

В. А. Бельцов, И. В. Мухина, Е. Д. Грибова

Исследование распределения алифатических спиртов нормального и изо-строения в системе «пластовая вода – нефть»

Проведено исследование распределения алифатических одноатомных спиртов C₂–C₅ нормального и изо-строения в двухфазной гетерогенной системе «пластовая вода – нефть» в зависимости от минерализации пластовой воды с целью обоснования выбора спиртов в качестве водных или распределяющихся индикаторов для установления направления и скорости перемещения пластовых флюидов и оценки обводненности скважины. Определены коэффициенты распределения спиртов K_c для пластовой воды различной минерализации. На основании проведенных исследований сделан вывод о необходимости определения коэффициента распределения в системе «пластовая вода – нефть» перед началом индикаторных исследований для использования спирта в качестве водного или распределяющегося индикатора.

Ключевые слова: одноатомные спирты, система «пластовая вода – n-додекан», константы распределения, газовая хроматография, трассеры.

Об авторах

Бельцов Валерий Алексеевич – студент 4-го курса кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университет «Дубна». E-mail: beltsov1995@mail.ru.

Мухина Ирина Владимировна – старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университет «Дубна». E-mail: masha08_@mail.ru. 141980, г. Дубна Московской области, ул. Университетская, д. 19. Кафедра химии, новых технологий и материалов.

Грибова Елена Дмитриевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». E-mail: elena_g67@mail.ru.

Повышение степени выработки запасов нефти можно обеспечить путём детального изучения геологического строения и фильтрационной неоднородности межскважинного пространства. Одним из немногочисленных методов, позволяющих проводить эти исследования, является индикаторный (трассерный) метод — метод изучения фильтрационных потоков с помощью меченых веществ (индикаторов) [5]. Проведение трассерных исследований позволяет установить гидродинамическую связь между нагнетательными и добывающими скважинами; определить направление и скорость перемещения пластовых флюидов и оценить охват разрабатываемой залежи процессом вытеснения нефти. Индикаторный (трассерный) метод основан на введении в контрольную нагнетательную скважину раствора индикатора и фиксации его поступления в добывающие скважины. По результатам исследований проводят интерпретацию полученных данных [3].

Жидкость в пластах движется с большой скоростью, контактируя с огромной площадью поверхности породы. Горная порода часто содержит элементы, способствующие задержке индикатора, а пластовые жидкости насыщены разнообразными флюидами. В связи с этим вещества, используемые в качестве индикаторов, должны отвечать следующим требованиям:

- хорошо растворяться в жидкости, которую метят;
- фильтроваться вместе с трассируемой жидкостью;
- не нарушать геохимическое равновесие пластовых флюидов;
- не ухудшать нефтewытесняющие свойства нагнетаемой воды;
- быть экологически безопасными и не влиять на процессы переработки нефти.

Этим требованиям практически полностью отвечают одноатомные алифатические спирты, которые в зависимости от их физико-химических свойств могут использоваться в качестве водных, нефтяных или распределяющихся индикаторов.

Водные трассеры движутся в пласте со скоростью водной фазы, их используют для определения направления основных фильтрационных потоков при заводнении, что позволяет оценить эффективность заводнения и принять необходимые технологические решения, способствующие увеличению нефтеотдачи [3].

Развитие индикаторных методов также связано с необходимостью определения остаточной нефтенасыщенности пласта и оценки обводненности скважины [3]. В последнее время для этих целей применяют распределяющиеся трассеры. Они растворимы как в водной, так и в нефтяной фазах и в условиях двухфазной системы распределяются между фазами. Продвижение зоны распределяющегося индикатора по пласту происходит с меньшей скоростью, чем зоны

нераспределяющегося водного трассера. Благодаря такой хроматографической задержке можно оценить остаточную нефтенасыщенность пласта и обводненность скважины [2].

Пластовая вода представляет собой растворы солей и органических соединений. Компонентный состав и физико-химические свойства пластовой воды различных месторождений могут сильно отличаться. Следует отметить, что присутствие солей и их концентрация в пластовой воде могут значительно влиять на распределение спиртов между водной фазой и нефтью. Поэтому при использовании их в качестве трассеров необходимо принимать во внимание состав пластовых вод. В табл. 1 представлен состав пластовых вод различных месторождений.

