


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра неорганической и физической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой
(д.х.н., профессор)
О.В. Андреев

18 июня 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

Определение остаточной нефтенасыщенности кернового материала на основе
трассерных исследований

Магистерская программа «04.04.01 Химия: Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнил (а) работу
Студент (ка) 2 курса
очной формы обучения



Якубенко
Анастасия
Витальевна

Научный руководитель
(к.х.н., профессор)



Хритохин
Николай
Александрович

Рецензент
(доцент кафедры общей и
специальной химии
строительного института
ФГБОУ ВО «ТИУ», к.х.н.)



Турнаева
Елена
Анатольевна

г. Тюмень, 2018

Реферат

с. 53, рис. 13, табл. 4, библи. 40.

Актуальность работы заключается в том, что существующие методы оценки нефтенасыщенности основаны на выполнении длительных и затратных процедур, например, каротаж. Разработка инструментальных методик, способных адекватно оценить нефтенасыщенность пласта, очень важна для выбора технологии третичных методов добычи нефти.

Целями данной работы являются применить метод разделяющихся трассеров для определения остаточной нефтенасыщенности в лабораторных условиях и подобрать оптимальные условия для наиболее полного извлечения нефти из кернового материала.

В качестве задач были определены следующие: измерить химические константы первичных и вторичных трассеров в разных условиях; провести стандартный цикл определения остаточной нефтенасыщенности до и после химического заводнения.

В ходе работы был использован стандартный метод газовой хроматографии.

Впервые в лабораторных условиях реализован метод разделяющихся трассеров для оценки исходной и остаточной нефтенасыщенности.

Оптимизированная методика расчета остаточной нефтенасыщенности, определяемая методом разделяющихся трассеров, может быть предложена нефтедобывающим компаниям для проведения этой процедуры, как на одиночной скважине, так и между двумя или более скважинами. Методом газовой хроматографии для трех месторождений Тюменского региона определены константы распределения метилацетата, этилацетата, этанола и метанола между рассолом и нефтью при пластовой температуре, а также константы скорости гидролиза исходного трассера при разной солености рассолов.

Оглавление

Принятые сокращения в работе.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Теоретическая часть.....	8
1.1 Капиллярная газовая хроматография.....	8
1.2 Кварцевая капиллярная колонка.....	9
1.3 Теория и принципы проверки одиночной колонки.....	10
1.4 Выбор и определение трассера одиночной колонки.....	15
1.5 Полевое испытание с маркерами, проведенными в период 2014 – 2015 года на Западном Салыме.....	18
2. Методы анализа.....	21
2.1 Методы ввода пробы в капиллярную колонку.....	21
2.2 Ввод пробы с делением потока.....	23
2.3 Механизм работы деления потока в линейном диапазоне концентраций компонентов.....	24
2.4 Форма вкладыша и наполнителя на процесс хроматографического разделения.....	26
2.5 Ручной и автоматический ввод пробы с использованием делителей потока	27
Глава 2. Экспериментальная часть.....	28
2.1 Реактивы и материалы.....	28
2.2 Приготовление растворов.....	28
2.3 Режим работы капиллярной колонки.....	29
2.4 Методика проведения эксперимента.....	30
2.5 Определение констант распределения нефти между водной фазой и нефтью	32
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	34
3.1 Определение константы гидролиза этилацетата в минерализованных водах	34

3.2 Отработка методики определения остаточной нефтенасыщенности.....	37
3.3 Определение остаточной нефтенасыщенности на колонке с реальным керном.....	43
3.4 Использование данных по определению остаточной нефтенасыщенности для моделирования потоков в пласте.....	45
Выводы.....	48
Список литературы.....	49

Принятые сокращения в работе:

НФ – неподвижная фаза

ГХ – газовая хроматография

ДАЖ – дозатор жидких проб

ПО – поровый объем

EtAc – этилацетат

EtOH – этанол

MeOH - метанол

ROS - измерение оставшейся нефтенасыщенности

SWTT - Single Well Trasser Test

Введение

В качестве стандартного метода измерения оставшейся нефтенасыщенности для заводнения (ROS) и усовершенствованных процессов извлечения нефти был принят метод одиночной проверки колонок. Преимущество этого метода заключается в предоставлении репрезентативной меры измерения, оставшейся нефтенасыщенности в условиях пласта в качестве альтернативы процедурам каротажа и керна [1-2].

С момента своего изобретения в 1970 году было выполнено более 200 проверок одиночных колонок в широком диапазоне условий и образований. Однако в литературе отсутствует информация о выполнении испытаний тестирования колонок в условиях высокой температуры и высокой солености (HT / HS), что означает как при температурах выше 100°C, так и в солености более 200 г/л. Насколько нам известно, до сих пор не было опубликовано никаких работ по показателям трассерных разделений в этих суровых условиях. Поиск альтернативных трассеров для таких условий является частью значительных усилий в области исследований и разработок, чтобы расширить возможности данного метода в диапазоне применимости [3, 4, 5, 6].

Эффективное управление заводнением возможно, если есть достоверная информация о гидродинамических процессах в разрабатываемом пласте. Одними из наиболее информативных прямых методов определения параметров межскважинного пространства являются трассерные (индикаторные) методы исследования пластов. Сейчас с помощью трассеров определяются истинные скорости движения жидкости в продуктивных отложениях, распределение потоков нагнетаемых агентов между пластами и скважинами, выявляются высокопроницаемые и трещиноватые участки пласта, зоны нарушения гидродинамической связи между отдельными участками залежи. Метод

позволяет осуществлять контроль обводнения добывающих скважин, оценивать текущую нефтенасыщенность пласта, коэффициент охвата пласта вытеснением.

На сегодняшний момент в Российской Федерации нет ни одной лаборатории, способной проводить трассерные исследования по стандартам. Создание современной лаборатории позволит нефтяным компаниям проводить комплекс работ по оценке нефтенасыщенности пластов с целью выбора необходимой технологии повышения нефтеотдачи.

Для отработки методики наиболее передовых трассерных исследований с применением так называемых разделяющихся маркеров предпринята попытка определить остаточную нефтенасыщенность дезентегрированного керна Западно-Салымского меторождения [1, 2, 7].

Глава 1. Теоретическая часть.

1.1 Капиллярная газовая хроматография

ГХ - это метод качественного и количественного анализа многокомпонентных смесей. Все виды хроматографии основаны на распределении соединения между подвижной и неподвижной фазами. Компоненты смеси распределяются между двумя фазами по-разному, в зависимости от их относительной растворимости или абсорбции в каждой фазе. Компонентами с большей растворимостью требуется большее время для выхода из слоя жидкой фазы, чем компонентам с меньшей растворимостью. В газожидкостной хроматографии подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), а не подвижной высокомолекулярная жидкость, нанесенная или на поверхность тонко измельченных частичек, или на стенки длинной капиллярной трубки.

