

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ И УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩЕЙ МИКРОФЛОРЫ НА СОСТАВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. В. С. Овсянникова^{1,*}, Е. А. Ельчанинова¹, И. В. Кувшинов¹,
Л. К. Алтунина¹, А. Г. Щербакова¹

¹ Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634050 Россия

*E-mail: varja@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 14 октября 2019 г.

После доработки 7 сентября 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Исследовано действие кислотной композиции ГБК пролонгированного действия на разработанной в Институте химии нефти СО РАН, на состав добываемой нефти и пластовую микрофлору в лабораторных и промысловых условиях. В лабораторных условиях комплексное влияние пластовой микрофлоры и композиции выразилось в росте окисленности и ароматичности нефти, изменении ее группового состава и молекулярно-массового распределения моно-, би- и триароматических углеводородов, а также содержания цикланов. В промысловых условиях эффективность кислотной обработки композицией ГБК низкопродуктивных скважин на одну скважино-обработку составила порядка 2 тыс. т дополнительно добытой нефти за счет подключения новых пропластков с отличающимся составом нефти и десорбции полярных соединений при растворении карбонатной матрицы кислотой.

Ключевые слова: методы увеличения нефтеотдачи, кислотная композиция, карбонатный коллектор, состав нефтей, углеводородокисляющая микрофлора, биодеградация

DOI: 10.31857/S0028242121010044

Одной из задач при добыче нефти является повышение проницаемости низкопроницаемых коллекторов и приемистости нагнетательных скважин. Для этого, как правило, используются обработки неорганическими – соляной, серной, плавиковой, или органическими кислотами – муравьиной, уксусной, лимонной и молочной, в зависимости от состава коллектора. Эти кислоты и их смеси, в сочетании с другими реагентами, могут обеспечивать дополнительные эффекты: снижение вязкости нефти, межфазного натяжения, предотвращение осадкообразования. Разработке новых и адаптации уже существующих кислотных составов посвящено множество работ [1–6]. У каждого состава есть определенная область применения, в зависимости от типа коллектора и минерализации пластовой воды, пластовой температуры и основного способа добычи.

Одним из перспективных направлений может быть использование самоподдерживающихся и саморегулирующихся систем, последовательно меняющих состав и свойства в реакциях с породой

пласта и пластовыми флюидами. Так, разработанная коллективом Института химии нефти кислотная композиция ГБК после взаимодействия с карбонатной породой становится нейтральной или щелочной нефтевытесняющей. Композиция, созданная на основе аддукта неорганической кислоты, полиола и поверхностно-активного вещества, повышает проницаемость карбонатных коллекторов, не образует нерастворимых осадков с минерализованными пластовыми водами, оказывает обезвоживающее действие на нефть и может применяться как при низких температурах, так и в сочетании с тепловыми методами добычи [7].

Использование реагентов для увеличения нефтеотдачи может приводить к изменению состава и свойств нефти за счет прямых химических реакций, химическому и биохимическому окислению кислородом и микроорганизмами, внесенными в пласт с закачиваемой водой, десорбции смолисто-асфальтеновых компонентов при доотмыве нефти или вовлечения остаточных нефтей из низкопроницаемых участков пласта при перераспределении потоков [8, 9].

Кислоты, используемые для обработки призабойной зоны, могут вызывать выпадение в осадок асфальтенов, способствовать формированию эмульсий с более высокой вязкостью, что может вызывать осложнения при фильтрации [10]. Так, гипано-термокислотная обработка скважин Копей-Кубовского месторождения (Башкортостан) сначала привела к двукратному повышению содержания парафинов и снижению асфальто-смолистых веществ с последующим возвращением показателей к исходным, что объясняется разрушением гидрофобных слоев тяжелых углеводородов (УВ) и постепенным их выносом в составе добываемой нефти [11].

Влияние композиций, разработанных в Институте химии нефти, на состав добываемой нефти уже изучалось на примере Усинского месторождения. Так, комплексное воздействие паротепловой обработки и нетрольной нефтewытесняющей композиции вызвало увеличение в добываемой нефти содержания общего азота, дибензотиофенов, парафино-нафтеновых и ароматических УВ, циклических алифатических и ароматических соединений на фоне повышения вязкости нефти, снижение содержания карбоновых кислот и дибензофуранов, *n*-алканов, спирто-бензольных смол и ванадил порфиринов [8]. Со временем показатели вернулись к исходным.

