

УДК 543.544+ 543.054

**И. В. Мухина, Е. Д. Грибова, Е. А. Денисова, О. К. Кузьмина,
Д. А. Дягиль, А. В. Агальцова**

Разработка способа определения спиртов в пластовой воде

Предложен алгоритм анализа одноатомных алифатических спиртов в пластовой воде, позволяющий исключить мешающее влияние неполярных компонентов нефти. Пробу пластовой воды пропускают через сорбент, удаляя мешающие анализу неполярные органические соединения. В полученный элюат добавляют высаливатель и проводят количественный анализ спиртов в паровой фазе методом газовой хроматографии.

Ключевые слова: пробоподготовка, твердофазная экстракция, одноатомные алифатические спирты, пластовая вода, газовая хроматография

Об авторах

Мухина Ирина Владимировна – старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна». *E-mail:* musha08_@mail.ru. 141982, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская д. 19.

Грибова Елена Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Денисова Екатерина Александровна – старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Кузьмина Олеся Кенжигалиевна – ассистент кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Дягиль Дарья Александровна – студент 2-го курса кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Агальцова Анастасия Вячеславовна – магистрант 1-го курса кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Высокая потребность в углеводородном сырье и рост цен на топливо вынуждают проводить все больше исследований методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пластов, которые в настоящее время объединяют в группы: физические, физико-химические и химические методы. Одним из основных МУН является заводнение, широкое распространение которого позволило вести разработку залежей более высокими темпами, ускорить вывод эксплуатационных объектов на высокие уровни добычи нефти и увеличить нефтеотдачу пластов по сравнению с разработкой на естественных режимах. На технологический процесс заводнения решающее влияние оказывает неоднородность пласта. Одним из наиболее информативных методов с точки зрения контроля процесса заводнения и описания особенностей строения пласта является индикаторный (трассерный) метод [6; 7]. Он является наиболее эффективным для получения информации о межскважинном строении пласта, определения скорости фильтрации флюидов

в коллекторе, выявления зон нарушения гидродинамической связи между отдельными участками, оценки коэффициента охвата пласта процессом вытеснения и установления контроля над распределением потоков в залежи [3; 4]. Испытания трассеров в нефтяной промышленности начались в 1962 г. [9]. Метод широко известен и применяется как на территории Российской Федерации, так и за рубежом.

Индикаторный метод основан на введении в контрольную нагнетательную скважину заданного объема меченой жидкости, которая оттесняется к контрольным добывающим скважинам вытесняющим агентом. Из добывающих скважин отбирают пробы с заданной периодичностью и анализируют их в лабораторных условиях, определяя наличие трассера и его количественное содержание в пластовой жидкости [3; 6].

Используемые индикаторы должны хорошо растворяться в трассируемой жидкости, которую метят, фильтроваться вместе с ней, быть экологически безопасными и не влиять на процессы переработки нефти. Они не должны нарушать геохимическое равнове-

сие пластовых флюидов и ухудшать нефтестесняющие свойства нагнетаемой воды. Одноатомные алифатические спирты практически полностью отвечают предъявляемым к трассерам для проведения геофизических исследований требованиям. В зависимости от их коэффициента распределения в двухфазной системе «пластовая вода–нефть» одноатомные алифатические спирты могут относиться к «водным», распределяющимся или «нефтяным» трассерам [1; 2; 10]. В данной работе рассматриваются одноатомные алифатические спирты, относящиеся к водным индикаторам.

Так как технологический эффект индикаторных исследований зависит от достоверности результатов определения индикаторов, решающее значение имеет разработка методик их анализа, которые должны отвечать следующим требованиям:

- иметь широкий концентрационный диапазон определения;
- обеспечивать экспрессность измерения;
- обеспечивать возможность селективного определения индикатора при одновременном использовании нескольких индикаторов;
- иметь высокую чувствительность и точность.