Таблица 1. Состав пластовых вод различных месторождений

Вещество	Месторождение			
	Аригольское	Алибекмола	Злодаревское	им. Ю. Корчагина
Минерализация, г/дм ³	45,0	130,0	262,4	87,0
Na ⁺ + K ⁺ , мг/дм ³	17 667,0	41 778,6	74 694	28 169,9
Ca ²⁺ , мг/дм ³	200,0	2915,4	16 182,1	4208,4
Mg ²⁺ , мг/дм ³	61,0	1410,6	3759	790,40
Cl ⁻ , мг/дм ³	27 790,0	74 731,3	150 604,2	51 757,0
HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	146,0	331,6	140,3	445,5
CO ₃ ⁻² , мг/дм ³	отсут.	отсут.	отсут.	12,0
SO ₄ ⁻² , мг/дм ³	35,0	1528,0	368,9	1540,0
NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	7,0	–	–	–
Br ⁻ , мг/дм ³	13,0	–	584,4	160,6
I ⁻ , мг/дм ³	3,5	–	8,88	2,5

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что минерализация пластовых вод может отличаться на порядок. Поэтому для использования спиртов в качестве водных, распределяющихся или нефтяных индикаторов необходимо проводить исследование коэффициентов распределения с учетом состава и минерализации пластовой воды.

В процессе межфазного распределения наиболее полярных спиртов, которые явля-

ются слабыми алифатическими кислотами, ионы водорода и алкоголят-ионы хорошо гидратируются диполями воды, что обеспечивает им отличную растворимость в водной фазе. Молекулы менее полярных или малорастворимых спиртов значительно меньше гидратируются, поэтому они сольватируются молекулами органических растворителей [1].

Коэффициент распределения K_D определяется отношением концентрации экстра-

гирующегося вещества в органической фазе к концентрации вещества в водной фазе после того, как наступило равновесие:

$$K_D = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{вод}}}, \quad (1)$$

где K_D – коэффициент распределения;

$C_{\text{вод}}$ – концентрация аналита в водной фазе, моль/л;

$C_{\text{орг}}$ – концентрация аналита в органической фазе, моль/л.

Помимо состава пластовой воды на значение коэффициента распределения спирта в двухфазной системе оказывает влияние температура, pH водной фазы и его растворимость в воде [5].

Таким образом, исследование распределения спиртов в двухфазной системе «пластовая вода – нефть» в зависимости от минерализации пластовой воды в настоящее время является актуальной задачей, имеющей важное практическое значение в технологии увеличения нефтеотдачи пластов.

В связи с этим целью проводимой нами работы является определение коэффициентов распределения в системе «пластовая вода – нефть» в зависимости от минерализации пластовой воды.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали реактивы квалификации не ниже х. ч. с содержанием основного вещества не менее 97,0%.

Работа выполнена на газовом хроматографе GC-2010 Plus фирмы "Shimadzu" (Япония) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), оснащенный 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 и толщиной пленки неподвижной фазы 0,5 мкм фирмы "Restek" (США). Хроматографирование растворов проводили в следующем режиме программирования температуры термостата колонки: начальная температура 40 °С, время выдерживания при начальной температуре – 2 мин, в интервале 50–260 °С температурный градиент 20 °С/мин, конечная температура – 260 °С, время выдерживания 3 мин;

температура испарителя 260 °С; с делением потока в испарителе 30:1, объемная скорость газа-носителя через колонку – 1,2 см³/мин. Время удерживания компонентов составило: этанол 2,045 мин; пропанол 2,609 мин; изопропанол 2,329 мин; бутанол 3,541 мин; изобутанол 3,150 мин; изопентанол 5,023 мин; пентанол 6,543 мин. Обработку данных проводили с использованием системы сбора и обработки данных GC Solution. Дозирование проб в хроматограф осуществлялось автосемплером АОС – 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 ±0,4 °С.

Методика проведения эксперимента. Распределение спиртов в двухфазных системах «вода – n-додекан» изучали при температурах 25 и 70 °С (температура пластовых жидкостей в пласте) при соотношении водной и органической фаз 1:1.

В вials вместимостью 5 мл помещали 1 мл раствора спирта с концентрацией 1 мг/см³ в водной фазе и 1 мл додекана. После этого вials выдерживали при периодическом перемешивании и температуре 25 °С в течение 40 минут. Затем отбирали органический слой и проводили анализ. Для определения коэффициентов распределения в системе «вода – органический растворитель» при температуре 70 °С двухфазную систему термостатировали в течение 40 минут, периодически перемешивая встряхиванием.

Органическую фазу отбирали и анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе GC-2010 Plus фирмы "Shimadzu". Каждую из полученных проб дозировали в хроматограф 3–5 раз с последующей статистической обработкой полученных результатов.