Применение нефтewытесняющих композиций НИНКА и НИНКА-3 привело к увеличению содержания в добытой нефти полярных компонентов, ароматических УВ и гетероорганических соединений, вероятно, за счет их десорбции, а после обработки скважин композицией с повышенной вязкостью ИХН-ПРО получено увеличение доли алканов в групповом составе нефтей, связанное с включением ранее изолированных нефтенасыщенных пропластков [9].

В данной работе исследовано влияние кислотной композиции на состав добываемой нефти Усинского месторождения (Коми) и активность пластовой микрофлоры в лабораторных условиях и в ходе опытно-промышленных испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В лабораторных условиях биодеградацию нефти Усинского месторождения в концентрации 0.5 мас.% на жидкой минеральной среде Мюнца (г/л: NaCl – 1; KNO₃ – 2; MgSO₄ – 0.4; KH₂PO₄ – 0.3; K₂HPO₄ – 0.7) моделировали с добавлением 0.5% композиции ГБК, что соответствует условиям высокопромытых участков пласта, куда композиция поступает, многократно разбавленная пластовой водой. Пластовая микрофлора была представлена пятью родами углеводородокисляющих бактерий (УОБ): *Bacillus*, *Pseudomonas*,

Rhodococcus, *Yarrowia* и *Acinetobacter*. Продолжительность эксперимента – 45 сут. при температуре 25–30°C, близкой к пластовой.

В ходе опыта отслеживали численность колониеобразующих единиц микрофлоры (КОЕ) и ее ферментативную активность. Численность определяли посевом культуральной жидкости на агаризованную среду [12]. Каталазную активность измеряли газометрическим способом по количеству выделившегося кислорода, активность дегидрогеназы – фотоколориметрическим методом с 2,3,5-трифенилтетразолийхлоридом по образованию окрашенного комплекса [13].

В конце опыта нефть экстрагировали хлороформом, затем на колонке с оксидом алюминия выделяли гексановую фракцию масел. Хлороформенный экстракт исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье спектрометр Nikolet 5700 с Raman модулем. Об изменении структурного состава судили по изменению спектральных коэффициентов – соотношения оптических плотностей в характеристических областях:

$C_1 = D_{1610}/D_{720}$ – ароматичность; коэфф. относительной интенсивности поглощения алкилбензолов к содержанию *n*-алканов;

$C_2 = D_{750}/D_{720}$ – коэфф. относительной интенсивности поглощения полициклических аренов и *n*-алканов;

$C_3 = D_{720}/D_{1380}$ – коэфф. относительной интенсивности поглощения CH₂- и CH₃-групп;

$A_1 = D_{825}/D_{750}$ – относительное содержание триаренов к полиаренам;

$A_2 = D_{875}/D_{720}$ – относительное содержание биаренов к *n*-алканам;

$A_3 = D_{825}/D_{875}$ – коэффициент относительной интенсивности поглощения три- и биаренов;

$C_0 = D_{1710}/D_{1380}$ – относительное содержание альдегидных групп к CH₃-группам [14].

Изменение индивидуального состава УВ и гетероорганических соединений (ГОС) в гексановых фракциях изучали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на магнитном хромато-масс-спектрометре «ThermoScientificDFS» (Германия) [15, 16]. Хроматограф оборудован кварцевой капиллярной колонкой «ThermoScientific», 0.25 мм × 30 м, с неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0.25 мкм, газ-носитель – гелий. Режим работы хроматографа: температура испарителя и интерфейса 250°C; нагрев колонки в режиме линейного программирования температуры; $T_{нач} = 80°C$, $T_{макс} = 300°C$, скорость нагрева 4 град/мин. Масс-спектрометр: электронная ионизация; энергия ионизирующей электроны – 70 эВ; температура ионизирующей камеры +250°C; масс-спектры регистрировались в диапазоне 50–500 а.е.м.; продолжительность раз-