Наиболее сложной стадией индикаторных исследований является количественное определение сразу нескольких индикаторов. Это связано как с высокой минерализацией пластовых вод, их большой загрязненностью органическими и неорганическими примесями, которые существенно влияют на достоверность измерения содержания индикатора, так и с изменяющимся составом пластовых вод во времени [8].

В работах [1; 2] установлено, что пропанол-1, пропанол-2 и трет-бутанол могут быть использованы преимущественно в качестве водных трассеров. Данные алифатические спирты относятся к летучим гидрофильным органическим соединениям. В связи с этим наиболее подходящим методом для их количественного анализа является метод газовой хроматографии. Известен метод количественного газохроматографического определения изопропилового спирта в пластовой воде, заключающийся в удалении летучих неполярных веществ из пробы пластовой воды, мешающих определению спирта, путем их экстракции органическим растворителем [5]. Значительным

недостатком существующего способа является отсутствие возможности полного удаления органических компонентов нефти, растворенных в пластовой воде и мешающих количественному определению спиртов на уровне микроконцентраций в связи с наложением пиков этих компонентов на хроматограмме. Данный подход не позволяет добиться высокой селективности и точности измерений содержания определяемых спиртов из-за погрешностей, вносимых непостоянным составом пластовых вод и наличием неполярных легколетучих компонентов нефти.

Таким образом, целью данной работы являлась разработка высокочувствительного и селективного способа количественного определения одноатомных алифатических спиртов нормального и изо-строения в пластовой воде.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Работа выполнена на газовом хроматографе GC-2010 Plus фирмы "Shimadzu" (Япония) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), оснащенном кварцевой капиллярной хроматографической колонкой Rtx R-5 длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм с нанесенной жидкой 95%-ной метилсилоксановой и 5%-ной фенилсилоксановой фазой, толщиной пленки неподвижной фазы 0,5 мкм фирмы "Restek" (США). Обработку данных проводили с использованием системы сбора и обработки данных GCsolution. Дозирование проб в хроматограф осуществлялось автосемплером AOC – 20i Auto injector фирмы "Shimadzu" (Япония).

Термостатирование проб проводили с использованием твердотельного термостата IKA Dry Block Heater, с диапазоном рабочих температур от 20,0 до 120,0 °С, стабильность поддержания температуры $\pm 0,4$ °С.

Стадию очистки спиртов от неполярных органических компонентов нефти проводили с использованием вакуумной установки для твердофазной экстракции VacMaster-10 (Био-ХимМак, Россия).

Реагенты и материалы. Пропанол-1, C_3H_7OH , ос.ч. (Scharlau, Испания), пропанол-2, $(CH_3)_2CHOH$, ос.ч. (Лаверна, Россия); трет-бутанол, $(CH_3)_3COH$, 99,5%, Acros Organics (США, Бельгия); дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72; сорбционные патроны ДИА-ПАК С1, С8, С16, С16М, С18; пластовая вода

месторождения Узень (Казахстан) общей минерализации 58,0 г/дм³. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента», $d = 125$ мм, ТУ 2642-001-68085491-2011. Фильтры мембранные гидрофильные с размером пор 45 мкм, $d = 90$ мм, кат. № JHWP09025 фирмы “Millipore”.

Хроматографирование исследуемых растворов спиртов проводили в следующем режиме программирования температуры термостата колонки: начальная температура ($55,0 \pm 1,0$) °С, время выдерживания при начальной температуре – ($2,0 \pm 0,1$) мин, в интервале 50–250 °С температурный градиент ($20,0 \pm 0,1$) °С/мин, конечная температура – ($250,0 \pm 1,0$) °С, время выдерживания ($3,0 \pm 0,1$) мин; температура испарителя ($270,0 \pm 1,0$) °С; с делением потока в испарителе 30:1, объемная скорость газа-носителя через колонку – ($1,2 \pm 0,01$) см³/мин. Времена удерживания компонентов (t_R) составили: пропанол-2 – 2,454 мин, трет-бутанол – 2,633 мин, пропанол-1 – 2,856 мин.

Количественное определение спиртов проводили в паровой фазе методом абсолютной градуировки.