В качестве газа - носителя обычно применяются He_2 , H_2 , N_2 , Ar_2 , (баллоны с сжатым газом). Поток газа-носителя, подаваемый на вход обогреваемого устройства ввода пробы, контролируется с помощью регулятора давления или вентиля тонкой регулировки газа-носителя. Хроматографическая колонка подсоединяется к выходному отверстию испарителя, и пробу вводят в поток газа-носителя при температуре, обеспечивающей полное испарения всех компонентов смеси. Обычно пробу вводят в испаритель с помощью шприца объемом несколько микролитров, иглой которого прокалывают резиновую уплотняющую прокладку, расположенную в испарителе. Детектор, присоединенный непосредственно к выходу колонки, регистрирует индивидуальные компоненты смеси по мере их элюирования. Детектор должен быть нечувствителен к газу-носителю, но чувствителен к элюируемым компонентам пробы.

Капиллярная ГХ применяется для разделения:

- сложных смесей;

- компонентов с близкими химическими и физическими свойствами;
- смесей, состоящих из большого числа разнообразных веществ [8].

1.2 Кварцевые капиллярные колонки

В качестве исходного материала подходят многие типы стекол, которые служат для получения гибких и прочных капилляров, но только синтетический плавленый кварц позволяет получить колонки с инертностью, необходимой для анализа таких веществ, как лекарственные препараты, пестициды, кислоты, амины и т.д.

Разработка и широкое распространение гибких кварцевых капиллярных колонок решительно изменило положения дел. Эти колонки изготавливают из чистого диоксида кремния (SiO_2), и после нанесения на наружную поверхность капилляра полиамидной или алюминиевой пленки они становятся очень прочными. В последние годы достигнуты значительные успехи в получении колонок высокого качества с заданным внутренним диаметром и толщиной пленки неподвижной фазы. Серийно выпускают гибкие кварцевые капиллярные колонки с полярными и неполярными неподвижными фазами, которые демонстрируют высокую эффективность и прекрасные аналитические способности. Такие колонки, несомненно, являются наилучшими для газовой хроматографии. Выпускаются колонки длиной от 10 до 100 м и внутренним диаметром 0.05-0.53 мм, слой неподвижной фазы толщиной от 0.1 до 0.8 мкм равномерно покрывает внутреннюю поверхность колонки. В качестве НФ используют полимеры, представляющие собой вязкую жидкость (OV-225), каучуки (OV-1, SE-30) или твердые вещества (карбовакс 20М, суперокс). Эти фазы растворяются в соответствующих растворителях и наносятся на внутреннюю поверхность капилляра. Дополнительное преимущество кварцевых капиллярных колонок является их гибкость, которая столь велика, что их можно завязать в узел и не сломать. Поэтому кварцевую капиллярную колонку можно

установить в любую модель газового хроматографа независимо от его конструкции [9].

Увеличение толщины пленки приводит к росту коэффициента емкости и, следовательно, к возрастанию удерживания и улучшения разделения [8].

Продолжительность анализа можно уменьшить, используя более короткие колонки, однако при этом снизится разрешение. Тем не менее, это не может быть серьезным недостатком, поскольку разрешения капиллярной колонки, как правило, более чем достаточно для удовлетворительного проведения анализа.

При проведении экспресс-анализов методом капиллярной ГХ используют колонки с внутренним диаметром, не превышающим 0.1 мм.

Наиболее серьезным ограничением при использовании капиллярных колонок малого диаметра является снижения емкости колонок по пробе. Емкость колонок определяет возможность определения высоких концентраций компонентов пробы. При превышении емкости колонки наблюдается ухудшения ее хроматографических характеристик. Превышения емкости колонки по пробе называют перегрузкой. На хроматограмме перегрузка выражается в появлении широких асимметричных пиков [10].

1.3 Теория и принципы проверки одиночной колонки

Трассер — это химическое соединение, которое добавляется к закачиваемой жидкости, чтобы изучать подземную поверхность. Трассер должен обладать незначительным влиянием на транспортирующие свойства нагнетаемой жидкости, например, плотность и вязкость [1].

Трассеры классифицируются согласно их свойствам на две категории:

1. Радиоактивные трассеры - это химические вещества, которые содержат радиоактивные изотопы и распадаются до стабильного состояния и могут испускать бета или гамма излучение, которое легко обнаружить. Самыми распространёнными радиоактивными трассерами являются тритий и вода,

которая содержит его. Вода, содержащая тритий детектируются при очень низких концентрациях, но с другой стороны тритий имеет очень маленькую проникающую способность.

2. Химические трассеры. Химические трассеры для воды подразделяются на красители, ионные и органические.

С практической точки зрения трассеры удобно делить согласно их отношению к фазам, в которых они существуют:

- Консервативные трассеры (не разделяющиеся) или «пассивные») - трассеры движутся с той же скоростью что и водная фаза без взаимодействия с другими существующими фазами в пласте. Консервативные трассеры должны быть стабильными при условиях пласта и иметь низкие показатели адсорбции по отношению к породе.

- Разделяющиеся трассеры – эти трассеры дополнительно растворимы в нефтяной или газовой фазе, находящейся в пласте. Растворимость трассеров в нефтяной или газовой фазе приводит к замедлению продвижения фронта трассера. Благодаря градиенту концентрации молекулы трассера распределяются из подвижной закачиваемой фазы в стационарную (нефть или газ). После продвижения основной массы, трассер распределяется обратно в водную фазу благодаря противоположному градиенту концентрации. Это и есть хроматографическая задержка которая служит основой для определения остаточной нефтенасыщенности [10, 11].

При проведении исследований выбранный трассер должен удовлетворять определенным условиям:

1. Не токсичность;
2. Доступность и низкая стоимость;
3. Хорошей растворимостью, низкие пределы детектирования;
4. Низкая фоновая природная концентрация;

5. Незначительный эффект на транспортные свойства (плотность, вязкость, pH и т.д.);
6. Стабильность или хорошо характеризованное разложение;
7. Отсутствие разделения между фазами (для консервативных трассеров);
8. Распределение между фазами (для разделяющихся трассеров);
9. Независимое от скорости потока распределение между фазами;
10. Отсутствие вытеснения ионов или адсорбции;
11. Никаких других химических взаимодействий с водой;

Введение трассера может быть выполнено в двух моделях для разных целей:

- Single well chemical tracer test.

SWCTT - это метод для измерения насыщенности нефти или для определения остаточной водной насыщенности. Этот метод состоит из измерения разницы во времени прибытия между одним разделяющимся трассером и консервативным трассером в одной скважине.

- Interwell tracer test.

В данном методе ввод трассера — это операция, выполняемая между двумя или более скважинами.

Любой из этих тестов может быть проведен с помощью ряда различных конфигураций скважины [2].

Проверки одиночной колонки основаны на простой хроматографической теории, где образование пласта с неподвижной остаточной нефтью действует как хроматографическая колонка, вызывающая разделение трассеров. Когда в колонку вводится вода, содержащая разделяющий трассер происходит его распределение между водной и органической фазой. В процессе его нахождения в водной фазе протекает процесс гидролиза, в результате чего появляется трассер-2. Причем исходный трассер выбирается, чтобы его производное не

распределялось в органическом слое (нефти). Распределение трассера между водой и нефтью определяется его коэффициентом распределения K_d . Этот термодинамический параметр может быть точно измерен в лаборатории в условиях пласта:

$$K_d = C_o / C_w \quad (1)$$

В уравнении 1 C_o и C_w представляют собой равновесную молярную концентрацию индикатора разделения в нефтяной и водной фазе.

