

OSNOVNA SVOJSTVA LEŽIŠNIH STIJENA I FLUIDA

pripremio D. Vulin

(za korištenje uz skriptu B. Goričnik, 2006. „*Termodinamika ugljikovodika*“)

Zagreb, 26.01.2015.

Ova kratka skripta predstavlja minimum znanja potreban za ocjenu dovoljan iz predmeta OLSiF

1. SASTAV LEŽIŠNIH FLUIDA

1.1. Ležišni fluidi

U praktičnom naftnom inženjerstvu (engl. *petroleum engineering*), odnosno, specifičnije, ležišnom inženjerstvu (*reservoir engineering*) pod ležišnim fluidima podrazumijevaju se:

1) Smjese ugljikovodika i neugljikovodične primjese:

- prirodni plin
- kondenzat
- nafta

2) ležišna voda

1.2. Izražavanje sastava u prirodnoj smjesi ugljikovodika

Najstariji i analitički najjednostavniji način izražavanja sastava uključuje grupiranje svih konstituenata, molekulske mase veće od C_6 u C_{7+} komponentu (općenito C_+ -komponenta ili samo plus-komponenta; s praktičnog stanovišta, to je često površinska, “sirova” nafta ili kondenzat). Proširena formulacija sastava uključuje određivanje pojedinačnih, čistih, odnosno grupiranih komponenti do C_{10+} ili C_{11+} ili C_{20+} , posebno u slučaju plinsko-kondenzatnih sustava. C_n predstavlja kraći zapis alkana sa n brojem ugljikovih atoma u molekuli.

1.3. Najzastupljeniji spojevi u ležištima nafte, plina i kondenzata.

Najzastupljeniji spojevi u proizvodnim ležištima ugljikovodika su alkani (opća formula C_nH_{2n+2}). Plin će imati većinski udio u sastavu metan (C_1 , tj. CH_4). Usporedbom plina, mokrog plina, kondenzata i nafte, može se uočiti porast gustoće prema nafti, što znači da su sve više zastupljeni spojevi alkana veće gustoće (etan = C_2 , tj. C_2H_6 , propan, C_3 , butan, pentan, heksan, heptan...).

Pored alkana, u sastavu ležišnog fluida često od ugljikovodičnih spojeva mogu biti cikloalkani i aromati.

Osim ugljikovodičnih spojeva, sastavu u ležišnog fluida može biti ležišna slana (mineralizirana) voda (eng. *brine*), kisik, sumpor, dušik i ugljični dioksid.

2. OPĆE KARAKTERISTIKE FAZNOG PONAŠANJA FLUIDA (tekućina-plin)

2.1. Faza

Faza je definirana kao određeni, homogeni dio sustava, koji je uočljivom i konačnom granicom odijeljen od drugih dijelova (faza) sustava. Homogenost faze odnosi se na istovjetnost intenzivnih fizičkih i kemijskih svojstava unutar pojedine faze.

U *homogenom sustavu*, svi dijelovi sustava imaju ista fizičko-kemijska svojstva, pa je takav sustav nužno jednofazni. U *heterogenom sustavu* svi dijelovi sustava nemaju ista fizičko-kemijska svojstva, pa se takav sustav sastoji od dvije ili više faza.

2.2. Sustav

Sustav može biti čista tvar (jedna komponenta čini sastav, na pr. čisti metan) ili vrlo složena smjesa tvari, kao što su smjese ugljikovodika u ležištu, koje se, ovisno o tlaku, temperaturi i sastavu mogu pojavljivati samo kao plin ili samo kao tekućina, tj. kao jednofazni sustav, ili kao smjesa plina i tekućine, tj. dvofazni sustav. U nekim slučajevima eksploatacije ležišnih fluida, napr. neke parafinske nafte, moguće je postojanje triju faza u sustavu (teži parafinski ugljikovodici kao kruta faza).

2.3. Broj stupnjeva slobode višefaznog sustava

Broj stupnjeva slobode (F), potrebnih za opis višefaznog sustava ovisi o broju faza φ i broju komponenti smjese (N) prema Gibbsovom faznom pravilu:

$$F = N - \varphi + 2 \quad (0.1)$$

Prema (0.1), za određivanje faznog stanja čiste tvari ($N = 1$) dovoljno je specificirati samo tlak *ili* temperaturu, a za dvokomponentni sustav ($N = 2$) treba specificirati tlak *i* temperaturu. Stoga se fazno ponašanje višekomponentnih smjesa prikazuje u *p,T-dijagramu*, koji se naziva i *faznim dijagramom*. U slučaju ležišnih ugljikovodičnih fluida, *fazno ponašanje*, *PVT ponašanje* ili *PVT svojstva* su sinonimi, tj. znače isto.

2.4. Fazni prijelazi

Fazni prijelazi u nekoj smjesi ovise o

1. tlaku,
2. privlačnim silama između molekula,
3. silama odbijanja između molekula,
4. sadržaju kinetičke energije molekula, tj. temperaturi

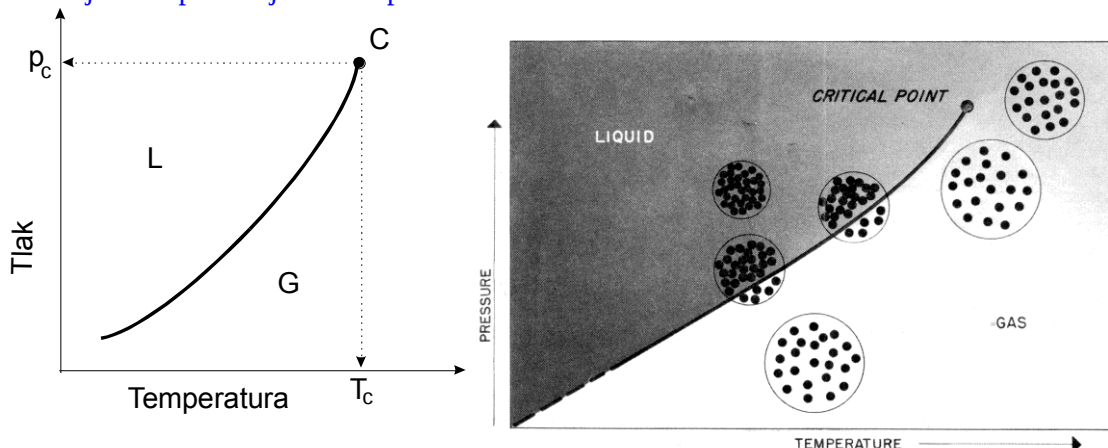
2.5. Fazno ponašanje jednokomponentnog sastava fluida (čisti metan, etan...)

U *p-T* dijagramu 1-komponentnog sustava postoji samo jedna **krivulja tlaka para**.

Krivulja tlaka para povezuje niz *p,T-točaka* (*p,T-uvjeta*), pri kojima *koegzistiraju* plinska i tekuća faza. Pri bilo kojem *p-T uvjetu izvan* (lijevo ili desno od krivulje) krivulje tlaka para postoje ili *samo* tekućina ili *samo* plin!

Kritična točka jednokomponentnog sustava: najviša vrijednost tlaka i temperature pri kojoj još mogu postojati dvije faze.

Krivulja tlaka para za jednokomponentni sastav



Slika 2.1. Fazno stanje komponente u p-T dijagramu. Moguće su takve promjene p i T, koje dovode do faznih prijelaza BEZ vidljivog stvaranja faznih diskontinuiteta (tj. granica između faza) - na primjer, ukoliko se počne povećavati plina (G) tlak u području gdje je temperatura veća od T_c , a zatim se, nakon što je tlak iznad p_c sustav počne hladiti (smanjivati temperatura) ispod T_c , "zaobići" će se krivulja tlaka para i doći će do prijelaza u tekuću fazu bez vidljivog stvaranja faznih diskontinuiteta.

2.6. Tlak rosišta

Tlak rosišta je tlak pri kojem počinje kondenzacija (od engl. *dew point*)

2.7. Tlak zasićenja

Tlak zasićenja je tlak pri kojem počinje isparavanje (od engl. *bubble point*; *bubble* = mjehurić plina)

2.8. Karakteristike faznog ponašanja smjese (višekomponentnog sustava)

Uz dvije termodinamičke varijable (tlak i temperatura) u sustav unosi se nova dodatna varijabla tj. **sastav**. Zato fazno ponašanje postaje složenije.

1. Krivulje tlakova rosišta (p_d) i tlakova zasićenja (p_b) se više ne podudaraju (kod jednokomponentnog sustava i p_d i p_b su ista krivulja – krivulja tlakova para)
2. Ove krivulje obuhvaćaju široko područje p-T uvjeta, u kojem **koegzistiraju dvije faze**. Zato se **p,T-dijagram** smjese naziva i **fazni dijagram**.
3. Za svaki sastav smjese / sustava postoji zasebni dijagram faza sa svojom kritičnom točkom.

Iz usporedbe 2 krivulje jednokomponentnog sustava te faznog dijagrama višekomponentnog sustava (slika 2.2.) može se zaključiti:

Krivulje tlaka rosišta i tlaka zasićenja čine granicu između dvofaznog i jednofaznih područja, odnosno, obuhvaćaju dvofazno područje (engl. *phase boundary envelope*).

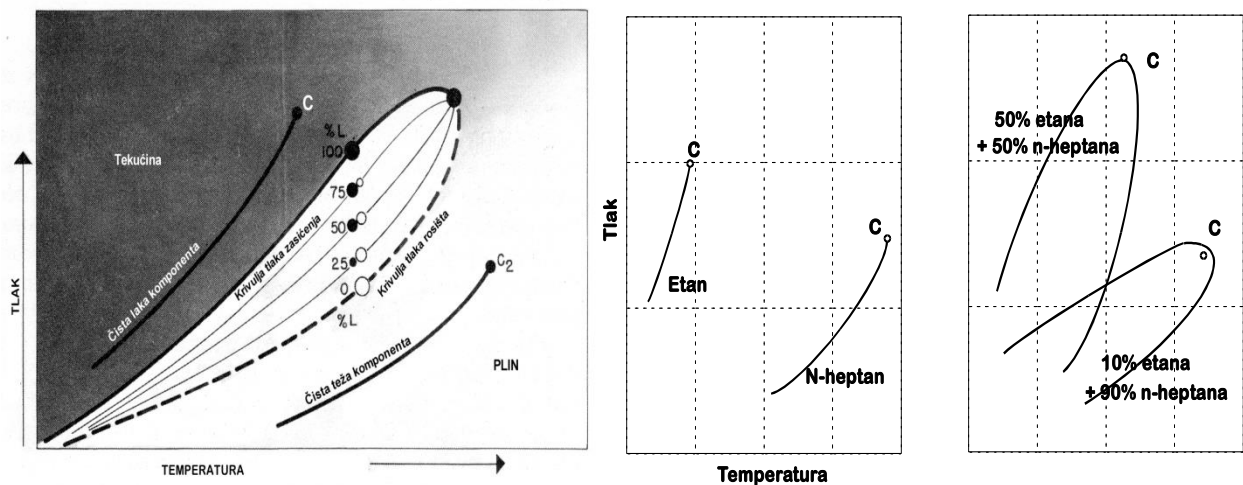
Širina (ili "debljina") dvofaznog područja otprilike je proporcionalna omjeru kritičnih temperatura i kritičnih volumena najlakše i najteže komponente.

Pri $T = \text{konst.}$: p_b smjese je niži od p_b lakše komponente smjese
 p_d smjese je viši od p_d teže komponente smjese

p_c (kritični tlak) smjese je veći od p_c komponenata i najveći za smjesu s jednakim udjelima komponenata.

T_c (kritična temp.) smjese je vrijednost između T_c komponenata

Veličina dvofaznog područja raste povećanjem broja komponenata smjese i razlikom u vrelištima (ili mol. masama) komponenata.



Slika 2.2. Dvofazni dijagram smjese (lijevo) i dvofazni dijagram binarnog sustava (smjesa od 2 komponente, desno)

Kritična točka C smjese (engl. *critical* ili *plait point*)

- točka, gdje se ne može razlikovati tekuća od plinske faze
- točka, u kojoj se spajaju krivulje rosišta i "vrelišta"

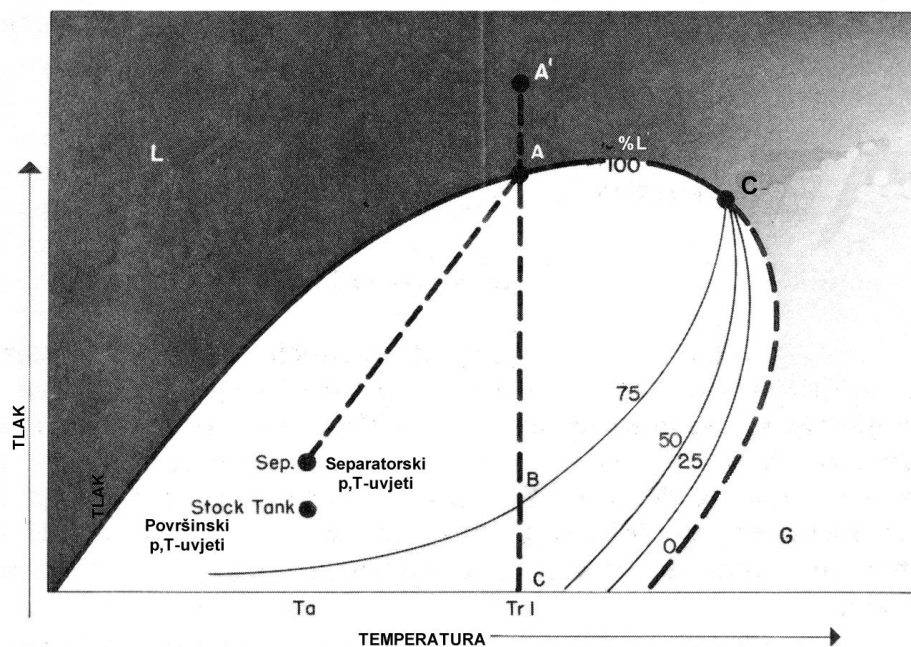
Maxcondenbar (M.P.) ili cricondenbar (p_c) - Najveći tlak na krivulji granice faza tj. P_b ili P_d krivulja. (potrebno ga je definirati jer kod smjese, za razliku od čiste tvari, postoji dvofazno područje pri tlaku iznad kritičnog tlaka)

Maxcondenterm (M.T.) ili cricondenterm (T_c) - Najveća temperatura na krivulji granice faza. (jer često postoji dvofazno područje pri temperaturi većoj od kritične).