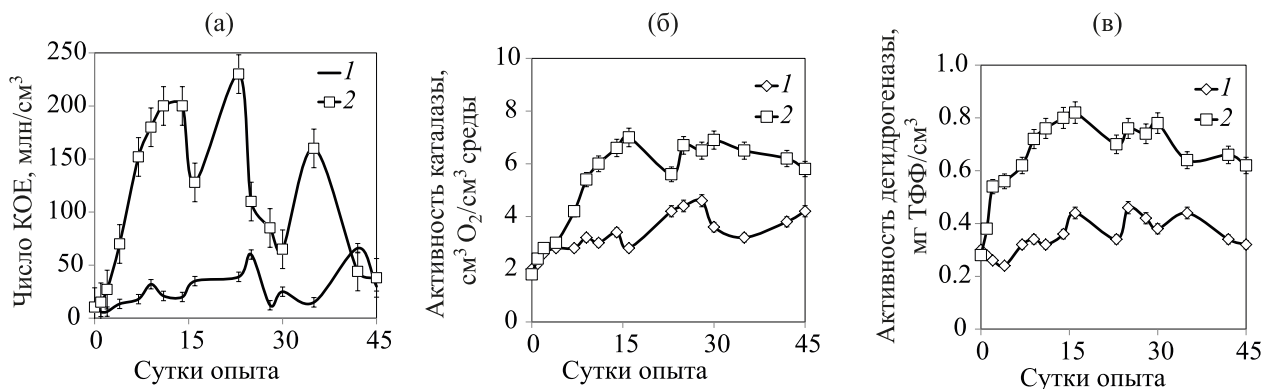


Рис. 1. Влияние композиции ГБК на численность углеводородокисляющих бактерий (а) и их каталазную (б) и дегидрогеназную (в) активность при биодegradации нефти Усинского месторождения: 1 – контроль без композиции; 2 – 0.5% композиции ГБК.

вертки спектра 1 с. Идентификацию проводили по библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, литературным данным, опираясь на характер ионной фрагментации и время удерживания [17–19].

По молекулярным ионам определяли ароматические УВ: би- (m/z 128, 142, 156, 170, 184), три- (m/z 178, 192, 206, 220) арены и флуорены (m/z 166, 180, 194, 208), а также ГОС – дибензотиофены (m/z 184, 198, 212) и дибензофураны (m/z 168 и 182). По фрагментным ионам идентифицировали нафтеновые УВ – терпаны и гопаны (m/z 191), секогопаны и дриманы (m/z 123), стераны (m/z 217), моноароматические УВ (m/z 105, 119, 133), нафтеноароматические УВ (m/z 153 и 231) и алканы (m/z 57) [20].

Для определения относительного содержания каждого соединения, площадь его пика по фрагментному иону умножали на поправочный коэффициент, рассчитанный ранее на основе исследования чистых веществ с учетом влияния на интенсивность этого иона специфики использованного оборудования.

Влияние кислотных обработок на состав и свой-

Таблица 1. Изменение структурного состава хлороформенного экстракта нефти Усинского месторождения после биодegradации в присутствии кислотной композиции ГБК

Структурный коэффициент	Исходная нефть	Контроль	ГБК
$C_1 = D_{1610}/D_{720}$	1.4741	1.6704	1.7358
$C_2 = D_{750}/D_{720}$	1.3201	1.2736	1.2389
$C_3 = D_{720}/D_{1380}$	0.2289	0.2195	0.2139
$A_1 = D_{825}/D_{750}$	1.3751	1.3208	1.2611
$A_2 = D_{875}/D_{720}$	1.1001	1.1132	1.0874
$A_3 = D_{825}/D_{875}$	1.2500	1.1864	1.1597
$A_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$	3.8500	3.2146	3.2011
$C_0 = D_{1710}/D_{1380}$	0.1207	0.3013	0.3023

ства добываемой нефти определяли после опытно-промышленных испытаний композиции ГБК на десяти малопродуктивных скважинах, из которых отбирали пробы воды и нефти до и после обработки.

В водах определяли рН на ионметре И-60 МИ со стеклянным электродом, содержание гидрокарбонатов – потенциометрическим титрованием, содержание общего железа – фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой по ГОСТ 26449.1-85, содержание анионов и катионов – методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105», общую минерализацию пластовых вод – по ГОСТ 2874-73 [21, 22].

Микробиологический анализ проб проводили методом посева на агаризованную питательную среду для гетеротрофов, участвующих в утилизации УВ [12].