Фактор запаздывания $(1 + \beta)$ является вторым параметром, необходимым для интерпретации модели. Он получен из теории хроматографии и определяется как:

$$1 + \beta = \frac{K_d ROS}{1 - ROS} + 1 \quad (2)$$

Из задержки поступления индикатора разделения, измеренного в поле $(1 + \beta)$ и значения K_d , полученного из лаборатории, значение оставшейся нефтенасыщенности для заводнения (ROS) можно вычислить из:

$$\frac{Q_p}{Q_n} = 1 + \beta \quad (3)$$

Где Q_p и Q_n – максимумы появления исходного и вторичного трассера [10, 11]. Трассеры, полученные из идеального испытания для определения остаточной нефтенасыщенности, показаны на рисунке 1.

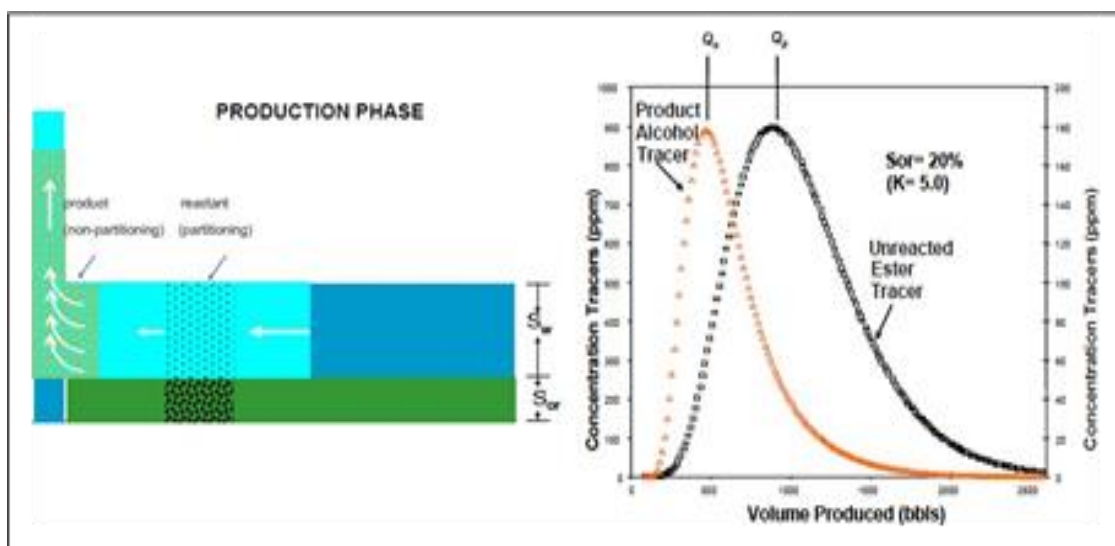


Рисунок 1. Типичная фаза обратного потока (идеальный профиль исходных трассеров).

Проверка одиночной колонки состоит из инъекции первичного индикатора разделения водного масла в зону испытания колонки-кандидата. Как правило, для испытания выбирается производитель высокого водоотвода, при условии, что тестовая зона может быть правильно изолирована. Траектория-рассол содержит примерно 1% от концентрации первичного индикатора. Его вводят в колонку, и она перераспределяется последующей инъекцией рассола до тех пор, пока индикатор не будет размещен в нескольких поровых объемах в колонке. Затем колонку закрывают, чтобы разрешить разделение индикатора между нефтью и водой. Фракция, которая остается в воде, гидролизуется и образует вторичный след, который имеет нерасширяющиеся характеристики. Степень реакции гидролиза контролируется скоростью реакции K_h . Наконец, создается колонка и контролируются профили концентрации обоих индикаторов. Из-за их различных коэффициентов распределения в системе вода / масло, два индикатора будут возвращаться на разных скоростях. Затем для определения оставшейся нефтенасыщенности используют разность времени прибытия обоих индикаторов. Первый шлак и общий объем, вводимый, обычно помечены нехимическими, не разделяющими

трассерами [10-12]. Инъекционная последовательность испытания одиночной колонки заключается в следующем:

- 1) Инъекция первичного ингибитора:
 - Концентрация индикатора покрытия 5000 ppm
 - Концентрация индикатора баланса материала 2500 ppm
 - концентрация первичного индикатора 10000 ppm
- 2) Проталкивающая инъекция
 - Концентрация индикатора баланса материала 2500 ppm
- 3) Замачивание
- 4) Фаза производства

1.4 Выбор и определение трассера одиночной колонки

Выбор трассера

Распределение трассера в одиночной колонки выбирается в зависимости от двух основных параметров: температуры и солености пласта. Эти два свойства контролируют степень реакции гидролиза, которая имеет место в течение периода закрытия, для генерации вторичного индикатора без разбиения. Правильный выбор сложного эфира, использующего эти два параметра, имеет решающее значение для гарантии того, что достаточное количество основного эфира останется после закрытия, которое должно быть обнаружено в течение периода исследования. Гидролиз 10% вводимого сложного эфира обычно считается нормальным нижним пределом для общего времени (T_{Total}) методов: время закрытия плюс инъекция и время выпуска продукта. Чувствительность колонки начинает страдать, когда 50% сложного эфира гидролизуеться во время эксперимента, и оно сильно влияет на 80% конверсии, что можно принять за абсолютный верхний предел [13]. Доля гидролизованного индикатора (X_h) дается приблизительно:

$$X_h = 1 - \exp\left[\frac{-k_h * t_{Total}}{1 + \beta}\right] \quad (4)$$

Где X_h - константа скорости гидролиза первого порядка для сложного эфира. Величина X_h зависит от выбора сложного эфира, но также от температуры пласта в качестве параметра первого порядка.

Корреляции были разработаны Динсом и Майоросом [13] для оценки значений K_d и K_h в зависимости от температуры (в °F) и солености для двух наиболее распространенных используемых трассеров: этилацетата и пропилформиата. Они показали, что форматы в 50-80 раз более реакционноспособны, чем соответствующие ацетаты, которые диктуют использование сложных эфиров формиата при низких пластовых температурах. Температура «кроссовера» между двумя типами сложных эфиров составляет около 49°C - 50°C. Над этой температурой должны быть предпочтительными ацетаты. Ацетаты использовались до 100°C в зависимости от солености резервуара. Если соленость высокая, то предпочтительным является более низкий температурный диапазон для ацетатов. Эти корреляции, установленные в следующих пределах солености и температуры: $0 < S < 200\ 000$ и $27^\circ\text{C} < T < 105^\circ\text{C}$. Тем не менее, много потенциала этанола все еще находится в резервуарах, где соленость обычно превышает 200 000, а температура может быть выше 100°C. В этих случаях отсутствует опубликованная информация о тестировании одиночной скважины и, возможно, отсутствие индикатора разделения скважины, дающего надежные результаты [14, 15, 16].

Измерение одиночной колонки

Наибольшим преимуществом метода одиночной колонки является объемный образец, который он пробует по сравнению с другими методами, а методы кернов и скважин, используемые для определения ROS, только на несколько кубических футов вокруг ствола скважины.

