

УДК 66.086.4

Д. Д. Валешина, Г. П. Каюкова, Д. А. Феокистов,
В. П. Морозов, А. И. Лахова

ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗЕЙ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОРОДАХ И ГРУППОВЫМ СОСТАВОМ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ПОРОД ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ключевые слова: органическое вещество, тяжелая нефть, термический анализ, групповой состав, корреляционные зависимости.

Статья посвящена изучению закономерностей изменения группового состава (содержания насыщенных углеводородов, ароматических соединений, смол и асфальтенов) в экстрактах из нефти – и битумсодержащих образцов пород, отобранных из интервала глубин 117,5-187 м пермских отложений Ашальчинского месторождения, в зависимости от общего содержания ОБ в данных породах. По разрезу отдельных скважин выявлены взаимосвязи между содержанием ОБ в породах и его фракционным составом. Показано, что с увеличением содержания карбонатной составляющей в породах в них снижается содержание ОБ и легких подвижных углеводородов. Это согласуется с более низким содержанием насыщенных и ароматических углеводородов в экстрактах из данных пород с увеличением в них содержания асфальтенов, что указывает на протекание более интенсивных окислительных процессов в данных зонах продуктивных пластов пермских отложений.

Keywords: organic matter, heavy oil, thermal analysis, group composition, correlation dependencies.

The article is devoted to the study of the regularities of changes in the group composition (content of saturated hydrocarbons, aromatic compounds, resins and asphaltenes) in extracts from oil and bitumen containing rock samples taken from the depth interval 117.5-187 m of the Permian deposits of the Ashalchinskoye field, depending on the total content of OM in these rocks. The relationship between the content of OM in rocks and its fractional composition is revealed in the section of individual wells. It is shown that with an increase in the carbonate content in rocks, the content of OM and light mobile hydrocarbons is reduced in them. This is consistent with a lower content of saturated and aromatic hydrocarbons in extracts from these rocks with an increase in the content of asphaltenes, which indicates the flow of more intensive oxidation processes in these zones of productive strata of Permian deposits.

Введение

На сегодняшний день запасы легких нефтей в России стремительно продолжают истощаться, а открытие новых крупных месторождений не прогнозируется. В такой ситуации хорошей альтернативой могут служить запасы тяжелой высоковязкой, или битуминозной нефти, залежи которых широко распространены в пермских отложениях на территории Республики Татарстан (РТ). Основные скопления сверхвязкой нефти сосредоточены в шешминском горизонте уфимского яруса пермской системы. По разным оценкам, в РТ запасы тяжелой нефти составляют от двух до семи миллиардов тонн [1], что образует треть всех разведанных в России резервов этой категории нефти. Также в Татарстане выявлено более 450 залежей битумов. Нефть, которая залегает на данной территории, по плотности является средней и тяжелой, из-за высокого содержания в ней смол и асфальтенов [2], а по качеству является высокосернистой и высоковязкой, что приводит к высоким денежным затратам на ее добычу и переработку [3]. В настоящее время для успешного освоения пластов с тяжелой нефтью необходимо создание новых высокоэффективных технологий [4,5].

На практике показали свою эффективность такие технологии, включающие процесс добычи тяжелой нефти с добавлением растворителя в продуктивный пласт (Solvent Aided Process SAP) [3] и процесс извлечения ее растворителями в парообразном состоянии (Vapor Extraction VAPEX) [6]. Используются технологии внутрипластового горения с применением горизонтальных скважин (Toe to Heel Air

Injection - THAI), а также новая технология CAPRI™ (CAlytic upgradiNg PROcess «in situ») на базе THAI, предполагающая использование при паровом воздействии на пласт катализаторов окисления [3]. В Татарстане на Ашальчинском месторождении проводится опытно-промышленная разработка залежей тяжелой нефти с применением метода парового дренажа Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD) [3]. Для внедрения таких nano технологий на конкретных месторождениях тяжелых нефтей территории Татарстана требуется огромный «багаж» знаний о составе и свойствах нефти [7] и нефтегенерационном потенциале вмещающих их пород.