2.9. Klasifikacija ugljikovodika prema faznom dijagramu

1. NORMALNE NAFTE

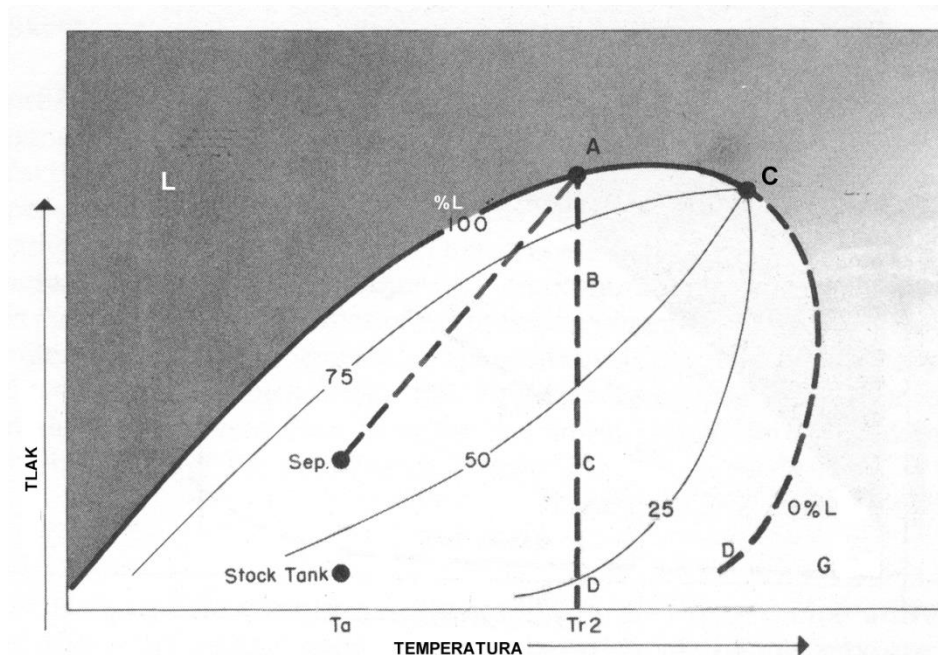
- A: Slojni tlak $p = p_b$ (zasićena, *saturated*)
- A': Slojni tlak $P > P_b$ (podzasićena *undersaturated* nafta)
- A-B-C: ravnotežni odnosi faza pri izotermnoj ekspanziji
- A-Sep.: promjena p-T-uvjeta i relativnih količina faza tijekom proizvodnje
- Sastav: (laki) + (srednji) < (teški ugljikovodici) $L + S < T$
- Plinski faktor: 0-500 ?!



Slika 2.3. Fazni p-T dijagram nafte

2. HLAPIVE NAFTE

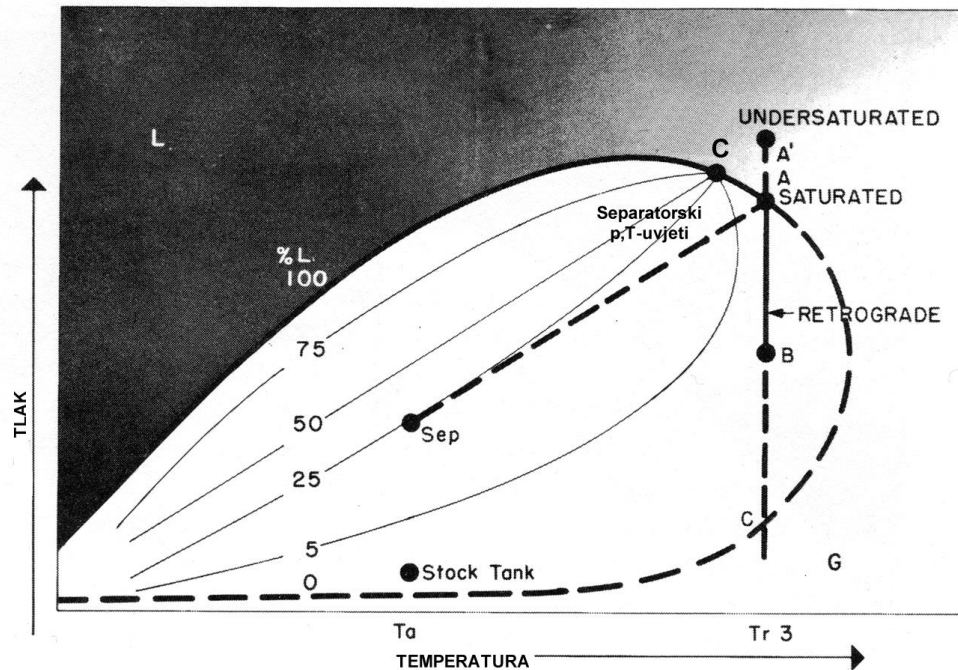
- A-B: jače isparavanje na početku tlačne depresije
- C-D: slabije otparavanje pri srednjim tlakovima
- Sastav: $L + S > T$
- Plinski faktor: 500-2000 ?!



Slika 2.4. Fazni p-T dijagram hlapive nafte

3. PLINSKI KONDENZATI

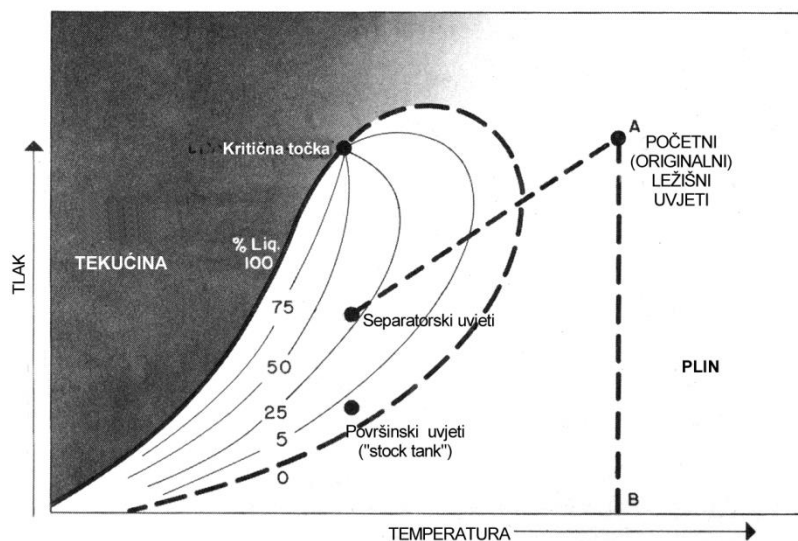
- Početno stanje u ležištu: obično iznad kritične točke i izvan dvofaznog područja
- Tipično: retrogradno ponašanje!
- A-B: sniženjem p: kondenzacija tekuće faze,
- povećanjem p: isparavanje
- Pri B: maksimum retrogradne kapljevine
- B-C: normalno isparavanje
- Sastav: $L + S \gg T$
- Plinski faktor: od 2000 +



Slika 2.5. Fazni dijagram fluida za kojeg je tipično retrogradno ponašanje (kondenzat)

4. “VLAŽNI” PLIN (WET GAS)

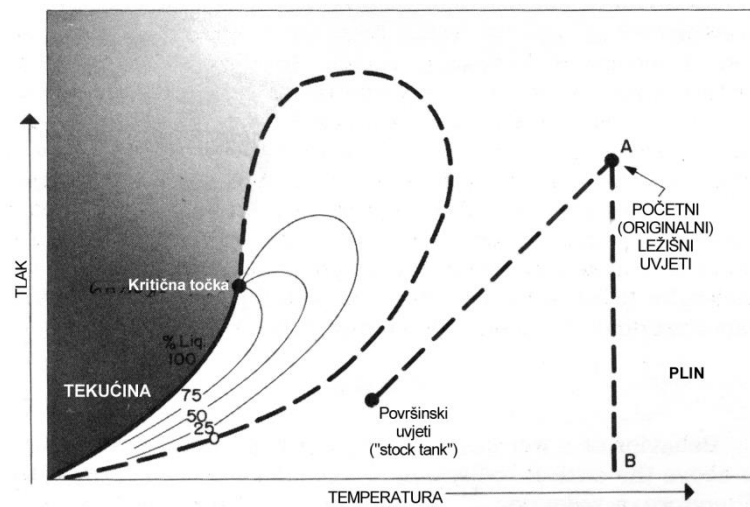
- A→B:Izoterma na slojnoj temperaturi:
- Temperatura je iznad kritične temperature sustava, pa nema kondenzacije !
- A→Sep.: Promjena p,T-uvjeta tijekom proizvodnje
- U separatoru dolazi do izdvajanja tekuće faze, zato naziv vlažni ili mokri (wet) plin.
- Konačna količina kondenzata pod normalnim p,T-uvjetima ("stock-tank") je mala !
- Sastav: $L \gg S$, $T = O$



Slika 2.6. Fazni dijagram mokrog plina

4. „SUHI“ PLIN (DRY GAS)

- A→B: izoterma na slojnoj temperaturi
- A→Stock-tank:
- Pri svim promjena p,T-uvjeta u realnim proizvodnim okolnostima sustav ostaje u plinskoj fazi.
- Sastav: $L \gg S$, $T = O$



Slika 2.7. Fazni dijagram suhog plina (u svim fazama proizvodnje ne pojavljuje se tekuća faza)

3. ZAKONITOSTI I JEDNADŽBE KOJE ODREĐUJU SVOJSTVA PLINOVA

U plinovima molekule su jako udaljene jedne od drugih pa svojstva plina ne ovise o međumolekulskim silama. Zato se svi plinovi slično ponašaju, osim pri velikom tlaku i temperaturi. Za razliku od plinova, svojstva tekućina i krutina jako ovise o međumolekulskim silama.

Plin je homogeni fluid bez oblika i volumena; plin ispunjava volumen spremnika i za razliku od tekućine nema površine, odnosno međupovršine.

Svaki plin se ponaša kao idealni plin pri niskom tlaku i višoj temperaturi, na pr. pri standardnim uvjetima (STP, standardni tlak i temperatura, $p_{sc} = 1,01325 \text{ bar}$, $T_{sc} = 15^\circ \text{C}$).

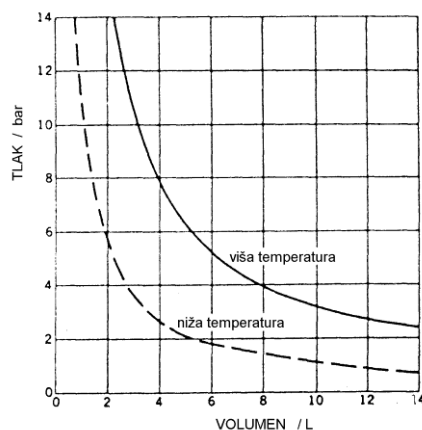
Svojstva *idealnog* plina su:

1. Volumen samih molekula plina beznačajan je u odnosu na volumen koji zauzima plin,
2. Nema sila privlačenja ili odbijanja između molekula plina niti između molekula i zidova spremnika.
3. Sudari između molekula su elastični i nema gubitka unutrašnje energije molekula pri sudaru.

Zakon idealnog plina definira ovisnost volumena plina o tlaku i temperaturi i količini tvari, a izveden je na temelju eksperimentalnih radova Boylea, Daltona, Guy-Lussaca odnosno Charlesa i Avogadra.

3.1. Boyleov zakon

Boyleov zakon glasi: $p_1 V_1 = p_2 V_2$ ili $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$, tj. $(pV)_T = \text{const.}$ i $V = \left(\frac{\text{const.}}{p} \right)_T$



Slika 3.1. Boyleova izoterma

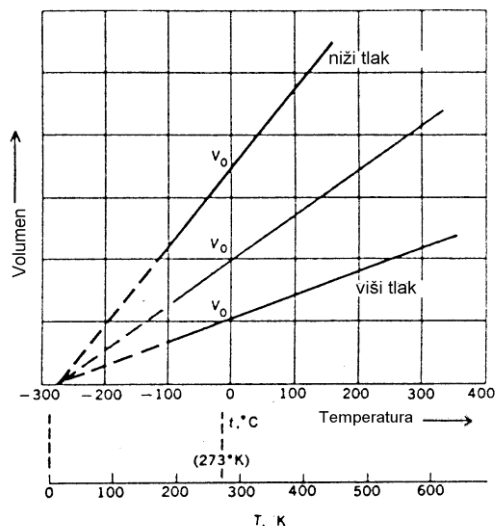
3.2. Gay-Lussacov zakon.

Ovisnost volumena plina o temperaturi određivali su Dalton (1801), zatim Guy-Lussac (1778-1850), dok je prva neobjavljena mjerenja obavio Charles (1787).

Iz eksperimentalnih podataka ustanovljena je linearna ovisnost volumena plina o temperaturi pri konstantnom tlaku (povećanjem temperature plin se širi, tj. povećava volumen i obrnuto):

$$V \propto T \text{ ili } \left(\frac{V}{T} \right)_p = \text{const. tj. } \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

Sve izobare konvergiraju prema istoj vrijednosti temperature od -273.15°C , koja je kasnije prihvaćena kao nulta točka (0 K) na termodinamičkoj (apsolutnoj) skali temperature.



Slika 3.2. Izobare plina u V-T dijagramu.

3.3. Avogadrov zakon

Avogadrov zakon definira jednoznačan odnos volumena plina i količine tvari. Za čiste plinove i plinske smjese, A. Avogadro je ustanovio (1811.) da pri konstantnom tlaku i temperaturi, isti volumeni svih plinova sadrže isti broj čestica (molekula ili atoma; Avogadrov zakon). Drugim riječima ista količina tvari, napr. 1 mol bilo kojeg plina pri istim p,T-uvjetima zauzima isti volumen.

Jedan mol tvari sadrži Avogadrov broj, $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ molekula. U slučaju plinova, volumen 1 mola plina (*molni volumen*, $\mathcal{V}$) je

$$\mathcal{V} = 22.414 \left[\frac{\text{dm}^3}{1 \text{ g mol}} \right] = 22.414 \left[\frac{\text{m}^3}{1 \text{ kg mol}} \right] \text{ pri } T = 273.15 \text{ K i } p = 1.01325 \text{ bar.}$$

3.4. Zakon idealnog plina

Zakon idealnog plina moguće je izvesti kombinacijom je Boyleovog, Charlesovog i Avogadrovog zakona.

Promjena volumena neke konstantne količine (mase) plina uslijed promjene tlaka i temperature od stanja "1" do stanja "2" može se prikazati kao:

$$(V_1)_{p_1, T_1} \xrightarrow[T_1 = \text{const. (Boyle)}]{} (V)_{p_2, T_1} \xrightarrow[p_2 = \text{const. (Charles)}]{} (V_2)_{p_2, T_2}$$

Za prvu p,T-promjenu (Boyle) vrijedi

$$p_1 V_1 = p_2 V \quad \text{odnosno} \quad V = \frac{p_1 V_1}{p_2}$$

a za drugu (Charles)

$$\frac{V}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{odnosno} \quad V = V_2 \frac{T_1}{T_2}$$

iz čega proizlazi da je $\frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2}$ odnosno $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$, tj $\frac{pV}{T} = \text{const.}$

Ako se konstanta za 1 mol plina označi s R tada vrijedi

$$\frac{pV}{T} = R$$

Prema Avogadrovu zakonu, pri istom tlaku i temperaturi molni volumen bilo kojeg plina je isti, napr. za plinove A i B vrijedi

$$V_A = V_B \quad \text{i dalje} \quad V_A = \frac{T}{p} R_A \quad \text{odnosno} \quad V_B = \frac{T}{p} R_B$$

Iz jednakosti molnih volumena proizlazi da je $\frac{T}{p} R_A = \frac{T}{p} R_B$ što vrijedi samo ako je

$$R_A = R_B = R$$

3.5. Opća i individualna plinska konstanta

$R =$ *opća plinska konstanta*; vrijedi za sve plinove.