Уравнение 5 обеспечивает соотношение для вычисления требуемого объема индикатора для заданного радиуса исследования R и толщины коллектора H :

$$V_{Total} = (1 + \beta)\pi\phi R^2(1 - ROS)H \quad (5)$$

При условии, что мы хорошо знаем инъекционную способность кандидата, мы можем оценить общее время ввода для исследования, используя уравнение 6:

$$t_{inj} = \frac{V_{Total}}{Q_{inj}} \quad (6)$$

Затем необходимо добавить время опыта, учитывая производительность скважины и тот факт, что нам нужно вернуть по меньшей мере в два раза больше жидкости, чем мы вводим, чтобы гарантировать, что мы получим полные профили [11, 17]. Когда информации не хватает, мы можем обеспечить скорость сбора данных, которая будет равна скорости ввода $Q_{inj} = Q_{prod}$, а затем время производства можно оценить следующим образом:

$$t_{inj} = 2t_{inj} \quad (7)$$

Наилучшие результаты были получены при минимальном гидролизе во время фазы ввода и производства, сравнивая время вымачивания. Чтобы обеспечить эти критерии, время закрытия в два раза больше, чем общее время течения индикатора:

$$t_{soak} = 2(t_{inj} + t_{prod}) = 6t_{inj} \quad (8)$$

Таким образом, общее время тестирования определяется:

$$t_{Total} = t_{inj} + t_{prod} + t_{soak} = 9t_{inj} \quad (9)$$

Тогда уравнение 4 станет

$$X_h = 1 - \exp\left[\frac{-9k_h \cdot t_{Total}}{1 + \beta}\right] = 1 - \exp\left[\frac{-9k_h \pi \phi R^2 (1 - ROS) H}{Q_{inj}}\right] \quad (10)$$

Для данного случая, зная петрофизические свойства, толщину и скорость исследуемой зоны, эта формула может быть использована для оценки фракции гидролиза для разного радиуса исследования [11, 15, 17].

1.5 Полевое испытание с маркерами, проведенными в период 2014-2015 г. на Западном Салыме

Целями полевого испытания с маркерами является измерение эффективности заводнения и приобретение опыта работы с технологией ПАВ – полимерного заводнения. Путем сравнения остаточной нефтенасыщенности до и после заводнения в зоне испытания измеряется эффективность ПАВ – полимерного заводнения. Измерение остаточной нефтенасыщенности проводится при помощи хорошо известной и широко применяемой технологии закачки водных растворов, содержащих маркеры [18]. В качестве маркера использовался этилацетат, который в ходе исследования распределяется между неподвижной фазой и мобильной фазой. При закачке водного раствора, содержащего этилацетат, такое распределение маркера в нефть замедляет скорость его проникновения в пласт. После закачки строго отмерянного объема такой оторочки нагнетательную скважину закрывают на несколько дней. В это время происходит дальнейшее распределение маркера между фазами и гидролиз маркера, оставшегося в водной фазе, в этанол. Этанол плохо растворяется в нефти и остается преимущественно в воде. После этого в скважину спускают насос и откачивают закачанную жидкость. В добытой жидкости проводят измерения концентраций этилацетата и этанола и по этим данным вычисляют усредненную остаточную нефтенасыщенность зоны, охваченной исследованием. В связи с тем, что этанол не растворяется в нефти, он извлекается раньше этилацетата, находящегося преимущественно в нефти. В идеальном случае измерение концентраций как функция объема добытой жидкости представляет собой сдвинутые относительно друг друга колоколообразные кривые, как показано на рисунке 1.

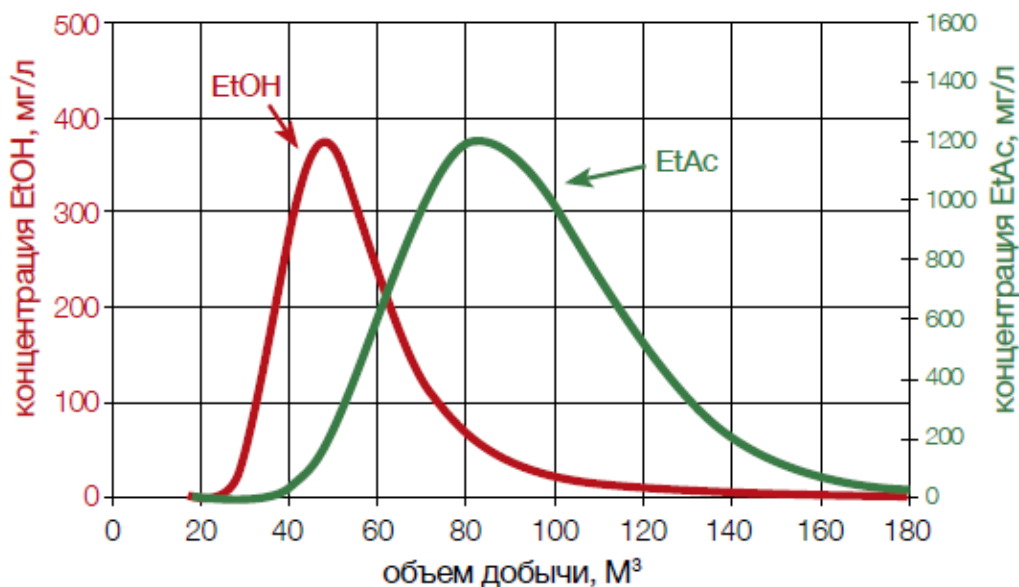


Рисунок 1. Результаты идеального теста с маркерами.

Сдвиг между пиками кривых концентраций этанола и этилацетата представляет собой меру остаточной нефтенасыщенности: чем больше сдвиг между пиками кривых, тем больше остаточная нефтенасыщенность. В реальном случае на форму кривых влияет множество факторов:

- перетоки между пластами;
- перераспределение жидкостей при закрытии скважины;
- постоянный гидролиз этилацетата;
- смещение закачанных оторочек из-за влияния соседних скважин.

Эти факторы значительно усложняет получение результатов исследования и увеличивает погрешность полученных результатов. Для лучшего отслеживания этилацетата в закачанную жидкость был добавлен пропанол. В данном случае он был использован, как маркер этилацетата [1-4].

Результаты полевых испытаний с маркерами на скважине Западно-Салымского месторождения представлены на рисунке 2. Измерение остаточной нефтенасыщенности при помощи маркеров было проведено до (рисунок 2а) и после закачки ПАВ – полимерной композиции (рисунок 2б). Разница в

горизонтальной плоскости между пиками кривых концентраций этанола и этилацетата, наблюдаемая до закачки ПАВ – полимерной композиции, практически исчезла после такого заводнения (рисунок 2). Из проведенных исследований можно сделать вывод, что закачка ПАВ - полимера привела к уменьшению остаточной нефтенасыщенности с 23% (до заводнения) до 2% (после заводнения) в зоне исследования. Значительное уменьшение остаточной нефтенасыщенности подтвердило высокую эффективность рецептуры раствора ПАВ – полимерной композиции в полевых условиях [19].

Таким образом, подбор реагентов ПАВ – полимерной композиции для месторождения состоит из 4-х этапов:

- 1) термическая и химическая стабильность;
- 2) подбор активных ПАВ для достижения низкого поверхностного натяжения;
- 3) оптимизация рецептуры ПАВ – полимерной композиции с использованием фильтрационных экспериментов на керне;
- 4) проверка работы химического раствора ПАВ – полимерной композиции в полевых условиях [20].

