

ВИДЫ И ФОРМЫ СВЯЗИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕНАСЫЩЕННЫХ ПОРОДАХ ПО ДАННЫМ АСПИРАЦИОННОЙ ТЕРМОМАССОМЕТРИИ

Н.И. Самохвалов, М.Н. Большаков, О.О. Марутян, А.Ф. Халиуллина
ИПНГ РАН, e-mail: rgu2006@mail.ru

Введение

Метод аспирационной термомассометрии (АТММ) применяется с целью детального исследования форм и видов связи воды и углеводородов в горных породах. Существенным преимуществом метода АТММ перед другими методами является то, что он позволяет исследовать флюидонасыщенность в породе во всем диапазоне ее проявлений – как догигроскопическую влагу, так и гигроскопическую. При этом сохраняется целостность образца.

Разделение на виды связи воды в горных породах производится по степени энергетической и структурной связанности ее с породой. Если методика для определения характеристик водонасыщенных пород по данным АТММ разработана [1–3], то методика определения форм и характера связи углеводородов с породой в углеводородонасыщенных породах по данным АТММ еще не сформулирована. Решение данного вопроса позволит более детально понять концепции эффективной и динамической пористости в поровых объемах породы, насыщенной жидкими углеводородами, а данные, получаемые в результате экспериментов, смогут быть использованы для петрофизического, геологического и гидродинамического моделирования.

Исследование водонасыщенности методом АТММ

Метод АТММ основан на одновременной записи кривых измерения веса (кривая сушки), температуры образца и дифференциальной температуры (ΔT – разности между температурой воздуха и температурой образца) во времени (термограмма сушки).

Все кривые кинетики сушки расчленяются на ряд четких интервалов, отвечающих изменению условий тепломассопереноса в водонасыщенных образцах по мере удаления из них воды различных форм и видов связи с породой [2].

Основой для расчленения кривой сушки служат форма термограммы сушки и характерные точки на ней, позволяющие установить имеющиеся виды связи воды с породой (рис. 1).

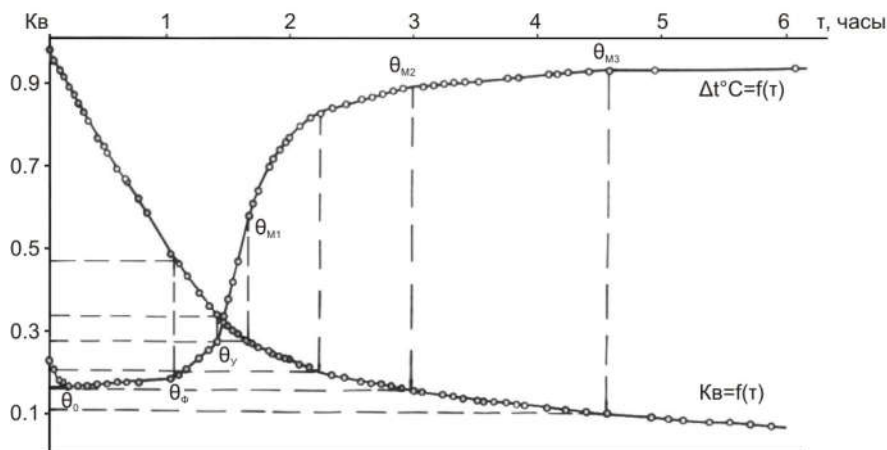


Рис. 1. Пример термограммы сушки водонасыщенного образца [2]

Отрезок от начала термограммы до точки θ_0 (рис. 1) характеризует (по М.Ф. Казанскому и А.В. Лыкову) начальную стадию охлаждения образца, если температура его была больше температуры, соответствующей периоду постоянной скорости испарения. Эта стадия приурочена к испарению влаги с поверхности образца и, как следствие, не несет информации о формах и видах связи влаги с породой внутри неё.

Отрезок $\theta_0\theta_\phi$ отвечает испарению капиллярной влаги физико-механической формы связи, находящейся в порах образца радиусом $r > 10^{-5}$ см (в макрокапиллярах и макропорах) и испаряющейся при относительном давлении пара $P/P_s = 1$ [1].

Отрезок $\theta_\phi\theta_y$ на термограмме сушки отвечает периоду удаления из образца породы влаги фуникулярного (непрерывно-связанного) состояния.

Отрезок $\theta_y\theta_{m1}$ – период удаления стыковой влаги или влаги углов пор, характеризуется дальнейшим прогревом (увеличением температуры) образца.

Отрезки $\theta_{m1}\theta_{m2}$, $\theta_{m2}\theta_{m3}$ и $\theta_{m3}\theta_{ma}$ на термограмме сушки описывают период испарения из образца влаги микрокапилляров убывающих размеров ($r < 10^{-5}$ см).

Кривые термограммы сушки на рис. 1 для удобства интерпретации можно представить в виде одной термомассометрической кривой зависимости водонасыщенности от изменения дифференциальной температуры образца (рис. 2).

Метод АТММ хорошо показал себя при сравнении с другими методами (ЯМР-релаксометрия, центрифугирование), при помощи которых определяют остаточную (неснижаемую) водонасыщенность образцов керна, а также с методом прямоточной капиллярной пропитки (рис. 3). В качестве неснижаемой водонасыщенности в методе АТММ рассматривается суммарный объем влаги микрокапилляров и объемов воды углов

пор (стыковой влаги), а доля структурно-защемленного объема пор соответствует периоду испарения влаги физико-механической формы связи.