Jednadžba stanja idealnog plina je dakle:

Za 1 mol :

$$pV = RT$$

Za bilo koju količinu, masu plina

$$pV = nRT$$

. U SI-sustavu jedinica vrijednost $R = 8.3145 \left[\frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kgmol}} \right]$,

Individualna plinska konstanta (R'). Ako je m = masa a M = molna masa tada je broj molova n jednak

$$n = \frac{m}{M}$$

Za bilo koju masu nekog plina vrijedi: $pV = m R' T$ odnosno $pV = n M R' T$

Za 1 mol plina ($n = 1$) jednadžba stanja je $pV = M R' T$ iz čega je očito da je individualna plinska konstanta neke čiste tvari ili smjese jednaka kvocijentu opće plinske konstante i molne mase tvari ili smjese:

$$R' = \frac{R}{M}$$

3.6. Daltonov zakon

Daltonov zakon parcijalnih postulira da je ukupni tlak plinske smjese jednak zbroju tlakova komponenti smjese.

Parcijalni tlak svake komponente u smjesi jednak je tlaku, koji bi vladao u spremniku istog volumena, ispunjenom istom količinom samo te komponente:

$$p_i = p y_i$$

3.7. Amagatov zakon

Amagatov zakon parcijalnih, odnosno aditivnih volumena definira da je ukupni volumen idealne plinske smjese zbroj volumena, koje bi pojedine komponente zauzimale same pri istom tlaku i temperaturi. (Volumeni čistih komponenti su parcijalni volumeni).

Prema jednadžbi stanja idealnog plina parcijalni volumeni čistih komponenti plinske smjese, A, B, C, itd. su definirani kao

$$V_A = n_A \frac{RT}{p}, \quad V_B = n_B \frac{RT}{p}, \quad \text{itd.}$$

tj. omjer parcijalnih volumena komponenti i ukupnog volumena jednak je dakle molarnim udjelima komponenti (sastavi plinskih smjesa, izraženi volumnim udjelima brojčano su identični sastavu u molarnim udjelima):

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

3.8. Osnovna i najvažnija volumetrijska svojstva fluida

Gustoća je definirana kao masa po jediničnom volumenu: $\rho = \frac{m}{V}$

Gustoća je izrazita funkcija sastava, tj. broja ugljikovodika različite molne mase i njihova relativna udjela u prirodnim ugljikovodičnim smjesama.

Budući da je **molni volumen**, $\mathcal{V}$, definiran kao $\mathcal{V} = \frac{\text{volumen}}{\text{količina tvari}} = \frac{V}{n}$

i uzevši u obzir da je $m = nM$, dobiva se da je $\mathcal{V} = \frac{M}{\rho} = \frac{1}{\rho_M}$.

(ρ_M molna gustoća; $\rho_M = \frac{\rho}{M}$ - iz $nM = \rho V$ za $n = 1$)

Molni volumen bilo kojeg plina ili plinske smjese pri standardnim p,T-uvjetima uvijek je isti i ne ovisi o sastavu:

$\mathcal{V} = 23.645 \text{ m}^3/\text{kgmol}$ pri 15°C , 1.01325 bar
(U Hrvatskoj propisani STP uvjet; NN br.48 od 01-08-1992, član 24);

$\mathcal{V} = 23.69 \text{ m}^3/\text{kgmol}$ pri 15.6°C , 1.01325 bar (60°F , 1 Atm),

$\mathcal{V} = 22.414 \text{ m}^3/\text{kgmol}$ pri 0°C , 1.01325 bar.

Specifični volumen je volumen jedinične mase tvari (u prirodnim znanostima, specifično najčeće znači

“podijeljeno s masom”): $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$

Veza između molnog i specifičnog volumena može se izvesti iz prethodnih izraza:

$$v = \frac{nV}{m}$$

Relativna gustoća (γ ; prije “specifična težina”, engl. *specific gravity* ili samo *gravity*) je omjer gustoće zadanog fluida i gustoće referentnog fluida pri specificiranim p, T -uvjetima. Najčešće su to standardni (sc) p, T -uvjeti.

$$\gamma = \frac{\rho(p_{sc}, T_{sc})}{\rho_{ref}(p_{sc}, T_{sc})}$$

Referentni fluid za tekućine je voda, čija gustoća pri standardnim uvjetima ($p_{sc} = 1.01325 \text{ bar}$, $T_{sc} = 15.6 \text{ °C}$) iznosi $\rho_w = 999.014 \text{ kg/m}^3$, a za plinove je to zrak, čija je gustoća pri istim p, T -uvjetima $\rho_a = 1.2232 \text{ kg/m}^3$.

$$\text{Za naftu je } \gamma_o = \frac{(\rho_o)_{sc}}{999.014}$$

$$\text{a za plinove } \gamma_g = \left(\frac{\rho_g}{\rho_a} \right)_{sc} = \left(\frac{M_g / V_g}{M_a / V_a} \right)_{sc} = \frac{M_g}{M_a} = \frac{M_g}{28.96}$$

Relativna gustoća plina jednaka je dakle kvocijentu njegove molne mase i molne mase zraka. Moguće je odrediti molnu masu plina bez poznavanja njegovog sastava, tj. na temelju gravimetrijski određene relativne gustoće plina.

$$\text{Molna masa plinske smjese jednaka je } M_g = \sum_{i=1}^N y_i M_i$$

Relativne gustoće plina i nafte su indirektni pokazatelj njihova sastava te se rabe kao parametar u mnogim različitim korelacijama PVT i drugih svojstava plinsko-naftnih sustava.

Česti korelacijski parametar je i relativna gustoća nafte, izražena stupnjevima API (akronim za *American Petroleum Institute*):

$$\gamma_{o(API)} = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5 \quad \text{odnosno} \quad \gamma_o = \frac{141.5}{\gamma_{API} + 131.5}$$

Koeficijent izotermne kompresibilnosti plina definiran je općenito:

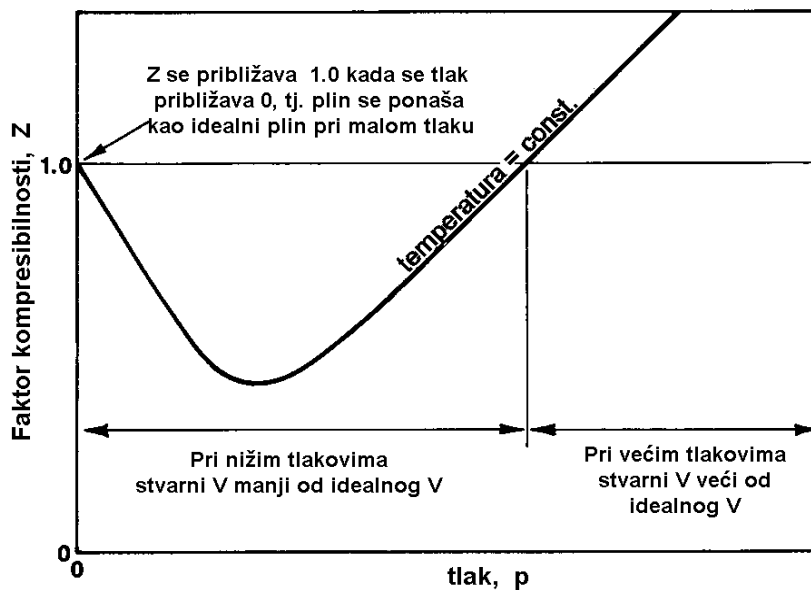
$$c_g = -\frac{1}{V_g} \left(\frac{\delta V_g}{\delta p} \right)_T = -\frac{1}{V_g} \left(\frac{\delta \mathcal{V}_g}{\delta p} \right)_T = -\frac{1}{v_g} \left(\frac{\delta v_g}{\delta p} \right)_T$$

3.9. Korekcije za realne plinove

Zbog djelovanja međumolekulskih sila, mjereni volumen realnog plina je u području nižeg tlaka manji, a u području višeg tlaka veći od volumena, izračunanog jednadžbom stanja idealnog plina

Ovo odstupanje kvantitativno je izraženo **Z-faktorom** (sinonimi: korekcijski faktor, faktor odstupanja ili faktor kompresibilnosti plina; engl. *gas compressibility factor*, *gas deviation factor*), definiranim za 1 mol plina:

$$Z = \left(\frac{V_{realni}}{V_{idealni}} \right)_{p,T} = \left(\frac{V_{realni}}{V_{idealni}} \right)_{p,T, n}$$



Slika 3.3. Općenita krivulja Z-faktora (korekcije volumena za realni plin)

3.10. Jednadžba stanja realnog plina (JS, engl. *compressibility real gas equation*)

$$pV = Z n R T \quad \text{ili za 1 mol plina: } p\mathcal{V} = Z R T$$

odnosno, uvođenjem specifičnog volumena ($v = \frac{1}{\rho} = \frac{\mathcal{V}}{M}$): $p v = \frac{Z R T}{M}$

Jednostavnost jednadžbe podrazumijeva izravno i lako računanje volumetrijskih svojstava realnih plinova, ako je poznata točna vrijednost Z-faktora ispitivanog plina pri zadanom p, T -uvjetu (ili uvjetima). Vrijednost Z-faktora ovisi o tlaku, temperaturi i vrsti (sastavu, z_i) plina, tj. $Z = f(p, T, z_i)$.

Izvori podataka o Z-faktoru nekog prirodnog plina su:

- Laboratorijska volumetrijska mjerenja na uzorku tog plina,
- Uporaba poopćenih korelacija Z-faktora, i
- Računanje Z-faktora uporabom neke od jednadžbi stanja (JS).

Ovo posljednje temelji se na ugradbi Z-faktora u neku od npr. kubičnih jednadžbi stanja, supstitucijom pomoću definicijskog izraza za Z-faktor, koji proizlazi iz

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

3.11. Volumni faktor realnog plina (B_g).

Volumni faktor, B , općenito je omjer volumena dotičnog fluida pri nekim (na pr. ležišnim ili separatorskim) uvjetima tlaka i temperature te volumena pri standardnim $p-T$ uvjetima. Za volumni faktor plina, potrebno je dakle znati volumen plinske faze. U slučaju da dio plina kondenzira (*vlažni, mokri plin*), volumni faktor plina se i dalje računa samo s volumenima plinske faze:

$$B_g = \frac{(V_g)_{p,T}}{(V_g)_{p_{sc}, T_{sc}}}$$

Za dva p, T -uvjeta i uzevši u obzir skoro idealno ponašanje plina pri standardnim p, T -uvjetima (tj. da je pri s.c. $Z_{sc} \approx 1$), što se lako izvede dijeljenjem dvije jednačbe stanja realnog plina (tada je pri standardnim uvjetima tlak također jednak jedinici):

$$\frac{pV}{ZT} = \frac{p_{sc} V_{sc}}{Z_{sc} T_{sc}} \Rightarrow B_g = \frac{Z}{p} \frac{T}{T_{sc}}$$

Volumnim faktorom se na najjednostavniji način definira volume samo jedne faze.

3.12. Zakon (načelo) korespondentnih stanja (ZKS)

Analiza velikog broja eksperimentalnih izoterma Z-faktora čistih tvari pokazuje da su po obliku međusobno slične. Na temelju toga Johannes Diderik van der Waals (1873) je postulirao načelo korespondentnih stanja za čiste tvari:

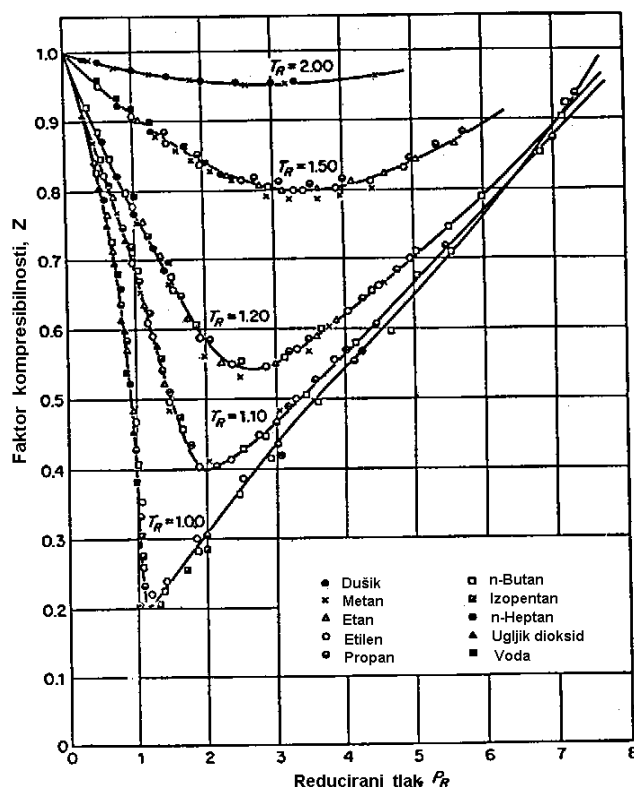
“Ako se p , V i T izraze relativno prema odgovarajućim kritičnim svojstvima tvari (tzv. reducirane veličine stanja) odnos reduciranog tlaka i reduciranog volumena postaje isti za sve tvari”.

Drugim riječima, prema zakonu korespondentnih stanja, ako čiste tvari imaju iste vrijednosti dviju reduciranih veličina stanja, imat će istu vrijednost i treće reducirane veličine.

Reducirane veličine stanja su:

$$p_r = \frac{p}{p_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c}; \quad V_r = \frac{V}{V_c}; \quad \text{itd.}$$

Primjenljivost ZKS ispitana je stavljanjem podataka eksperimentalno određenih izoterma Z-faktora različitih čistih tvari (napr. metan, etan, kisik, dušik, itd.) u isti dijagram, kao funkciju reduciranog tlaka i reducirane temperature. Iz dijagrama se vidi da u slučaju čistih tvari zakon korespondentnih stanja daje sasvim dobre rezultate.



Slika.3.4. Korelacija eksperimentalnih izoterma Z-faktora nekih čistih tvari.

3.13. Generalizirana korelacija za određivanje Z-faktora smjese

ZKS općenito ne daje idealno točne rezultate, posebice u slučaju smjese raznorodnih spojeva. Međutim, primijenjen na plinove, srodne po kemijskoj građi (napr. parafinski ugljikovodici prirodnih ugljikovodičnih smjesa) daje korelacije, koje su dovoljno točne za prosječne inženjerske potrebe.