Цель данной работы – оценка нефтегенерационного потенциала пермских отложений на основании установления взаимосвязей между групповым составом тяжелой нефти, извлекаемой из пород, и содержанием и составом ОБ в данных породах.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили 11 образцов нефте- и битумсодержащих пород, отобранных из скважин 24, 9, 106 и 107 в интервале глубин от 117,5 до 188,6 м шешминского горизонта Ашальчинского месторождения.

Анализ образцов пород на содержание ОБ и его термической устойчивости выполнен на приборе синхронного термического анализа STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) с программным обеспечением Netzsch Proteus Thermal Analysis в К(П)ФУ. Условия измерений: окислительная среда (воздух),

скорость нагрева – 10°C/мин. Температурный диапазон – 20–1000°C. Обработка кривых ТГ – ДТА проведена на компьютере с использованием штатного программного обеспечения Netzsch Proteus Thermal Analysis.

Экстракцию нефти из пород проводили в аппарате Соклетта смесью органических растворителей: бензол, хлороформ, изопропиловый спирт, взятых в равных соотношениях [8]. Групповой состав определяли методом SARA-анализа [9]. Первоначально выделяли асфальтены, путем осаждения их из экстрактов в 40-кратном объеме н-гексана. Далее мальтены разделяли на оксиде алюминия Al_2O_3 размером 0,160-0,250 мм на три аналитические группы, содержащие насыщенные углеводороды, ароматические соединения и смолы.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены данные термического анализа, показывающие потери массы исследован-

ных образцов пород при программируемом нагреве их от 20 до 1000°C.

Результаты анализа показали, что исследованные образцы нефте- и битумсодержащих пород отличаются по потерям массы в исследованных температурных интервалах.

Содержание ОВ оценивали по потерям массы пород в интервале температур 200-600°C. Потери массы в интервале температур 200-400°C (m_1) характеризуют содержание свободных углеводородов в породе, а в интервале температур 400-600°C (m_2) – содержание нерастворимой органики, которая разрушается при термическом воздействии.

Содержание ОВ изменяется от 1,72 до 9,12%, что свидетельствует о неоднородном его распределении в исследованных образцах пород из разных интервалов отбора. Отличительные особенности в составе ОВ находят свое отражение в значениях показателя фракционного состава $F = \Delta m_1(200-400^\circ C) / \Delta m_2(200-600^\circ C)$, представляющего собой отношение потери массы ОВ в указанных интервалах температур [10].

Таблица 1 - Данные термического анализа кернового материала, отобранного по разрезу скважин Ашальчинского месторождения

№	Интервал отбора, м	Потери массы ОВ (%) в интервалах температур от 20 до 1000 °С							*F	D (600-1000°C)
		20-300	200-400	400-600	600-800	800-1000	Σ ОВ (200-600°C)			
<i>Скважина 24</i>										
1	117,5-118,5	2,13	5,09	4,03	2,34	0,36	9,12	1,26	2,70	
2	121,5-123,5	1,25	3,52	3,26	3,60	0,22	6,78	1,08	3,82	
3	129-132	0,71	1,25	1,76	12,81	0,28	3,01	0,71	13,09	
<i>Скважина 9</i>										
4	141,6-148,6	0,40	1,68	1,31	5,29	5,25	2,99	1,28	10,54	
5	148,1-149,7	0,36	1,49	1,60	5,36	1,83	3,09	0,93	7,19	
6	152,9-154,9	0,39	1,19	1,20	4,65	0,54	2,39	0,99	5,19	
<i>Скважина 106</i>										
7	174,4-177,6	1,26	2,61	2,61	1,88	0,18	5,22	1,00	2,06	
8	187,0-188,6	1,79	4,52	4,00	1,85	0,14	8,52	1,13	1,99	
<i>Скважина 107</i>										
9	176,5-178,0	1,93	4,51	3,85	2,09	0,14	8,36	1,17	2,23	
10	181,0-182,7	0,92	2,91	2,56	3,50	0,19	5,47	1,14	3,69	
11	185,0-187,0	0,90	2,18	2,13	6,48	0,04	4,31	1,02	6,52	