Результаты и их обсуждение

Таблица 1. Зависимость результатов парофазного хроматографического анализа от присутствия высаливателя

Спирт	Площадь пика спирта, S , отн.е., без высаливателя	Площадь пика спирта S , отн.е., с высаливателем
Пропанол-2	3616946	4106916
	44687,8	321332,4
	31270,16	37903,6
2-Метил-2-пропанол	5238559	5620689
	225559,3	487045,4
	10802,24	45630,66
Пропанол	4481072	4938572
	272072	409779,5
	4160	33119,75

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать вывод, что добавление хлорида натрия к исследуемым растворам приводит к увеличению чувствительности на 10–30%. Следует также отметить, что пластовая вода содержит минеральные соли, причем их содержание может изменяться в ходе исследований. Поэтому для воспроизводимости результатов анализа необходимо добавлять высаливающий реагент [2].

Установление градуировочных характеристик. Градуировочные растворы го-

Выбор условий анализа. Для повышения чувствительности парофазного анализа и снижения предела обнаружения анализируемых соединений в пробу добавляют высаливающий агент. К наиболее часто используемым высаливающим агентам при анализе веществ в водных матрицах можно отнести сульфаты аммония и натрия, а также хлорид натрия. Проанализировав экспериментальные данные, было установлено, что наилучших результатов можно достичь, применяя хлорид натрия.

В работе проведены исследования влияния добавки хлорида натрия на чувствительность парофазного газохроматографического анализа исследуемых спиртов. Для этого к анализируемому раствору спирта добавляли 0,1 г хлорида натрия. После добавления высаливателя флаконы с пластовой водой выдерживали в термостате при температуре 70 °С в течение 10 минут. Затем газоплотным шприцом отбирали 1 см³ равновесной паровой фазы и дозировали в инжектор газового хроматографа. Результаты исследования приведены в табл. 2.

товили с использованием пластовой воды, не содержащей спирты. Аликвоту градуировочного раствора объемом 5 см³ помещали в стеклянный флакон вместимостью 10 см³, добавляли 0,1 г хлорида натрия и герметично укупоривали. Флаконы выдерживали в термостате при температуре 70 °С в течение 10 минут. Затем газоплотным шприцом отбирали 1 см³ равновесной паровой фазы и дозировали в инжектор газового хроматографа. Уравнения градуировочных графиков для каждого инди-

катора в рабочем диапазоне измерений пред- ставлены в табл. 2.

Таблица 2. Уравнения градуировочных графиков спиртов

№ п/п	Наименование спирта	Уравнения градуировочной зависимости	R^2	Линейный диапазон измерения концентраций, мг/см ³
1	Пропанол-2	$y = 3,769 \cdot 10^6 \cdot x - 1,294 \cdot 10^3$	0,999	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$
2	2-Метил-2-пропанол	$y = 5,459 \cdot 10^6 \cdot x - 2,081 \cdot 10^3$	0,999	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$
3	Пропанол-1	$y = 4,575 \cdot 10^6 \cdot x - 2,428 \cdot 10^3$	0,998	$1,5 \cdot 10^{-4} - 1,0$

Все градуировочные графики линейны и коэффициент детерминации $R^2 > 0,99$.

Выбор сорбента для проведения твердофазной экстракции

Для устранения влияния неполярных органических компонентов пластовой воды на стадии пробоподготовки можно использовать твердофазную экстракцию (ТФЭ), которая позволяет увеличивать чувствительность и точность анализа. Для исследования эффективности устранения мешающего влияния неполярных органических компонентов нефти, содержащихся в пластовой воде, были проведены эксперименты по выбору сорбента для проведения ТФЭ.

В работе была исследована возможность очистки спиртов с использованием сорбционных патронов ДИАПАК С1, С8, С16, С16М и С18, снабженных гидрофобизированным силикагелем с привитыми метильными (С1), октильными (С8), гексадецильными (С16) и октодецильными (С18) группами. Процесс очистки заключается в том, что неполярные органические примеси, содержащиеся в пластовой воде, будут сорбироваться на патроне, а спирты будут проходить через неполярный сорбент. Хроматограммы до очистки и после представлены на рис. 1 и 2.