Izravna primjena ZKS na smjese srodnih prirodnih ugljikovodika nije moguća, jer stvarne vrijednosti kritičnih veličina smjese (p_c , T_c) eksperimentalno je teško odrediti. Zato su u svrhu korelacije fizikalnih svojstava uvedene fiktivne kritične veličine smjese, tzv. pseudokritične veličine smjese; pseudokritični tlak, p_{pc} i pseudokritična temperatura, T_{pc} .

Najjednostavniju definiciju pseudokritičnih veličina stanja smjese, temeljenu na sastavu čistih komponenti smjese, proporcionalno njihovim molnim udjelima, predložio je Kay (Kayevo pravilo miješanja):

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^N y_i T_{c_i} \quad \text{i} \quad p_{pc} = \sum_{i=1}^N y_i p_{c_i}$$

gdje su y_i molni udjeli a T_{ci} i p_{ci} kritična temperatura, odnosno kritični tlak komponenti ugljikovodične smjese, koja sadrži ukupno N komponenti.

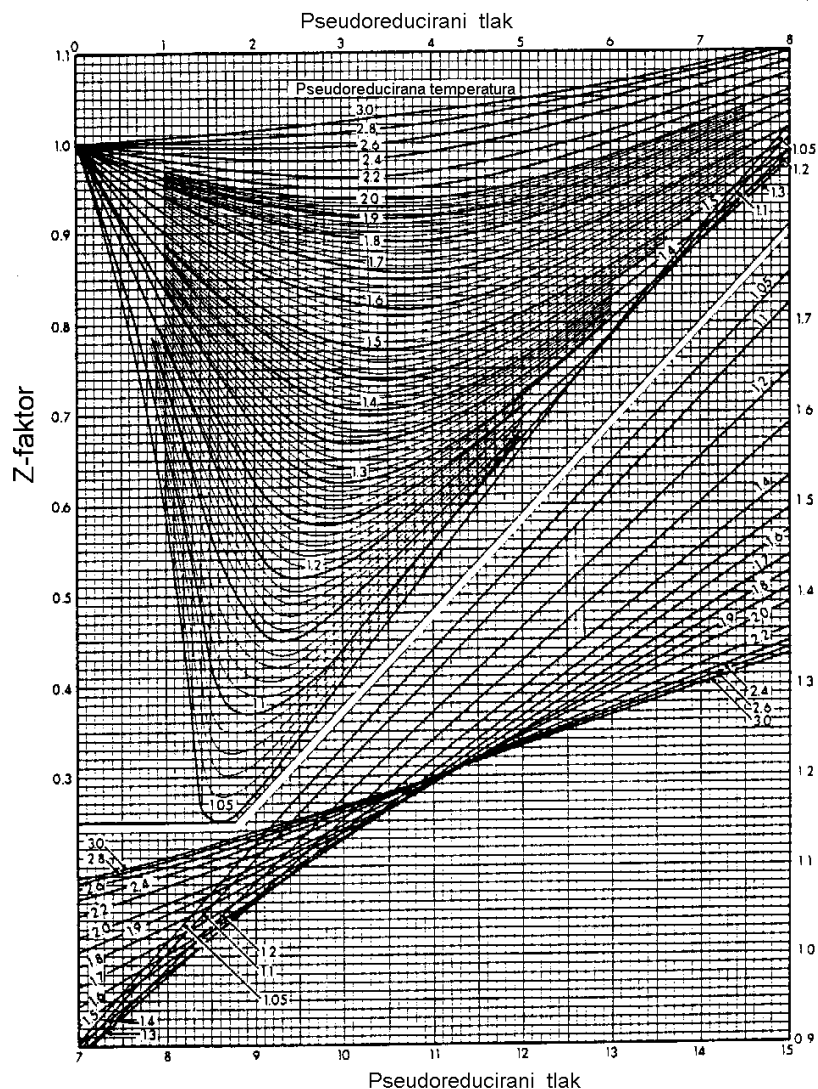
Na temelju rezultata obrade eksperimentalnih volumetrijskih podataka velikog broja binarnih (metan i viši ugljikovodici iz prirodnog plina) ugljikovodičnih smjesa različit sastava, Standing i Katz su izradili poznatu poopćenu korelaciju za određivanje Z -faktora prirodnog plina kao funkciju pseudoreduciranog tlaka i temperature, tj.:

$$Z = f(p_{pr}, T_{pr})$$

gdje su za zadani tlak (p) i temperaturu (T) odgovarajuće pseudoreducirane veličine definirane kao

$$p_{pr} = \frac{p}{p_{pc}} \quad \text{i} \quad T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}$$

Pokazalo se da korelacija daje dobre rezultate (odstupanja korelacijskih vrijednost Z -faktora od mjerenih vrijednosti su $\leq 2\%$) za tzv. “slatki” prirodni plin (engl. *sweet gas*), tj. prirodni plin sa sadržajem “kiselih” neugljikovodičnih plinova (H_2S i CO_2) te inertnog dušika (N_2) manjim od 5 mol.%.

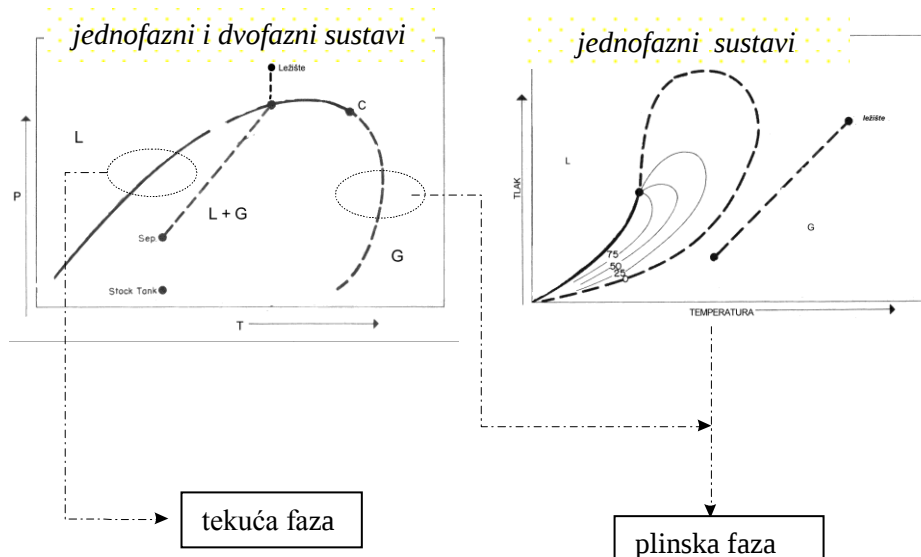


Slika 3.5. Standing, M.B. and Katz, D.L.: “Density of Natural Gases”, Trans. AIME, **146**, (1942) 140.

4. EKSPERIMENTANI POSTUPCI ZA pVT KARAKTERIZACIJU FLUIDA

4.1. Najvažnija svojstva ležišnih fluida

Najvažnija svojstva ležišnih fluida potrebna za razradu, proizvodnju i transport ugljikovodika su ona koja najbolje opisuju fazna (količine tekuće i plinske faze), volumetrijska (pVT promjene) i transportna svojstva (viskoznost) fluida, a ovise prije svega o tipu ležišnog fluida:



Slika 4.1. Svojstva fluida i pristup analizi ovisi o tipu fluida što se najbolje uočava na raznom dijagramu.

Svojstva

- kvantitativni odnosi faza pV -izoterme; fazni dijagrami
- plinski faktori R_s
- tlak rosišta, P_d, P_b
- tlak zasićenja

	Tekuća faza (nafta, kondenzat)	Plinska faza (prirodni plin)
▪ volumne promjene	B_o, V_L	B_g
▪ kompresibilnost	c_o	Z, c_g
▪ gustoća	ρ_o	ρ_g
▪ viskoznost	μ_o	μ_g
▪ sastav (komponentni, grupni)	$x_i, i=1, N$	$y_i, i=1, N$

Metode određivanja svojstava

(A) Eksperimentalne

Izravna pVT mjerenja uzorka u laboratoriju i analize sastava

Lab. podaci se rabe za kalibraciju matematičkih PVT modela fluida

(B) Računske

- Iz empirijskih korelacija
- Primjenom jednadžbi stanja za matematički opis PVT ponašanja određenog fluida

	1. Dubinsko uzorkovanje	2. Uzorkovanje na separatoru
Nafte	+	+
Kondenzati	-	+

4.2. Pregled eksperimentalne pVT-karakterizacije ležišnog fluida

U realnim uvjetima proizvodnje ugljikovodika najveći dio promjena p-T uvjeta zbiva se **unutar dvofaznog područja** na pripadnom faznom dijagramu.

Laboratorijskim ispitivanjima (*testovi*) i analizama nastoje se što vjernije reproducirati stvarne pVT promjene originalnog ležišnog fluida i kvantitativno opisati odgovarajućim pVT veličinama ili parametrima).

Uzorak slojnog ili ležišnog fluida podvrgava se slijedećim osnovnim ispitivanjima

	Sustav	Test	PVT podaci
1	NAFTA i KONDENZAT	Ekspanzija fluida uz konstantni sastav pri T_R (CCE) p - V izoterma pri temperaturi ležišta i (eventualno) nižim temperaturama	$V = f(p)$ - tlak zasićenja - p_b i V_b - relativni volumeni $V_{rel} = f(p)$ p_d, - količine tekuće faze $V_L = f(p, T)$ - fazni dijagram
2	NAFTA	Separator test (<i>Flash</i> otplinjavanje) (SEP) Sniženje p i T fluida do normalnih p, T -uvjeta uz određivanje količina plinske i tekuće faze (plin se ne odvaja od nafte - <i>kontaktno</i> otplinjavanje)	- plinski (<i>flash</i>)faktor, R_{sf} - vol. Faktor nafte, B_{of} ρ_o i ρ_g, p_{bi} - sastavi faza (x_i, y_i)
3	NAFTA	Diferencijalno otplinjavanje pri T_R (DIFF) Stupnjevito snižavanje tlaka uz potpuno uklanjanje plinske faze, nastale pri svakom stupnju tlačne depresije (sastav fluida se stalno mijenja).	- plinski (<i>diff</i>) i volumni faktor: R_{sd}, B_{od}, $\rho_o, \rho_g, y_i = f(p)$
4	KONDENZAT	Diferencijalno otplinjavanje pri T_R i $V = \text{konst.}$ (CVD) Također izobarno uklanjanje plinske faze pri svakom stupnju tlačne depresije, ali uz održavanje konstantnog početnog volumena sustava ($V @ P_d$)	p_d (ili p_{SAT}) V_d V_{rel} $V_L, Z, y_i = f(p)$
5	NAFTA	Određivanje viskoznosti i gustoće tekuće faze tijekom diferencijalnog otplinjavanja	$\mu_o, \rho_o = f(p)$

4.3. Najvažniji parametri iz pVT analiza

Definicija ili ovisnost		
p,V-izoterma (CCE, constant composition expansion)		
Kompresibilnost podzasićenog fluida	c	$c = (1/V) (\partial V / \partial p)$
Tlak zasićenja	P_b	
Volumen fluida pri P_b	V_b	
Relativni volumen fluida	V_{rel}	$V_{rel} = V/V_b = f(p)$
Krivuolja faktora kompresibilnosti plina	Z	$Z = f(p)$

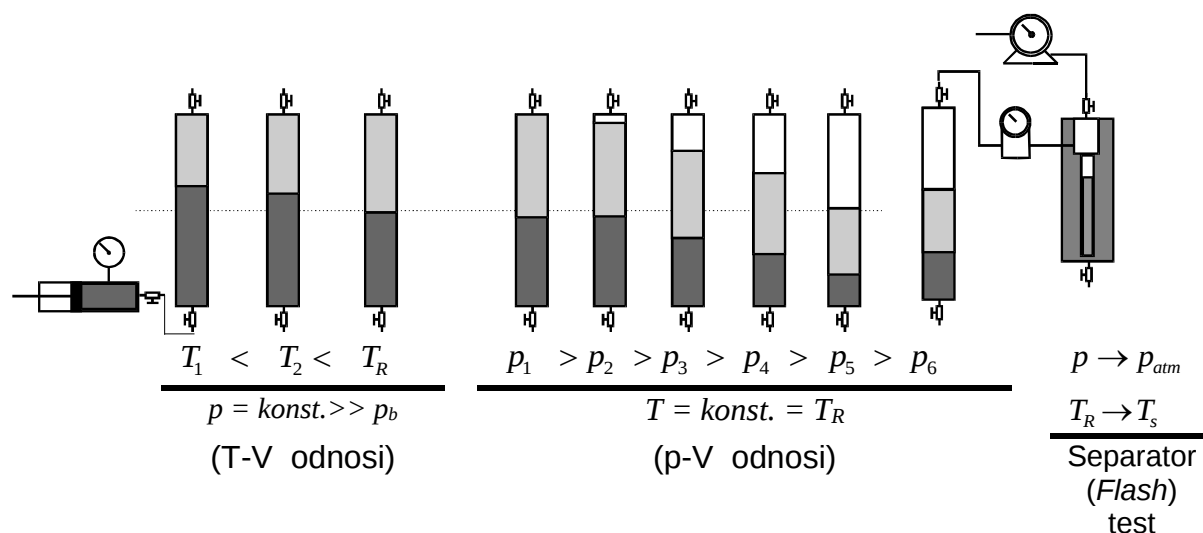
Separatorski test (<i>flash</i> otparavanje)		
Rezidualni volumen tekuće faze	V_{STO}	
Volumni faktor kod <i>flash</i> otparavanja	B_{of}	$B_{of} = V_b/V_{STO}$
Separatorski plinski faktor (GOR_f)	R_{sf}	$R_{sf} = V_g/V_{STO}$
Gustoća nafte	ρ_{of}	$\rho_{of} = f(p)$
Viskoznost nafte	μ_{of}	$\mu_{of} = f(p)$
Diferencijalno otparavanje - NAFTE - (DIFF)		
Volumni faktor	B_{od}	$B_{od} = V_b/V_{STO} = f(p)$
Plinski faktor (GOR_d)	R_{sd}	$R_{sd} = V_g/V_{STO} = f(p)$
Gustoća nafte	ρ_{od}	$\rho_{od} = f(p)$
Viskoznost nafte	μ_{od}	$\mu_{od} = f(p)$
Diferencijalno otparavanje - KONDENZATI - (CVD – <i>constant volume depletion</i>)		
Količina retrogradnog kondenzata	$V_{liq.}$	$V_{liq.} = f(p)$
Količina i sastav otparenog plina	GOR	$GOR = f(p)$
Faktor kompresibilnosti plina	Z	$Z = f(p)$

4.4. Principi laboratorijskih PVT ispitivanja slojnih fluida

Tip fluida: ZASIĆENA NAFTA, HLAPIVA NAFTA

Određivanje p, V -izoterme i separator test (CCE + *flash* otparavanje)

- 1) Određena količina fluida se injektira u mjernu PVT ćeliju volumetrijskom pumpom (potiskivanjem s Hg) pri $p > p_b$;
- 2) Uspostavi se konstantna temperatura (T_R) u nekoliko koraka; pri tome se mjeri promjena volumena fluida s porastom temperature (termička ekspanzija)
- 3) Povećanjem volumena fluida, sustavno se mijenja tlak, od slojnog tlaka prema nižim tlakovima. Pri svakom novom p, T -uvjetu uspostavi se ravnoteža faza (konstantni p i T)
- 4) Na kraju se fluid otpari pri kontroliranim p, T -uvjetima separatora, odnosno pri normalnim p, T -uvjetima. Izmjere se volumeni otparenog plina i preostale nafte (*stock-tank oil*)



Slika 4.2. CCE test s flash otparavanjem na kraju testa.

