

О. В. Янаева, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева,
Е. С. Охотникова, И. А. Гуськова, А. Т. Габдрахманов, Т. Н. Юсупова

ОЦЕНКА ДЕЙСТВИЯ ГИДРОРАЗРЫВА КАРБОНАТНОГО ПЛАСТА С ЗАКАЧКОЙ КИСЛОТСОДЕРЖАЩЕГО РЕАГЕНТА ПО ИЗМЕНЕНИЮ СОСТАВА И СВОЙСТВ ДОБЫВАЕМОЙ НЕФТИ

Ключевые слова: добываемая нефть, физико-химические свойства, углеводородный, компонентный, структурно-групповой состав нефти.

В статье определены физико-химические свойства проб нефтей до и после проведения ГТМ. Исследован состав нефти методами термического анализа, ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии. Определено содержание в нефти воды, асфальтенов, смол.

Keywords: produced oil, physico-chemical properties, hydrocarbonaceous, component, structural-group composition of oil.

The article defines the physical and chemical properties of oil samples before and after the NTM. Investigated the composition of the oil by methods of thermal analysis, IR spectroscopy, gas-liquid chromatography. Defined the content of water, asphaltenes, resins in oil.

Введение

Как известно закачка кислотосодержащих реагентов в карбонатные пласты проводится с целью улучшения структуры порового пространства в коллекторе, а также подключения к разработке запасов нефти низкопроницаемых зон пласта с более легкой нефтью.

Целью работы является комплексное геохимическое исследование проб нефтей, отобранных в динамике разработки продуктивных нефтяных пластов в карбонатных отложениях с закачкой кислотосодержащих реагентов.

Экспериментальная часть

Для исследования получены пробы нефти из скважин № х83 и х84, отобранные до и после применения кислотной обработки. Образцы нефтей из скв. х83 представлены стойкими эмульсиями нефть-вода, наличие воды контролировали методами термического анализа и микроскопии. Пробы, отобранные в феврале, марте и апреле исследовались для характеристики изменения их состава и физико-химических свойств во времени. В пласты в это время никаких реагентов не закачивалось. В мае было проведено ГРП с закачкой кислотосодержащего реагента. Пробы нефти, отобранные в мае, июне и сентябре характеризуют изменение их состава и свойств в результате закачки кислотосодержащего реагента.

Анализ физико-химических свойств нефти проводили по стандартным методикам [1, 2]. Определение плотности нефти проводили пикнометром по ГОСТ 3900-85. Определение плотности осуществляется при 20°C. Кинематическую вязкость определяли на капиллярном вискозиметре ВПЖ-3 согласно ГОСТ 33-2000. Вязкость определяли при 20°C по времени истечения нефти.

Кроме плотности и вязкости определяли содержание компонентов в остатках нефти после отгона фракции н.к.<200 °С. Фракцию н.к.<200°C (бензины) из нефтей без воды выделяли методом атмосферной перегонки (ГОСТ 2177-99).

Асфальтены выделяли из остатков >200°C осадением 40-кратным избытком петролейного эфира методом Гольде.

Разделение деасфальтизата на масла и смолы проводили методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле марки АСК с последовательным элюированием смесью растворителей: петролейный эфир + четыреххлористый углерод (3:1) (элюат — масла); бензол (элюат — неполярные смолы) и изопропиловый спирт + бензол (1:1) (элюат — полярные смолы).

Термический анализ образцов добываемых нефтей проводили на дериватографе Q-1500D фирмы MOM в интервале температур 20-1000 °С при скорости нагрева печи 10⁰С/мин. Атмосфера в печи воздушная стационарная.

Углеводородный состав нефтей изучался методом высокотемпературной газожидкостной хроматографии и использованием хроматографа фирмы Perkin Elmer с пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температуры 20-360°C. На основании данных газо-жидкостной хроматографии методом внутренней нормализации определен индивидуальный углеводородный состав нефтей и рассчитаны показатели углеводородного состава: $V = \sum iC_{14-18} / \sum iC_{19-20}$, $D = \sum nC_{12-20} / \sum C_{21-35}$ и $\sum i / \sum n = \sum iC_{14-20} / \sum nC_{21-35}$, характеризующие соотношение легких и тяжелых изопреноидных углеводородов, соотношение легких и тяжелых парафиновых углеводородов нормального строения и суммарного соотношения содержания изопреноидных углеводородов и парафиновых углеводородов нормального строения, соответственно [3].