Результаты и обсуждение. В качестве органического вещества, моделирующего нефтяную фазу, был выбран n-додекан, т.к. полученные данные для системы «вода – нефть» хорошо согласуются с результатами, полученными для системы «вода – n-додекан». В качестве пластовых вод различной минерализации для исследований ис-

пользовали дистиллированную воду, модельную пластовую воду Аригольского месторождения с минерализацией 45,9 г/дм³ и модельную пластовую воду Злодаревского месторождения с минерализацией 262,4 г/дм³.

Установлены зависимости lgK_D от числа атомов углерода в молекуле спирта

при различных температурах в системе «пластовая вода – н-додекан».

Зависимость lgK_D от числа углерода в молекуле спирта n нормального и *изо*-строения в системе «вода Аригольского месторождения – н-додекан» при различных температурах представлена на рис. 1.

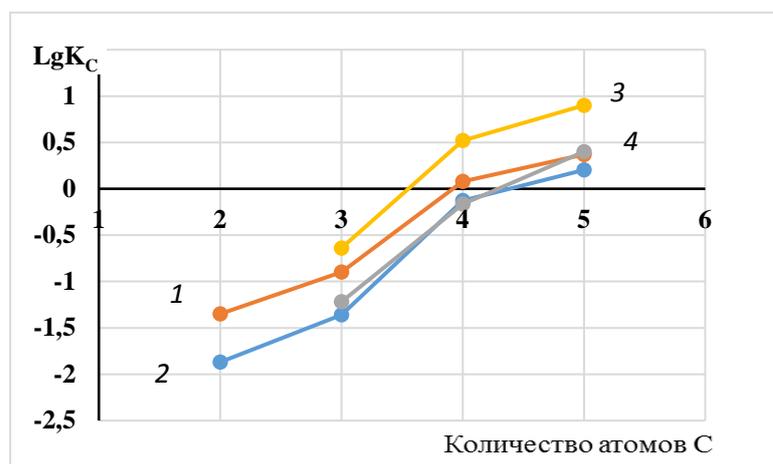


Рис. 1. Зависимость lgK_D от числа углерода в молекуле спирта n нормального и *изо*-строения в системе «вода Аригольского месторождения – н-додекан» при различных температурах:

1 – спирты н-строения при 70 °С; 2 – спирты н-строения при 25 °С; 3 – спирты *изо*-строения при 25 °С; 4 – спирты *изо*-строения при 70 °С

Зависимость lgK_D от числа углерода в молекуле спирта n нормального и *изо*-строения в системе «вода Злодаревского ме-

сторождения – н-додекан» при различных температурах представлена на рис. 2.

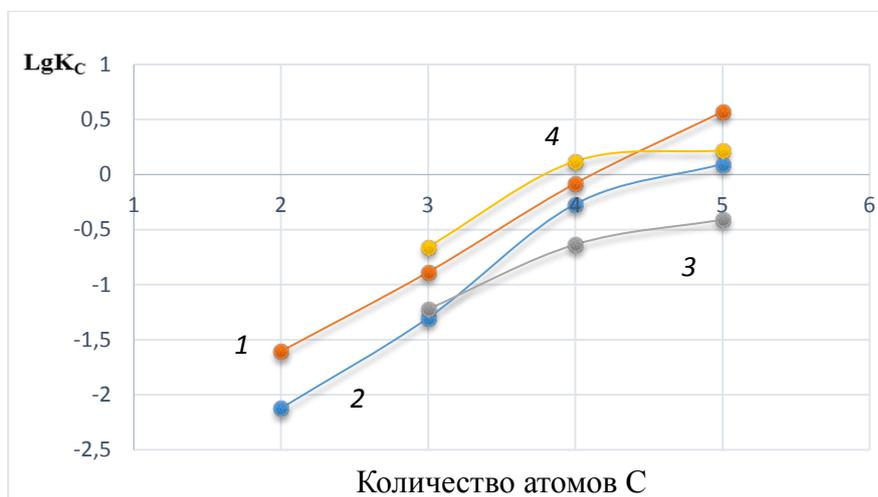


Рис. 2. Зависимость lgK_D от числа углерода в молекуле спирта n нормального и *изо*-строения в системе «вода Злодаревского месторождения – н-додекан» при различных температурах:

1 – спирты н-строения при 70 °С; 2 – спирты н-строения при 25 °С; 3 – спирты *изо*-строения при 70 °С; 4 – спирты *изо*-строения при 25 °С

Зависимость lgK_D от числа углерода в молекуле спирта n нормального и *изо*-строения в системе «дистиллированная во-

да – н-додекан» при различных температурах представлена на рис. 3.