Do posljednjeg koraka (flash otparavanje) – nema promjene sastava!

Mjereni podaci (volumeni) korigiraju se zbog ekspanzije i kompresije Hg i ćelije.

Na temelju korigiranih eksperimentalnih PV-podataka računaju se relativne PVT veličine / parametri na temelju prethodno određenih p_b i V_b fluida i prikazuju u obliku dijagrama kao funkcija tlaka:

- kompresibilnost podzasićene nafte c

$$c = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta P}$$

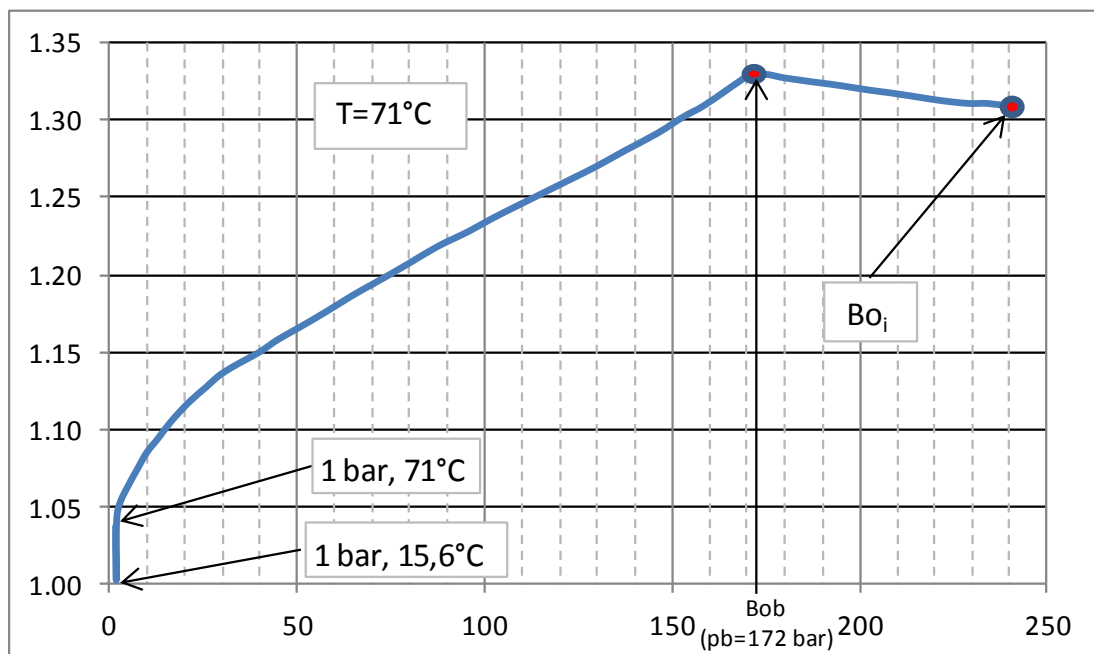
$$B_{of} = \frac{V_b}{V_{STO}}$$

- relativni volumen nafte $V/V_b = f(p)$

- volumni faktor nafte (flash) B_{of}

$$R_{sf} = \frac{V_g}{V_{STO}}$$

- plinski faktor (flash GOR) R_{sf}

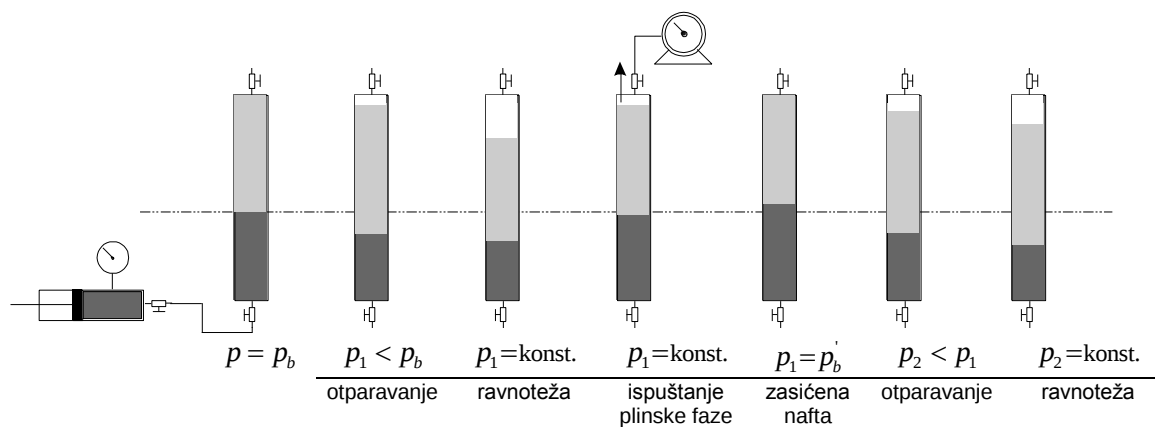


Slika 4.3. primjer krivulje volumnog faktora dobivene CCE testom s flash otparavanjem (na 1 bar, 15.6°C) na kraju testa

Tip fluida: ZASIĆENA NAFTA, HLAPIVA NAFTA

Diferencijalno otparavanje pri $T_R = \text{konst.}$

- 1) Nova količina fluida injektira se u mjernu pVT ćeliju i uspostave izotermni uvjeti na temp. ležišta;
- 2) Povećanjem volumena tlak se snizi ispod P_b . Nastaju 2 faze u ćeliji. Dvofazni sustav se uravnoteži miješanjem (p i $T \rightarrow \text{konst.}$)
- 3) Pri izobarnim uvjetima (injektiranje Hg) ukloni se plinska faza. Mjeri se volumen plina i volumen preostale zasićene nafte promijenjenog sastava
- 4) Tlak se snizi - nastaju opet 2 faze. Postupak se ponavlja sve do $p \approx 1$ bar.



Slika 4.4. Diferencijalno otparavanje pri ležišnoj temperaturi.

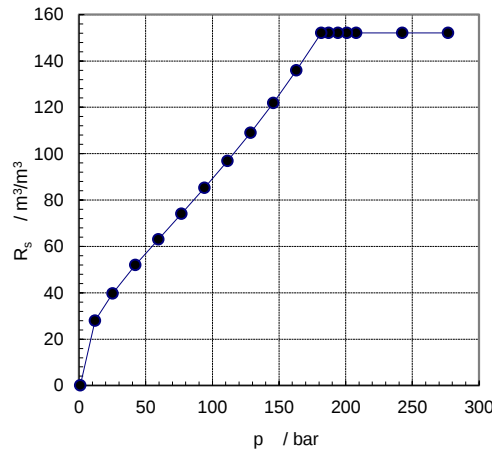
Na temelju korigiranih eksperimentalnih PV podataka računaju se PVT parametri kao funkcija tlaka:

- volumni faktor nafte (B_{od})
- plinskih faktor (R_{sd})
- gustoća nafte
- sastav i gustoća plina pri svakom koraku

$$B_{od} = \frac{V_b}{V_{STO}}$$

$$R_{sd} = \frac{V_g}{V_{STO}}$$

Napomena: isti proces otparavanja ponavlja se u tlačnom viskozimetru uz određivanje viskoznosti tekuće faze → promjena viskoznosti, $\mu_o = f(p)$.



Slika 4.5. Faktor otopljenog plina dobiven diferencijalnim otparavanjem pri ležišnoj temperaturi.

Kada je tlak veći od tlaka zasićenja početnog sastava ležišne nafte (nema plinske kape) – nije moguće više otopiti plin u nafti i R_s je konstantan.

Napomena, sličan dijagram moguće je dobiti bilježenjem volumena plinske faze pri CCE testu, ali se krivulje ipak malo razlikuju (diferencijalnim testom se najčešće dobiju nešto veće vrijednosti). Često se primjenjuje pretvorba, ako nisu dostupne krivulje iz oba mjerenja:

$$R_{sf} = R_{sd} \frac{R_{sfb}}{R_{sdb}},$$

R_{sfb} - faktor otopljenog plina pri tlaku zasićenja (CCE test)

R_{sdb} - faktor otopljenog plina pri tlaku zasićenja (test diferencijalnog otparavanja).

Procesi unutar ležišta ispod tlaka zasićenja su sličniji testu diferencijalnog otparavanja, a procesi unutar tubinga su sličniji flash procesu, tj, CCE testu.

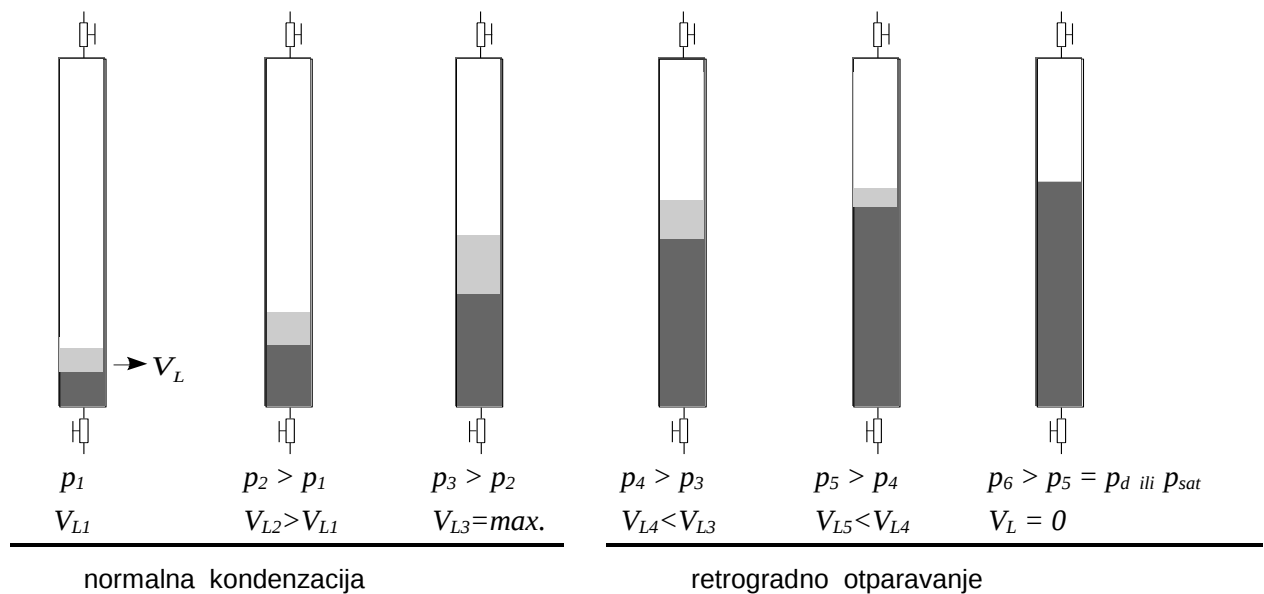
Tip fluida: VLAŽNI PLIN, PLINSKI KONDENZAT **Određivanje p,V-izoterme (CCE)**

- 1) Određenoj količini fluida u mjernoj pVT ćeliji se određuju p-V odnosi pri $T = \text{konst.}$ Pri tome se mjere i volumeni tekuće faze (V_L), nastale retrogradnim isparavanjem ili kondenzacijom.
- 2) Za definiranje faznog dijagrama treba izmjeriti dodatne PV izoterme na nekoliko nižih temperatura: $T_1 < T_2 < T_3 < T_R$

Na temelju korigiranih eksperimentalnih PV podataka određuje se p_d i računa se količina retrogradne kapljevine, kao funkcija tlaka:

$$V_L = f(p) \text{ pri } T_R$$

Iz krivulja prinosa retrogradne kapljevine kao funkcije tlaka i temperature $V_L = f(p, T)$ (izoterme), konstruira se fazni dijagram

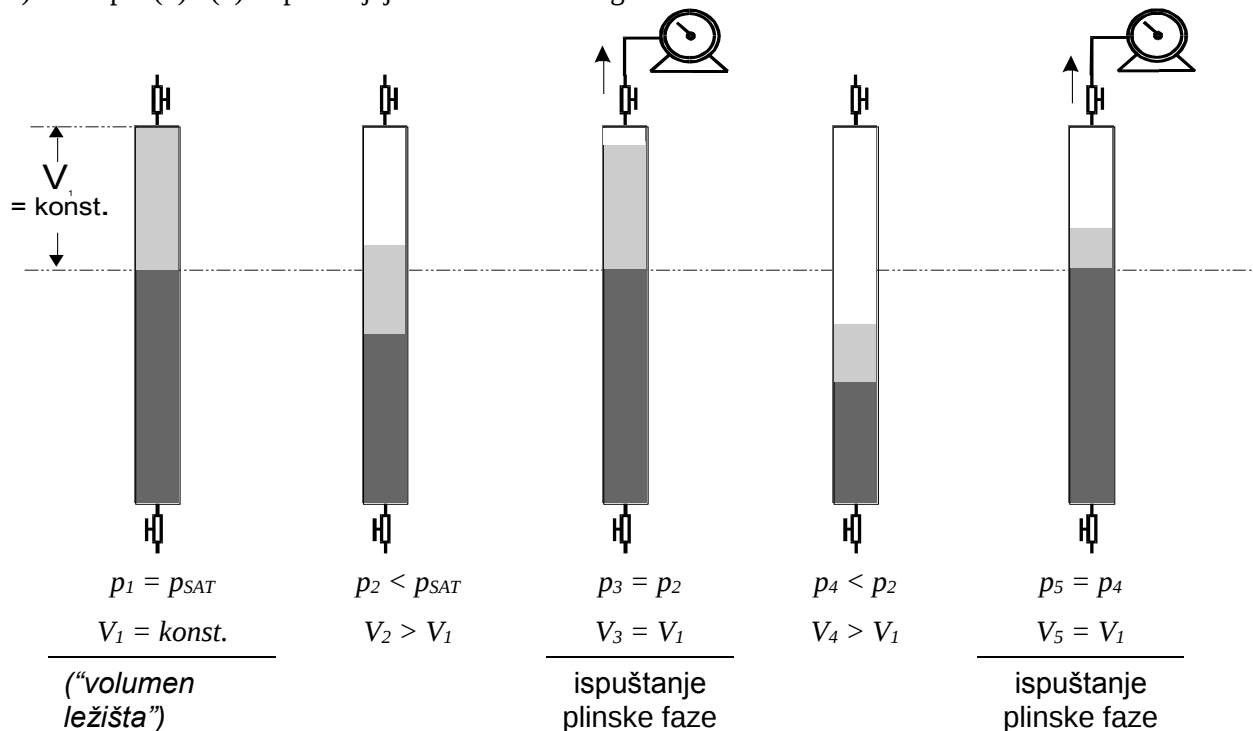


Slika 4.6. Određivanje p-V izoterme kondenzatnih plinova.