* $F = \Delta m_1(200-400^\circ C) / \Delta m_2(200-600^\circ C)$

Тем не менее, по разрезу исследованных скважин, за некоторым исключением (скв. 106), выявляется определенная закономерность снижения содержания ОВ от верхней части разреза к нижней его части. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при низком содержании ОВ в породах в интервале температур 600-1000°C наблюдается значительная потеря их массы, что связывают с деструкцией карбонатной составляющей данных пород. Особенно это ярко проявляется в образце породы из интервала глубин 129-132 м нижней части разреза скв. 24.

В данной работе сумма потери масс образцов выше 600°C (m_3) обозначена как показатель $D = \Delta m_3(600-1000^\circ C)$, который использовали при исследова-

нии различных корреляционных зависимостей при оценке влияния на содержание и состав ОВ карбонатной составляющей исследованных пород.

По данным термического анализа после экстракции из пород свободных битуминозных компонентов содержание ОВ в них снижается.

Диаграммы, показывающие изменение содержания ОВ в образцах пород скв. 24 до и после экстракции, приведены на рис. 1. Из диаграмм следует, что на глубине залегания 117,5-118,5 м содержание ОВ в породах составляло 9,12 %, а после экстракции всего 2,12 %. В породе остается некоторая часть, как подвижной, так и нерастворимой неорганики. Из этого следует, что нерастворимая часть органики, типа керогена, полностью не разрушается в интервале температур 400-600°C.

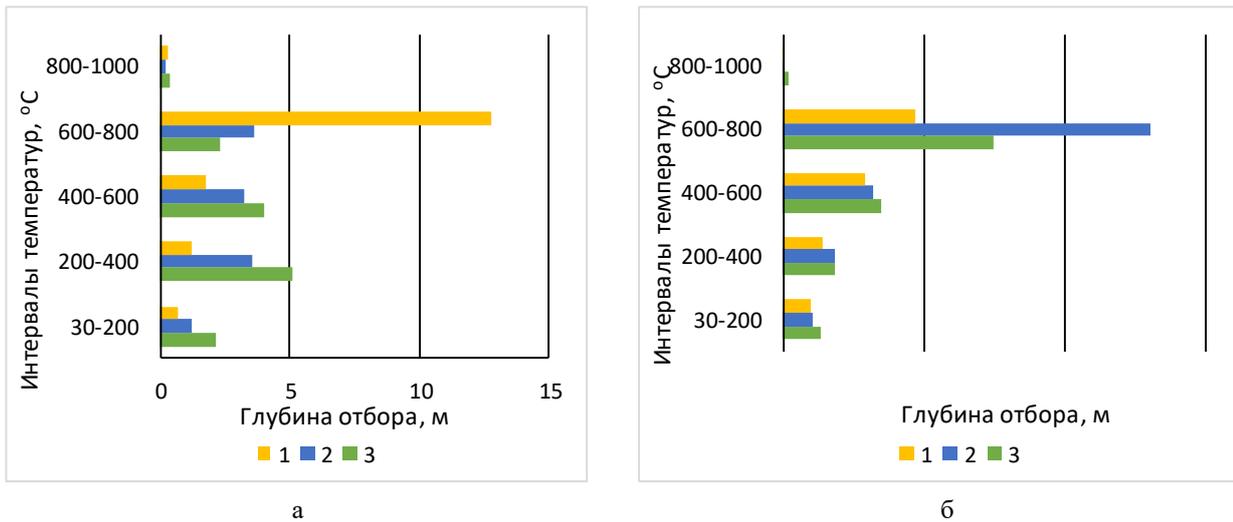


Рис. 1 - Диаграммы потерь массы нефтесодержащей породы по данным термического анализа по разрезу скв. 24: а - исходная порода; б - порода после экстракции. Интервалы глубин отбора образцов: 1 – 117,5-118,5 м; 2 – 121,5-123,5 м; 3 – 129-132 м

