

УДК 665.613

DOI: 10.15372/KhUR20160112

## Изменение состава тяжелой нефти Усинского месторождения (Республика Коми) под действием нефтewытесняющих композиций

Д. И. ЧУЙКИНА<sup>1</sup>, Л. Д. СТАХИНА<sup>1,3</sup>, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634055 (Россия)

E-mail: dichuikina@mail.ru

<sup>2</sup>Томский политехнический университет,  
проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)<sup>3</sup>Томский государственный университет,  
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

(Поступила 22.07.15; после доработки 30.09.15)

### Аннотация

В условиях неизбежного истощения в мире ресурсов природных горючих ископаемых, и в частности нефти, остро стоит вопрос увеличения нефтеотдачи. В разработку все активнее вовлекаются месторождения высоковязких тяжелых нефтей, при добыче которых необходимо применять методы воздействия паром и композициями, содержащими химические реагенты. Немаловажную роль при этом играет не только количественный, но и качественный состав добываемой нефти, изучение влияния на него различных методов нефтеотдачи. В настоящей работе изучено влияние композиций, закачиваемых в продуктивные залежи, на состав добытой тяжелой высоковязкой нефти на Усинском месторождении (Республика Коми, Россия). Введение нефтewытесняющих композиций в пласт проведено на опытных участках через нагнетательные или добывающие скважины, что обеспечило существенное увеличение дебита нефти. С использованием комплекса физико-химических методов анализа (жидкостно-адсорбционная хроматография, ГХ-МС) изучена динамика изменения группового состава насыщенных и циклических углеводородов, гетероорганических соединений, индивидуального состава алканов нефтей, подвергнутых воздействию композициями. Наиболее существенное увеличение содержания ароматических углеводородов и гетероорганических соединений в нефти наблюдается при использовании композиции Загущенная НИНКА. При воздействии композиции ИХН-ПРО в групповом составе нефтей возросло содержание алканов. Показано, что среди *n*-алканов происходит перераспределение содержания легких ( $C_{10}$ – $C_{15}$ ) и высокомолекулярных (более  $C_{16}$ ) гомологов. Полученные результаты могут способствовать более глубокому пониманию процессов, протекающих в залежах в результате воздействия нефтewытесняющих композиций. Исследование влияния композиций на состав тяжелой высоковязкой нефти также позволяет контролировать качество добываемого углеводородного сырья, поступающего в переработку.

**Ключевые слова:** нефтеотдача, нефтewытесняющие композиции, тяжелая нефть, состав, ГХ-МС, углеводороды, алканы, гетероорганические соединения

### ВВЕДЕНИЕ

Гидродинамические методы извлечения и увеличения нефтеотдачи тяжелой высоковязкой нефти считаются наиболее эффективными. Вследствие геологической неоднороднос-

ти коллекторов запасы различных участков нефтяной залежи вырабатываются с разной интенсивностью. Пластовая нефть по-разному замещается закачиваемой водой, и количество текущих запасов нефти в различных зонах со временем изменяется неравномер-

но [1, 2]. Длительное применение таких методов может привести к изменению химического состава нефтей, связанного с предпочтительной фильтрацией неполярных компонентов по пласту, с частичным растворением некоторых компонентов в омывающей воде, обогащением за счет адсорбции собственными и новообразованными смолисто-асфальтеновыми компонентами вследствие химического и биохимического окисления кислородом и микроорганизмами, внесенными в пласт с закачиваемой водой [3–6]. Существенное влияние на состав нефти при ее прохождении через коллектор оказывают как поровое пространство, так и адсорбционные силы. В остаточной адсорбированной нефти, как правило, возрастает содержание полярных компонентов [7, 8]. Для полноты извлечения нефти (обычно извлекается только 30–40 %) используют законтурное заводнение: в ряд вспомогательных скважин закачивают воду, растворы ПАВ, мицеллообразующие растворы, которые улучшают избирательное смачивание водой и оттесняют нефть к промысловой скважине [9–11]. По этой причине текущие запасы нефти пласта состоят из остаточной нефти в промытых частях и нефти, находящейся в его изолированных частях.

В настоящее время разработаны, главным образом, физико-химические и технологические основы методов увеличения нефтеотдачи (МУН), предложены приближенные критерии применимости в нефтевытесняющих композициях поверхностно-активных веществ (ПАВ), проведены испытания методов в различных геолого-промысловых условиях [12, 13]. Однако многие аспекты этой проблемы до конца не изучены, требуют уточнения и дальнейшего исследования. Механизм нефтеотдачи при воздействии водных растворов ПАВ на остаточную нефть сложен и многогранен, что предопределяет необходимость дальнейших экспериментальных и промысловых исследований на современной научной основе [14]. Для максимального извлечения нефти применяют комплексные методы, действие которых можно отслеживать не только по увеличению дебитов скважин, но и по изменению состава добываемой нефти [15].

Ранее проведенные исследования нефти [16–18] показали, что нефть, поступающая

в добывающую скважину из разных объектов пласта Усинского месторождения, имеет отличительные признаки группового и индивидуального состава компонентов. Нефть верхнего объекта (ВО) характеризуется повышенным содержанием алканов (30–50 отн. %), для среднего объекта (СО) доля алканов ниже (15–20 отн. %), преобладают ароматические углеводороды (УВ). Самым низким содержанием алканов (менее 15 отн. %) и высокой долей нафтеновых и ароматических углеводородов (более 80 отн. %) отличается нефть нижнего объекта (НО) [19].

В настоящей работе приведены результаты исследования группового состава углеводородов и гетероорганических соединений (ГОС), индивидуального состава алканов нефтей Усинского месторождения, добытых из продуктивных пластов под воздействием нефтewытесняющих композиций. Контроль изменения состава нефтей проводили на протяжении 2–3 мес. после закачки композиций как во вспомогательные нагнетательные, так и в добывающие скважины.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны образцы добытых из скважин нефтей Усинского месторождения [18], не подвергавшиеся воздействию (исходные пробы), и после закачки в пласты композиций Загущенная НИИКА и ИХН-ПРО (разработаны в ИХН СО РАН, Томск). Композиция НИИКА представляет собой смесь ПАВ, карбамида, солей аммония и алюминия; композиция ИХН-ПРО разработана на основе ПАВ, щелочной неорганической буферной системы и многоатомного спирта. Композиция НИИКА закачана в нагнетательные скважины, расположенные рядом с добывающими скважинами I и II; композиция ИХН-ПРО закачана непосредственно в добывающие скважины III–VI. Обе композиции являются потокоотклоняющими и нефтевытесняющими [20].

Исследованные образцы представляют собой пробы нефти, полученные из скважин, эксплуатирующих верхний и средний объекты, а также совместно верхний и средний (ВО + СО), средний и нижний (СО + НО) объекты пермо-карбоновой залежи (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исходных проб нефти Усинского месторождения

Номера скважин	Объекты залежи	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость динамическая, Па · с
I	ВО	0.978	11.7
II	ВО + СО	0.998	14.4
III	СО	0.964	8.4
IV	СО + НО	0.982	7.2
V	СО + НО	0.964	9.5
VI	СО + НО	0.979	4.9

Образцы относятся к нафтено-ароматическому типу, класс сернистых (доля серы до 2.0 мас. %), малопарафинистых (парафинов до 0.33 мас. %), высоковязких, высокосмолистых (смола до 20 мас. %) тяжелых нефтей [21, 22].

Для выделения углеводородов (алифатических и циклических) и гетероорганических соединений (дибензофуран, дибензотиофен и их производные) использовали метод жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) образцов нефти на оксиде алюминия [23].

Определение индивидуального состава углеводородов (УВ) и гетероорганических соединений (ГОС), содержащихся в гексановой фракции ЖАХ образцов, проводили методом ГХ-МС с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы Thermo Scientific (Германия). Режим работы хромато-

рафа: кварцевая капиллярная колонка фирмы Thermo Scientific с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0.25 мкм; газ-носитель – гелий, температура испарителя и интерфейса 250 °С; режим линейного программирования температуры; программа нагрева термоста-та:  $T_{\text{нач}} = 80$  °С, изотерма – в течение 2 мин, нагрев со скоростью 4 °С/мин до  $T_{\text{макс}} = 300$  °С. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура ионизационной камеры 250 °С; диапазон регистрируемых масс 50–500 а. е. м.; длительность развертки спектра 1 с. Идентификация соединений проводилась с применением базы данных NIST.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки воздействия композиции Загущенная НИИКА исследован состав углеводородов и ГОС нефтей, отобранных из скважин I и II, эксплуатирующих ВО и ВО + СО, через 2 и 3 мес. после закачки композиции (табл. 2).

В начале испытаний, когда дебит был минимальным (150–200 т/сут), исходные образцы нефти из скважин I и II содержали более 65 отн. % нафтеновых и ароматических УВ. После закачки композиции в пласт по мере эксплуатации добывающих скважин и увеличения дебита на 50–80 % (через 2 и 3 мес.)

ТАБЛИЦА 2

Групповой состав компонентов нефти до и после закачки композиции Загущенная НИИКА

Углеводороды, ГОС	Содержание, отн. %					
	Скважина I			Скважина II		
	Исходная нефть	Через 2 мес.	Через 3 мес.	Исходная нефть	Через 2 мес.	Через 3 мес.
Алканы	31.0	23.0	23.0	28.0	28.0	26.0
Нафтены	17.0	20.0	19.0	19.0	18.0	20.0
Арены	48.0	52.0	51.0	48.0	50.0	49.0
Нафтеноарены	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0
ГОС	3.0	4.0	5.0	3.0	3.0	4.0
	<i>Соотношение компонентов</i>					
Алканы/нафтены	1.82	1.15	1.21	1.47	1.56	1.30
Алканы/арены	0.65	0.44	0.45	0.66	0.44	0.44
Алканы/нафтеноарены	31	23	11,5	14	28	26
Алканы/ГОС	7.92	5.75	4.60	9.3	9.30	6.5

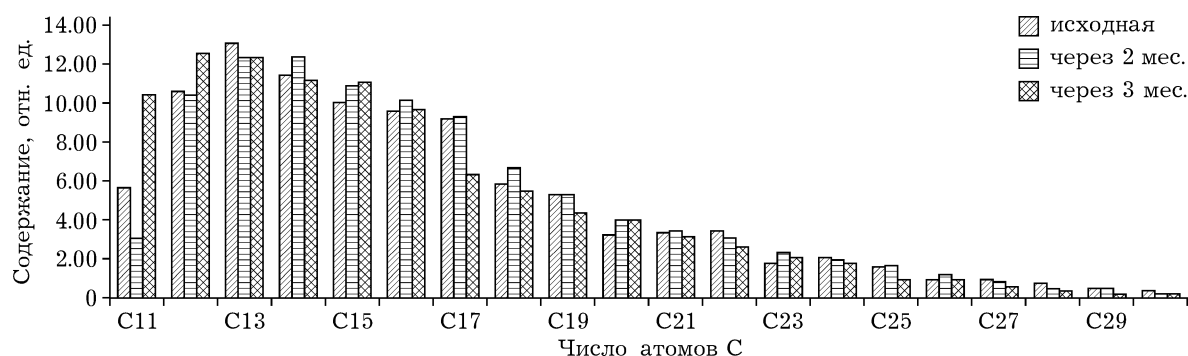


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефти из скважины I до и после закачки композиции Загущенная НИИКА.

содержание в нефти циклических УВ, хотя и незначительно, но возросло (на 3–7 %). Групповой состав УВ и ГОС (см. табл. 2), а также индивидуальный состав алканов (рис. 1, табл. 3) всех исследованных проб нефтей из скважин I и II практически одинаковые. Это подтверждает, что добыча нефти на протяжении всех 3 мес. проводилась из одного или близко расположенных объектов.

Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов имеет унимодальный характер с максимумом содержания гомолога  $C_{13}$ . Следует отметить, что среди *n*-алканов также произошло перераспределение содержания легких ( $C_{10}$ – $C_{15}$ ) и высокомолекулярных (более  $C_{16}$ ) гомологов (см. рис. 1, табл. 3).

Увеличение через 2 мес. доли алканов  $C_{16}$ – $C_{25}$  в нефти из скважины I свидетельствует о более высоком вкладе в добываемую нефть тяжелых гомологов УВ, видимо, за счет остаточной нефти, высвободившейся вследствие воздействия композиции на пласт. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефти из скважины II проявило схожий характер

изменения только через 3 мес. после воздействия композиции.

Увеличение доли более легких алканов ( $C_{10}$ – $C_{15}$ ) в нефти из скважин I и II через 3 и 2 мес. соответственно после закачки композиции обусловлено подключением в дебит целиков остаточной неизменной нефти. Сложное геологическое строение пласта позволяет предположить, что размеры таких скоплений, по всей видимости, небольшие. С течением времени они подавлялись более тяжелой остаточной нефтью. На это указывает повышение доли более полярных компонентов, которые вовлекались в разработку за счет снижения межфазного натяжения на границе нефть – вода, приводящего к их десорбции. Таким образом, увеличение нефтеотдачи скважин I и II произошло за счет остаточной нефти ВО и СО, десорбированной с пород композицией Загущенная НИИКА.

Нами исследованы также образцы нефти из четырех скважин (III, IV, V и VI), эксплуатирующих СО, а также СО + НО до и после обработки композицией ИХН-ПРО

ТАБЛИЦА 3

Распределение *n*-алканов в нефти из скважин I и II до и после закачки композиции Загущенная НИИКА, отн. %

Углеводороды	Скважина I			Скважина II		
	Исходная нефть	Через 2 мес.	Через 3 мес.	Исходная нефть	Через 2 мес.	Через 3 мес.
$C_{10}$ – $C_{15}$	50.40	45.52	57.60	48.29	53.41	45.49
$C_{16}$ – $C_{25}$	45.54	51.34	40.08	47.74	43.38	50.34
$C_{26}$ – $C_{34}$	4.06	3.14	2.32	3.97	3.22	4.17

ТАБЛИЦА 4

Групповой состав углеводородов нефти до и через 2 мес. после воздействия композицией ИХН-ПРО, отн. %

Углеводороды, ГОС	Скважина III	Скважина IV	Скважина V	Скважина VI
Алканы	36.5/49.4	6.3/6.9	6.1/23.1	10.6/7.0
Нафтены	17.7/13.8	27.4/27.2	24.8/20.0	21.7/22.7
Арены	41.9/33.6	59.5/59.2	61.5/50.5	61.6/63.1
Нафтеноарены	1.1/0.8	1.6/1.6	2.3/1.8	1.6/1.9
ГОС	2.8/2.5	5.2/5.2	5.3/4.6	4.5/5.3
<i>Соотношение компонентов</i>				
Алканы/нафтены	2.07/3.58	0.23/0.25	0.24/1.16	0.49/0.31
Алканы/арены	0.87/1.47	0.11/0.12	0.10/0.46	0.17/0.11
Алканы/нафтеноарены	32.58/62.88	3.87/4.40	2.66/12.60	6.63/3.73
Алканы/ГОС	12.73/20.02	1.20/1.35	1.14/5.07	2.34/1.30

Примечание. Первое значение – исходное содержание, второе – через 2 мес. после обработки композицией.

(см. табл. 1). По групповому составу УВ нефть, добытая в начале эксперимента из скважины III, соответствует нефти С0 (содержание алканов 36.5 отн. %, циклических УВ 60.7 отн. %) (табл. 4). Пробы нефтей из скважин IV, V, VI (С0 + Н0) отличались до закачки композиции низким содержанием алканов (6.1–10.6 отн. %) и высоким содержанием аренов (59.5–61.6 отн. %) по сравнению с нефтью из

скважины III (С0). Это согласуется с присутствием в продукции скважины не только нефти С0, но и нефти Н0 [19].

Воздействие композиции проявилось в изменениях в групповом составе УВ, особенно в случае образцов нефтей из скважин III и V: содержание циклических соединений (нафтеновых, ароматических УВ) снизилось на 12–16 %, но возросло относительное количество алканов (на 13–17 %), изменился их индивидуальный состав (см. табл. 4, рис. 2). Через 2 мес. после обработки композицией молекулярно-массовое распределение алканов практически не изменилось (см. рис. 2, табл. 5). По нашему мнению, это связано с влиянием композиции преимущественно на С0, за счет притока из которого возросла добыча нефти.

На фоне роста дебита углеводородного сырья (в 2–2.5 раза) через 2 мес. после обработки композицией наблюдались незначительные изменения в групповом, а также в индивидуальном составе алканов в пробах нефти из скважин IV и VI (см. рис. 2, табл. 5). Это указывает на вовлечение в добычу однородных, неизмененных целиков нефти из Н0.

Нефть из скважины VI, расположенной на севере месторождения, близка по групповому составу УВ к нефти из скважины IV, расположенной на юго-западе. Она также характеризуется низкой концентрацией алканов и повышенным содержанием аренов (см. табл. 4). Несмотря на резкое увеличение дебита нефти (в два раза) после закачки компози-

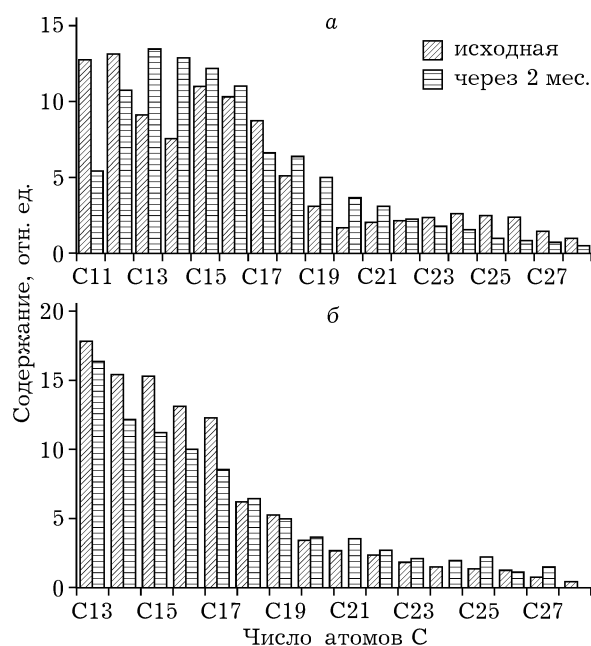


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в нефти из скважин IV (а), VI (б) до и после закачки композиции ИХН-ПРО.

ТАБЛИЦА 5

Распределение *n*-алканов в нефти до и после закачки композиции ИХН-ПРО, отн. %

Номер скважины	Нефти	C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub> -C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub> -C <sub>34</sub>
III	Исходная	47.93	48.69	3.39
	Через 2 мес.	49.52	46.70	3.79
IV	Исходная	62.18	37.10	0.72
	Через 2 мес.	49.62	49.89	0.49
V	Исходная	53.57	40.40	6.03
	Через 2 мес.	54.70	42.15	3.14
VI	Исходная	48.28	49.47	2.24
	Через 2 мес.	39.75	45.54	2.46

ции ИХН-ПРО, групповой состав УВ нефти изменился незначительно. Это свидетельствует о том, что увеличение дебитов достигнуто за счет извлечения нефти из неизменных целиков, относящихся к СО. Через 2 мес. произошел доотмыв композицией остаточной адсорбированной пленочной нефти, поступившей в скважину VI. На это также указывает снижение соотношения алканы/арены и алканы/ГОС вследствие повышения доли циклических и гетероорганических соединений в нефти (см. табл. 4).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что нефтевытесняющие композиции Загущенная НИНКА и ИХН-ПРО на основе ПАВ, используемые для повышения нефтеотдачи, влияют на состав добываемой нефти. Увеличение дебита добывающих скважин при этом произошло вследствие вовлечения в добычу остаточной нефти микро- и макроуровня. Нефтевытесняющие свойства композиции Загущенная НИНКА способствуют доотмыву более полярных компонентов и увеличению их содержания в добытой нефти. Наиболее существенное увеличение содержания ароматических углеводородов и гетероорганических соединений в нефти наблюдается при закачке композиции Загущенная НИНКА. Увеличение доли алканов в групповом составе нефтей скважин III, IV и V, наблюдаемое при закачке композиции ИХН-ПРО, может быть

связано с тем, что в разработку дополнительно включаются ранее изолированные нефтенасыщенные пропластки.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы", соглашение № 14.607.21.0022 от 05.06.2014).

Авторы благодарят Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН за предоставленный масс-спектрометр высокого разрешения DFS, Termo Electron Finnigan DFS (Германия).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Максутов Р. А., Орлов Г. И., Осипов А. В. // Технологии ТЭК. 2005. № 6. С. 36–40.
- Бабалаян Г. А., Ованесов Г. П., Пелевян Л. А. Применение поверхностно-активных веществ с целью увеличения нефтеотдачи. М.: Недра, 1970. 112 с.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука, 1995. 196 с.
- Фахретдинов Р. Н., Нигматулина Р. Ф. Новые физико-химические аспекты повышения эффективности реагентов в нефтедобыче. Уфа: Гилем, 1996. 194 с.
- Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. // Химия уст. разв. 2001. № 9. С. 331–337.
- Рузин Л. М., Чупров И. Ф. Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов. Ухта: Изд-во УГТУ, 2007. 244 с.
- Якуцени В. П., Петрова Ю. Э., Суханов А. А. // Нефтегаз. геология. Теория и практика. 2007. № 2. С. 1–6.
- Петрова Л. М., Романов Г. В., Фосс Т. Р., Аббакумова Н. А. // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 4. С. 256–261.
- Фахретдинов Р. Н., Ляпина Н. К., Парфенова М. А., Старцева Р. Х., Давиденко Н. В., Глебов Г. А., Гагарина Г. Н. // Нефтехимия. 1990. Т. 30, № 5. С. 585–592.
- Фахретдинов Р. Н., Давиденко Н. В., Старцева Р. Х., Халитов Г. Г., Мухаметзянова Р. С. // Нефт. хоз-во. 1992. № 4. С. 25–27.
- Сорокин А. В., Сорокин В. Д. Исследование процесса изменчивости физико-химических свойств пластовой нефти при разработке месторождений Западной Сибири. Тюмень: Вектор-Бук, 2004. 237 с.
- Петрова Л. М., Романов Г. В., Фосс Т. Р., Аббакумова Н. А., Хисамов Р. С., Файзуллин И. Н., Сулейманов А. Я. // Нефт. хоз-во. 2004. № 7. С. 62–64.
- Петрова Л. М., Фосс Т. Р., Аббакумова Н. А., Романов Г. В. // Георесурсы. 2007. № 3. С. 43–46.
- Петрова Л. М., Аббакумова Н. А., Фосс Т. Р., Романов Г. В. // Нефт. хоз-во. 2007. № 12. С. 12–15.
- Шерстюк С. Н., Серебренникова О. В., Стахина Л. Д., Кадычагов П. Б., Николаева Т. Л. // Изв. вузов. Нефть и газ. 2010. № 4. С. 79–85.
- Серебренникова О. В., Шерстюк С. Н., Стахина Л. Д. // Изв. Том. политех. ун-та. Химия. 2010. Т. 317, № 3. С. 122–127.
- Sherstyuk S. N., Stakhina L. D., Serebrennikova O. V., Kadichagov P. B. // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2010. Vol. 3, No. 2. P. 110–115.

- 18 Чуйкина Д. И., Серебренникова О. В., Русских И. В., Гулая Е. В., Стахина Л. Д., Кадычагов П. Б. // Изв. Том. политехн. ун-та. Химия. 2012. Т. 321, № 3. С. 171–174.
- 19 Шерстюк С. Н. Изменение состава и свойств высоковязких нефтей Усинского месторождения при использовании физико-химических методов увеличения нефтеотдачи: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2011. 27 с.
- 20 Никитин М. Н., Петухов А. В. // Нефтегаз. геология. Теория и практика. 2011. Т. 6, № 1. С. 1–12.
- URL: [http://www.ngtp.ru/rub/9/7\\_2011](http://www.ngtp.ru/rub/9/7_2011).
- 21 ГОСТ Р 51858–2002. Нефть. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2002.
- 22 Полицук Ю. М., Яценко И. Г. // Нефтегаз. дело. 2006. Т. 4, № 1. С. 27–34.
- 23 Chuikina D. I., Stakhina L. D., Serebrennikova O. V., Nikolaeva T. L., Russkikh I. V. // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2011. Vol. 3, No. 1. P. 11–16.