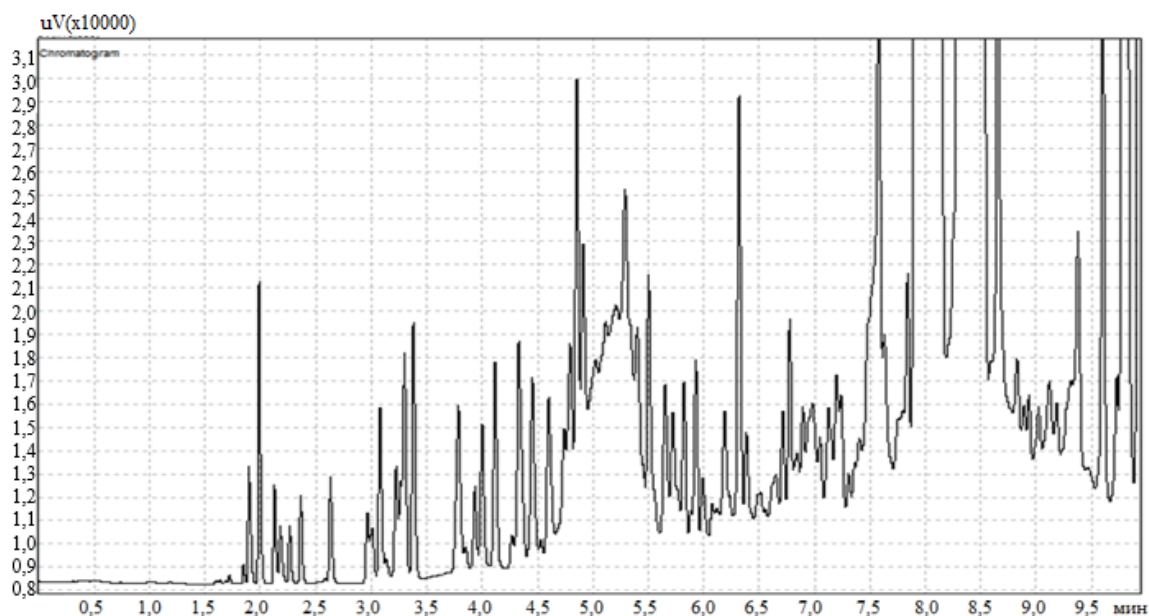


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси спиртов в пластовой воде до стадии ТФЭ