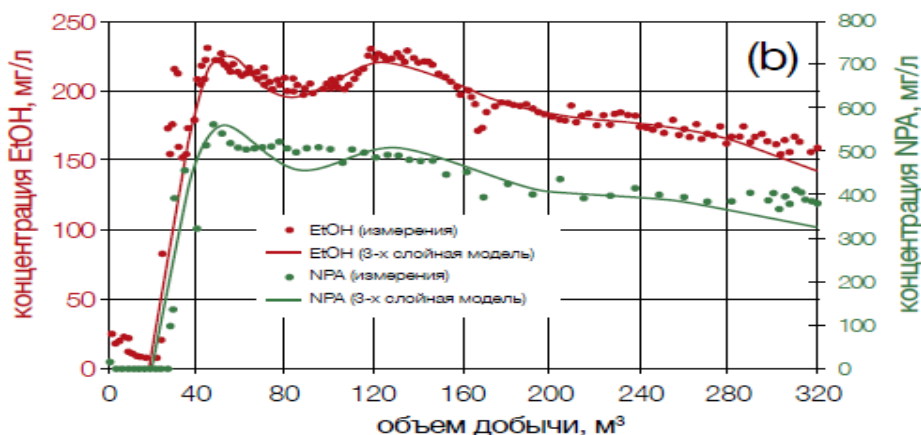
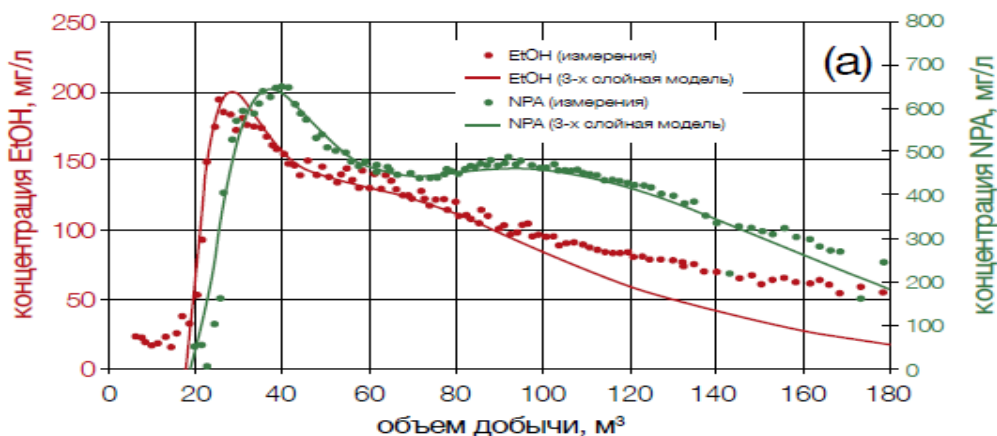


Рисунок 2. Результаты полевого испытания с маркерами до закачки ПАВ – полимерной композиции (а) и после закачки ПАВ – полимерной композиции (б) на месторождении Западный Салым.

2. Методы анализа.

2.1 Методы ввода пробы в капиллярную колонку

Процесс хроматографирования определяется множеством параметров колонки, например, ее внутренним диаметром, толщиной пленки НФ, емкостью колонки, видом и линейной скоростью газа-носителя, поэтому необходимо использовать различные варианты ввода пробы в капиллярную колонку. Соединения различной летучести и термической устойчивости в широком интервале концентраций можно проанализировать благодаря современной капиллярной газовой хроматографии [21].

Качественный и количественный хроматографический анализ показывает, что полученные результаты соответствуют истинному составу смеси. Результатом несовершенства метода ввода пробы являются возможные искажения, на которые влияют различных эффектов колонки, детектора или совокупности этих факторов. Система ввода некоторые компоненты пробы не может ввести количественно в колонку - это называется “дискриминационным” эффектом. В колонке возможна обратимая или необратимая адсорбция некоторых компонентов пробы. Кроме того, эффективность функционирования колонки может зависеть от условий ввода пробы.

Основное требование к системам ввода проба в колонку является полное соответствие состава пробы, введенной в виде узкой зоны, исходному составу анализируемой смеси. Ширина зоны должна быть такой, чтобы ее дисперсия была несущественной по сравнению с дисперсией, обусловленной размыванием пика. Общая измеренная дисперсия (δ) представляет собой сумму дисперсией:

$$\delta^2_m = \delta^2_c + \delta^2_i + \delta^2_{ex}; \quad (1.1)$$

где δ^2_m - измеренная вариация пика (общее размывания пика), δ_c - вариация пика в колонке, δ_i - вариация пика на входе в колонку, δ_{ex} - внеколлоначная вариация пика.

В современных капиллярных газохроматографических системах вклад внеколлоначной дисперсии близок к нулю, поэтому уравнение 1.1 упрощается:

$$\delta^2_m = \delta^2_c + \delta^2_i; \quad (1.2)$$

В уравнение 1.2 входят величины вариация пика на входе в колонку, поэтому вклад изменения исходной ширины зоны в общее размывания не так существен, как это можно было предположить.

Для введения пробы в виде узкой зоны используют два подхода. В первом подходе используют пробы 1 - 5 нл. Их вводят в устройство с делением потока. Пары пробы, которые образуются из-за высокой температуры при вводе пробы, разделяются на два потока с различными объемными скоростями. Если

использовать другой подход, то необходимо вводить всю пробу полностью в колонку, после этого широкая зона сразу же превращается в узкую. Сужения зоны происходит из-за термического эффекта растворителя или фокусирования посредством неподвижной фазы [22, 23].

2.2 Ввод пробы с делением потока

Сделанным первым методом в капиллярной газовой хроматографии был метод ввода пробы с делением потока. Устройство ввода пробы с делением потока представляет собой испаритель с отводом, через которое удаляется избытки растворителя и компоненты пробы. Пробу вводят с помощью шприца, он мгновенно испаряется, и небольшая часть парообразной пробы поступает в колонку, а её основная часть выводится из системы. Получение узких зон пробы на входе в колонку получается при использовании деления потока.

Заранее нагретый газ-носитель поступает в устройство ввода пробы, газовый поток разделяется, часть потока газа-носителя направляется вверх и омывает мембрану. Объемная скорость этого потока регулируется игольчатым вентилем. Основная часть потока газа-носителя поступает в камеру испарителя, представляющего собой вкладыш, сделанный из стекла или кварца. В камере испарения парообразная проба смешивается с газом-носителем. Смешанный поток разделяется на входе в колонку и небольшая часть потока поступает в колонку. Коэффициент деления потока регулируется вентилем тонкой регулировки или регулятором потока. Для обычных капиллярных колонок внутренним диаметром 0,22-0,32 мм его значения, как правило, составляет 1:20-1:50. Низкие соотношения деления потока могут быть реализованы в сочетании с фокусированием пробы. Для колонок с высокой емкостью, например, широких или с толстым слоем НФ, соотношение деления потока обычно низкие (1:5-1:20). В высокоскоростной капиллярной газовой хроматографии, где

используются колонки внутренним диаметрам 50-100 мкм, соотношения деления потока может превышать 1:1000.

При вводе пробы с делением потока получают очень высокую воспроизводимую величину удерживания. [8, 10].