Для нефтей определяли вязкость и плотность: вязкость на вибрационном вискозиметре «Реокинетика», плотность – пикнометрически по ГОСТ 189995.1-73.

Гексановые фракции нефтей трех скважин анализировали методом ГХ-МС по вышеописанной схеме и газожидкостной хроматографией (ГЖХ). Методом ГЖХ исследовали *n*-алканы; методом ГХ-МС – насыщенные, ароматические УВ, ГОС, нафтеноарены и цикланы.

Анализ *n*-алканов проводили на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 с плазменно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой SE-52, 25 м × 0.2 мм с фазой OV-101, газ-носитель – гелий, температура испарителя и интерфейса 290°C; нагрев колонки в режиме линейного программирования температуры: $T_{нач} = 80^\circ\text{C}$, $T_{макс} = 280^\circ\text{C}$, скорость нагрева – 10 град/мин.

Металлопорфирины выделяли жидкостной абсорбционной хроматографией четыреххлористым углеродом на колонке с оксидом алюминия IV-степени активности для комплексов никеля и бензо-

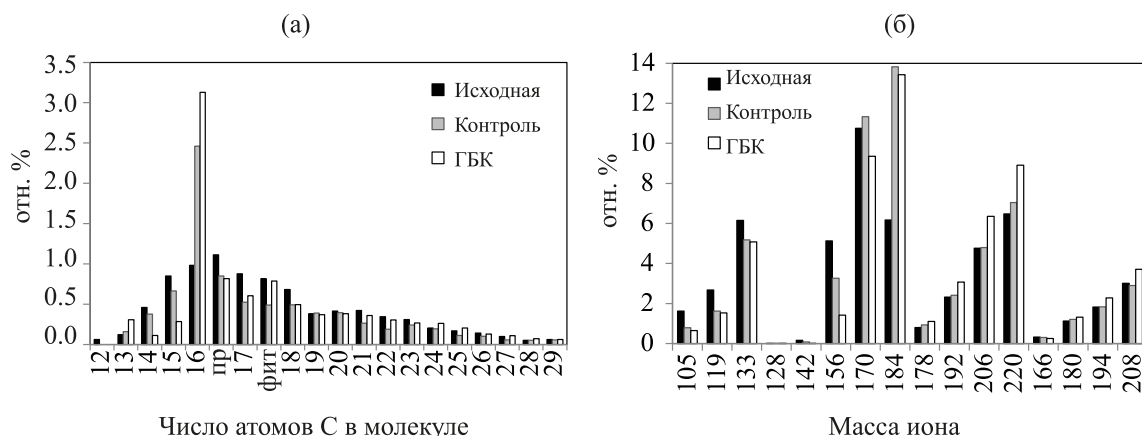


Рис. 2. Изменение ММР насыщенных (а) и ароматических УВ в гексановой фракции нефти Усинского месторождения после ее биодеградации в присутствии композиции ГБК, где пр – пристан, фит – фитан.

лом для ванадила [23, 24]. Количественно порфирины определяли электронной спектроскопией в видимом и УФ-диапазоне. По интенсивности α - и β -полос поглощения определяли их концентрацию, используя в зависимости от типа порфирина коэффициент экстинкции в интервале $(1.6-17) \times 10^5$ л/(моль·см) [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние кислотной композиции пролонгированного действия на состав нефти при моделировании биодеградации пластовой микрофлорой. Ранее в лабораторных условиях было показано, что композиция ГБК в концентрации от 5% и выше угнетает пластовую микрофлору, а при разбавлении до 1% и ниже – стимулирует ее рост за счет карбамида и полиола, которые служат доступным источником азота, углерода и энергии для микроорганизмов. В промышленных условиях этот эффект может привести к дополнительной добыче нефти за счет продуктов метаболизма пластовой микрофлоры: кислот, газов и поверхностно-активных веществ. При лабораторном моделировании биодеградации нефти численность микрофлоры на протяжении всего опыта была в 5–20 раз выше, чем в контроле (рис. 1а). Присутствие композиции 0.5% ГБК усилило ферментативную активность: активность каталазы и дегидрогеназы в опыте в 1.5–2.5 раза была выше контроля (рис. 1б, в). В обоих вариантах каталазная активность росла без периода адаптации, так как начальная концентрация нефти была 0.5%, еще не являющаяся токсичной [26]. Активность каталазы и дегидрогеназы характеризует интенсивность протекания микробиологических процессов окисления УВ: каталаза разрушает перекиси (промежуточные продукты), а гидрогеназа осуществляет дегидрирование – отщепляет водород от УВ [27, 28].