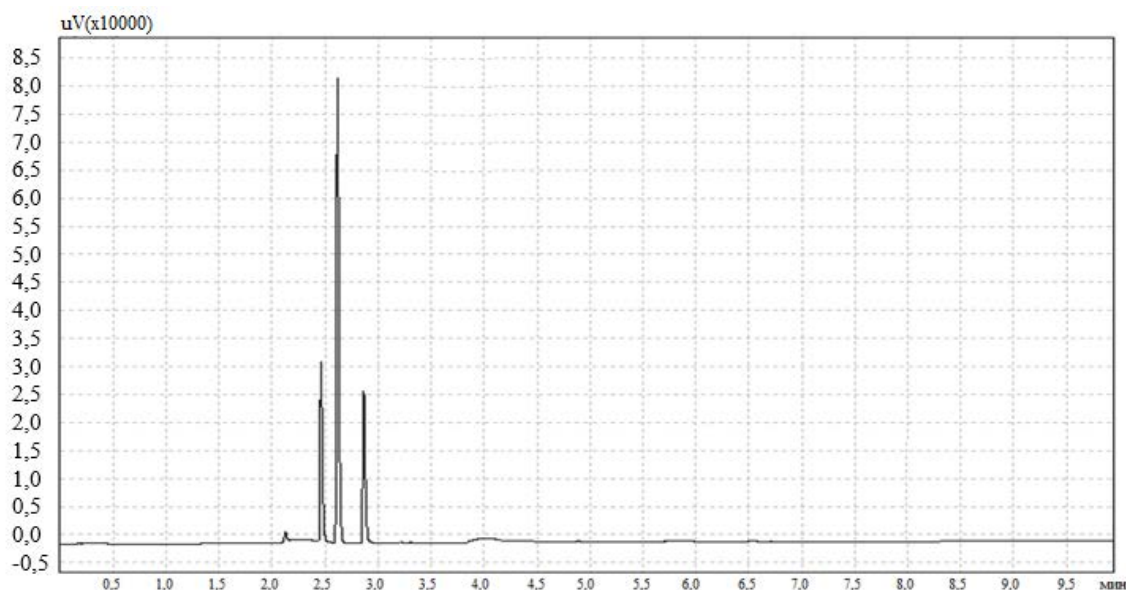


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси спиртов в пластовой воде после стадии ТФЭ с применением сорбционного патрона ДИАПАК С8: 1 – пропанол-2; 2 – 2-метил-2-пропанол; 3 – пропанол-1

Из полученных хроматограмм можно сделать вывод, что применение ТФЭ для очистки спиртов позволяет полностью устранить мешающее влияние летучих неполярных компонентов нефти.

Перед анализом спиртов пробу пластовой воды отделяли от нефти, очищали от механических примесей фильтрованием через бумажный фильтр «белая лента», осветляли фильтрацией через мембранный фильтр. Затем очищенную пробу пластовой воды пропуска-

ли через сорбционный патрон. Первые 3 см³ пропущенной воды отбрасывали, отбирали аликвоту элюата объемом 5 см³ и помещали во флакон. Дальнейшая подготовка пробы и анализ проводили в выбранных ранее условиях.

Результаты количественного определения спиртов в пластовой воде после сорбции органических примесей на концентрирующих патронах с различными сорбентами представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты количественного определения спиртов в пластовой воде после сорбции на сорбционных патронах

Спирт	С введенная, мг/см ³	С найденная, мг/см ³				
		ДИАПАК С1	ДИАПАК С8	ДИАПАК С16М	ДИАПАК С16	ДИАПАК С18
изопропанол	0,25	0,27±0,02	0,32±0,08	0,29±0,04	0,31±0,08	0,28±0,03
	0,50	0,53±0,03	0,56±0,07	0,56±0,07	0,55±0,05	0,45±0,04
	1,00	0,94±0,05	0,94±0,06	1,08±0,08	0,97±0,03	0,93±0,06
пропанол	0,25	0,31±0,08	0,33±0,07	0,26±0,02	0,30±0,06	0,30±0,05
	0,50	0,55±0,06	0,57±0,07	0,55±0,05	0,58±0,08	0,55±0,05
	1,00	1,06±0,08	0,98±0,02	1,05±0,05	1,11±0,12	0,98±0,02
трет-бутанол	0,25	0,27±0,03	0,29±0,05	0,31±0,08	0,32±0,09	0,31±0,07
	0,50	0,55±0,05	0,52±0,02	0,55±0,05	0,60±0,11	0,54±0,04
	1,00	1,08±0,09	0,95±0,05	0,96±0,04	1,08±0,13	1,07±0,08

Проведенные исследования показали, что наибольшей эффективности процесса удаления мешающего влияния неполярных компонентов нефти, содержащихся в пластовой воде, можно добиться с помощью проведения

на стадии пробоподготовки твердофазной экстракции с применением сорбционного патрона ДИАПАК С8.

Определение одноатомных алифатических спиртов в пластовой воде

Экспериментальную оценку предлагаемого способа анализа спиртов в пластовой

воде проводили на примере модельных смесей с различным содержанием спиртов (табл. 4).