2.3 Механизм работы делителя потока в линейном диапазоне концентраций компонентов

Линейность характеризует качество работы делителя потока, когда он направляет в колонку лишь некоторую долю в введенной пробы. В делителе, обладающем низкой линейностью по-разному может происходить деления низкокипящих и высококипящих веществ.

В идеале анализируемую пробу необходимо испарить, тщательно перемешать и перед делением дать ей расширяться. За точкой деления необходимо иметь достаточный буферный объем для уменьшения флуктуации давления, которые могут возникнуть при испарении пробы. Желательно, чтобы до момента деления вводимая проба вступала в контакт только со стеклянными поверхностями, и стеклянные камеры, в которых происходит испарение, смешение и расширение, можно было вынимать для периодической чистки и дезактивации [9].

На работу делителя потока может влиять природа анализируемой пробы, её размер, температура испарительной камеры и соотношения деления потока. Температура испарительной камеры должна быть как можно ближе к температуре кипения наиболее высоких кипящих компонентов разделяемой смеси.

Если не учитывать состав анализируемой пробы, можно выделить два фактора, которые оказывают сильное влияние на линейность деления: соотношения деления и температура испарителя.

Проявление нелинейности деления потока объясняется дискриминацией компонентов пробы, т.е. характеристиками устройства ввода. Линейность деления потока означает, что соотношения деления потока в точке деления равно предварительно установленному и одинаковому для всех компонентов пробы. Если смесь содержит компоненты с разной летучестью, полярностью, и концентрацией, то линейное деление потока невозможно, независимо от дискриминации.

Нелинейность деления потока обусловлена рядом причин:

- различной скоростью диффузии компонентов пробы;
- неполным испарением;
- нестабильные соотношения деления потока.

Минимальное нелинейное деление потока удается при полном испарении пробы с последующим перемешиванием ее с газом-носителем до введения в колонку.

Для того чтобы снизить фракционирования пробы при ее вводе или уменьшить дискриминацию пробы, обусловленную различной летучестью ее компонентов, необходимо оптимизировать методику ввода пробы. Оптимизация ввода пробы, а также максимальная правильность и воспроизводимость легче всего достигаются, если компоненты пробы близки по летучести.

При необходимости анализа небольших количеств смеси, содержащей нестабильные соединения, наилучшим может оказаться ввод пробы без деления потока.

Недостаток делителя потока состоит в том, что большая часть пробы выводится в атмосферу и не используется для анализа [8-11].

2.4 Форма вкладыша и наполнителя на процесс хроматографического разделения

В [9] отмечается, что часто в месте деления проба подставляет собой смесь паров и неоднородных капель.

Для того чтобы избежать неоднородности этой смеси следует:

- повышать температуру ввода пробы;
- использовать оптимальную конфигурацию устройства ввода и стеклянных вкладышей.

Для достижения эффективного теплопереноса и тщательного смешения газа-носителя с испаренной пробой были предложены различные виды стеклянных вкладышей:

- незаполненные трубки; короткие трубки; заполненные стекловатой и помещенные в месте деления потока или в области ввода пробы;
- длинные и узкие трубки со стекловатой;
- трубки, заполненные носителем или стеклянными шариками;
- трубки, переменного диаметра;
- трубки Дженнингса и т.д.

Использование таких вкладышей в иногда помогает уменьшить дискриминацию компонентов пробы, но иногда может привести к еще большей дискриминации других компонентов [7].

Однако в некоторых случаях использование вкладышей с насадкой приводит к размыванию пика, особенно если вкладыш плотно заполнен насадкой. Это размывание обусловлено диффузией через насадку, причем предполагается, что во вкладыше не происходит ни адсорбции, ни разделения компонентов пробы. Для того чтобы избежать размывания пика, прибегают к термическому фокусированию пробы в капиллярной колонке. В большинстве случаев теплоперенос в пустом, не заполненном вкладыше достаточен, для того чтобы вся проба в нем испарилась.

Если использовать вкладыш без насадки неэффективно, можно заменить их вкладышами, неплотно упакованными стекловатой или стеклянными шариками, но необходимо помнить о возможности адсорбции и разложения компонентов пробы на этих насадках [9].

2.5 Ручной и автоматический ввод пробы с использованием делителей потока

Цель очень быстрого ввода пробы состоит в том, чтобы все стадии осуществлялись очень быстро - за время, недостаточное для нагрева иглы. Тогда в игле не происходит испарение пробы испарения. Следовательно, объем пробы, вводимый в колонку, предварительно равен установленному. Длительность нахождения иглы в устройстве ввода определяется промежутком времени между прокалыванием иглой нижней части мембраны при вводе пробы и прохождением этой точки при ее удалении. Как указано в работах [9], что, если продолжительность нахождения иглы в устройстве ввода не превышает 500 мс, фракционирования пробы не происходит. При автоматическом вводе пробы может наблюдаться небольшое отклонение, от линейности объясняется не дискриминацией в игле шприца, а в большей степени нелинейностью деления потока.

Автоматический дозатор жидких проб служит для автоматического ввода пробы. ДАЖ относится к устройству робототехники. С помощью компьютера устанавливаются параметры набора и ввода пробы. Минимальный объем вводимой пробы равен 0.5 мкл.

Оптимизация методики ввода пробы необходима для того чтобы снизить фракционирования пробы при ее вводе или уменьшить дискриминацию пробы, обусловленную различной летучестью ее компонентов. Если компоненты пробы близки по летучести, то оптимизация ввода пробы, максимальная правильность и воспроизводимость достигаются легче всего [9].

Глава 2. Экспериментальная часть.

2.1 Реактивы и материалы

1. Газовый хроматограф “Кристалл-2000 М”
2. Кварцевая капиллярная колонка фирмы HP FFAP длиной 50 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщиной пленки неподвижной фазы 0.52 мкм.
3. Газ - носитель – аргон
4. Насос высокого давления Питон - 2
5. Хроматографическая колонка объемом 10 см³
6. Водный раствор (имитация пластовой воды)
7. Метанол по ТУ 6-09-1709, х.ч.
8. Спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 5962
9. Этилацетат по ТУ 6-09-402-87, х.ч.
10. ПАВ - полимерная композиция

2.2 Приготовление растворов

1. Приготовление водного раствора (имитация пластовой воды)

Состав пластовой воды Западно-Салымского месторождения:

Соль	Доза соли, мг/л	Доля соли, г	Доза соли, %
NaCl	11862	11,862	1,18% ≈ 1,2%
KCl	90	0,09	0,009
MgCl ₂ * 6H ₂ O	315	0,315	0,035
CaCl ₂ * 2H ₂ O	351	0,351	0,0351
NaHCO ₃	42	0,042	0,0042

2. ПАВ – полимерная композиция

Вещество	Масса, г
ГС 25/15/5, старая партия	0,314
Сульфанол	0,059
С 25/15/25	0,074
ИБС	1
NaCl	0,328
Полимер AN	0,1
Рассол (пластовая вода)	38,225

3. Приготовление этилацетата в рассоле, содержащем фиксированную концентрацию метанола

Состав этилацетата:

Вещество	Масса, мг
Метанол	100
Этилацет	100
Рассол (пластовая вода)	50 мл

2.3 Режим работы капиллярной колонки

Анализ приготовленных искусственных смесей проводили в следующих условиях: капиллярная колонка FFAP, длиной 50 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщиной пленки неподвижной фазы 0.48 мкм;