После биодеградации в хлороформенном экстракте нефти снизилась доля насыщенных структур относительно ароматических (рост коэффициента C_1 , снижение C_2 , A_4), изменилось соотношение разных классов ароматических соединений (A_1 , A_3), возросла окисленность (C_0) (табл. 1). В присутствии композиции эти изменения были выражены ярче, что говорит о более глубоком преобразовании нефти микроорганизмами.

В групповом составе гексановой фракции после биодеградации отмечено снижение относительного содержания УВ циклического строения (дриманов, секогепанов, терпанов, гепанов и стеранов), а доля алканов, моно-, би- и триароматических УВ, нафтеноаренов и ГОС увеличилась (табл. 2). Эти изменения усиливались в присутствии композиции ГБК.

В молекулярно-массовом распределении (ММР) *n*-алканов в обоих вариантах снизилось относительное содержание *n*-алканов C_{12-14} , C_{17} , C_{18-23} , а также пристана, при этом доля C_{13} и C_{16} возросла (рис. 2а). В составе ароматических УВ в обоих вариантах снизилась доля всех алкилбензолов, голаядерного и метилированных нафталинов, флуорена; возросла доля тетраметилнафталинов, голаядерного и метилфенантронов (рис. 2б). Однозначно снизилась доля дибензофурана и дриманов (табл. 3).

Таблица 2. Изменение группового состава гексановой фракции нефти Усинского месторождения после ее биодеградации в присутствии композиции ГБК

Группы УВ	Содержание в нефти, отн. %		
	исходная	контроль	ГБК
<i>n</i> -Алканы	8.6	8.1	9.1
Ароматические	53.3	57.5	58.5
Гетероорганические	6.1	6.0	7.5
Нафтеновые	30.6	26.9	22.9
Нафтеноароматические	1.3	1.4	2.1

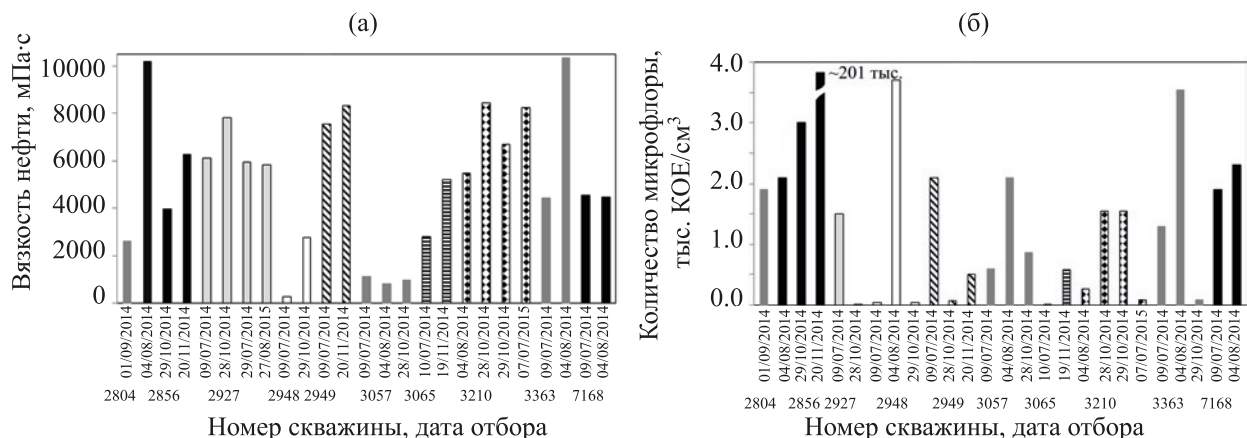


Рис. 3. Вязкость нефти (а) и численность гетеротрофной микрофлоры (б) в пробах из скважин после обработки композицией ГБК.