Tip fluida: VLAŽNI PLIN, PLINSKI KONDENZAT

Diferencijalno otplinjavanje uz $V = \text{konst.}$ pri T_R (CVD)

- 1) Odredi se volumen fluida pri p_d i T_R (ležišna temp.) ($V_s = \text{konst.}$);
 - 2) Poveća se V fluida ($V > V_s$) sniženjem tlaka ispod P_d . Nastali dvofazni sustav (plin + retrogradni kondenzat) se uravnoteži (pri $p = \text{konst.}$) i izmjeri se količina retrogradne kapljevine
- Postupci (2) i (3) se ponavljaju sve do normalnog tlaka
- 3) Pri izobarnim uvjetima uklanja se plinska faza sve dok se ne uspostavi početno volumno stanje tj. V_s sustava;
 - 4) Postupci (2) i (3) se ponavljaju sve do normalnog tlaka.



Slika 4.7. Diferencijalno otparavanje pri konstantnom volumenu (kondenzat).

Na temelju korigiranih eksperimentalnih PV podataka računa se kao funkcija tlaka:

- Količina retrogradne kapljevine, $V_L = f(p)$ pri T_R
- Količina nastalog plina
- Sastav plinske faze
- Z-faktor plinske faze
- Viskoznosti plinske faze (računom iz sastava)

5. RAVNOTEŽNI ODNOSI FAZA UGLJIKOVODIČNIH SUSTAVA

Određivanje fazne ravnoteže ugljikovodičnog sustava (smjese) sastoji se u izračunavanju:

- 1) količina plinske i tekuće faze
- 2) sastava plinske i tekuće faze
- 3) određivanja granične točke između jednofaznog i dvofaznog sustava – tlak zasićenja p_b (prijelaz iz tekuće faze u dvofazno) i tlak rosišta p_d (prijelaz iz plinskog područja u dvofazno)

kod bilo kojih specificiranih p-T uvjeta unutar dvofaznog područja faznog dijagrama sustava.

Raspodjele svake komponente "i" sustava između plinske i tekuće faze, tj. koncentracije komponente u fazama kod ravnotežnih p,T uvjeta kvantitativno je opisana pripadnim ravnotežnim omjerom, K:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \begin{array}{l} k_i = \text{ravnotežni omjer ("konstanta") komp. "i";} \\ y_i = \text{molarni udjel "i" u plinskoj fazi;} \\ x_i = \text{molarni udjel "i" u tekućoj fazi.} \end{array}$$

Vrijednosti K ovise o:

- tlaku;
- temperaturi;
- sastavu smjese.

zato K NISU konstantne! tj. za istu komponentu kod ISTIH p,T uvjeta u dvije smjese RAZLIČITOG sastava K nije isti.

Ovisnost K o sastavu smjese raste povećanjem tlaka i temperature.

Računanje kvantitativnih odnosa faza pomoću K-omjera je relativno jednostavno uz uvjet da odabrane vrijednosti K odgovaraju realnim odnosima fazne raspodjele komponenti u složenim smjesama ugljikovodika pod ležišnim p-T uvjetima.

Vrijednosti K-omjera mogu se u principu dobiti:

- 1) primjenom RAOULT-ovog i DALTON-ovog zakona za idealne plinove / otopine

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^o}{p} = K_i,$$

- 2) eksperimentalno (mjerenjem količina sastava plinske i tekuće faze za niz tlakova pri svakoj izotermi. Najčešće se izmjeri samo par izotermi što nije dovoljno za precizno određivanje faznog, p-T dijagrama – slike 2.2. do 2.7.) → (u nedostatku detaljne analize) empirijske korelacije K-omjera (uz korektno definirani konvergentni tlak)
- 3) iz fugaciteta komponenti smjese, primjenom jednadžbi stanja.
- 4) Primjenom korelacijskih krivulja ili analitičkih izraza.

6. KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA REALNIH PLINOVA

6.1. Van der Waalsova jednadžba stanja

Empirijska jednadžba stanja idealnog plina $pV = RT$ sadrži dvije nerealne pretpostavke:

- volumen molekula je beznačajan; molekule su "točkaste mase". Iz $V = RT/p$ proizlazi da $V \rightarrow 0$ kada $p \rightarrow \infty$.
- nema sila privlačenja ili odbijanja između molekula

Pri razradi svoje JS realnog plina van der Waals (1873) uzima u to u obzir na slijedeći način:

1. Molni volumen plina, V , definiran jednadžbom stanja idealnog plina ($V = RT/p$) treba korigirati, tj. smanjiti zbog sila privlačenja između molekula realnog plina, kao i zbog vlastitog volumena molekula, što je obuhvaćeno parametrom b :

$$p = \frac{RT}{V-b}$$

Kada $p \rightarrow \infty$ vrijednost volumena $V \rightarrow b$, pa se b smatra i vlastitim volumenom molekula (tzv. *kovolumen*).

2. Efektivni tlak realnog plina jednak je razlici tlakova zbog međusobnog odbijanja i privlačenja molekula, $p = p_{\text{odbijanja}} - p_{\text{privlačenja}}$. Tlak privlačenja proporcionalan je koncentraciji (c) molekula, $p_{\text{privl.}} \propto c^2$. Kada se koncentracija izrazi brojem molova po volumenu, tj. $c = \frac{n}{V}$, izraz za tlak uzajamnog privlačenja molekula za 1 mol ($n=1$) je

$$p_{\text{privl.}} = a \frac{1}{V^2}$$

pri čemu je konstanta proporcionalnosti a drugi parametar jednadžbe stanja.

Budući da sile međumolekulskog privlačenja smanjuju efektivni tlak, treba oduzeti korekcijski faktor a/V^2 da bi se dobila *van der Waalsova jednadžba realnog plina*:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Razmatranjem vdW JS vidi se da pri malom tlaku i velikom volumenu, članovi b i a/V^2 postaju vrlo mali, tj. $b \rightarrow 0$ i $a/V^2 \rightarrow 0$, pa se vdW JS reducira pri tim uvjetima na $pV = RT$ tj. jednadžbu stanja idealnog plina. S druge strane, pri velikom tlaku ($p \rightarrow \infty$) V postaje vrlo mali, tj. $V \rightarrow b$.

U praksi se jednadžba stanja rabi najčešće za računanje volumena fluida, pa se preuređenjem jednadžba može pisati

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V - \frac{ab}{p} = 0$$

odnosno supstitucijom $V = \frac{ZRT}{p}$ i daljnjim preuređenjem $Z^3 - (1+B)Z^2 + AZ - AB = 0$

gdje su bezdimenzionalni parametri A i B definirani kao:

$$A = \frac{ap}{(RT)^2} \quad \text{i} \quad B = \frac{bp}{RT}$$

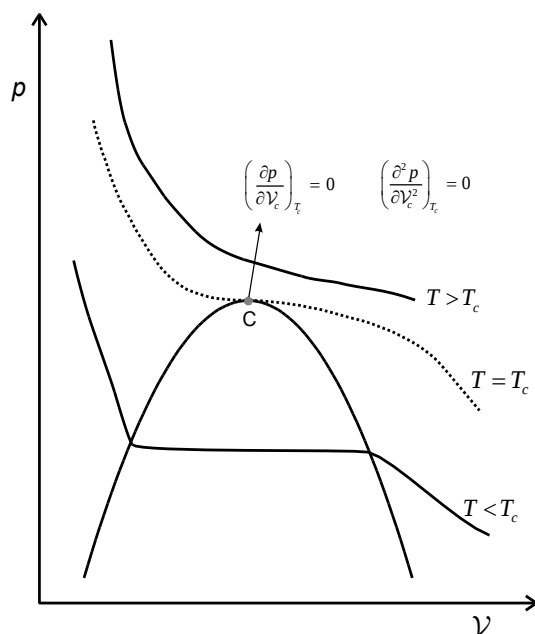
U skladu s prvom formulacijom načela korespondentnih stanja prema van der Waalsu (“...*tvari pri istim reduciranim p, T -uvjetima imaju iste reducirane volumene...*”) reducirani oblik jednadžbe je:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r$$

6.2. Parametri kubične jednadžbe stanja

Napomena: poglavlja 6.2. i 6.3. su detaljno obrađena u kolegiju Termodinamika (prof. dr.sc. M. Golub)

Određivanje vrijednosti konstanti a i b za čistu tvar temelji se na činjenici da su pri kritičnoj točki (točka infleksije p, V – izoterme pri kritičnoj temperaturi) prva i druga derivacija tlaka po volumenu jednake nuli (Sl.6.2):



Slika 6.1. Određivanje a i b iz svojstava kritične izoterme čiste tvari

Budući da je horizontalnost kritične izoterme u točki infleksije analitički definirana s

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

diferenciranjem po V_c daje:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

iz čega su izrazi a i b , definirani kritičnim veličinama čiste tvari, jednaki:

$$a = \frac{9}{8} R T_c \mathcal{V}_c = \frac{27}{64} \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c} \right)$$

$$b = \frac{1}{3} \mathcal{V}_c = \frac{1}{8} \left(\frac{R T_c}{p_c} \right)$$

Volumen samih molekula plina ≈ 0.333 kritičnog volumena. Eksperimentalno određena vrijednost za b je od 0.24 do 0.28 $\mathcal{V}_c$.

Definicijski izrazi za a i b , često se pišu tako da uključuju tzv. *omega* koeficijente:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{p_c}$$

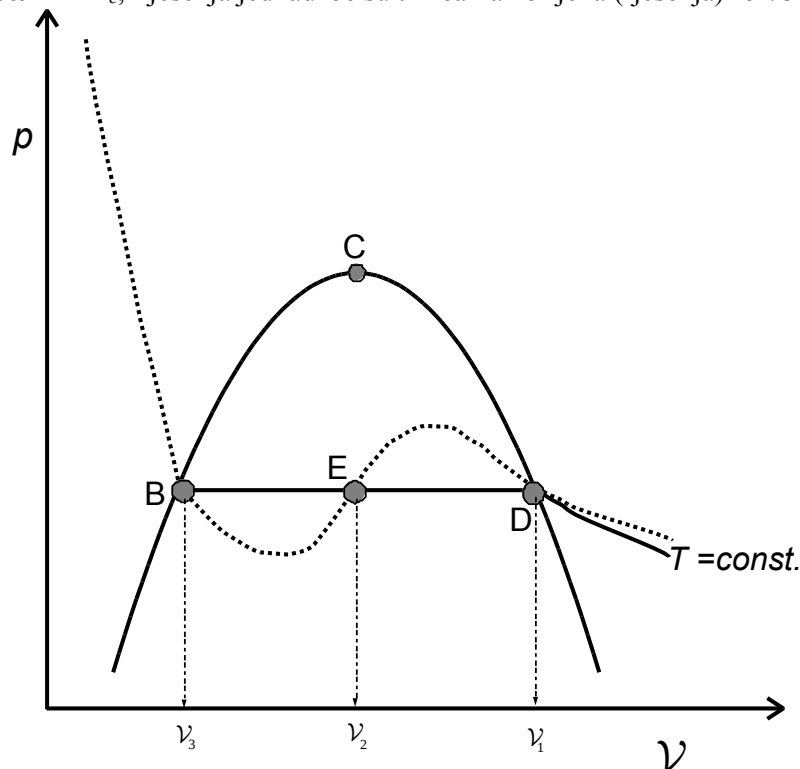
gdje su $\Omega_a = 0.421875$ a $\Omega_b = 0.125$.

Ovako formulirani a i b omogućuju da se u procesu prilagođavanja kubične jednadžbe stanja sistematski variraju vrijednosti Ω_a i Ω_b tijekom regresije na eksperimentalne podatke i tako dobiju a i b , koji daju točniji opis faznog ponašanja konkretne ugljikovodične smjese.

6.3. Rješenja van der Waalsove jednadžbe

Računati volumeni u ovisnosti o zadanom tlaku (p - V odnosi) pri $T = \text{konst.}$ za čistu tvar pokazani su na Sl.6.2. Pri tome puna crta označava granice dvofaznog područja i eksperimentalne p - V podatke unutar dvofaznog područja, a točkasta podatke, izračunate kubičnom jednadžbom stanja.

Pri temperaturi $T < T_c$, rješenja jednadžbe su tri realna korijena (rješenja) za volumen ili Z -faktor.



Slika.6.2. p - V odnosi čiste tvari, izračunati van der Waalsovom kubičnom jednadžbom stanja

Najmanja vrijednost korijena, $\mathcal{V}_3$ (točka B) odgovara tekućoj fazi (volumen zasićene tekućine). Najveća vrijednost korijena, $\mathcal{V}_1$ (točka D) odgovara plinskoj fazi (volumen zasićene pare). Vrijednost srednjeg korijena, $\mathcal{V}_2$ (točka E u dvofaznom području) nema fizikalnog značenja. Krivulja rješenja jednadžbe unutar dvofaznog područja ima karakteristični oblik i naziva se *van der Waalsova petlja*.

U jednofaznom području, pri $T > T_c$, jednadžba ima samo jedan realni korijen, koji odgovara volumenu fluida pri zadanom tlaku.

U praksi se najčešće rabi forma jednadžbe, kubične u Z-faktoru, Rješenjem jednadžbe po Z dobiju se, analogno onom po volumenu:

- u jednofaznom području: 1 realni korijen, Z
- u dvofaznom području: 3 korijena: Z^V , Z^m , i Z^L

pri čemu najveći korijen (Z^V ili Z^G) odnosi se na zasićenu paru, odnosno, plinsku fazu, najmanji korijen (Z^L) odnosi se na tekuću fazu, dok Z^m nema fizikalnog značenja.

Uvrštenjem vrijednosti odgovarajućeg Z-faktora u $pV = ZnRT$ može se dalje jednostavno računati volumen, gustoća, itd. fluida ili faza.

6.4. Pravila miješanja

Pravila miješanja potrebno je primijeniti u proračunima za smjese. Do sada pokazane kubične jednadžbe stanja vrijede za čistu tvar, pri čemu su parametri jednadžbe stanja definirani poznatim kritičnim veličinama čiste tvari. Primjena JS na višekomponentne smjese zahtijeva određivanje vrijednosti parametara jednadžbe stanja za smjesu. *Pravila miješanja*, izvedena egzaktnim metodama statističke mehanike za virijalne koeficijente, trebaju opisati sile privlačenja i odbijanja između molekula različitih tvari u smjesi.