Анализ проводили, используя различные температурные режимы:

Режим с программированием температуры термостата:

Температура испарителя: 190°C;

Температура детектора: 230°C;

Температура колонки: 75°C;

Скорость газа 1: 65.5 мл/мин;

Скорость газа 2: 63.9 мл/мин;

Скорость газа 3: 10 мл/мин;

Скорость потока водорода: 40 мл/мин;

Скорость потока воздуха: 200 мл/мин;

Газ: Аргон

2.4 Методика проведения эксперимента

Аппарат Сокслета используют для кварцевого песка. Аппарат устанавливается на круглодонную колбу, в неё помещается экстрагирующий растворитель (в данном случае хлороформ), и снабжается обратным



холодильником. В центре находится резервуар с гильзой, которая сделана из плотного картона или бумаги и заполненная твёрдым образцом (песок), из которого будет производиться экстракция. Хлороформ нагревают до температуры кипения, его пары проходя по боковому отводу, затем они попадают на обратный холодильник, где конденсируются и стекают в гильзу. Когда гильза заполняется жидкостью, она опустошается, раствор вещества сливается в исходную колбу и цикл повторяется снова. Прибор может производить многократную экстракцию, при этом экстрагируемое вещество накапливается в основной колбе.

Эффективность экстракции дополнительно увеличивается, так как гильза находится над колбой и нагревается парами кипящего хлороформа [24, 25].

Для испытания методики оценки остаточной нефтенасыщенности использовали образец керна с Западно-Салымского месторождения.

Крупные осколки кернавого материала дезинтегрировали на шнековой мельнице. Мелкие образцы породы размалывали в ступке и отбирали фракцию 0,1-0,20 или 0,20-0,315 мм. В хроматографическую колонку объемом 10 см³ насыпным способом помещали дезинтегрированный керн. Уплотняли керн вакуумированием. Герметизировали колонку фиттингами с мембранными фильтрами. Определяли массу колонки с керном [20].

Заполняли колонку водной фазой, имитирующую пластовую воду месторождения. Прокачивали не менее 50 мл рассола. По разнице масс колонки с рассолом и заполненной сухим керном рассчитывали поровый объем (с учетом плотности водной фазы).

После определения порового объема мы заполнили колонку сырой нефтью смешанной с гептаном в соотношении 1 к 3 (гептан-нефть). Затем вытеснили нефть рассолом, имитируя технологию заводнения.

Стабилизировали колонку путем прокачки не менее 5 - 6 поровых объемов рассола, содержащих 2000 ppm метанола [1, 7, 9]. Жидкости поступают в колонку снизу-вверх. Раствор рассола поступает непрерывно, пока остаточная нефтенасыщенность не достигает уровня от 20 до 40%. Выходящую водонефтяную фазу отбирали в мерную пробирку. Определяли объем нефти, извлеченной рассолом. В таблице 1 сведены характеристики колонок.

Таблица 1.

	Колонка-1	Колонка-2	Колонка -3	Колонка-4
V (колонки), см ³	10	10	10	10
m (колонки), г	47,441	47,877	47,389	48,556
m (колонка+кern), г	55,631	55,982	55,969	57,168
m (кern), г	8,190	8,105	8,580	8,612
V (пор), см ³	2,465	3,153	2,321	1,956

Для закачки трассера был приготовлен раствор исходного трассера (этилацетата, 2000 ppm) в пластовой воде, содержащей 2000 ppm метанола (внутренний стандарт). В колонку вводили один ПО раствора трассера 1. В качестве проталкивающего рассола использовали модель пластовой воды, содержащей 2000 ppm метанола (объем 0,2-0,5 поровых объема). Вход и выход колонки герметизировали заглушками и помещали в термостат на 3-4 суток (85°C).

По истечении времени экспозиции подсоединяли колонку в направлении, противоположном закачке трассера. Прокачивали через колонку более 1 ПО рассола, содержащего 2000 ppm метанола. Собирали в микропробирки по 100 мкл выходящей водной фазы (не менее 50-60 пробирок).

В тот же день анализировали образцы на содержание метанола, этилацетата и трассера-2 – этилового спирта методом капиллярной газовой хроматографии (колонка FFAP, 50*0.32мм, детектор ПИД).

Строили зависимости выхода отношения площадей пиков этилацетата и этанола от номера пробирки (можно провести пересчет в ПО). Предложенный вариант оценки остаточной нефтенасыщенности не описан в доступной литературе по данной теме. Последующий анализ выходных кривых исходного и производного трассера показал, что более точным методом является метод внутреннего стандарта [4, 6, 10].

2.5 Определение констант распределения нефти между водной фазой и нефтью

Константы распределения этилацетата (трассер-1) и этанола (трассер-2), а также возможного продукта (метилацетата), который может образоваться в реакции переэтерификации (в присутствии метанола) определяли методом капиллярной газовой хроматографии. Для этой цели смешивали равные объемы нефти и водного раствора 4 компонентов и выдерживали 24 часа при 85°C,

после времени экспозиции отбирали водную фазу и анализировали на газовом хроматографе. На рисунке 2.1 представлена типичная хроматограмма водной фазы. По отношению площадей пиков компонентов исходного раствора до выдержки с нефтью к площадям пиков компонентов после распределения рассчитывали соответствующие величины K_d [26, 27]. В таблице 2.1 сведены усредненные значения K_d (n=5)

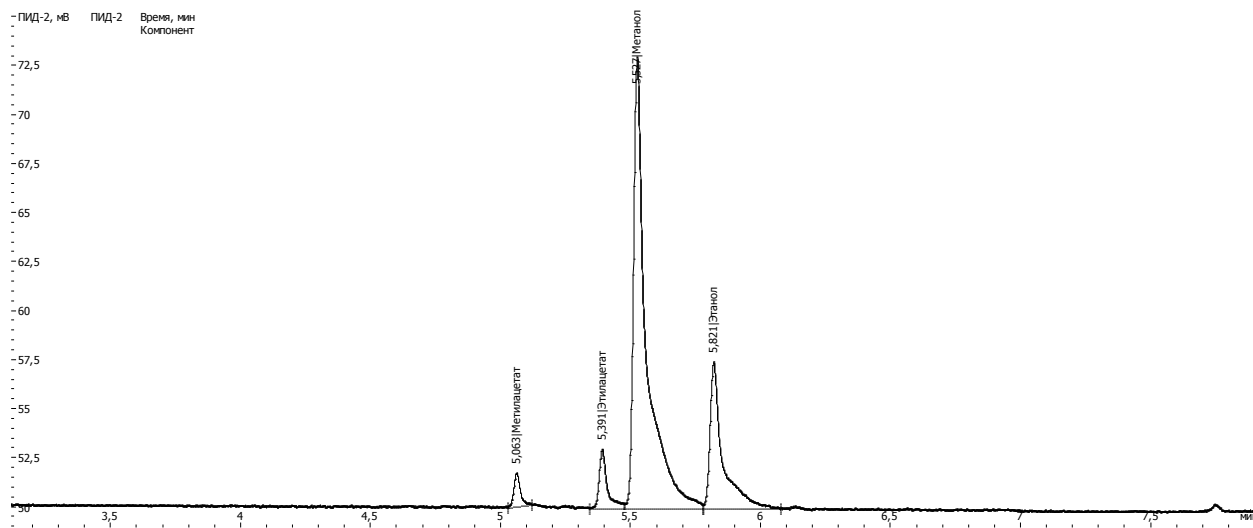


Рисунок 2.1. Фрагмент хроматограммы водного раствора спиртов и сложных эфиров после выдержки с нефтью

Таблица 2.1. Средние величины K_d , определенных методом газовой хроматографии (n=5)

Компонент	K_d
MeAc	1,59
EtAc	3,86
MeOH	1
EtOH	0,96

Как видно, данный метод позволяет определять константы распределения для всех компонентов. Причем для спиртов он равен 1, что свидетельствует об отсутствии их перехода в нефть при температуре пласта.