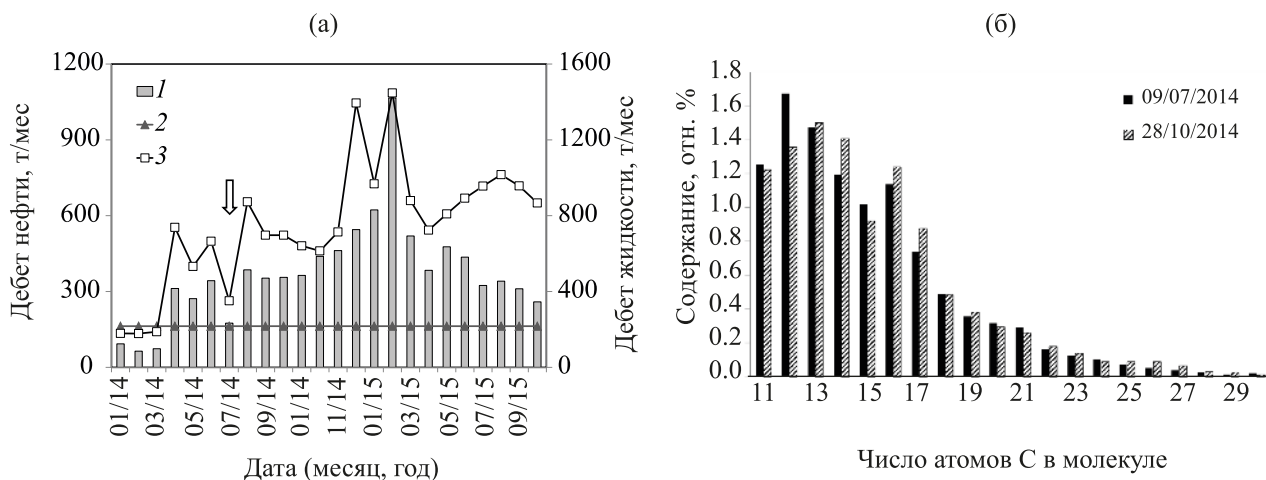


Рис. 4. Изменение дебета скважины № 2927 (а) и состава *n*-алканов (б) добываемой нефти после обработки кислотной композицией: 1 – дебет нефти; 2 – среднее количество за 2014; 3 – дебет жидкости.

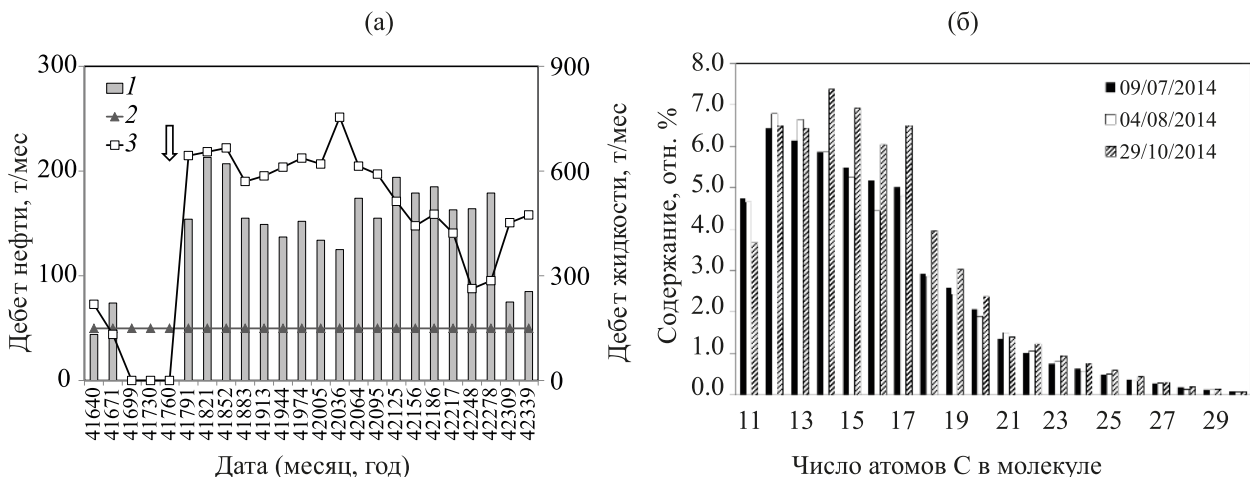


Рис. 5. Изменение дебета скважины № 3057 (а) и состава *n*-алканов (б) добываемой нефти после обработки кислотной композицией: 1 – дебет нефти; 2 – среднее количество за 2014; 3 – дебет жидкости.