Таблица 4. Результаты экспериментальной оценки выполнения предложенного способа количественного анализа спиртов

Анализируемый индикатор	Введено $C_{исх}$, мг/см ³	Найдено C , мг/см ³	
		без сорбции	после сорбции
Смесь № 1			
Изопропанол	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-4}$
Трет-бутанол	$4,30 \cdot 10^{-4}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{-4}$
Пропанол	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$4,82 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$
Смесь № 2			
Изопропанол	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$9,53 \cdot 10^{-4}$	$9,09 \cdot 10^{-4}$
Трет-бутанол	$8,90 \cdot 10^{-4}$	$9,56 \cdot 10^{-4}$	$9,06 \cdot 10^{-4}$
Пропанол	$8,60 \cdot 10^{-4}$	$9,26 \cdot 10^{-4}$	$8,71 \cdot 10^{-4}$
Смесь № 3			
Изопропанол	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,32 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-3}$
Трет-бутанол	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$
Пропанол	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$5,27 \cdot 10^{-3}$	$4,99 \cdot 10^{-3}$
Смесь № 4			
Изопропанол	0	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0
Трет-бутанол	0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0
Пропанол	0	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что проведение ТФЭ с целью очистки спиртов является эффективным.

Таким образом, в работе разработан селективный способ определения спиртов в пластовой воде с использованием твердофазной экстракции на стадии пробоподготовки и показана эффективность ее применения. Проведена оценка воспроизводимости и эффективности методики определения одноатомных алифатических спиртов. Установлено, что в качестве сорбента для отделения неполярных компонентов нефти, содержащихся в пластовой воде, предпочтительно использовать сорбционный патрон ДИАПАК С8, а добавление высаливающего реагента увеличивает чувствительность на 10–30%.

Библиографический список

1. Арутюнов Ю.И., Ефремов А.О., Онучак Л.А., Дудиков В.С. Исследование распределения алифатических одноатомных спиртов C1-C5 в системе «пластовая вода-н-додекан» // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2012. Выпуск 3/1(94). С. 121–131.

2. Бельцов В.А. Исследование распределения алифатических спиртов нормального и изоостроения в системе «пластовая вода – нефть» / Бельцов Валерий Алексеевич, Мухина Ирина Владимировна, Грибова Елена Дмитриевна // Вестник Международного университета природы, общества и человека «Дубна»: Серия «Естественные и инженерные науки». 2016. № 4 (36). С. 3–8.

3. Конев Д.А. Современные наукоёмкие технологии // Исследование нефтяных пластов с помощью индикаторного метода. 2014. № 7. С. 23–24.

4. Коробейникова Т.В., Дударик П.П., Маркелов В.Б., Куприянов Ю.Д. Индикаторные исследования как метод выявления техногенной трещиноватости, влияющей на процесс равномерного заводнения пласта, на примере одного из месторождений Нижневартковского свода // Молодой ученый. 2017. № 39. С. 14–17.

5. Патент РФ №2478948 от 10.04.2013. Способ пробоподготовки пробы пластовой воды для газохроматографического анализа изопропанола / Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Сизоненко Г.М., Назаргалиева А.А.

6. Трофимов А.С., Бердников С.В., Кривова Н.Р., Алпатов А.А., Давиташвили Г.И., Гарипов О.М. Обобщение индикаторных исследований на месторождениях Западной Сибири // Территория нефтегаз. 2006. № 12. С. 72–77.

7. Чернокожев Д.А. Совершенствование технологии индикаторных исследований для оценки фильтрационной неоднородности межскважинного пространства нефтяных пластов: автореф. дисс. на соис. уч. степ. к.т.н. Дубна: МУПОЧ «Дубна». 2008. 26 с.

8. Патент России № 2595810. 2016. Способ количественного определения группы флуоресцентных и ионных индикаторов в пластовой

воде при их совместном присутствии / Апендеева О.К., Хозяинов М.С., Грибова Е.Д., Мухина И.В.

9. Asadi M., Shook G.M. Application of Chemical Tracers in IOR: A Case History // Society of Petroleum Engineers. 2010. doi:10.2118/126029-MS.

10. U.S. Patent. 1974. № 3847548. Dual temperature tracer method for determining fluid saturations in petroleum reservoirs / Keller T.E., Yorba L.

*Поступила в редакцию
16.12.2019*