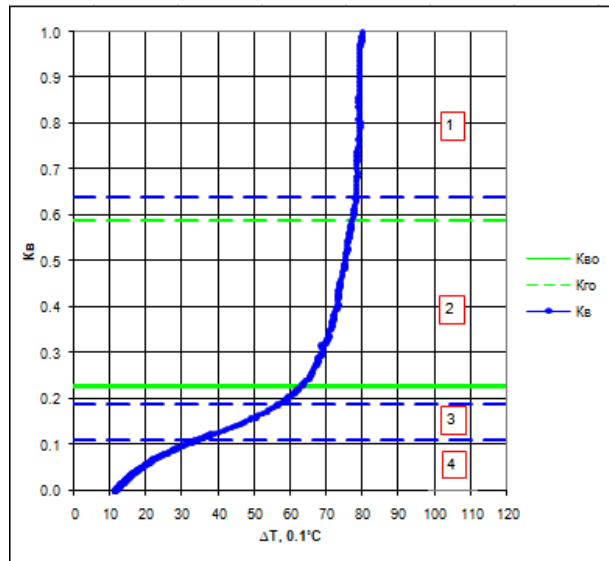


Рис. 2. Закономерность изменения дифференциальной температуры образца породы с изменением водонасыщенности $K_b = f(\Delta T)$ в процессе изотермической сушки в потоке воздуха. Образец 51/2, скв. 14060, инт. отбора 1920–1923,1 м, ОНГКМ (1 – вода структурно-защемленного объема; 2 – вода динамического порового объема; 3 – вода углов пор; 4 – вода микрокапилляров); $K_{во}$ – остаточная водонасыщенность по центрифугированию; $K_{го}$ – остаточная структурная газонасыщенность по прямоточной капиллярной пропитке

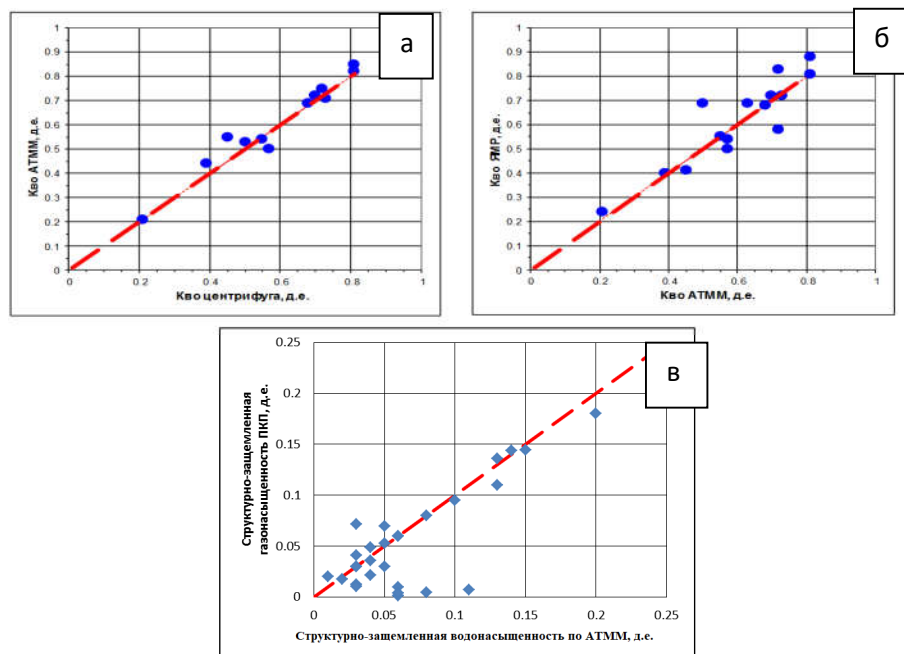


Рис. 3. Сравнение значений коэффициента остаточной (неснижаемой) водонасыщенности по методу АТММ с результатами методов центрифугирования (а) и ЯМР-релаксометрии (б). Сравнение значений структурно-защемленной газонасыщенности по ПКП со структурно-защемленной водонасыщенностью по АТММ (в)

Исследование углеводородонасыщенности методом АТММ

С целью изучения процесса сушки углеводородонасыщенных пород был проведен эксперимент. Коллекция образцов керна состояла из карбонатных пород Вуктыльского ГКМ и Оренбургского НГКМ, имеющих кубическую форму с длиной ребра 3 см. В качестве насыщающего углеводородного флюида был выбран ундекан ($C_{11}H_{24}$). Перед началом эксперимента образцы высушивались при температуре 90 °С до постоянного веса, после чего вакуумировались и насыщались ундеканом.

Стоит отметить, что молекула ундекана больше молекулы воды. Расчет объема молекул проведен по формуле 1 и представлен в табл. 1.

$$V = \frac{M}{N_a \rho}, \quad (1)$$

где V – объем молекулы; M – молекулярный вес; N_a – число Авогадро;
 ρ – плотность флюида.

Таблица 1

Расчет объема молекул воды и ундекана

	M , кг/моль	ρ , кг/м ³	N_a	Объем, м ³
Вода	0,018	1000	$6,02E^{+24}$	$2,99E^{-30}$
Ундекан	0,156	740	$6,02E^{+24}$	$3,5018E^{-29}$

Как видно из расчетов, объем молекулы ундекана в 11,7 раза больше, чем объем молекулы воды. Соответственно, если для воды микрокапиллярами считаются капилляры с диаметром 10^{-5} см, то для ундекана, возможно, микрокапиллярами являются капилляры значительно большего размера. Это объясняет форму термомассометрических кривых изменения дифференциальной температуры образца с изменением водонасыщенности (рис. 4а) и углеводородонасыщенности (рис. 4б) в процессе изотермической сушки.

Как видим, снижение насыщенности углеводородонасыщенных образцов (нефтенасыщенности) на 70–90% происходит без изменения, или с незначительным изменением, температуры образца и имеет форму кривой, подобную термомассометрической кривой сушки микрокапилляров, заполненных водой.

В отличие от водонасыщенного образца, основные температурные изменения или снижение дифференциальной температуры образца (разницы между температурой потока

воздуха и температурой образца), насыщенного жидкими углеводородами (ундеканом), происходят в начальном интервале изменения углеводородонасыщенности образца и составляют 10–30%.

Для 100%-но водонасыщенных образцов дифференциальная температура образца в начале сушки в среднем составляла 8–10 °С, а при насыщении ундеканом составила всего 3–4 °С. Небольшая разница значений дифференциальной температуры образца в начале и конце эксперимента для углеводородонасыщенных образцов связана с тем, что теплоемкость воды выше, чем теплоемкость углеводородов. Удельная теплоемкость чистой воды при 20 °С равна 4.8 кДж/(кг °С), а для ундекана удельная теплоемкость равна, примерно, 2 кДж/(кг °С).

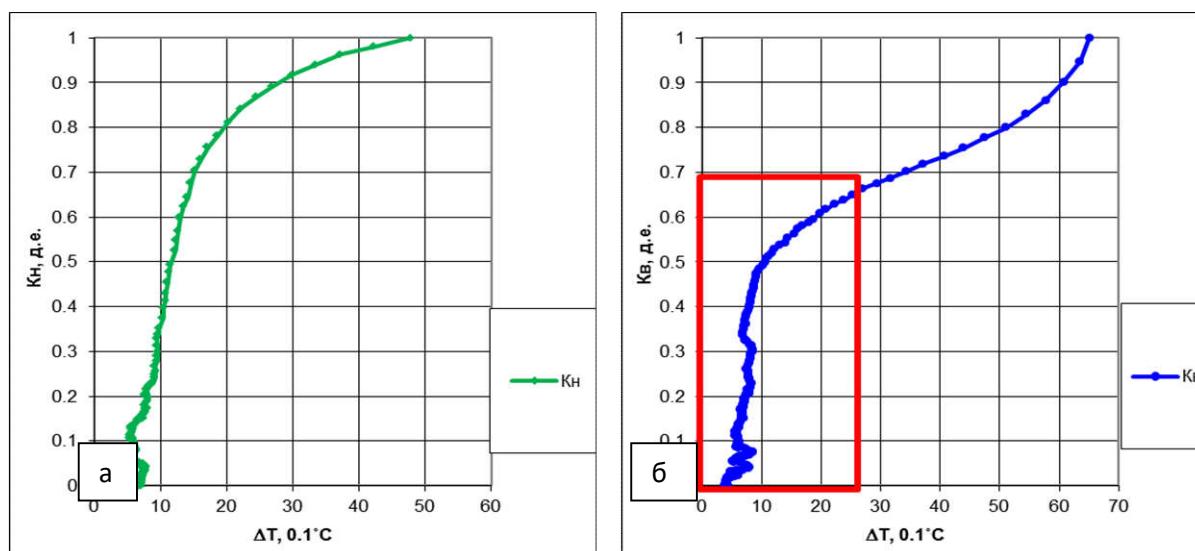


Рис. 4. Сравнение термомассометрических кривых сушки для углеводородонасыщенных образцов (а) и водонасыщенных образцов (б). Образец 49/14, скв. 680, инт. отбора 1925.9–1929 м, ОНГКМ. Красной рамкой выделен интервал сушки микрокапилляров, заполненных водой

Стоит отметить, что средняя скорость сушки (отношение испарившегося из образца объема жидкости к времени эксперимента) может быть выше как у водонасыщенных, так и у углеводородонасыщенных образцов. Скорость сушки зависит от таких параметров, как размер пор, объемы пор со слабо энергетически связанной влагой, смачиваемость. На рис. 5 приведены зависимости средней скорости сушки по воде и по ундекану от среднего диаметра пор в исследуемых образцах, на рис. 6 – зависимость средней скорости сушки от доли структурно-защемленного объема пор.

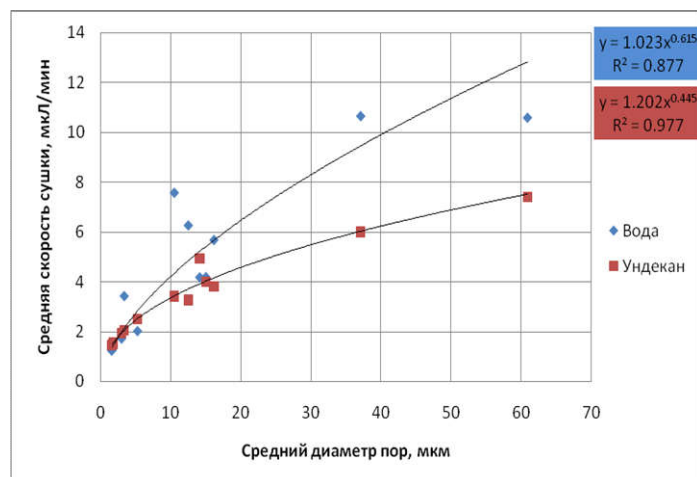


Рис. 5. Связь средней скорости сушки по воде и по ундекану со средним диаметром пор

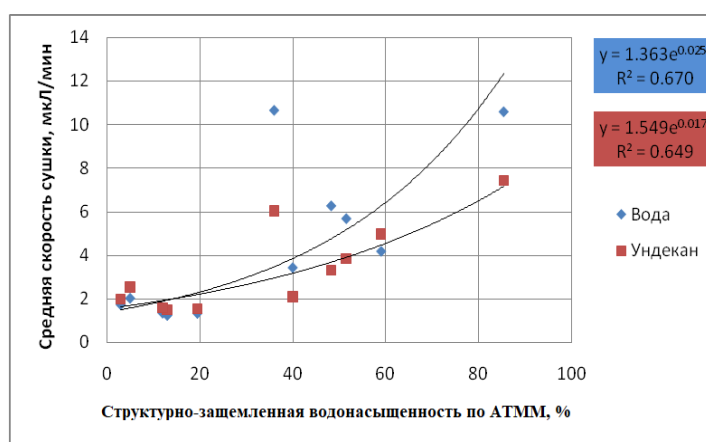


Рис. 6. Связь средней скорости сушки по воде и по ундекану со структурно-защемленной водонасыщенностью по АТММ (величиной капиллярной водонасыщенности физико-механической формы связи, находящейся в порах образца радиусом $r > 10^{-5}$ см и испаряющейся при относительном давлении пара $P/P_s = 1$)

Как видно из рис. 5, зависимость скорости сушки от среднего диаметра пор имеет достаточно тесную связь, которая указывает на рост скорости сушки с увеличением размера пор. А из рис. 6 следует, что средняя скорость сушки увеличивается с увеличением объема пор со слабо энергетически связанной влагой (физико-механической формы связи).

Однако при рассмотрении относительной средней скорости сушки (отношение средней скорости сушки углеводородонасыщенных пород к средней скорости сушки водонасыщенных пород) можно заметить, что из пород со средним диаметром пор меньшего размера испарение углеводородов при сушке происходит несколько быстрее, чем испарение воды (рис. 7). Также отмечается, что при уменьшении доли пор со слабо

энергетически связанной (физико-механической) влагой скорость сушки углеводородонасыщенных пород возрастает по сравнению с водонасыщенными породами (рис. 8).

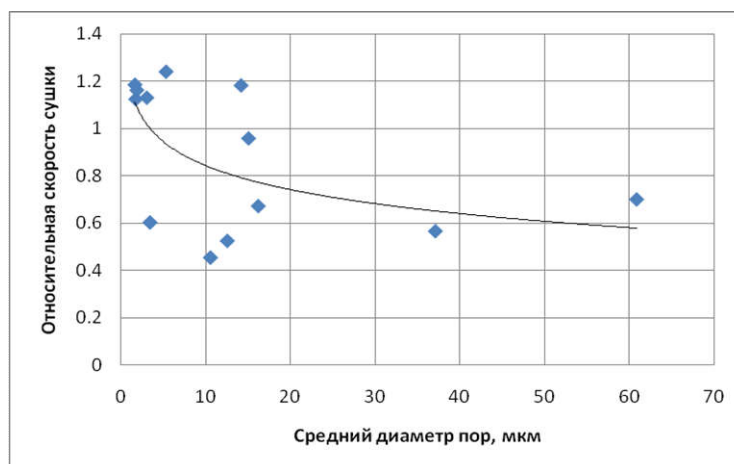


Рис. 7. Связь относительной скорости сушки со средним диаметром пор

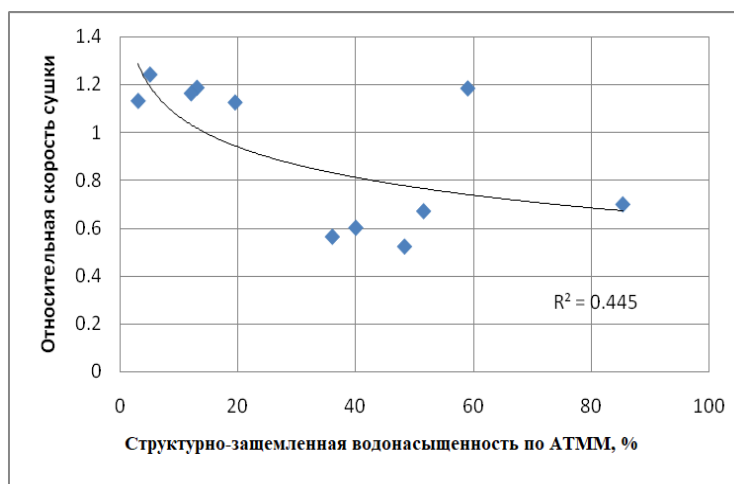


Рис. 8. Связь относительной скорости сушки со структурно-защемленной водонасыщенностью по АТММ

Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении в породах доли мелких пор, в которых, соответственно, влага является более энергетически связанной, скорость испарения углеводородов выше, чем скорость испарения воды, что также подтверждается рис. 9.

На рис. 9 осью абсцисс является доля микрокапилляров в образце, определенная по АТММ для водонасыщенных пород. На рис. 9а и 9б видно, что с увеличением доли

микрокапилляров скорость сушки для ундекана и для воды падает. На рис. 9в видно, что относительная скорость сушки с увеличением доли микрокапилляров имеет некоторую тенденцию к росту. Это, возможно, указывает на то, что при одинаковой форме связи влаги с породой для углеводов скорость сушки выше, чем для воды. В первом приближении, при одинаковых условиях, скорость сушки углеводов выше, чем скорость сушки воды, что также можно объяснить более низкой теплоемкостью углеводов по сравнению с водой. Углеводородонасыщенному образцу нужно передать гораздо меньше тепла, чтобы его температура сравнялась с температурой окружающей среды.

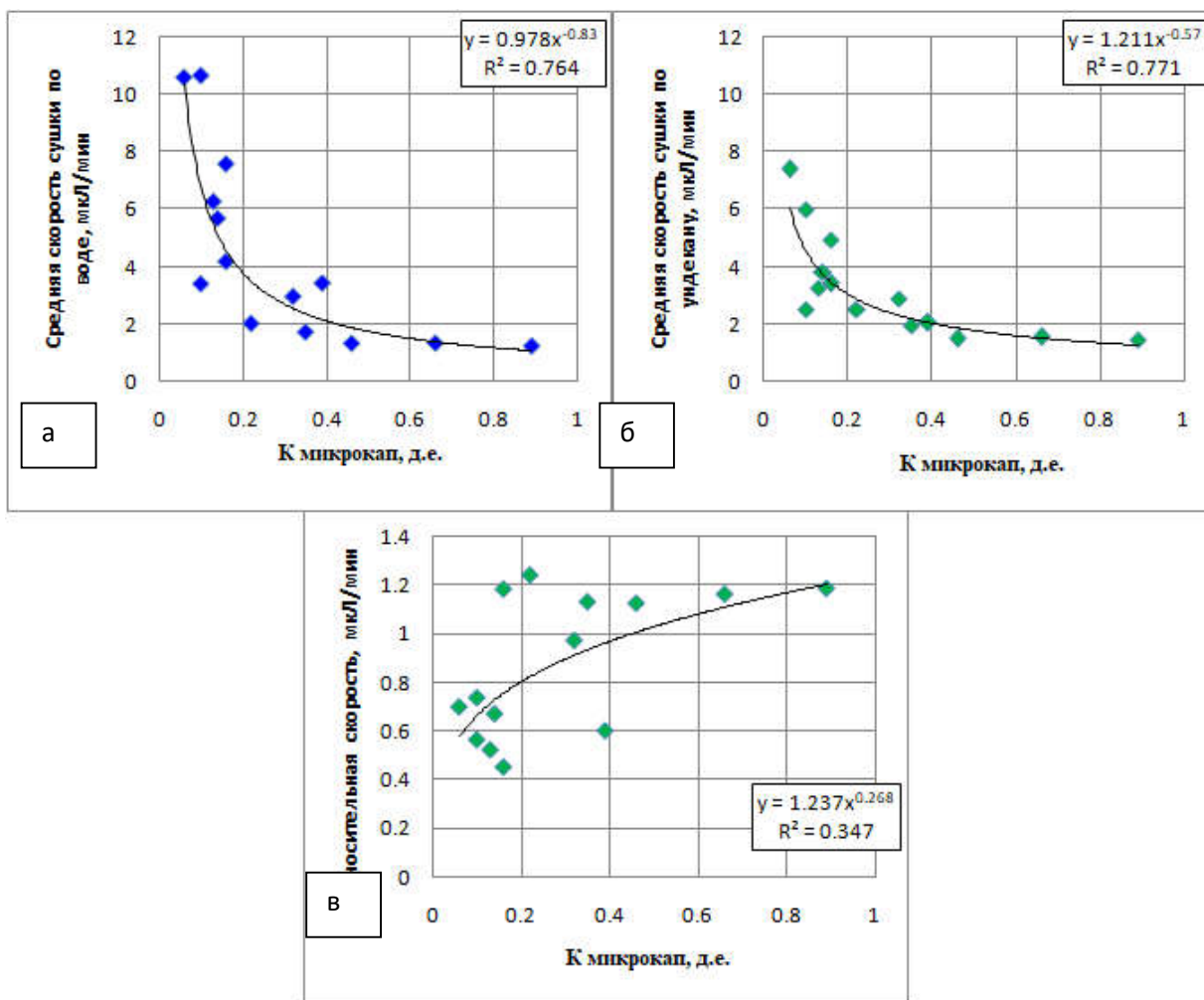


Рис. 9. Средняя скорость сушки по воде (а), средняя скорость сушки по ундекану (б) и относительная скорость сушки (в) в зависимости от доли микрокапилляров, определенной в поровом объеме, для водонасыщенных образцов по АТММ

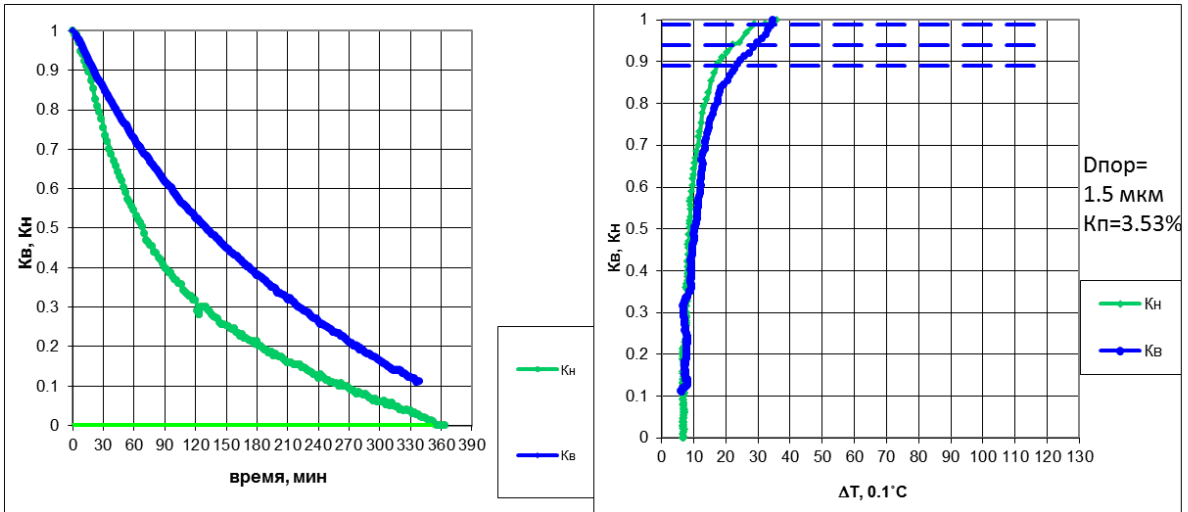
На рис. 10а-г изображены кривые изменения насыщенности (водонасыщенности и нефтенасыщенности) (слева) и термомассометрические (справа) кривые для четырех образцов из исследуемой коллекции. Отдельно рассмотрим каждый образец.

Образец на рис. 10а имеет самый маленький средний диаметр пор и преимущественно (на 89%) состоит из микрокапилляров (поры и каналы с радиусом $r < 10^{-5}$ см). По кривой изменения насыщенности видно, что ундекан для этого образца испарился быстрее, чем вода. Термомассометрические кривые для водонасыщенного и углеводородонасыщенного образцов фактически совпадают и имеют одинаковую форму и на начальный момент времени сушки незначительно расходятся между собой.

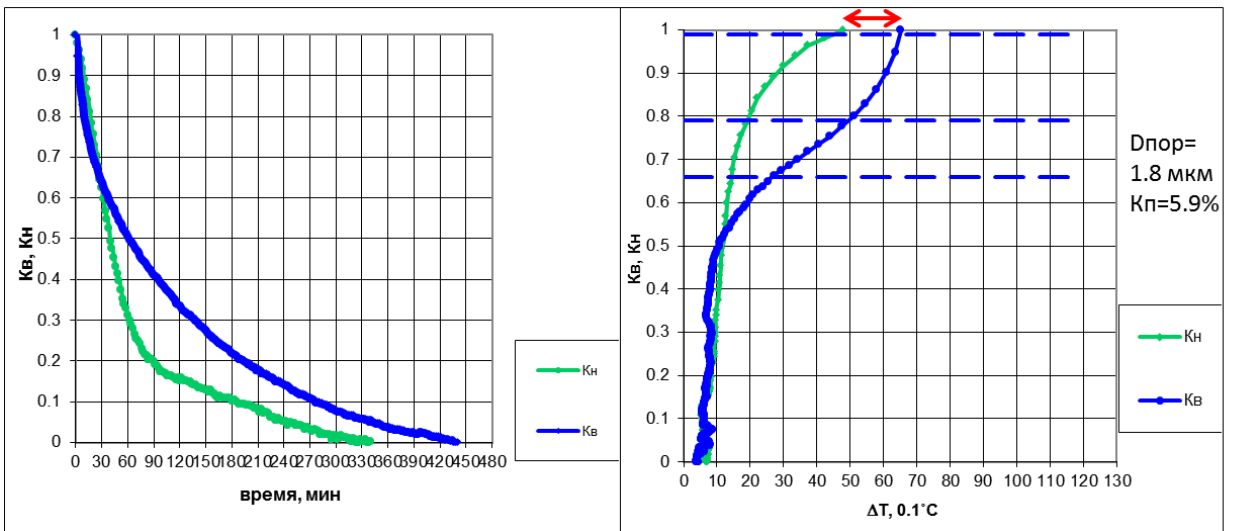
Образец на рис. 10б имеет больший средний диаметр пор по сравнению с образцом на рис. 10а и состоит из микрокапилляров на 67%. По кривой изменения насыщенности видно, что испарение воды до отметки $K_v = 67\%$ происходило быстрее, чем испарение ундекана, а после данной отметки – медленнее. Термомассометрические кривые фактически сходятся в значениях $K_v < 52\%$, после чего форма кривой водонасыщенного образца меняется по сравнению с углеводородонасыщенным образцом. В начальный момент времени термомассометрические кривые углеводородонасыщенного и водонасыщенного образцов различаются на $2,9\text{ }^\circ\text{C}$.

Образец на рис. 10в имеет больший средний диаметр пор по сравнению с образцом на рис. 10б и состоит из микрокапилляров на 39%. По кривой изменения насыщенности видно, что испарение воды на протяжении всего эксперимента происходило быстрее, чем испарение ундекана. Термомассометрические кривые не сходятся, формы кривых не повторяются, в начальный момент времени расходятся на $6,1\text{ }^\circ\text{C}$.

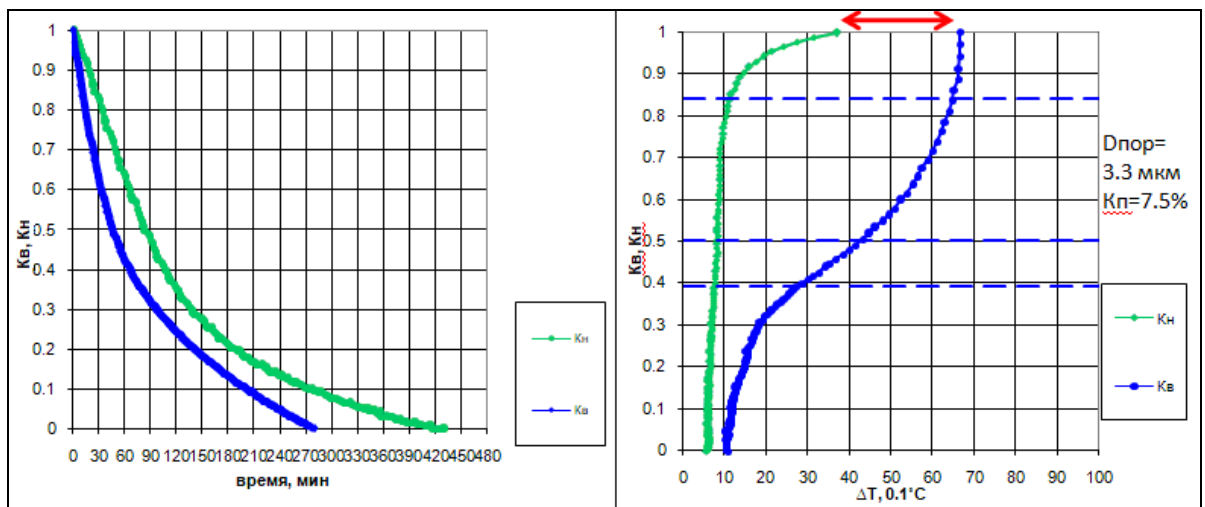
Образец на рис. 10г имеет больший средний диаметр пор по сравнению с образцом на рис. 10в и состоит из микрокапилляров на 14%. По кривой изменения насыщенности видно, что испарение воды на протяжении всего эксперимента протекает быстрее, чем испарение ундекана. Термомассометрические кривые не сходятся, формы кривых не повторяются, в начальный момент времени расходятся на $12,5\text{ }^\circ\text{C}$.



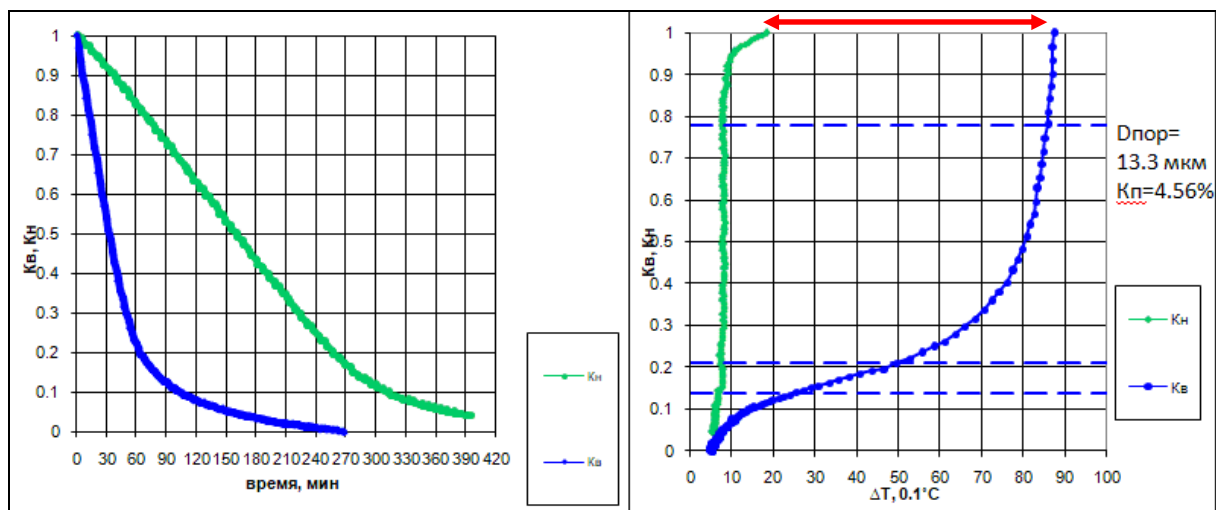
а



б



в



Г

Рис. 10. Массометрические и термомассометрические кривые для образцов: а) Образец 22/5, скв. 637, инт. отбора 1925–1928 м, ОНГКМ; б) Образец 49/14, скв. 680, инт. отбора 1925,9–1929 м, ОНГКМ; в) Образец 1/31, скв. 102, инт. отбора 1809.1–1812,1 м, ОНГКМ; г) Образец 3/11, скв. 278, инт. отбора 3380–3382,10 м, ВГКМ

Интересная тенденция отмечается на зависимости разности термомассометрических кривых для водонасыщенного и углеводородонасыщенного образцов в начальный момент времени сушки, которая показана на рис. 11. Можно заметить, что дифференциальная температура образцов в начальный момент сушки тем выше, чем больше средний диаметр пор в образцах.

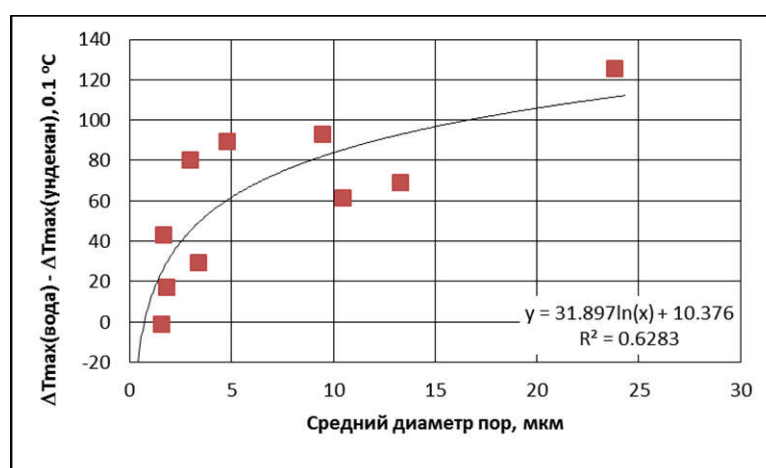


Рис. 11. Связь разности дифференциальных температур для водонасыщенных и углеводородонасыщенных образцов на начальный момент сушки со средним диаметром пор в образцах

Для обоснования выше описанных закономерностей требуется провести дальнейшие исследования. Необходимо расширить коллекцию рассматриваемых образцов и, в дополнение к рассмотренным характеристикам, провести на них также комплекс работ по изучению физико-химических свойств пород.

Выводы

1. Метод АТММ позволяет исследовать вид и форму связи воды с породой во всем диапазоне водонасыщенности породы: от 100%-ной до гигроскопической, равновесной влажности воздуха. При этом не происходит разрушения образца.

2. Молекула ундекана по объему превосходит молекулу воды в 11.7 раза, в связи с этим размер микрокапилляров для молекулы ундекана больше, чем для воды. На это указывает поведение кривой сушки ундекана.

3. Для рассматриваемой коллекции образцов скорость сушки ундекана выше, чем скорость сушки воды при испарении из пор и каналов с радиусом меньшим, чем 10^{-5} см. Это можно объяснить тем, что теплоемкость ундекана ниже, чем теплоемкость воды. Также, возможно, эта закономерность связана с тем, что поры меньшего размера для образцов ВГКМ и ОНГКМ являются преимущественно гидрофобными, тогда как поры крупного размера – гидрофильные. В зависимости от характеристики смачиваемости изменяется и форма мениска. Следовательно, в микропорах и микрокапиллярах ундекан будет смачивать поверхность породы и, как следствие, образовывать вогнутый мениск, а вода в этих порах будет несмачиваемым флюидом, образующим выпуклый мениск. По данным М.Ф. Казанского и А.В. Лыкова. скорость сушки при вогнутых менисках выше, чем при выпуклых.

4. Разность дифференциальных температур водонасыщенного и углеводородонасыщенного образцов в начальный момент сушки закономерно изменяется с увеличением среднего диаметра пор. Объяснение данной закономерности требует дальнейших исследований.

5. Для дальнейших исследований необходимо расширить коллекцию рассматриваемых образцов и, в дополнение к рассмотренным характеристикам, провести на них также комплекс работ по изучению физико-химических свойств пород, а также провести эксперименты с другими углеводородными флюидами с размерами молекул меньшим, чем у ундекана.

Статья написана в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности на 2017 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Казанский М.Ф.* Термограммы сушки капиллярно-пористых тел с разнородно-связанной влагой // Тепло- и массообмен в капиллярно-пористых телах. М.: Госэнергоиздат, 1957. Вып. 8. С. 180–191.
2. *Лыков А.В.* Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.
3. *Скибицкая Н.А.* Петрофизические исследования с целью обоснования методики определения остаточной водонасыщенности пород по данным электрметрии на примере терригенных нефтегазовых отложений Западно-Сибирской низменности: Автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук. М., 1971. 27 с.