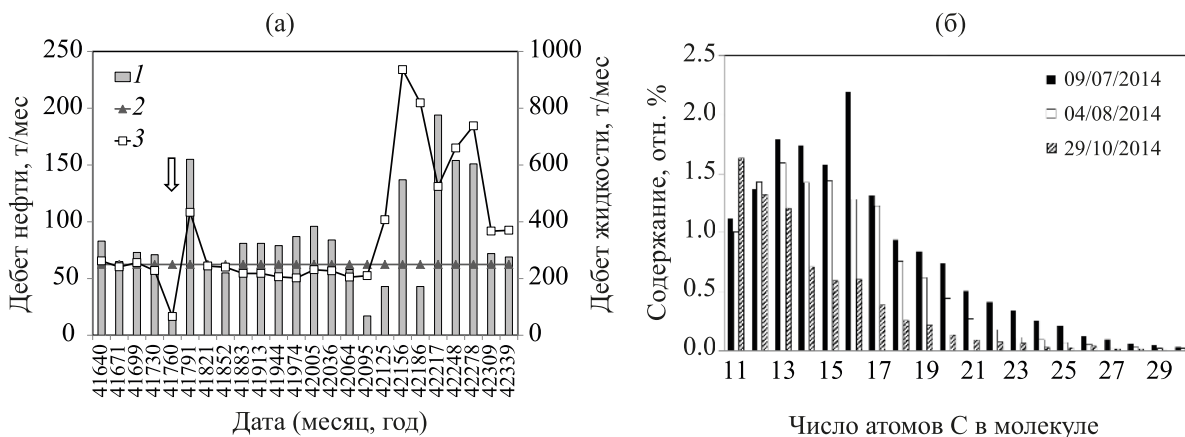


Рис. 6. Изменение дебета скважины № 3363 (а) и состава *n*-алканов (б) добываемой нефти после обработки кислотной композицией: 1 – дебет нефти; 2 – среднее количество за 2014; 3 – дебет жидкости.

Таким образом, в результате лабораторного моделирования биodeградации в нефти Усинского месторождения возросли окисленность и ароматичность, изменился групповой состав гексановой фракции и ММР УВ внутри групп. Вследствие высокого начального содержания цикланов и ароматических УВ, изменения большей частью коснулись именно этих групп. Подобные изменения в пластовых условиях на уровне состава добываемой нефти практически не проявляются, так как микрофлора работает на границе раздела фаз, меняя межфазное натяжение, и не затрагивает основной объем добываемой нефти.

Влияние кислотной обработки на состав добываемой нефти. В июле–августе 2014 г. на пермокарбонатной залежи Усинского месторождения (республика Коми, Россия) были проведены опытно-промышленные испытания кислотной композиции ГБК пролонгированного действия. Было обработано десять низкопродуктивных скважин, объем закачки составлял 30–50 м³ на скважину. После кислотной обработки отмечено увеличение дебитов по нефти на 5.5–14.8 т/сут и увеличение дебитов по жидкости на 15–25 м³/сут. Объем дополнительно добытой нефти за первые полгода составил порядка 20 тыс. т по 10 скважинам, то есть около 2000 т/скв. Эффект отслеживался около полутора лет после обработки [3].

Через 1.5–7 месяцев после обработки были проведены физико-химические и микробиологические анализы добываемой продукции десяти обработанных скважин, а на примере трех скважин прослежено изменение состава добываемой нефти (рис. 3–6, табл. 4). В процессе добычи отмечены скачки вязкости нефти, рН, минерализации и катионно-анионного состава воды, а также содержания микрофлоры.

Пластовая вода из скважин после обработки композицией имела нейтральную или слабощелоч-

ную реакцию, минерализация в скважинах № 2856 и 2949 после обработки уменьшилась, в скважине № 2948 – возросла. Компоненты композиции (ион аммония и гидрокарбонаты) присутствовали в добываемой воде как на ранних сроках после обработки (0.5–1.5 месяца), так и на 5–6 месяц (табл. 4). Катионно-анионный состав воды в разных скважинах отличался, но в процессе добычи в основном менялся в соответствии с минерализацией.