Исследование с применением метода статистического исследования [11] взаимосвязей между содержанием ОВ в породах и значениями показателя фракционного состава ОВ (F) и показателем D показало (рис. 2), что связи между этими показателями проявляются по разрезу не всех исследованных скважин. Так, существует высокая корреляционная связь между показателями фракционного состава ОВ и его содержанием в породах по разрезу скважин 24, 106, 107 ($R^2 > 0,7$), то есть с увеличением содержания ОВ в породах в них более высокое содержание легких углеводородов. В то время как для образцов пород из скв. 9 связь между данными параметрами менее значима ($R^2 = 0,63$), что может быть связано с различной степенью влияния на состав углеводородных флюидов вторичных гипергенных процессов, интенсивно протекающих в

определенных зонах распространения пермских отложений [3].

Между значениями показателей D и F ситуация обратная: с увеличением в породах содержания карбонатов доля легких углеводородов в них снижается. Это подтверждает более интенсивное протекание процессов выветривания и биохимического окисления в карбонатных коллекторах.

В таблице 2 представлены результаты группового состава экстрактов из выше рассмотренных образцов пород. Во всех исследованных скважинах вниз по разрезу снижается выход экстрактов, наблюдаются и заметные изменения в групповом составе.

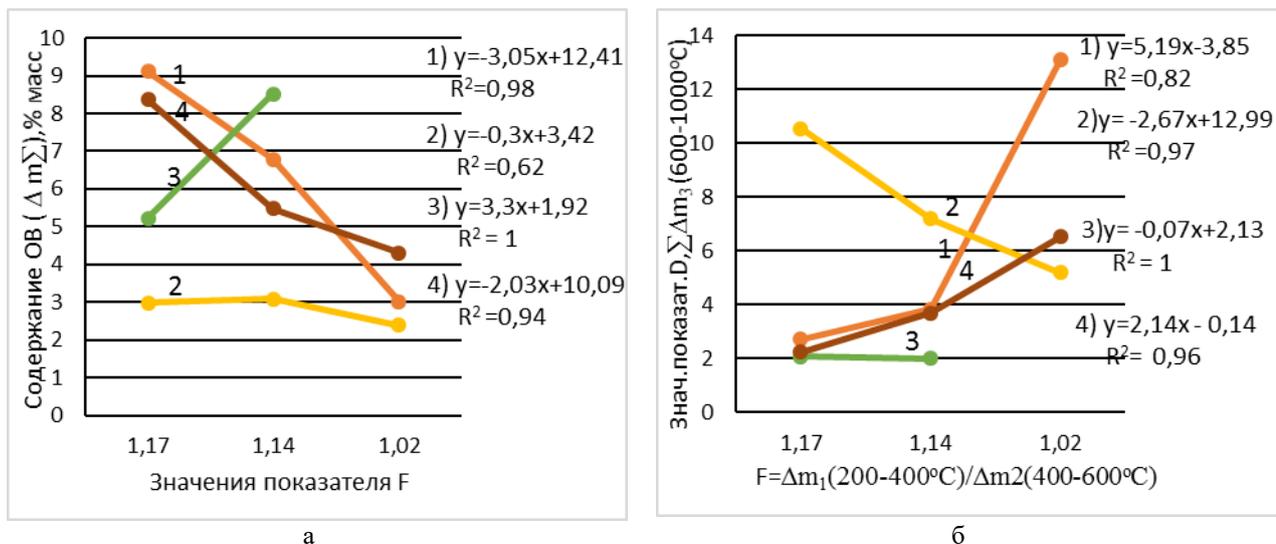


Рис. 2 – Зависимости между показателем фракционного состава и содержанием ОВ в породах (а) и показателем содержания карбонатов в породах (б): 1 – скв. 24; 2 – скв. 9; 3 – скв. 106; 4 – скв. 107

Таблица 2 - Групповой состав (SARA анализ) экстрактов из нефте- и битумсодержащих пород Ашальчинского месторождения

№ п/п	Интервал отбора, м	Выход экстракта, мас. %	Групповой состав, мас. %			
			НУ	АС	Смолы	Асф.
<i>Скважина 24</i>						
1	117,5-118,5	10,43	35,33	36,20	21,72	6,75
2	121,5-123,5	6,52	30,35	34,74	20,44	14,27
3	129,0-132,0	0,95	33,42	31,96	19,58	15,04
<i>Скважина 9</i>						
4	141,6-148,6	2,27	39,77	25,56	14,20	20,45
5	148,1-149,7	2,63	39,97	31,34	14,17	14,52
6	152,9-154,9	1,66	41,68	33,74	12,53	12,05
<i>Скважина 106</i>						
7	174,4-177,6	4,71	35,80	33,48	24,58	6,14
8	187,7-188,6	3,13	44,74	32,73	19,72	2,81
<i>Скважина 107</i>						
9	176,5-178,0	8,96	37,86	39,95	15,98	6,21
10	181,0-182,7	7,35	37,48	36,73	17,49	8,30
11	185,0-187,0	4,38	39,21	32,03	19,61	9,15

*НУ – насыщенные углеводороды; АС – ароматические соединения; Асф. – асфальтены;

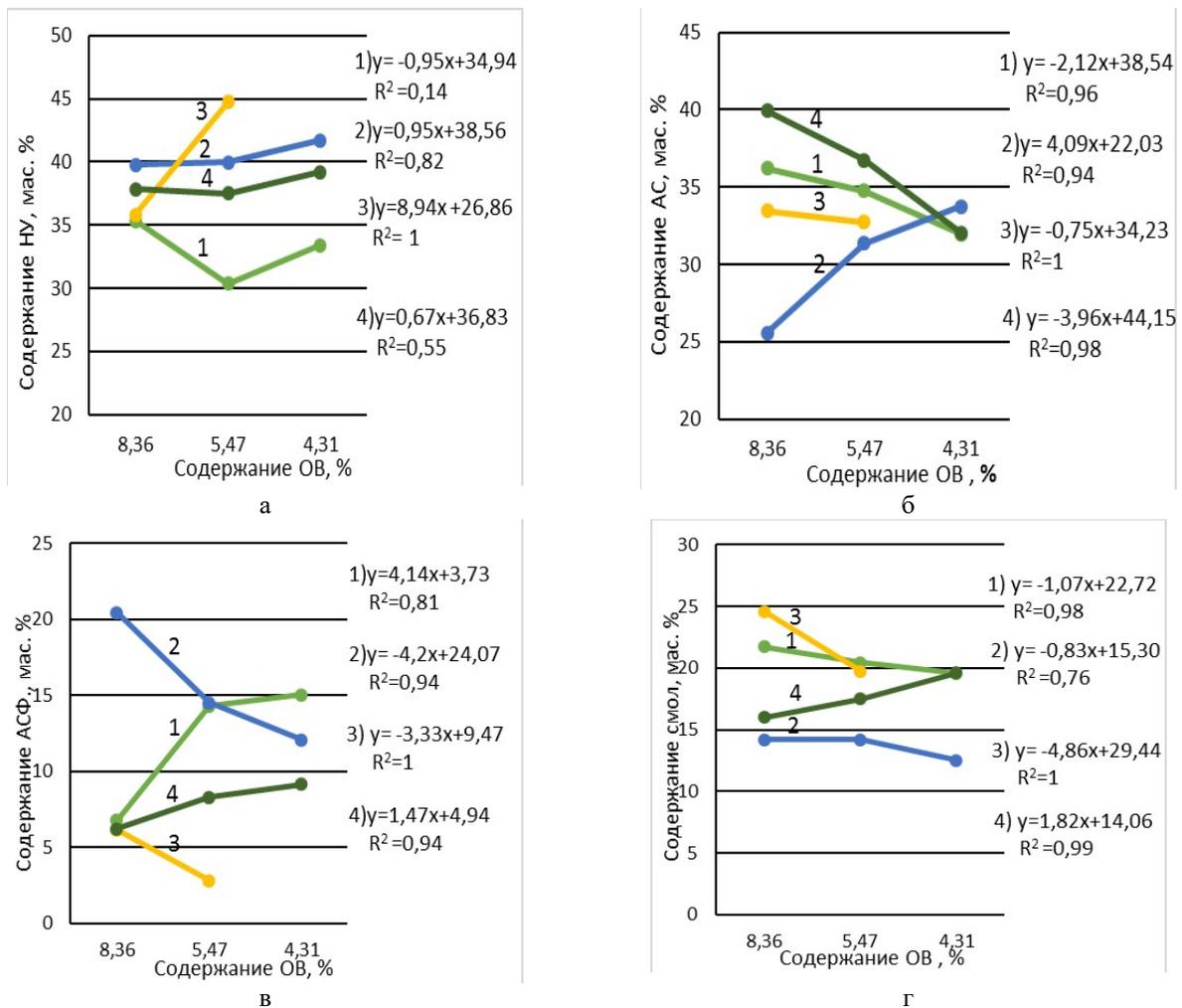


Рис. 3 – зависимости между содержанием ОВ и содержанием: - НУ мас. % (а); - АС мас. % (б); - смол мас. % (в); - асфальтенов мас. % (г): 1 – скв. 24; 2 – скв.9; 3 – скв. 106; 4 – скв. 107

В экстрактах из пород скважин 24 и 107 снижается содержание насыщенных углеводородов и увеличивается содержание асфальтенов. Для двух экс-

трактов из образцов пород скв. 106 (174,4 -177,7 м) наблюдается обратная закономерность: с увеличением глубины залегания увеличивается содержание

насыщенных углеводородов от 35,80 % до 44,74 % и снижается более чем в два раза содержание асфальтенов от 6,14% до 2,81%. Содержание ароматических соединений для исследованных образцов изменяется от 25,56 % до 39,95 % Наименьшее содержание ароматических соединений в образце породы из скв. 9. Содержание смол достаточно близкое для трех исследованных проб, тем не менее, их содержание в образцах изменяется в достаточно широких пределах: от 12,53 % до 24,58 %.

Рассмотрены и изучены возможные связи между содержанием ОВ в породах и содержанием различных групп соединений, входящих в состав экстрактов из пород: насыщенных углеводородов, ароматических соединений, смол и асфальтенов.

Зависимости между исследуемыми параметрами группового состава и содержанием ОВ представлены на рис. 3. Выявлена взаимосвязь между компонентами группового состава экстрактов из пород и содержанием ОВ в породах. Довольно ярко это проявляется в том, что с понижением органики в образцах пород в экстрактах повышается содержание асфальтенов (рис. 3). Связь между содержанием ОВ и насыщенных углеводородов в основном отсутствует, лишь в скважинах 9 и 106 прослеживается слабая корреляционная связь с коэффициентом корреляции $R^2 > 0,7$. Высокая корреляционная зависимость наблюдается между содержанием ароматических соединений в экстрактах и содержанием ОВ в породах. С понижением содержания ОВ снижается и содержание ароматических соединений. Примерно аналогичная картина наблюдается для зависимостей между содержанием ОВ и смол, для которых значения R^2 близки к 1, за исключением скв. 9.

Выводы

1. С применением методов термического анализа и SARA анализа проведено определение содержания ОВ в нефте- и битумсодержащих образцах пород, отобранных в интервале глубин 117,5 – 188,6 м по разрезу отдельных скважин шешминского горизонта Ашальчинского месторождения и выявлены особенности изменения группового состава экстрактов тяжелой нефти, извлеченной органическими растворителями из данных пород.

2. Показано, неоднородное содержание ОВ в породах, которое изменяется от 1,72 до 9,12 %, и его различие по фракционному составу. Исследованы взаимосвязи между содержанием ОВ в породах и его фракционным составом. По разрезу отдельных скважин с увеличением содержания ОВ в породах в них наблюдается более высокое содержание легких углеводородов, и, наоборот, при снижении содержания ОВ в породах увеличивается доля тяжелых нерастворимых соединений типа керогена.

3. Выявлены корреляционные связи между содержанием ОВ в породах и содержанием отдельных компонентов, входящих в состав экстрактов из пород: ароматических соединений, смол и асфальтенов. Установлено, что с понижением содержания органики в образцах пород в экстрактах повышается содержание асфальтенов и содержание ароматических соединений. Выявлена также высокая корреляционная зависимость между содержанием ОВ в породах и содержанием смол, в то время как связь между содержанием ОВ и содержанием насыщенных углеводородов практически отсутствует. Это дает основание полагать о существенном влиянии на состав данных углеводородов вторичных гипергенных процессов, протекающих в битумных залежах пермских отложений.

Литература

1. *Сабиров, А.* Бремя тяжелой нефти / А. Сабиров // Республика Татарстан. – 2010. – 20 мая.
2. *Якубов, М.Р.* Состав и свойства продуктов взаимодействия асфальтенов тяжелых нефтей с серной кислотой / М.Р. Якубов, С.Н.Миникаева, Д.Н.Борисов, П.И.Грязнов, Г.В.Романов, Х.Э.Харлампиди // Вестник КТУ, 7, 227–233 (2010)
3. *Халикова Д. А.* Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. Вестник КТУ, 16, 3, 217-221 (2013)
4. Okhotnikova E.S. Composition and physicochemical properties of natural bitumen from the Pasar Wajo deposit (Indonesia) / E.S. Okhotnikova, Y.M. Ganeeva, E.E. Barskaya, G.V. Romanov, T.N. Yusupova, N.Yu. Bashkirtseva, V.R. Khusainov // Petroleum chemistry, 56, 8, 677-682 (2016)
5. Frolov I.N. The steric hardening and structuring of paraffinic hydrocarbons in bitumen / I.N. Frolov, M. A. Ziganshin, E.S. Okhotnikova, A.A. Firsin, N.Yu. Bashkirtseva // Petroleum science and technology, 34, 20, 1675-1680 (2016)
6. *Николин И.В.* Методы разработки тяжелых нефтей и природных битумов. Наука – фундамент решения технологических проблем развития России, 2, 54-68 (2007)
7. Ganeeva, Y.M. Phase composition of asphaltenes / Y.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, G.V. Romanov, N.Yu. Bashkirtseva // Journal of thermal analysis and calorimetry, 2, 1593-1600 (2014)
8. *Якупов И.Р. и др.* Углеводородный состав и характеристика свойств природных битумов месторождений Татарстана, оценка возможности их применения. Вестник технол. ун-та, 19, 6, 52-56 (2016).
9. ГОСТ 32269-2013. Битумы нефтяные. Метод разделения на 4 фракции. – Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке. – Москва: ФГУП. – 2015.
10. *Юсупова Т.Н. и др.* Состав нефтей в карбонатных пластах верейских и башкирских отложений Аканского месторождения Республики Татарстан. Нефтехимия, 52, 3, 243–248 (2012)
11. *Харченко М.А.* Корреляционный анализ: Учебное пособие для вузов. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 2008 - 31с.

© Д.Д. Валешина – магистр каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, dianka.angelo4ek@yandex.ru; Г.П. Каюкова – проф. той же кафедры, galina.kayukova@rambler.ru; Д. А. Феоктистов – асп. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, brorius@inbox.ru; В. П. Морозов – проф. каф. минералогии и литологии КФУ, Vladimir.Morozov@kpfu.ru; А. И. Лахова – инж. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ.

© D. D. Valeshina - Master of the Department of Chemical Engineering of Oil and Gas KNRTU, dianka.angelo4ek@yandex.ru; G. P. Kayukova - Professor of KNRTU, galina.kayukova@rambler.ru; D. A. Feoktistov - PhD student, KFU, stasu07@mail.ru; V. P. Morozov – Professor of KFU, Vladimir.Morozov@kpfu.ru; A. I. Lakhova – engineer of the Department of Chemical Engineering of Oil and Gas KNRTU.