Обсуждение результатов

Сравнительный анализ показал, что плотность нефти скважины №х83 до воздействия чуть колеблется около среднего значения 0,920 г/см³, а кинематическая вязкость около значения 149,2 мм²/с. Для проб нефти, отобранных после проведения закачки кислотного реагента, увеличивается разброс и плотности, и вязкости неравномерно по

времени отбора проб. Среднее значение плотности по сравнению со значением исходных нефтей возрастает до 0,932 г/см³, а среднее значение кинематической вязкости – до 222,7 мм²/с. Увеличение вязкости может быть связано с увеличением содержания воды в пробах нефти (табл. 1).

Судя по средним значениям плотности скважины №х84, добываемой нефти после закачки кислотного реагента возрастает от 0,916 до 0,929 г/см³, а вязкость – от 116 до 144,5 мм²/с. Воды в пробах нефти из скв. х84 не обнаружено, поэтому вязкость нефтей изменяется в небольшом интервале значений. Экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения плотности и кинематической вязкости проб нефти скважин № х83 и х84, отобранные до и после применения кислотной обработки карбонатных пластов

№ обр.	№ скв.	Дата отбора	Плотность при 20°С, г/см ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с
1.	х83	27.02.13	0,918	130,1
3.		12.03.13	0,922	159,7
6.		11.04.13	0,920	157,7
<i>среднее</i>		<i>до обработки</i>	0,920	149,2
7.		22.05.13	0,919	125,2
8.		23.05.13	0,916	115,8
9.		24.05.13	0,925	169,0
10.		27.05.13	0,941	321,8
11.		28.05.13	0,946	203,6
12.		29.05.13	0,934	489,8
13.		30.05.13	0,953	190,4
14.		31.05.13	0,923	166,1
<i>среднее</i>		<i>после обработки</i>	0,932	222,7
15.		х84	27.02.13	0,917
16.	05.03.13		0,917	110,6
17.	12.03.13		0,917	112,1
19.	11.04.13		0,915	112,1
<i>среднее</i>	<i>до обработки</i>		0,916	116,3
20.	22.05.13		0,916	166,6
21.	24.05.13		0,919	129,9
22.	27.05.13		0,941	178,2
23.	28.05.13		0,922	142,8
24.	29.05.13		0,926	152,3
25.	30.05.13		0,921	143,2
26.	31.05.13		0,921	138,7
27.	01.06.13		0,921	104,5
<i>среднее</i>	<i>после обработки</i>	0,923	144,5	

Изменение компонентного состава нефти скважины №х83 также свидетельствует о некотором утяжелении нефти после закачки в пласт кислотсодержащего реагента. Наблюдается уменьшение среднего значения содержания в нефти бензиновых фракций на 2,5 %, масел – на 2,3%, увеличение содержания смол на 5,1 %, содержание асфальтенов практически не изменилось

По данным комплексного термического анализа нефти скважины №х83 наблюдается незначительное уменьшение показателя F. Увеличение показателя P для некоторых проб нефти связано, по-видимому, с увеличением в составе средней молекулы нефти окисленных структур.

Для нефти скважины №х84 наблюдается некоторое уменьшение показателя F, что подтверждает данные компонентного состава, и увеличение показателя P. Однако данные ИК-спектроскопии указывают на некоторое увеличение алифатичности с некоторым уменьшением разветвленности и уменьшением окисленности. Состав пробы нефти отобранной в сентябре, по данным термического анализа изменился в другом направлении, а именно увеличился показатель фракционного состава F и уменьшилась доля периферийных заместителей в ароматических структурах (уменьшение P). Возможно, что самые окисленные соединения растворились в водной фазе.

Углеводородный состав нефтей скважины №х83 по данным ГЖХ представлен геохимическими коэффициентами (табл. 2). Сравнение средних значений коэффициентов В и D, отражающих соотношение легких и тяжелых алканов изопреноидного и нормального строения соответственно, показывает, что содержание легких нормальных углеводородов несколько уменьшается, а легких изопреноидных чуть-чуть возрастает.