Глава 3 изъята автором.

Выводы:

Проведенные исследования позволяют сделать основные выводы:

1. Методом газовой хроматографии для трех месторождений Тюменского региона определены константы распределения метилацетата, этилацетата, этанола и метанола между рассолом и нефтью при пластовой температуре, а также константы скорости гидролиза исходного трассера при разной солености рассолов.
2. Разработанный ПАВ-полимерный состав не оказал существенного влияния на константы распределения и гидролиза трассера в условиях лабораторного эксперимента.
3. Впервые в лабораторных условиях реализован метод разделяющихся трассеров (индикаторов) для оценки исходной и остаточной нефтенасыщенности. На реальном керне определена остаточная нефтенасыщенность (ROS) которая составила 37,7% после заводнения и 6,5 % для керна, отмытого ПАВ-полимерной композицией.
4. Оптимизированная методика расчета остаточной нефтенасыщенности, определяемая методом разделяющихся трассеров (индикаторов), может быть предложена нефтедобывающим компаниям для проведения этой процедуры, как на одиночной скважине, так и между двумя или более скважинами.

Список литературы

1. Deans, H.A. "Method of Determining Fluid Saturations in Reservoirs". U.S. Patent 3623842 (1971).
2. Deans, H.A. and Majoros, S. "The Single-Well Chemical Tracer Method for Measuring Residual Oil Saturation" Final Report, DOE/BC/2006-18 (1980).
3. Hernandez et al Single Well Chemical Tracer tests to Determine ASP injection Efficiency at Lagomor Area, lake Maracaibo, Venezuela. SPE 75122, presented at the SPE Oil Recovery Symposium in Tulsa, Improved Oklahoma, Apr 2002
4. Holland, K.M and Porter, L.T "Single Well EvaluPrograma for Mition cellar/Polymer recovery, Main and 99th West Pools, West Coyote Field, California. SPE 11990, presented at 58 SPE Annual technical Conference and Exhibition, San Fransisco, CA Octb 1983.
5. Jerauld, G.R, Mouhamamadi, H, and Webb, K.J. "Interpretating Single Well Tracer Tests" SPE Improved Oil recovery Sy mposium Tulsa April 2010
6. McGuire, P.L, Chatham, J.R, Paskvan, F.K, Sommer, D.M, Carini, F.H "Low Salinity Oil recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope" SPE 39903 presented at the SPE Western regional Meeting, Irvin CA April 2005.
7. Romero, et alC. : "Single-Well Chemical Tracer Tests TT) exp(SW erience in the Mature Handil Field: Evaluating Stakes before launching an EOR Project". Paper B28. 15th EAGE European Symposium on Improved Oil Recovery. Paris, France. April 2009.
8. Phitlips R., Wolftrommer R., Freeman R. Hewlett-Packard Application Note AN 228-16
9. Высокоэффективная газовая хроматография. / Под рел. К. Хайвера / Пер. с англ. М. А. Кожевник. / под ред. В. Г. Березкииа. / Москва «МИР» 1993.
10. С. К- Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2end, Bell, London, 1969, chapter 15.
11. J. P. Hardy, S. L. Kerrin, and S. L. Manatt, J. Org. Chem., 1973, 38, 4196.

-
12. F Cortese and L. Bauman, J. Amer. Chem. Soc, 1935, 57, 1393.
 13. Лукашенко В.Н. Химическая кинетика и катализ / В.Н. Лукашенко. – М.: Наука, 1979. – С. 9.
 14. Слинко М.Г. Моделирование химических реакторов / М.Г. Слинко. – Новосибирск: Наука, 1968.
 15. Химическая энциклопедия Т.5 / под ред. Н.С. Зефирова. М: 1998.
 16. E. K. Euranto, cc. 1, chapter 11.
 17. Org. Synth. Coll. Vol. 1, 2 (1941), Coll. Vol. 2 (1943), Coll Vol 4 (1963), Vols. 40—56 (1960—1977).
 18. Tang, J, Zhang, P. “Determination of Residual Oil Saturation in A Carbonate Reservoir” SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference held in Kuala Lumpur, Malaysia, October 2001.
 19. Skrettingland K, Holt T, Tweheyo M.T, and Skjevraak I. “Snorre Low Salinity Water Injection-Core Flooding and Single Well Field Pilot, SPE 12877, presented at the SPE proved Oil recovery Symposium in Tulsa, OK April 2010.
 20. Y.E. Volokitin, M.Y. Shuster, V.M. Karpan, I.N. Koltsov (Salym Petroleum Development N.V.), A.G. Skripkin “Laboratory and Field Tests for an ASP Flooding Project” www.chemtracers.com
 21. B. J. Ben Shiau, SPE, Tzu-Ping Hsu, SPE, Prapas, Lohateeraparp, SPE, Wei Wan, SPE, Zhixun Lin, Bruce L. Roberts, SPE, Jeffrey H. Harwell, “Повышение нефтеотдачи путем химического заводнения коллекторов с повышенным содержанием солей” SPE 154260, 2012.
 22. Aymen Mechergui, Carolina Romero, Danielle Morel “Feasibility Study of Single Well Tracer Test for High Salinity and High Temperature Reservoirs” SPE 161618, November 2012.
 - 23 A. Mechergui, N. Agenet, C. Romero, M. Ngyuen Total E&P, J. Batlas Total E&P Indonesi “Design, Operation, and Laboratory Work for Single-Well Tracer Test Campaign in Handil Field Indonesia” SPE 165227

-
24. J. Nieuwerf, A. Weatherill, M. Bouts, A.Kassim, F. Stoica “Salym Chemical EOR Project, Integration Leads the Way to Success” SPE 136328, October 2010.
25. Gary R. Jerauld, Hourshad Mohammadi, and Kevin. Webb, SPE 129724, BP, presented at the SPE Oil Recovery Symposium in Tulsa, Improved Oklahoma, USA, 24 - 28 April 2010.
26. Abdul Manap, A.A. Chong, M.O. Sai, R. M. et.al. 2011. Evaluation of Alkali – Surfactant Effectiveness Through Single Well Test Pilot in a Malaysian Offshore Field Environment. Presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, 19 – 21 Jule. SPE 144150 – MS. <http://dx.doi.org/10.2118/144150-MS>.
27. H.A. Deans and C.T. Carlisle, 2007. The Single – Well Chemical Tracer Test – A Method for Measuring Reservoir Fluid Saturations In Situ. In Petroleum Engineering Handbook, Vol.5, ed. L. W. Lake Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers.