ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 496, № 2, с. 122–127

ГЕОЛОГИЯ

УДК 622.323

## ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА АДСОРБИРОВАННОЙ НЕФТИ НА МИКРОСТРУКТУРНУЮ СМАЧИВАЕМОСТЬ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

### © 2021 г. Н. Н. Михайлов<sup>1,2,\*</sup>, академик РАН О. М. Ермилов<sup>3</sup>, Л. С. Сечина<sup>2</sup>, Д. С. Меньшикова<sup>4</sup>

Поступило 11.07.2020 г. После доработки 11.11.2020 г. Принято к публикации 18.11.2020 г.

Экспериментально обоснован физико-химический механизм формирования микроструктурной смачиваемости в коллекторах нефти и газа. Показано, что механизм ее формирования связан с образованием мозаичных гидрофобных участков на внутрипоровой поверхности коллектора. Выявлено, что гидрофобные участки формируются в результате конкуренции адсорбционных явлений между ароматическими и алифатическими структурами. На примере образцов керна карбонатных пород Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения (Карашыганак, Бурлинский район Западно-Казахстанской области, Республика Казахстан) и Астраханского газоконденсатного месторождения (юго-западная часть Прикаспийской впадины, РФ) выявлены взаимосвязи между коэффициентом гидрофобизации (относительная доля внутрипоровой поверхности, занятая гидрофобными участками) и компонентным составом адсорбированной нефти. По данным инфракрасной спектроскопии определялись спектральные коэффициенты, характеризующие относительный вклад определенных углеводородов в состав адсорбированной нефти. Экспериментально установлены зависимости микроструктурной смачиваемости от спектральных коэффициентов. Показано, что компонентный состав адсорбционно-связанной нефти оказывает разнонаправленное влияние на микроструктурную смачиваемость. Наличие ароматических, окисленных и осерненных структур увеличивает коэффициент гидрофобизации, а алифатических и разветвленных уменьшает. Наиболее тесная связь микроструктурной смачиваемости выявлена со спектральным коэффициентом, характеризующим наличие ароматических структур в адсорбированной нефти.

*Ключевые слова:* микроструктурная смачиваемость, асфальтены, масла, экстракция, коэффициент гидрофобизации, спектральные коэффициенты

**DOI:** 10.31857/S2686739721020122

#### введение

Микроструктурная смачиваемость возникает на этапе заполнения залежей углеводородами в результате адсорбции поверхностно-активных компонентов во внутрипоровом пространстве [10]. Неравномерность геометрии внутрипоровой структуры, а также изменчивость ее минерального состава, на уровне отдельных пор и капилляров приводят к дифференциации сорбционного процесса, а также к локальному разделению воды и углеводородных компонентов. Такое разделение вызывает локальное обособление и изменение состава и концентрации индивидуальных компонентов исходных углеводородных смесей и воды на внутрипоровой поверхности. Именно это приводит к образованию зон локальной концентрации углеводородов и воды в виде гетерогенных микрообразований, вызывающих микроструктурную смачиваемость. При адсорбции из фильтрующихся смесей на внутрипоровую поверхность преимущество имеют компоненты с бо́льшей энергией адсорбции по отношению к ней [8, 10]. Микроструктурная смачиваемость — это вид гетерогенной смачиваемости с наличием гидрофильных и гидрофобных участков на внутрипоровой поверхности, с контрастной изменчивостью смачивания на уровне отдельных пор и капилляров [5, 10]. Параметром, характеризующим микро-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт проблем нефти и газа

Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ямало-Ненецкий филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Надым Ямало-Ненецкого автономного округа Тюменской обл., Россия

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: folko200@mail.ru

структурную смачиваемость, является безразмерный коэффициент гидрофобизации, определяющий относительную долю площади внутрипоровой поверхности, занятую адсорбированными углеводородами, изменяющими природную гидрофильность коллектора. Значения коэффициента гидрофобизации изменяются от 0 до 1 [10, 11]. На гидрофобизированных участках внутрипорового пространства формируется адсорбированная нефть, прочно связанная со скелетом, т.е. это неподвижные углеводороды (битумоиды), на которые распространяется действие внутрипоровых поверхностных сил [9]. Адсорбированная нефть представляет собой особую фазу с компонентным составом и свойствами, отличными от состава и свойств фазы подвижных углеводородов [8, 9].

В наших предшествующих исследованиях был дан анализ влияния только асфальтеновых компонентов адсорбированной нефти на гидрофобизацию [7]. Однако адсорбированная нефть имеет широкий поликомпонентный состав, который может оказывать разнонаправленное влияние на микроструктурную смачиваемость. Поэтому целью настоящей работы является выявление роли всех компонентов адсорбированной нефти в формировании микроструктурной смачиваемости. Для решения этой задачи были использованы образцы керна карбонатных пород, которые, как правило, характеризуются максимальной степенью гидрофобизации (характер смачиваемости преимущественно гидрофобный) [10]. Исследуемые образцы отобраны из верхней газоконденсатной части Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения и из Астраханского газоконденсатного месторождения. Эти месторождения характеризуются высокими значениями пластового давления и температуры. При отборе и поднятии кернов на поверхность всегда возникают огромные градиенты внутрипорового давления, которые вытесняют из кернов практически все подвижные углеводороды [6, 9]. Для идентификации прочно связанной адсорбированной нефти керны при исследовании вакуумировались в течение 6 ч при давлении 10<sup>-2</sup> мм рт. ст. Таким образом, в изучаемом керновом материале оставалась только прочно связанная адсорбированная нефть, объем которой для газоконденсатных месторождений может составлять до 30% порового объема [9].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения коэффициента гидрофобизации образцы керна насыщались под вакуумом дистиллированной водой, затем сушились в климатической камере при температуре 25°С и влажности воздуха 33%. Первая кривая сушки (зависимость влагосодержания образца от времени) была получена для образцов керна с природной гидрофобизацией. Вторая кривая была получена после экстракции образцов растворителями. Образцы экстрагировались в аппарате Сокслета хлороформом, затем — спиртом до прекращения светимости растворителей в ультрафиолетовом свете [1]. Остатки спирта удалялись водяным паром. После этого рассчитывались коэффициенты гид-

рофобизации по формуле  $\Theta_{\rm H} = \frac{W_2 - W_1}{W_2}$ , где  $W_1$ ,  $W_2$  – количество воды, испарившейся до момента изменения скорости испарения при наличии (1) и устранении (2) гидрофобизации [8, 11].

После испарения хлороформа из полученного экстракта, содержащего растворенную адсорбированную нефть, ее состав для обоих месторождений определялся методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), позволяющим определить наличие в смеси групп соединений, имеющих фиксированное химическое строение. ИК-спектр фиксирует наличие определенных полос поглощения или пропускания (I%). Использовался двухлучевой спектрофотометр Specord 75 IR, источник излучения – керамический стержень (*d* = 4.0 мм) с платино-родиевой спиралью накала ( $t = 1200^{\circ}$ C). Процентные коэффициенты пропускания проб экстракта определялись 2-х лучевым способом по принципу оптического дифференцирования. Часть хлороформенного экстракта, содержащего адсорбированную нефть, из образцов керна Карачаганакского месторождения использовалась для извлечения масляных и асфальтеновых фракций по методике [1, 3], для дальнейшего определения ИК-спектров.

В ходе эксперимента сначала образцы керна экстрагировались н-гексаном для извлечения масляных фракций. Поскольку асфальтены не растворяются в алканах, то они оставались в образце. Собранные масляные фракции после удаления гексана исследовались методом ИК-спектроскопии. Затем оставшиеся в образце асфальтены экстрагировались хлороформом, после этого спиртом. Во всех случаях экстракция проводилась до прекращения светимости растворителей в ультрафиолетовом свете. Экстракты анализировались и после удаления растворителей подвергались ИК-спектроскопии (рис. 1а, 1в).

Экстракция проводилась из нескольких образцов керна в определенном интервале отбора. Коэффициенты гидрофобизации определялись для каждого образца, затем усреднялись.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследование коэффициента гидрофобизации  $\Theta_{\rm H}$  (доли ед.) показало, что значения его составляют для образцов: Карачаганакского месторождения 0.11–0.387; Астраханского – 0.237–0.408.



**Рис. 1.** ИК-спектры. а – адсорбированной нефти: *1* – Карачаганакского месторождения, *2* – Астраханского месторождения; б – фракций, выделенных из адсорбированной нефти Карачаганакского месторождения: *3* – масляной фракции, *4* – фракции асфальтенов.

По ИК-спектрам 12 образцов Карачаганакского и 14 образцов Астраханского месторождений были рассчитаны спектральные коэффициенты, определяющие в составе адсорбированной нефти наличие: алифатических (Ал), ароматических (Ар), разветвленных (Р), окисленных (Ок), серосодержащих (С) структур.

Спектральные коэффициенты определялись по количественному соотношению характеристических полос поглощения: полоса 1600 см<sup>-1</sup> – присутствие ароматических структур; 720, 1380, 1460 см<sup>-1</sup> – содержание метильных и метиленовых групп в парафиновых цепях; 1710 см<sup>-1</sup> – присутствие окисленных структур; 1030 см<sup>-1</sup> – присутствие осерненных структур; 1030 см<sup>-1</sup> – присутствие осерненных структур. По соотношению оптических плотностей в максимуме данных полос поглощения получены безразмерные спектральные коэффициенты: Ар =  $D_{1600}/D_{720}$ ; Ал =  $D_{720+1380}/D_{1600}$ ;  $P = D_{720}/D_{1460}$ ; Ок =  $D_{1710}/D_{1460}$ ;  $C = D_{1030}/D_{1460}$  [12] (табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что в образцах керна обоих месторождений содержание алифатических и разветвленных структур примерно одинаково, но ароматических структур больше в образцах Карачаганакского месторождения, а окисленных и осерненных – в 2.7 раза больше в образцах Астраханского. Эксперименты показали, что спектральные коэффициенты по-разному влияют на коэффициент гидрофобизации. Наличие ароматических, окисленных и осерненных структур увеличивает его значения, а алифатических и разветвленных — уменьшает (рис. 2). Тесная связь коэффициента гидрофобизации выявлена со спектральным коэффициентом Ар (рис. 3). Примечательно, что наличие алифатических цепей (Ал) в структуре адсорбированной нефти обоих месторождений приводит к уменьшению коэффициента гидрофобизации, хотя ранее отмечены случаи его увеличения [7]. Для устранения этого противоречия были исследованы образцы асфальтенов и масел, выделенных из экстрактов адсорбированной нефти Карачаганакского месторождения методом ИК-спектроскопии (табл. 2).

Таблица 2 показывает, что в асфальтенах содержится больше ареновых, разветвленных, окисленных и осерненных структур и меньше алифатических. В масляных фракциях, наоборот, больше всего алифатическох структур, в 3.5 раза больше, чем в асфальтеновых.

Таблица 1. Средние значения спектральных коэффициентов

Месторождение	Ap	Ал	Р	Ок	C
Карачаганакское	0.843	3.746	0.347	0.248	0.200
Астраханское	0.772	3.640	0.387	0.650	0.559



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента гидрофобизации  $\Theta_{\rm H}$  от ИК-спектральных коэффициентов адсорбированной нефти, характеризующих: ароматичность (Ар), алифатичность (Ал).



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента гидрофобизации  $\Theta_{\rm H}$  асфальтеновой фракции Карачаганакского месторождения от ИК-спектральных коэффициентов (Ар) и (Ал).



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента гидрофобизации  $\Theta_{\rm H}$  масляной фракции от ИК-спектральных коэффициентов (Ар) и (Ал) (Карачаганакское месторождение).

Для фракции асфальтенов ароматичность приводит к увеличению коэффициента гидрофобизации, а алифатичность его уменьшает (рис. 3), остальные структуры не влияют на него. Для масляной фракции алифатичность увеличивает коэффициент гидрофобизации, а ароматичность уменьшает (рис. 4). Осерненность не влияет на гидрофобизацию. Причины кроются в составе

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 496 № 2 2021

Таблица 2. Средние значения спектральных коэффициентов фракций асфальтенов и масел из адсорбированной нефти Карачаганакского месторождения

Фракция	Ap	Ал	Р	Ок	С
Асфальтены	1.294	4.013	0.412	0.727	0.255
Масла	0.219	14.304	0.302	0.190	0.111

фракций и ориентации их молекул. Молекула асфальтена содержит единое ядро в виде полициклического ароматического соединения с периферийными алкановыми цепочками, образуя конденсированную ароматическую систему. Внутри нее могут содержаться нафтены и гетероатомы (N, O, S). Гетероатомы и придают молекуле асфальтена полярность. Молекулы асфальтенов имеют плоское пространственное строение [2]. Масляные фракции – сложная смесь углеводородов: алкановых, циклановых, ароматических и нафтеноароматических рядов с кислыми, сернистыми и азотистыми включениями [4]. При адсорбции ароматические ядра из фракции асфальтенов ориентируются плоской стороной относительно поверхности, а алкановые цепочки из масляной фракции ориентируются длинной цепью вдоль поверхности [3]. Поэтому основными конкурентами в процессе образования гидрофобных участков являются ароматические и алифатические структуры адсорбированной нефти.

Известно, что в нефтенасыщенных коллекторах в первую очередь адсорбируются асфальтены, занимая определенную часть поверхности, а затем уже другие углеводороды [8]. Алифатические цепи мешают занимать асфальтенам бо́льшую часть внутрипоровой поверхности. Поэтому наличие в асфальтеновой фракции алифатических цепей приводит к уменьшению гидрофобизации. В масляной фракции, наоборот, ароматических цепей, что приводит к уменьшению гидрофобизации.

#### выводы

Установлено, что компонентный состав адсорбционно-связанной нефти оказывает разнонаправленное влияние на микроструктурную смачиваемость. Наличие ароматических, окисленных и осерненных структур увеличивает коэффициент гидрофобизации, а алифатических и разветвленных – уменьшает.

Во фракции асфальтенов адсорбированной нефти ароматичность приводит к увеличению коэффициента гидрофобизации, а алифатичность уменьшает его значение. Все остальные структуры слабо влияют на гидрофобизацию.

Во фракции масел адсорбированной нефти алифатичность приводит к увеличению коэффи-

циента гидрофобизации; ароматичность, окисленность и разветвленность уменьшают его значение, а осерненность не оказывает влияния.

Наиболее тесные связи обнаружены между коэффициентом гидрофобизации и спектральным коэффициентом, характеризующим наличие ароматических структур в адсорбированной нефти.

Анализ экстрактов адсорбированной нефти Карачаганакского месторождения показал, что в асфальтеновой фракции ареновых структур больше в 5.9 раза, разветвленных больше в 1.4 раза, окисленных больше в 3.8 раза, серосодержащих больше в 2.3 раза, а алифатических структур меньше в 3.6 раза, чем в масляной фракции.

Новизна полученных результатов заключается в экспериментальном обосновании физико-химического механизма формирования микроструктурной смачиваемости, связанного с конкуренцией адсорбционных явлений между ароматическими и алифатическими структурами, формирующими гидрофобные участки во внутрипоровой поверхности коллекторов при поликомпонентном составе адсорбированной нефти.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ботнева Т.А., Ильина А.А., Терской И.А. и др. Методическое руководство по люминесцентно-битуминологическим и спектральным методам исследования органического вещества пород и нефтей. М.: Недра, 1979, 204 с.
- Володин М.А. Исследование динамики сложных углеводородных систем методами высокочастотного ЭПР / Дисс. на соиск. уч. ст. к. ф-м.н. Казань, 2015.
- 3. *Иванова Л.В.* Регулирование низкотемпературных свойств нефтяных систем разного уровня сложности / Дисс. на соиск. уч. ст. д.х.н. М., 2016. 89 с.
- Каюкова Г.П., Романов Г.В., Лукьянова Р.Г., Шарипова Н.С. Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента Татарстана. М.: ГЕОС, 2009. 487 с.
- Кузьмин В.А., Михайлов Н.Н., Скибицкая Н.А., Гурбатова И.П., Моторова К.А. Результаты электронно-микроскопических исследований влияния микроструктурных факторов порового пространства коллектора на характер насыщения нефтью. М.: Геология нефти и газа, 2015. № 3. С. 34–44.
- 6. *Михайлов Н.Н.* Остаточное нефтенасыщение разрабатываемых пластов. Монография. М.: Недра, 1992. 272 с.
- 7. Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С. Влияние асфальтенов на смачиваемость газонефтенасыщенных пород-коллекторов // ДАН. 2019. Т. 486. № 1. С. 65–68.
- 8. Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С. Физико-химические особенности адсорбционно-связанной нефти в образцах керна газоконденсатных месторождений // ДАН. 2016. Т. 466. № 3. С. 319– 323.
- 9. Михайлов Н.Н., Ермилов О.М., Сечина Л.С. Адсорбционно-связанная нефть газоконденсатных ме-

сторождений // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 6. С. 1213–1224.

- Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С. Смачиваемость нефтегазовых пластовых систем: Учебное пособие. М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2019. 360 с.
- Танкаева Л.К., Дмитриевский А.Н., Сечина Л.С., Приваленко Н.В. Способ определения степени гидрофобизации поверхности пор / Авторское свидетельство № 1022005. Бюллетень изобретений. 1983.
- 12. *Dubey S.T., Waxman M.H.* Asphaltene Adsorption and Desorption from Mineral Surfaces // Journal of SPE Reservoir Engineering. 1990. V. 6. № 3. P. 389–395.

# INFLUENCE OF THE COMPONENT COMPOSITION OF ADSORBED OIL ON THE MICROSTRUCTURAL WETTABILITY OF HYDROCARBON RESERVOIRS

N. N. Mikhailov<sup>a,b,#</sup>, Academician of the RAS O. M. Ermilov<sup>c</sup>, L. S. Sechina<sup>b</sup>, and D. S. Menshikova<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Gubkin Russian state University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> The Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Yamal-Nenetsk Branch, Nadym, Yamalo-Nenetsk autonomous district, Russian Federation

<sup>c</sup> Institute of Oil and Gas Problems, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>d</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: folko200@mail.ru

The physicochemical mechanism of formation of microstructural wettability in oil and gas reservoirs is experimentally justified. It is shown that the mechanism of microstructural wettability formation is associated with the formation of mosaic hydrophobic areas on the interstitial surface of the reservoir rocks. It was found that hydrophobic areas are formed as a result of competition of adsorption processes between aromatic and aliphatic structures. For example, the relationship between the hydrophobization index (ratio of the hydrophobic pore surface to total pore surface) and adsorbed oil composition were identified with core samples of carbonate rocks of the Karachaganak oil and gas condensate field (Karachaganak, Kazakhstan) and Astrakhan gas condensate field (South-Western part of Precaspian basin, Russia). The spectral coefficients characterizing the relative contribution of certain hydrocarbons to the composition adsorbed oil composition were determined using infrared spectroscopy. The dependences of microstructural wettability on the spectral coefficients are experimentally established. It is shown that the composition of adsorbed oil has a multidirectional impact on the microstructural wettability. The presence of aromatic, oxidized and blackened structures increases the hydrophobization index, while presence of aliphatic and branched structures reduces it. The closest relationship was found of microstructural wettability with the spectral coefficient that characterizes the presence of aromatic structures in the adsorbed oil.

*Keywords:* microstructural wettability, asphaltenes, oils, extraction, hydrophobic coefficient, spectral coefficients