Parametri a i b jednadžbe za smjesu se određuju na slijedeći način:

$$\bar{a} = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j}$$

pri čemu je a_{ij} geometrijska srednja vrijednost, tj: $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$

Parametar $\bar{b}$ definiran je kao $\bar{b} = \sum_i y_i b_i$

Praktični izrazi za računanje a_{ij} najčešće uključuju dodatni parametar, *binarni interakcijski koeficijent*, koji uzima u obzir interakciju (privlačne sile) između raznovrsnih molekula:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

tako da izraz za $\bar{a}$ postaje: $\bar{a} = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$

Binarni interakcijski parametri (k_{ij} , katkada i δ_{ij} ; engl. *binary interaction parameter*, BIP) su zapravo korekcijski faktori u vezi s interakcijom međusobnog privlačenja nesličnih molekula u realnim smjesama, koji se određuju na temelju eksperimentalnih podataka o PVT-ponašanju binarnih smjesa, napr. smjese CO₂-CH₄, ili CH₄-C₁₂H₂₆, itd. U jednadžbi stanja za takvu binarnu smjesu, k_{ij} je jedina nepoznanica, čija vrijednost se u ponavljanim računima tako dugo mijenja dok se ne postigne slaganje izračunanog i

eksperimentalno određenog svojstva binarne smjese, na pr. tlaka zasićenja, čime je utvrđena vrijednost k_{ij} za taj binarni sustav. Vrijednost k_{ij} između po veličini sličnih molekula, na pr. ugljikovodika C₂-C₃ ili C₃-C₅ jednaka je nuli, dok je k_{ij} između po veličini dosta različitih molekula (napr C₁-C₇₊) ili između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih molekula (napr. CO₂-CH₄) različita od nule. Binarni interakcijski koeficijenti određeni su za većinu spojeva, koji su konstituenti ležišnih fluida, te se mogu naći u literaturi. BIP su česti regresijski parametri u procesu prilagođavanja neke od JS eksperimentalnim PVT podacima za konkretni ležišni ugljikovodični sustav.

6.5. Druge poznate kubične jednadžbe stanja

Sve suvremene kubične (ili dvoparametarske) jednadžbe stanja predstavljaju poboljšanja van der Waalove jednadžbe.

Jednadžba stanja Redlicha i Kwonga

U odnosu na vdW JS, $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, Redlich-Kwongova JS sadrži ovisnost o temperaturi na slijedeći način:

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

Reducirani oblik Redlich-Kwongove jednadžbe stanja je:

$$p_r = \frac{3T_r}{V_r - 3\Omega_b} - \frac{9\Omega_a}{\sqrt{T_r} V_r (V_r + 3\Omega_b)}$$

Soave-Redlich-Kwongova jednadžba

Soave je modificirao RK jednadžbu stanja uvođenjem općenitije temperaturne ovisnosti parametra a , koja se sastoji u zamjeni $\frac{a}{\sqrt{T}}$ s $a\alpha$

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

pri čemu je $\alpha = 1$ pri $T = T_c$, dok je za sve druge temperature

$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.1561\omega^2$$

gdje je ω = Pitzerov acentrični faktor

Na taj način u SRK jednadžbi stanja parametar a postaje ovisan o temperaturi i acentričnom faktoru, $a = f(T, \omega)$.

Parametri a i b SRK jednadžbe stanja, definirani su kao:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \text{ i } b = \Omega_b \frac{R T_c}{p_c}$$

Jednadžba stanja Penga i Robinsona

Pri razvoju nove 2-parametarske jednadžbe stanja, cilj Penga i Robinsona (1976) bio je:

- poboljšanje točnost računanja gustoća tekuće faze u blizini kritične točke,
- primjenljivost jednadžbe pri svim računima svih svojstava fluida u okviru proizvodnje i prerade prirodnog plina,
- parametri jednadžbe stanja moraju biti definirani samo kritičnim tlakom i kritičnom temperaturom te acentričnim faktorom

Ovaj cilj je u dobroj mjeri i postignut jednadžbom stanja, u kojoj je modificiran parametar a što je povećalo točnost računanje gustoće tekuće faze u usporedbi s SRK jednadžbom stanja:

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

pri čemu su

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Izraz za m je kasnije modificiran u svrhu poboljšanja točnosti računa sustava s više teških komponenti:

$$m = 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3$$

Parametri a i b su: $a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$ i $b = \Omega_b \frac{R T_c}{p_c}$ uz vrijednosti omega koeficijenata $\Omega_a = 0.45724$ i

$$\Omega_b = 0.07780.$$

6.6. Korekcija volumena tekuće faze (*volume shift*)

Usporedbom molnog volumena tekuće faze, izračunanog nekom od kubičnih jednadžbi stanja s odgovarajućim eksperimentalnim podacima za čiste tvari, unutar velikog raspona tlaka ispod kritične točke, nađen je sistematski, skoro konstantni otklon ("pomak volumena", *volume shift*) prema većim izračunanim vrijednostima V_L u odnosu na prave, mjerene vrijednosti V_L . Posljedica toga je da su računane gustoće tekuće faze manje od stvarnih. Drugim riječima, ako se računani V_L korigira oduzimanjem nekog konstantnog korekcijskog faktora, računane gustoće tekuće faze bit će točnije.

Ovaj pristup prvi je primijenio Peneloux (1982) na SRK jednadžbu stanja uvođenjem korekcijskog parametra c ("parametar volumnog pomaka") na slijedeći način :

$$V_L^{corr.} = V_L - c = V_L - \sum_i x_i c_i$$

gdje je $V_L^{corr.}$ = korigirani, V_L = računani, nekorrigirani molni volumen, a x_i je molni udjel komponente u tekućoj fazi. Vrijednosti individualnih volumnih parametara komponenti smjese (čiste tvari), c_i , određuju se na temelju nekoliko predloženih korelacija, kao funkcija p_c , T_c i ω , dakle dobivenih regresijskim usklađivanjem eksperimentalnih i računanih volumena zasićene tekuće faze čistih tvari pri $T_r = 0.7$.

7. LEŽIŠNE VODE

U ležištima ugljikovodika uvijek ima i vode, koja se naziva ležišnom vodom, ili slojnom vodom ili slanom ležišnom vodom (engl. *formation water*, ili *formation brine*; izraz *brine* se općenito odnosi na vodu s povećanim sadržajem topljivih soli, napr. NaCl; i morska voda je *brine*).

Ležišne vode se razlikuje obzirom na porijeklo:

1. Konatna voda (engl. *connate*, od lat. *connatus*, zajednički rođen) je originalna voda, porijeklom iz vremena stvaranja sedimentne stijene,
2. Meteoritska voda je ležišna voda oborinskog porijekla
3. Intersticijalna voda je voda u porama stijene bez obzira na porijeklo

Sve ležišne vode sadrže topljive anorganske soli, pretežno natrijev klorid (NaCl), a razlikuju se po sadržaju i sastavu otopljenih soli

Koncentracije, C , otopljenih tvari (iona) u vodi izražavaju se na nekoliko načina:

- C_{ppm} je koncentracija u ppm (od engl. *parts per milion*, dijelova na milijun dijelova). Odnosi se na dijelove mase, tj. jedan gram otopljene tvari na milijun grama otopine.
- $C_{mg/L}$ je koncentracija, izražena brojem miligrama otopljene tvari po litri otopine.
- C_w je koncentracija u masenim %, tj. broj grama otopljene tvari u 100 grama otopine.

Drugi način izražavanja koncentracije je broj molova ili ekvivalenta po jediničnom volumenu otopine ili otapala:

- Molaritet, C_M je broj molova otopljene tvari / 1 L otopine
- Molalitet, C_m je broj molova otopljene tvari / 1 L čiste vode
- Normalitet, C_N , je broj ekvivalentnih masa otopljene tvari / 1 L otopine.
- Ekvivalentna masa iona (ekv.m.) = $\frac{\text{atomska ili molekulska masa iona}}{\text{valencija iona}}$

tako da je npr. za natrij (Na^+ ; valencija=1, $A_{\text{Na}^+} = 22.99 \text{ g/gmol}$) ekv.m. = $22.99/1 = 22.99$, a za kalcijev ion (Ca^{2+} ; valencija =2, $A_{\text{Ca}^{2+}} = 40.08 \text{ g/gmol}$), ekv.m. = $40.08/2 = 20.04 \text{ g/ekv.m.}$

Koncentracija otopljenih iona u miliekvivalentima, $C_{mekv/L}$ dobije se iz masenih koncentracija dijeljenjem s ekvivalentnom masom:

$$C_{mekv/L} = \frac{C_{mg/L}}{ekv.m.} = 1000 C_N$$

a vrijede i slijedeći odnosi:

- $C_w = C_{ppm} \times 10^{-4}$
- $C_{ppm} = C_w \times 10^4 = \frac{C_{mg/L}}{\rho_w}$
- $C_{mg/L} = \rho_w C_{ppm} = \rho_w C_w \times 10^4$

gdje je ρ_w gustoća slane vode, koja ovisi o ukupnom sadržaju otopljenih soli u vodi.

8. VISKOZNOST LEŽIŠNIH FLUIDA

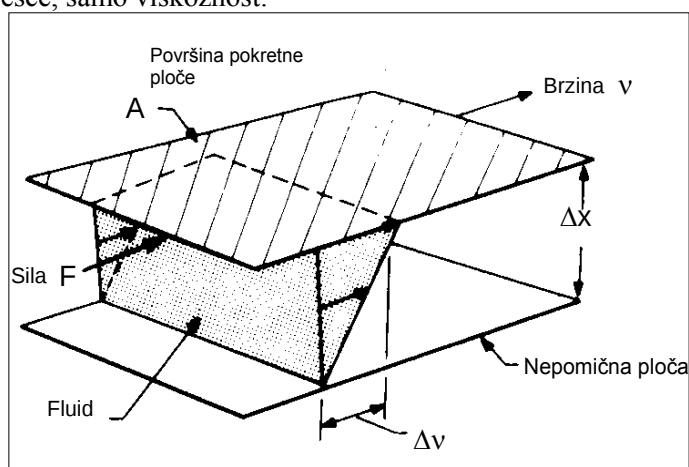
8.1. Definicija viskoznosti i podjela fluida prema reološkim svojstvima

Viskoznost je mjera unutrašnjeg otpora protjecanju fluida i naziva se *reološkim* svojstvom fluida (od. grčki *rhein*, teći). Reologija se bavi fenomenima protjecanja i deformacija fluida tijekom protjecanja. Reološka svojstva često se nazivaju transportnim svojstvima fluida.

Viskoznost μ definirana je kao konstanta proporcionalnosti u izrazu koji povezuje silu F po jediničnoj površini A , potrebnu da se održi jedinični gradijent brzine, dv/dx , u fluidu koji teče (SI.9.1):

$$F = \mu A \frac{dv}{dx} \approx \mu A \frac{\Delta v}{\Delta x} \quad \text{tj.} \quad \mu = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta v}{\Delta x}}$$

Ovako definirano svojstvo fluida naziva se *dinamičkom viskoznošću* (katkada i “apsolutnom viskoznošću”), ili, najčešće, samo viskoznost.



Slika.8.1. Raspored sile pri protjecanju viskoznog fluida

U SI sustavu, jedinica za viskoznost je $[Pa \cdot s]$, a u starom c-g-s sustavu $[P]$ ili $[cP]$. $1 cP = 1 mPa \cdot s$

Omjer sile i površine je *smično naprezanje*, ($\tau = F/A$), a *brzina smicanja*, D , definirana je gradijentom dv/dx .

Dinamička viskoznost je konstanta proporcionalnosti u relaciji između smičnog naprezanja i brzine smicanja:

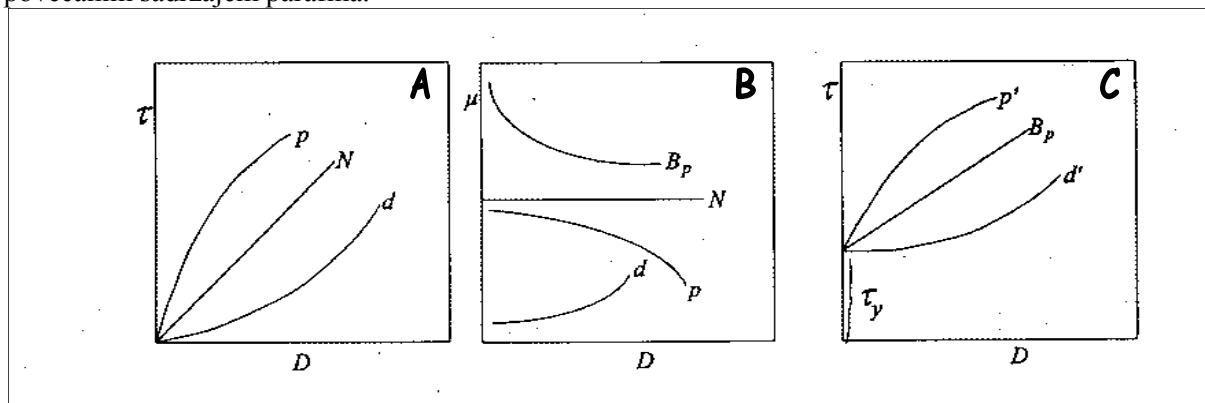
$$\tau = \mu D$$

Fluidi se dijele na:

- 1) **Njutonske** fluide. Viskoznost μ je konstantna tj. ne ovisi o brzini smicanja; odnos $\tau = f(D)$ je linearan;
- 2) **Nenjutonske** fluide. Odnos τ - D je nelinearan i viskoznost ovisi o brzini smicanja. Više od 90% svih fluida su nenjutonski fluidi. Njihovo reološko ponašanje razlikuje se prema načinu ovisnosti viskoznosti o τ - D odnosu i o postojanju graničnog smičnog naprezanja, τ_y , koje se još naziva i tlak popuštanja (engl. *yield point*, točka popuštanja). Tlak popuštanja je minimalna sila, koju je potrebno primijeniti da bi neki nenjutonski fluidi uopće počeli teći.

Nenjutonski fluidi dakle se dijele na nenjutonske fluide bez točke popuštanja i na nenjutonske fluide s točkom popuštanja. Nenjutonski fluidi s točkom popuštanja nisu jednofazne tekućine nego višefazni

sustavi s jednom ili više faza, dispergiranih u homogenoj tekućini, npr. emulzije, isplake, te nafte s povećanim sadržajem parafina.



Slika 8.2. Krivulje protjecanja ili reogrami fluida. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja (A) te viskoznosti i brzine smicanja (B) za njutonski (N) i nenjutonski: p = pseudoplastični, Bp = Binghamski plastični, d = dilatantni fluid. bez tlaka popuštanja. U dijagramu (C) pokazani su reogrami analognih nenjutonskih fluida, ali s tlakom popuštanja, τ_y

8.2. Utjecaj tlaka, temperature i sastava na viskoznost ležišnih fluida

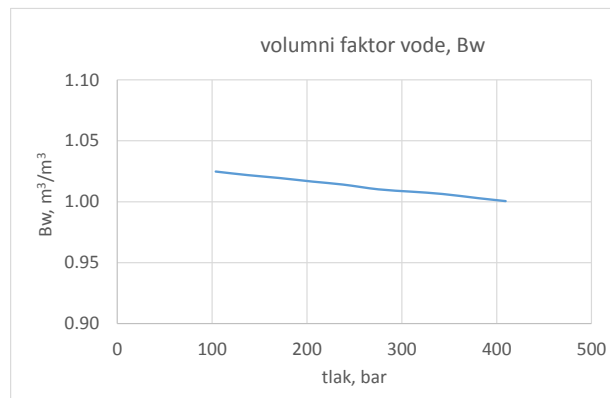
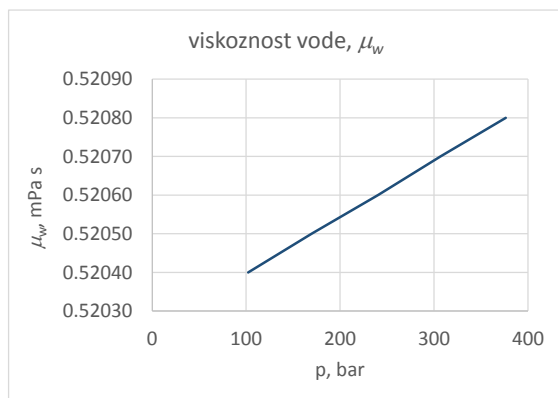
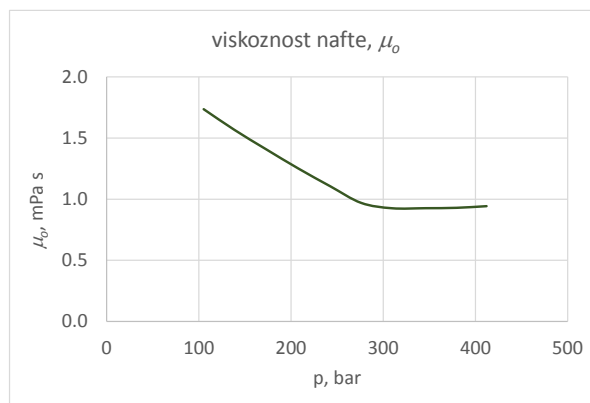
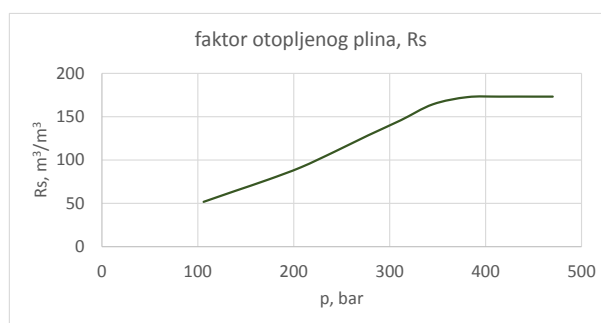
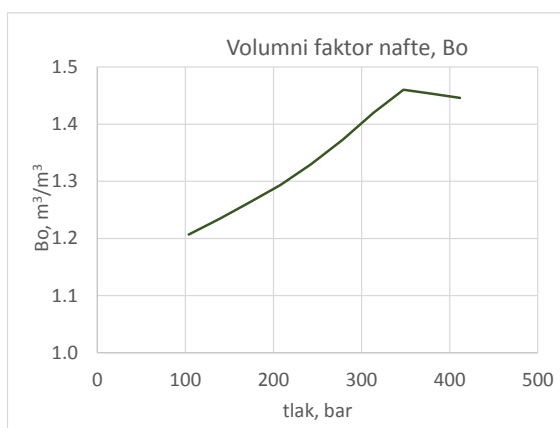
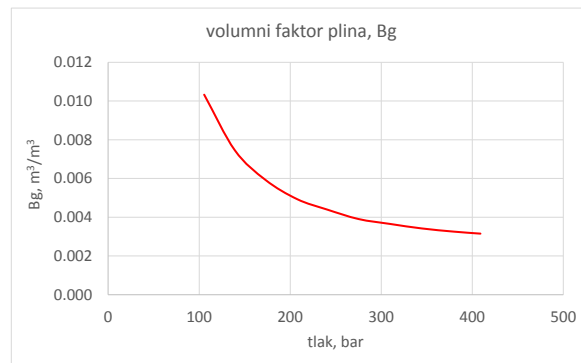
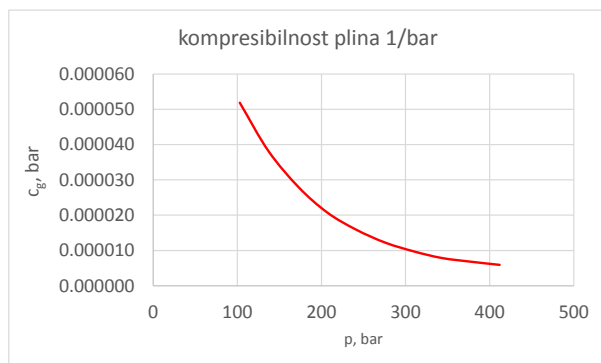
Prirodni plin je, analogno drugim plinovima, njutonski fluid. Na viskoznost plina konstantnog sastava promjene p - T uvjeta utječu na slijedeći način:

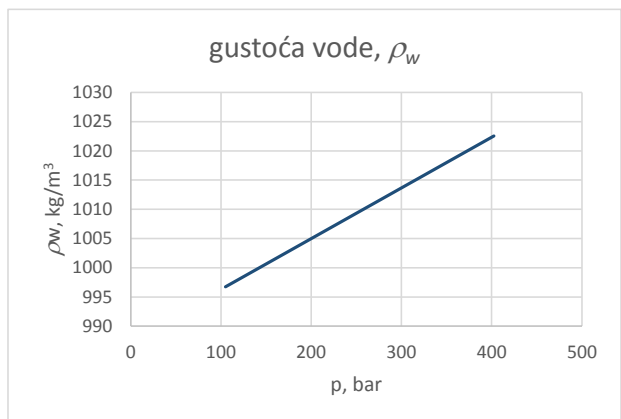
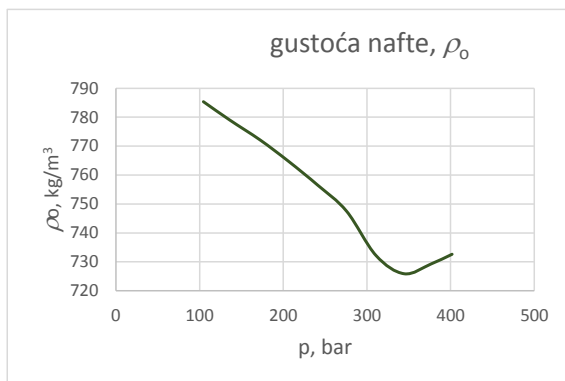
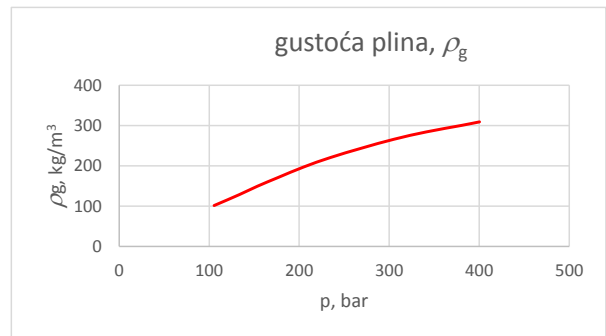
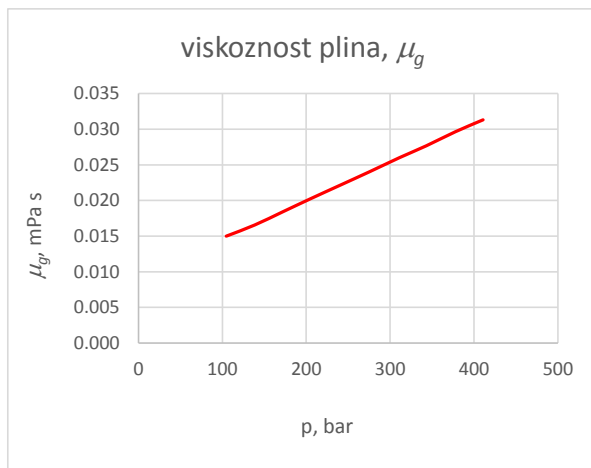
- 1) Povećanjem temperature raste kinetička energija plina, tj. učestalost sudara između molekula plina. Zato se povećana i unutrašnje trenje: *viskoznost plina POVEĆAVA se s temperaturom pri konstantnom tlaku*
- 2) Povećanjem tlaka se smanjuje razmak između molekula, raste učestalost međumolekulskih sudara, odnosno unutrašnje trenje: *viskoznost plina RASTE s tlakom pri konstantnoj temperaturi.*
- 3) Privlačne sile između većih molekula su veće nego između molekula manje molekulske mase. Povećanjem udjela komponenti veće molekulske mase raste unutrašnje trenje u plinu, tj. *viskoznost plina RASTE s povećanjem molekulske mase ili gustoće plina.*

METODE ODREĐIVANJA VISKOZNOSTI LEŽIŠNIH FLUIDA

ležišni p, T uvjeti	plin	<u>Korelacije</u> , (ili eksperimentalna kapilarna viskozimetrija; složeno i skupo!)
	nafta	<u>Eksperimentalno</u> , (tlačni viskozimetar koji mjeri pomoću kotrljajuće kuglice)
	voda	<u>Korelacije</u> ; eksperimentalno (viskozimetar s kuglom) samo kod većih količina otopljenog plina (npr. CO_2)
okolišni p, T -uvjeti	sirova nafta	<u>Eksperimentalno</u> , kapilarna i rotacijska viskozimetrija;

9. Tipične krivulje ležišnih fluida





9. Pitanja na koje je potrebno znati odgovore

1. Kako je definirana relativna gustoća plina, a kako za naftu?
2. Nacrtati krivulju izoterme p - B_o i pojasniti koji eksperimenti se koriste za određivanje takve krivulje
3. Nacrtati krivulju p - R_s i pojasniti koji eksperimenti se koriste za određivanje takve krivulje
4. Prema kriterijima za klasifikaciju ležišnih ugljikovodika napisati koja su mjerodavna svojstva kondenzata
5. Napisati relativnu gustoću plina izraženo pomoću molarne mase, M_g
6. Koji je odnos gustoće nafte i API-relativne gustoće nafte, napisati kako se računa API gustoća
7. Nacrtati fazni T - p dijagram i pomoću njega opisati svojstva kondenzata
8. Nacrtati fazni T - p dijagram i pomoću njega opisati teške nafte
9. Nacrtati fazni T - p dijagram i pomoću njega opisati svojstva mokrog i suhog plina
10. Nacrtati fazni T - p dijagram i pomoću njega opisati svojstva hlapive nafte
11. Što je krikondenterm?
12. Što je krikondenbar?
13. Načini terenskog uzimanja uzorka nafte, plina i kondenzata.
14. Koji pVT test se koristi samo za nafte?
15. Opisati pVT test diferencijalnog otparavanja kod naftnog fluida. Koje podatke se može pridobiti iz dotičnog testa?
16. Opisati pVT test diferencijalnog otparavanja kod kondenzatnog fluida. Koje podatke se može pridobiti iz dotičnog testa?
17. Opisati pVT test izotermne ekspanzije pri stalnom sastavu (CCE). Koje podatke se može pridobiti iz dotičnog testa?
18. Opisati pVT test *flash* otparavanja. Koje podatke se može pridobiti iz dotičnog testa?
19. Koji su osnovni parametri koji karakteriziraju slojnu vodu?
20. Kako se izražava/opisuje sastav fluida?
21. O čemu ovise fazni prijelazi nekog ležišnog fluida?
22. Izrazite B_g pomoću jednadžbe stanja za realni plin.
23. Što je binarni interakcijski parametar, u kojim se JS koristi?
24. Nacrtati T - p „dijagram“ lakše komponente (npr. metana) i teže komponente (npr. pentana). Nacrtati teoretsko dvofazno područje i kritičnu točku smjese te dvije komponente u omjeru (50%-50%)
25. Napisati definicijske izraze za B_o , B_g , R_s , specifični volumen te API gustoću.
26. Nabrojati eksperimente koji se koriste za pVT karakterizaciju ugljikovodika.
27. Pojasniti pojam „broj stupnjeva slobode“ za smjesu i za čistu komponentu.
28. Na koje načine se sve može odrediti Z -faktor nekog plina.
29. Iz kojeg eksperimenata se može odrediti B_g , B_o i R_s
30. Pravila miješanja.
31. Kako se opisuju volumne promjene sadržaja i količine proizvedenog plina (plinski faktori, definicijski izrazi)
32. Kako se za pojedini fluid određuje viskoznost?
33. Napisati van der Waalsovu jednadžbu stanja i navesti koje modifikacije su uveli ostali opisani autori jednadžbi stanja.
34. Što je ravnotežni K_i omjer i o čemu ovisi?
35. Kako se može odrediti K_i omjer?
36. Daltonov zakon. Raoultov zakon.
37. Nacrtati i pojasniti reograme fluida.
38. Kojim parametrima se mogu izraziti koncentracije, otopljenih tvari (iona) u vodi?
39. Zakon (načelo) korespondentnih stanja. Koja je razlika mjerenog i poopćenog (Standing-Katzovog) dijagrama Z faktora?
40. Avogadrov, Gay-Lussacov i Boyleov zakon. Opisati i skicirati.
41. Opisati Amagatov i Daltonov zakon.
42. Volumni pomak (volume shift)
43. Rješenja van der Waalsove jednadžbe.
44. Koja svojstva smjese je potrebno poznavati kako bi se računski odredila njena kritična svojstva (p_{pc} i T_{pc})?

45. Napisati definicijski izraz za faktor otopljenog plina i volumni faktor nafte
46. Nacrtati općenite volumetrijske krivulje (volumni faktor, plinski faktor, gustoća) za plin, naftu i vodu te navesti tipične raspone tlakova i vrijednosti pojedinih faktora (kako je nacrtano na dijagramima u 9. poglavlju ove skripte)
47. Nacrtati općenite krivulje viskoznosti za plin, naftu i vodu te navesti tipične raspone tlakova i vrijednosti pojedinih parametara (kako je nacrtano na dijagramima u 9. poglavlju ove skripte).

Sadržaj

1. SASTAV LEŽIŠNIH FLUIDA.....	2
2. OPĆE KARAKTERISTIKE FAZNOG PONAŠANJA FLUIDA (tekućina-plin)	3
3. ZAKONITOSTI I JEDNADŽBE KOJE ODREĐUJU SVOJSTVA PLINOVA	9
4. EKSPERIMENTANI POSTUPCI ZA pVT KARAKTERIZACIJU FLUIDA	17
5. RAVNOTEŽNI ODNOSI FAZA UGLJIKOVODIČNIH SUSTAVA	23
6. KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA REALNIH PLINOVA	24
7. LEŽIŠNE VODE.....	31
8. VISKOZNOST LEŽIŠNIH FLUIDA	32
9. Pitanja na koje je potrebno znati odgovore	36