Таблица 2 – Геохимические показатели нефтей скважин № х83 и х84, отобранные до и после применения кислотной обработки карбонатных пластов

№ обр.	№ скв.	Дата отбора	$B = \frac{\sum nC_{14-18}}{\sum nC_{19-20}}$	$D = \frac{\sum nC_{12-20}}{\sum nC_{21-35}}$	$\Sigma i / \Sigma n = \frac{\sum nC_{14-20}}{\sum nC_{12-35}}$	
<i>До закачки</i>						
1.	х83	27.02.13	0,12	0,26	0,08	
3.		12.03.13	0,17	0,31	0,11	
4.		22.03.13	1,21	0,76	0,20	
<i>После закачки</i>						
7.		22.05.13	0,31	0,27	0,08	
9.		24.05.13	1,00	0,39	0,19	
10.		27.05.13	0,47	0,27	0,11	
11.		28.05.13	0,39	0,20	0,10	
12.		29.05.13	1,04	0,74	0,23	
13.		30.05.13	0,33	0,30	0,11	
14.		31.05.13	0,36	0,37	0,15	
<i>До закачки</i>						
16.		х84	05.03.13	1,33	0,44	0,21
17.			12.03.13	1,03	0,58	0,19
19.	11.04.13		0,56	0,31	0,06	
<i>После закачки</i>						
20.	22.05.13		0,50	0,30	0,04	
21.	24.05.13		0,20	0,26	0,06	
22.	27.05.13		0,26	0,36	0,12	
23.	28.05.13		0,25	0,29	0,07	
24.	29.05.13		1,72	0,40	0,16	
25.	30.05.13		1,85	0,48	0,16	
26.	31.05.13		1,37	0,47	0,15	
27.	01.06.13		1,06	0,44	0,18	

Следует обратить внимание на изменения в углеводородном составе проб нефти № х84 (табл. 2). А именно, состав нормальных алканов в пробах, отобранных как до, так и после закачки кислотного реагента изменяется очень мало, а состав изопреноидных углеводородов в пробах, отобранных после 28.05.13 г. заметно обогащен легкими гомологами.

При этом молекулярно-массовое распределение n-алканов с числом атомов углерода C₁₃-C₂₀ приобретает полимодальный характер. Приведенные данные могут быть свидетельством подключения к разработке пропластков с нефтью, для которой характерен более легкий углеводородный состав. Однако это предположение должно быть подтверждено геолого-промысловой информацией. Для уточнения механизма изменения состава необходимы дополнительные, более детальные исследования. Такие же методы исследования (определение углеводородного, фракционного и компонентного составов) проводились в работах [4,5].

Выводы

Анализ полученных экспериментальных данных позволил предположить следующие выводы:

1. По составу и физико-химическим свойствам проб нефти, отобранных до и после закачки в пласт реагента, из скважины №х83 не выявлено подключения к разработке низкопроницаемых зон пласта с более легкой нефтью.

2. Увеличение показателя F для пробы, отобранной из скв. №х84 в сентябре, большое увеличение содержания бензиновых фракций и алифатичности, а также обогащение углеводородного состава легкими изопреноидными алканами может подтвердить подключение зон пласта с более легкой нефтью, подкрепленное промысловыми данными.

Литература

1. Конторович А.Э. Современные методы анализа в органической геохимии.— Новосибирск, 1973, 100 с.
2. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: ГНТННГТЛ, 1962, 880 с.
3. Еременко Н.А., Максимова С.П. Аспекты генетических связей нефтей и органического вещества пород. - М.: Наука, 1986, 134с.
4. Барская Е.Е. /Барская Е.Е., Ганеева Ю.М, Юсупова Т.Н., Дьянова Д.И //Вестник Казанского Технологического Университета.- 2012.- №6 – С. 166-169.
5. Халикова Д.А. Особенности влияния состава нефтей месторождений Киргизии на формирование их физико-химических свойств /Халикова Д.А., Тухватуллина А.З., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. // Вестник Казанского Технологического Университета.- 2009.- №5 – С. 349-357.

© **О. В. Янаева** – магистр каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, janaeva16rus@rambler.ru; **Е. Е. Барская** – канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, barskaya@iops.ru; **Ю. М. Ганеева** – канд. хим. наук, науч. сотр. той же лаборатории, доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, ganeeva@iops.ru; **Е. С. Охотникова** – канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаб. химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, kateika07@yu.ru; **И. А. Гуськова** - д-р техн. наук, доц. каф. разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений АГНИ, guskovaagni1@rambler.ru; **А. Т. Габдрахманов** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры, 5bars10@rambler.ru; **Т. Н. Юсупова** - д-р хим. наук, проф., вед. науч. сотр. лаб. химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, yusupova@iops.ru.