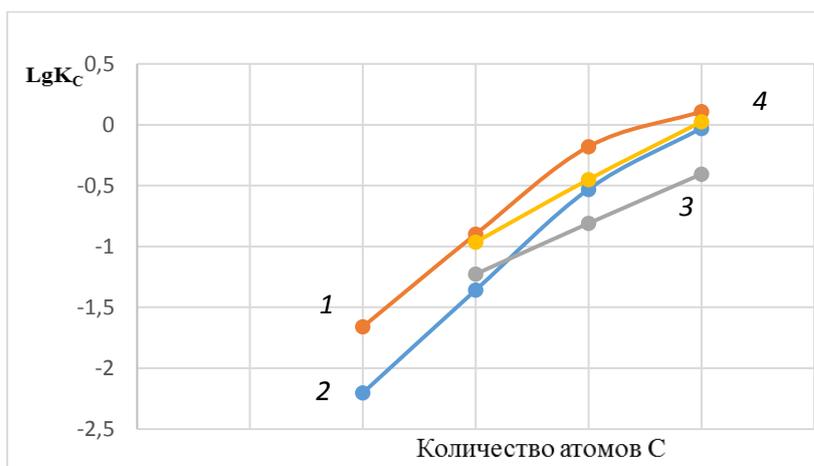


Рис. 3. Зависимость lgK_D от числа углерода в молекуле спирта n нормального и *изо*-строения в системе «дистиллированная вода – n -додекан» при различных температурах:

1 – спирты n -строения при 70 °C; 2 – спирты n -строения при 25 °C; 3 – спирты *изо*-строения при 25 °C; 4 – спирты *изо*-строения при 70 °C

Спирты, у которых $K_D < 1$, распределяются в основном в водную фазу. С ростом температуры коэффициенты распределения увеличиваются.

Из данных, полученных в ходе эксперимента, видно, что этанол и изопропанол могут быть использованы в качестве водных индикаторов, т.к. коэффициенты распределения малы, а lgK_D меньше 0. Пропанол и изобутанол-2 могут использоваться в качестве «водного» индикатора в слабоминерализованной воде, а при высокой минерализации пластовой воды – в качестве распределяющегося трассера. Это связано с высаливающим эффектом неорганических солей, растворенных в пластовой воде. Коэффициенты распределения спиртов С4 – С5 больше 1, в связи с этим они могут быть использованы как распределяющиеся индикаторы для оценки нефтенасыщенности пласта. Также установлено, что повышение температуры двухфазной системы приводит к увеличению коэффициентов распределения спиртов (рис. 1 и 2).

С ростом температуры константы распределения увеличиваются, при этом n -пентильный спирт полностью переходит в органическую фазу. Таким образом, в качестве органических нераспределяющихся «водных» трассеров в слабоминерализованной воде целесообразнее использовать спирты С2 – С3 в силу того, что они в большей степени будут оставаться в пластовой воде,

спирты С4 – С5 могут быть использованы как распределяющиеся индикаторы. Однако для каждого исследуемого месторождения при выборе «водных» или распределяющихся индикаторов необходимо учитывать индивидуальный состав пластовых вод и определять коэффициент распределения в двухфазной системе с использованием пластовой воды данного месторождения.

Библиографический список

1. Пат. 2478948 Российская Федерация, МПК G01N 30/00. Способ подготовки пробы пластовой воды для газохроматографического анализа изопропанола. Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Назаргалеева А.А.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Самарский государственный университет. № 2011128161/28; заявл. 07.07.2011; опубл. 10.04.2013. 5 с.
2. Пат. 2473885 Российская Федерация, МПК G01N21/17. Количественный анализ тиомочевин и флуоресценции натрия при их совместно присутствии в пластовых водах. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Ефремов А.О., Дудиков В.С., заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Самарский государственный университет. № 2011103746/28; заявл. 02.02.2011; опубл. 27.01.2013. 5 с.
3. Конев Д.А. Современные наукоёмкие технологии // Исследование нефтяных пластов с

помощью индикаторного метода. 2014. № 7. С. 23–24.

4. Томчук Н.Н. Распределение спиртов С1–С8 в системе вода – додекан и адсорбция их на кремнеземе и природных носителях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Тюмень, 2007. 148 с. РГБ ОД, 61:07-2/559.

5. Камышников А.Г., Кондаков С.В. Возможности многоиндикаторного метода исследо-

вания межскважинного пространства на современном этапе разработки нефтяных месторождений. [Электронный ресурс]. Секция № 1 «Геология, разработка нефтяных и нефтегазовых месторождений». ТатНИПИнефть. 2014. Режим доступа: <http://www.tatnipi.ru/upload/sms/2014/geol/004.pdf> (дата обращения: 15.10.2016).

*Поступила в редакцию
28.10.2016*