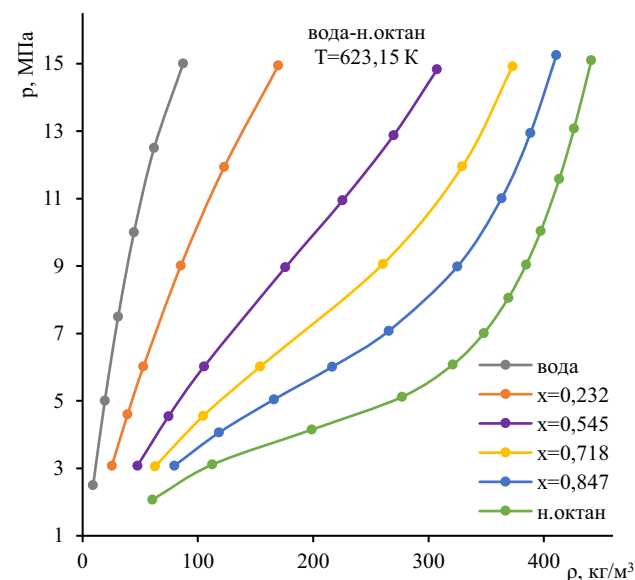


Рисунок 9. p, ρ -зависимость системы вода–н.октан при $T = 623.15$ К для различных составов.

3.2. Фактор сжимаемости

Для газообразных смесей, также как и для чистых газов, неидеальность может быть выражена через фактор сжимаемости $Z(T, p, x) = pV/RT$, где p — абсолютное давление; $V = V_m = 1/\rho_m$ (ρ_m — молярная плотность) — молярный объем смеси данного состава x ; T — термодинамическая температура; $R = R_m = 8.314$ Дж/моль К — универсальная (молярная) газовая постоянная. Это выражение можно рассматривать как уравнение состояния смесей реальных газов, полученное экспериментально.

Как видно из рисунков 11–13, изотермы фактора сжимаемости чистых углеводородов пересекаются с изотермой фактора сжимаемости чистой воды в окрестности точки с координатами $p = 15$ МПа и $Z = 0.75$. Приблизительно вблизи этой же точки пересекаются и

изотермы фактора сжимаемости сверхкритических смесей независимо от состава. Результаты эксперимента дают основание полагать, что сверхкритические смеси водяного пара с парами жидких углеводородов метанового ряда и чистые компоненты (вода и углеводороды метанового ряда) в окрестности давления $p = 15$ МПа имеют приблизительно одинаковое отклонение объемных свойств от объемных свойств идеально-газового состояния вещества в этих условиях. Степень отклонения от идеальности можно оценить значением фактора сжимаемости $Z \approx 0.75$. На рисунке 14 показано изменение величины фактора сжимаемости смеси вода–октан при $T = 647.05$ К от состава в интервале давления 10–20 МПа. В таблице 1 приведены избыточные значения фактора сжимаемости смесей состава 1:1 (т.е. $x = 0.5$ мол. доли углеводорода) при $T = 647.05$ К

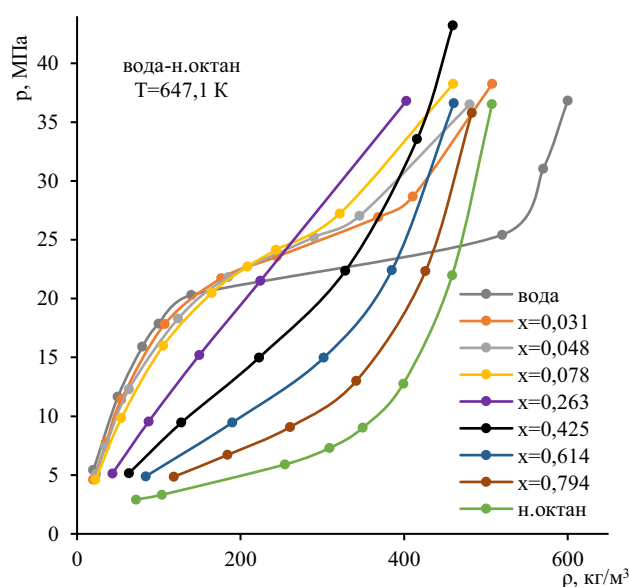


Рисунок 10. p, ρ -зависимость системы вода–н.октан при $T = 647.1$ К для различных составов.

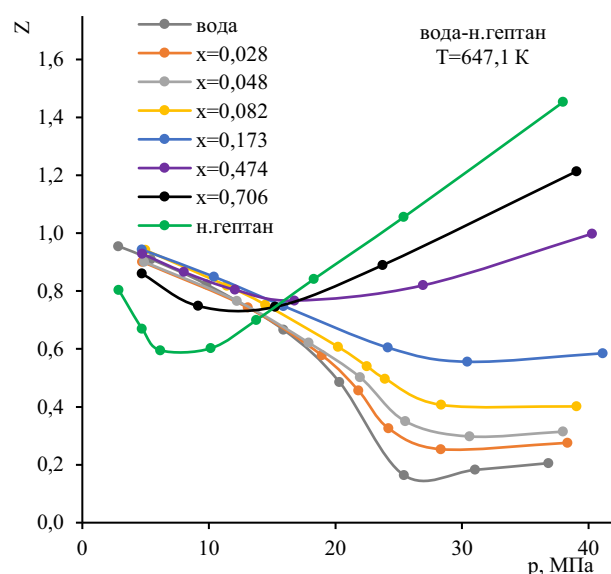


Рисунок 12. Изотермы зависимости фактора сжимаемости от давления системы вода–н.гептан.

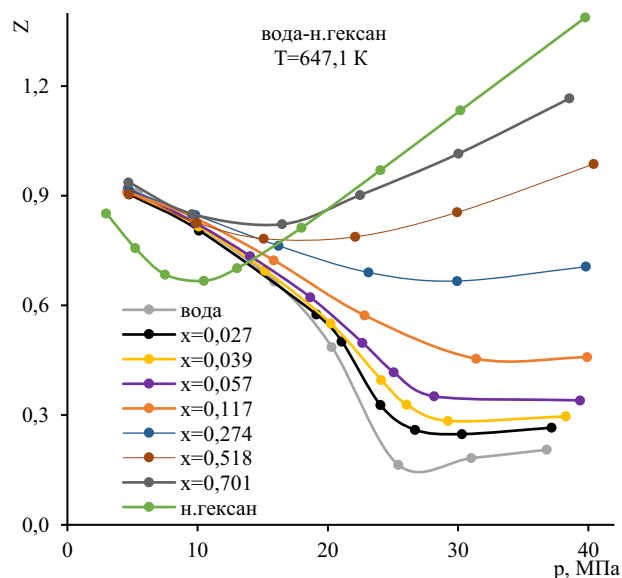


Рисунок 11. Изотермы зависимости фактора сжимаемости от давления системы вода–н.гексан.

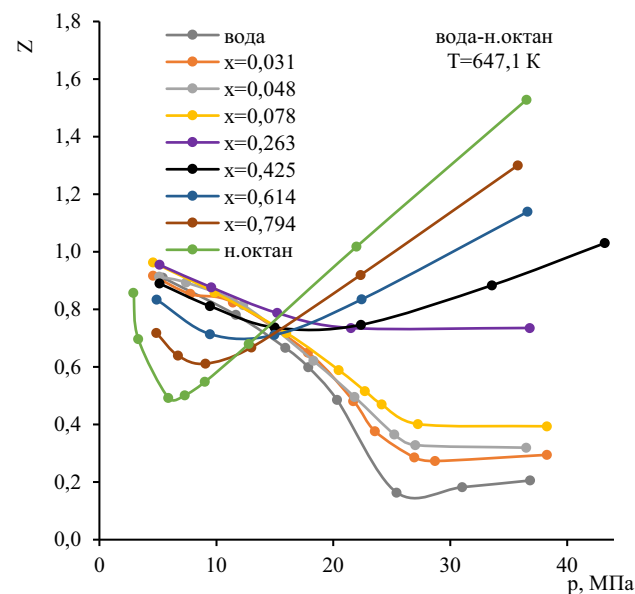


Рисунок 13. Изотермы зависимости фактора сжимаемости от давления системы вода–н.октан.

и $p = 15$ МПа, представляющие собой разности между экспериментальными значениями фактора сжимаемости смесей Z и значениями, рассчитанными по правилу аддитивности $Z_{ad} = (1-x)Z_1^0 + xZ_2^0$. В последней графе таблицы даны относительные избыточные значения фактора сжимаемости, характеризующие максимальное отклонение их в процентах от расчетных.

Из рисунка 14 и таблицы 1 видно, что изменение фактора сжимаемости в зависимости от состава смеси для $p = 15$ МПа невелико, причем оно тем меньше, чем больше число атомов углерода в молекуле углеводорода. То есть при давлении около 15 МПа в сверхкритической области объемное поведение смесей вода–углеводород во всем интервале концентраций не отличается от объемного поведения чистых компонентов. Избыточные молярные объемы смесей водно-

го пара с парами углеводородов рассчитаны по выражению $V_m^E(T, p, x) = V_m(T, p, x) - [(1-x)V_{m1}^0(T, p) + xV_{m2}^0(T, p)]$, где: $V_m(T, p, x)$, $V_{m1}^0(T, p)$, $V_{m2}^0(T, p)$ — соответственно молярные объемы газовой смеси воды с углеводородом состава x и чистых газобразных воды и углеводорода при T и p , определяемые экспериментально. Выражение в квадратных скобках есть объем газобразной смеси воды с углеводородом, рассчитываемый по правилу аддитивности V_{ad} . Расчеты показывают, что величина избыточного молярного объема V_m^E может быть как положительной (рисунки 15–17), так и отрицательной (рисунок 18), т.е. при смешении паров чистых воды и углеводорода объем смеси их в зависимости от температуры, давления и состава увеличивается или уменьшается. Например, относительный избыточный молярный объем (V_m^E/V_{ad}) смеси вода–н.гексан

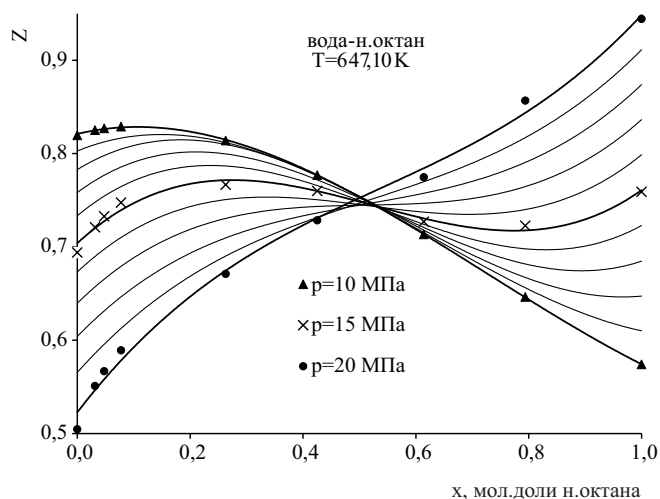


Рисунок 14. Изобары зависимости фактора сжимаемости от концентрации системы вода-н.октан.

Таблица 1. Избыточные значения фактора сжимаемости смесей состава 0.5 мол.доли.

Система	$Z_{(x=0)}$	$Z_{(x=1)}$	Z_{ad}	$Z_{(x=0.5)}$	Z^E	$\frac{Z^E_{100\%}}{Z_{ad}}$
Вода-н.пентан	0.693	0.771	0.732	0.843	0.110	15
Вода-н.гексан	0.693	0.743	0.718	0.803	0.085	11
Вода-н.гептан	0.693	0.738	0.716	0.772	0.057	8
Вода-н.октан	0.693	0.763	0.728	0.748	0.020	3

состава $x = 0.5$ в зависимости от давления и температуры увеличивается от 6 до 30%.

Рассчитаны значения кажущихся молярных объемов углеводородов в водяном паре по выражению $V_2^*(T, p, x) = V_m(T, p, x) - (1-x)V_{m1}^0(T, p)/x$. Как видно из рисунка 19, величина кажущегося молярного объема н.гексана, незначительно изменяется в зависимости от давления до и после его критического значения, а в широкой окрестности критической точки чистой воды принимает максимальные значения. Аналогичный характер зависимости кажущегося молярного объема от давления и у остальных исследованных смесей. Результаты расчетов показывают, что величина кажущегося молярного объема углеводородов близка к объему идеального газа.

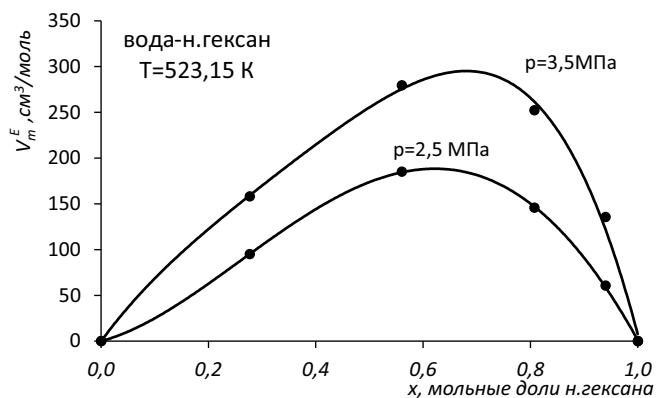


Рисунок 15. Изобары зависимости избыточного молярного объема от концентрации углеводорода системы вода-н.гексан при $T = 523.15$ К.

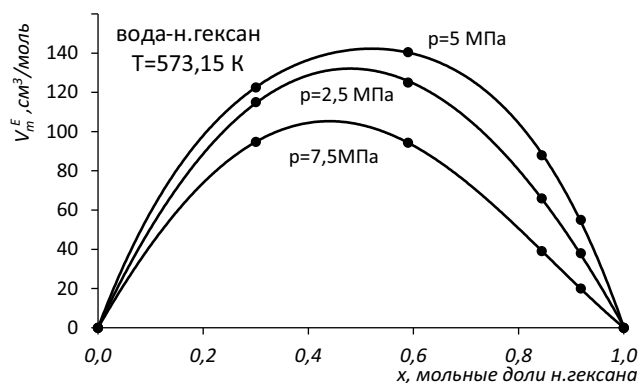


Рисунок 16. Изобары зависимости избыточного молярного объема от концентрации углеводорода системы вода-н.гексан при $T = 573.15$ К.

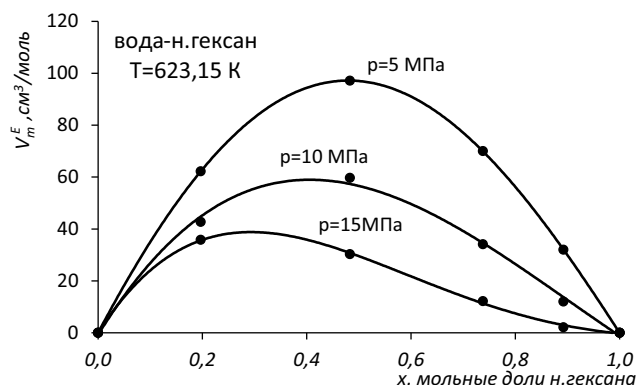


Рисунок 17. Изобары зависимости избыточного молярного объема от концентрации углеводорода системы вода-н.гексан при $T = 623.15$ К.

С учетом этого молярные объемы смесей паров воды с углеводородами приблизительно можно рассчитать по выражению $V_m(T, p, x) = (1-x)V_{m1}^0(T, p) + xV_{id}(T, p)$. Однако, в пластовых условиях при трехфазном равновесии давление насыщенных паров воды и углеводородов больше. В связи с этим расчет молярных объемов смесей паров воды с испарившимися из нефти углеводородами может дать большие погрешности.

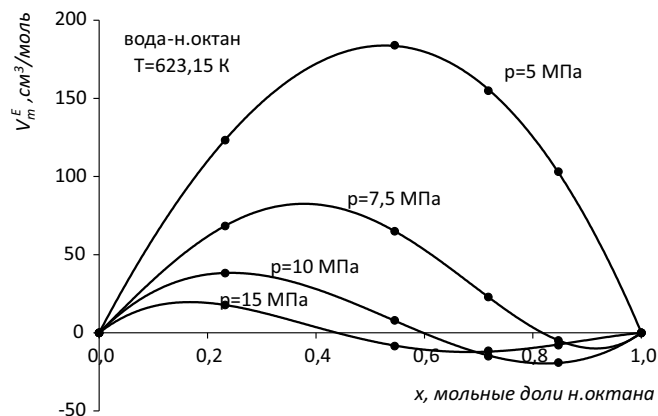


Рисунок 18. Изобары зависимости избыточного молярного объема от концентрации углеводорода системы вода-н.октан при $T = 623.15$ К.

Таблица 2. Кажущийся удельный объем воды в растворах углеводород–вода. Молярные объемы определены при постоянных температуре и давлении.

Система	T (К)	p (МПа)	x	Молярный объем (см ³ /моль)					
				v_{mix}	v_{hyd}^0	$v_{H_2O}^0$	$v_{H_2O}^*$	$\frac{v_{H_2O}^*}{v_{H_2O}^0}$	$\frac{v_{mix}}{v_{hyd}^0}$
н-гексан–вода	493.15	4.71	0.815	282.22	174.16	87.52	2617.12	29.90	1.62
н-декан–вода	558.15	6.57	0.779	240.94	201.09	138.37	834.39	6.03	1.20
	548.15	5.49	0.837	202.57	189.66	147.69	498.05	3.37	1.07
н-гексадекан–вода	573.15	7.94	0.779	260.07	236.11	192.74	755.25	3.92	1.10
	603.15	12.26	0.698	242.62	201.85	180.65	706.53	3.91	1.20

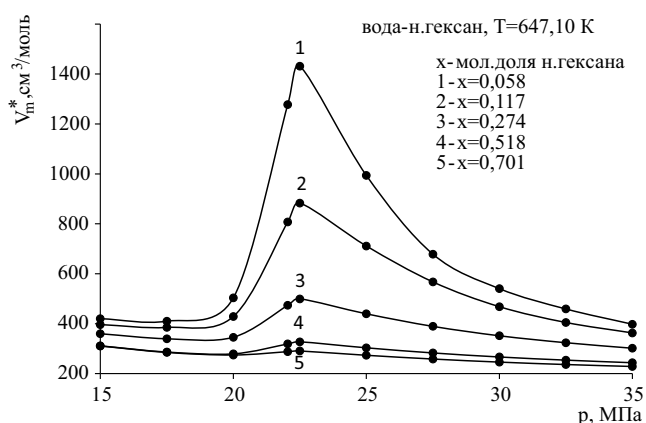
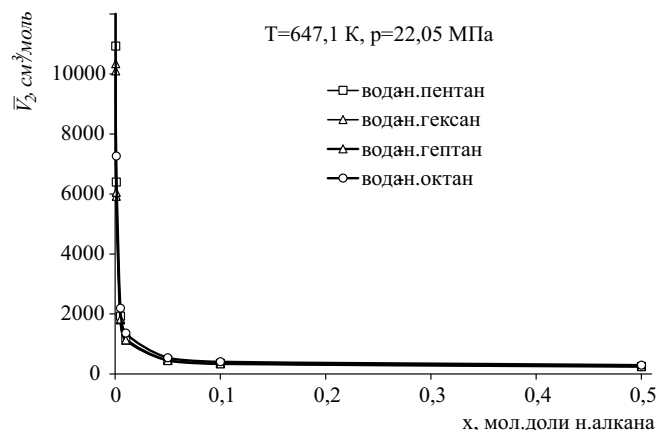
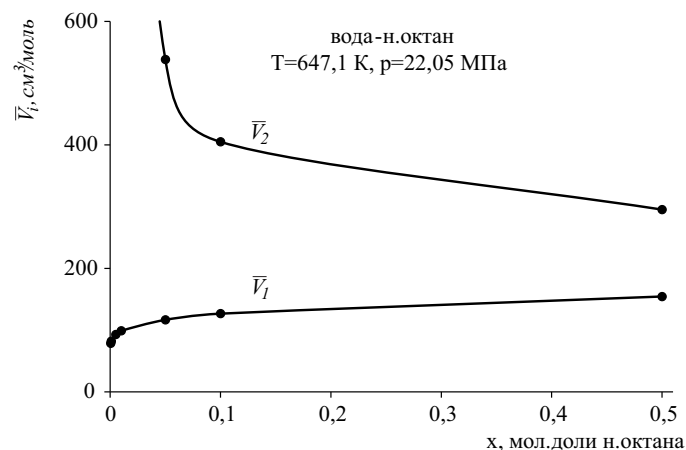
**Рисунок 19.** Зависимость кажущегося молярного объема н-гексана от давления для различных составов.**Рисунок 21.** Зависимость парциальных молярных объемов углеводородов от концентрации.**Рисунок 20.** Зависимость парциальных молярных объемов воды и н-октана от концентрации.

Рисунок 20 иллюстрирует характер зависимости парциальных молярных объемов воды $\bar{V}_1 = V_m - x \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T,p}$ и н-октана $\bar{V}_2 = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T,p}$ от состава смеси при критических температуре и давлении воды. Общий характер концентрационной зависимости парциальных молярных объемов углеводородов $\bar{V}_2$ в бинарных смесях вода–н.алкан (н.пентан, н.гексан, н.гептан, н.октан) демонстрирует рисунок 21.

Как видно из рисунка 21, при небольших количествах содержания углеводородов в водяном паре, т.е. при бесконечном разбавлении, величина $\bar{V}_2$ беско-

нечно растет, а с ростом x практически остается постоянной.

3.3. Жидкие растворы н.алкан–вода

При реализации закачки в пласт высокотемпературного водяного пара в призабойной зоне нагнетательной скважины в нефти растворяется значительное количество воды, образуя жидкий раствор [5]. В таблице 2 приведены результаты расчета изменения объемных свойств жидких углеводородов (н.гексан, н.декан, н.гексадекан) при растворении в них воды при различных температурах. По данным эксперимента был рассчитан кажущийся удельный объем воды в растворе по формуле $(v_{H_2O})_{p,T} = (V_{pz})_{p,T} - G_{hyd}(v_{hyd}^0)/G_{H_2O}$, где: $(V_{pz})_{p,T}$ — объем пьезометра, определяемый калибровкой по воде в условиях опыта, т.е. объем раствора; v_{hyd}^0 — удельный объем чистого углеводорода, определяемый экспериментально при давлении и температуре опыта; G_{hyd} — количество чистого углеводорода в растворе; G_{H_2O} — количество воды, растворенной в углеводороде; p, T — давление и температура опыта. Расчеты, представленные в таблице 2, показывают, что кажущийся удельный объем воды в растворе может значительно превышать удельный объем чистой воды при тех же температурах и давлениях.

Изменение объема жидкого углеводорода при растворении в нем воды может быть рассчитано по уравнению $(v_{mix}/v_{hyd}^0)_{p,T} = \frac{(V_{pz})_{p,T}}{(V_{pz})_{p,T} - G_{H_2O}(v_{H_2O}^0)}$, где $(v_{mix})_{p,T}$ — удельный объем раствора.

Таблица 3. Система н.гексадекан–вода.

T, K	p, MPa	x	$\left(\frac{v_{mix}}{v_{hyd}^0}\right)_{p,T}$
548.15	6.13	0.648	1.08
573.15	9.24	0.483	1.17
603.15	14.02	0.261	1.46

В таблице 3 приведены значения отношения объема раствора воды в н.гексадекане к объему чистого н.гексадекана, содержащегося в том же количестве раствора, при одинаковых температурах и давлениях для трехфазного равновесия. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при растворении воды в жидких углеводородах объем последних может увеличиваться на несколько десятков процентов. Можно предположить, что при растворении воды в нефти также будет наблюдаться значительное увеличение объема, которое следует учитывать в расчетах процесса вытеснения нефти термическими методами.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Величина избыточного мольного объема смесей $H_2O-(C_5H_{12}-C_7H_{16})$ принимает положительные, а смесь $H_2O-C_8H_{18}$ — как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от состава, давления и температуры.
2. При растворении воды в жидких н.алканах объем

последних может увеличиваться до нескольких десятков процентов. Можно предположить, что при растворении воды в нефти также будет наблюдаться значительное увеличение объема, которое следует учитывать в расчетах процесса вытеснения нефти термическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оганов К А 1967 *Основы теплового воздействия на нефтяной пласт* (Москва: Недра)
2. Шагапов В Ш, Тазетдинова Ю А и Гиззатулина А А 2019 *Прикладная механика и техническая физика* **60** 117–124
3. Намиот А Ю и Бондарева М М 1970 *НТС ВНИИ Нефть* **37** 66–71
4. Намиот А Ю и Карнаев М З 1973 *Методика расчета испарения нефти при закачке водяного пара в пласт* (Москва: ВНИИ Нефть)
5. Базаев А Р, Базаев Э А, Кузнецов М А и Григорьев Е Б 2022 PVT-свойства бинарных систем вода–метан, вода–н.пентан, вода–н.гексан, вода–н.гептан, вода–бензол, вода–толуол и вода–азот паровой фазы и сверхкритической области в диапазоне температур от 523.2 до 663.2 К *Таблицы стандартных данных* ГСССД 404-2022 (Москва: ГНМЦ "ССД")
6. Базаев А Р, Скрипка В Г и Намиот А Ю 1975 *ЖФХ* **49** 1339–41
7. Базаев А Р и Скрипка В Г 1975 *НТС ВНИИ Нефть* **52** 299–302
8. Базаев Э А и Базаев А Р 2020 *ТВГ* **60** 38–45
9. Карабекова Б К и Базаев Э А 2015 *ЖФХ* **89** 1386–1396