Численность гетеротрофной микрофлоры в первые месяцы после обработки определялась в пределах от 0.02–2.1 тыс. КОЕ/см³; через два ме-

Таблица 3. Изменение содержания ГОС, нафтеновых и нафтено ароматических УВ в гексановой фракции нефти Усинского месторождения после ее биodeградации в присутствии композиции ГБК

Соединение, характеристичный ион	Содержание, отн. %		
Гетероорганические соединения			
Дибензофуран, <i>m/z</i> 168	0.2	0.2	0.1
Метилдибензофураны, <i>m/z</i> 182	1.3	1.3	1.4
Дибензтиофен, <i>m/z</i> 184	0.5	0.5	0.7
Метилдобензтиофены, <i>m/z</i> 198	1.2	1.3	1.6
Диметилдобензтиофены, <i>m/z</i> 212	2.9	2.7	3.7
Циклические УВ			
Дриманы, <i>m/z</i> 123	21.0	16.3	8.5
Секогопаны, <i>m/z</i> 123	1.5	1.6	1.8
Терпаны, <i>m/z</i> 191	2.3	2.3	3.3
Гопаны, <i>m/z</i> 191	3.6	4.2	5.9
Стераны, <i>m/z</i> 217	2.2	2.6	3.2
Нафтеноароматические УВ			
Нафтенонафталины, <i>m/z</i> 153	1.1	1.2	1.9
Нафтенофенантрены, <i>m/z</i> 231	0.2	0.2	0.2

Таблица 4. Минерализация, pH и минеральный состав вод из добывающих скважин после обработки кислотной композицией пролонгированного действия

№ скв.	Дата отбора	Время после обработки, мес.	Минерализация, г/дм ³	pH	Концентрация, мг/дм ³								
					NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
2804	01/09/14	2	28.7	7.6	190	110	5200	550	116	2500	12350	73	325
2856	01/09/14	3	36.6	7.3	0	110	7100	770	140	2500	15650	62	260
	20/11/14	5.5	7.1	7.8	0	0	1400	150	15	550	4000	0	90
2927	09/07/14	–	0.6	6.7	0	0.9	44	2.7	1.4	21	60	36.7	60
	04/08/14	0.5	0.3	–	2.9	1.2	35	1.9	0	13	48	26	90
2948	09/07/14	0.5	1.3	–	13	21.9	240	5	1.5	67	400	10.2	510
	04/08/14	1.5	1.3	7.8	7.6	19.1	200	4.9	1.4	170	380	10.5	490
	29/10/14	4	14.0	7.3	54	40	3540	431	68	1040	9500	0	360
2949	09/07/14	0.1	18.4	6.2	0	300	2120	290	51.5	1200	7500	0	180
	28/10/14	4	4.6	7.2	0	0	740	75	0	350	2300	0	320
3057	04/08/14	2	8.4	8.0	0	0	1570	170	0	830	4300	0	225
	29/10/14	5	9.7	7.5	130	80	2215	250	35	960	6600	0	292
3065	19/11/14	5.5	29.3	–	44	65	5210	650	95	2300	15000	50	–
3363	04/08/14	2	97.7	7.0	0	0	20000	2100	200	7200	50400	1250	130
	29/10/14	5	98.1	7.0	0	0	19200	2110	200	7400	51300	1200	225
7168	09/07/14	0.5	30.7	7.0	95	170	5800	415	90	2200	14100	0	350
	04/08/14	1.5	30.0	7.2	85	155	6000	420	80	2250	15100	80	320

Таблица 5. Изменение группового состава гексановой фракции содержания металлопорфиринов в нефтях, добываемых из скважин, обработанных кислотной композицией

№ скважины	Дата отбора	Содержание, отн. %					Содержание металлопорфиринов, нмоль/г
		алканы	арены	ГОС	цикланы	нафтеноарены	
2927	09/07/14	11.2	60.0	5.1	21.9	1.8	201.1
	28/10/14	11.2	58.1	5.1	23.4	2.3	221.9
3057	09/07/14	49.4	30.9	2.5	11.7	0.8	240.9
	04/08/14	48.6	32.7	2.4	10.8	0.7	225.1
	29/10/14	57.6	25.9	2.5	9.7	0.7	230.4
3363	09/07/14	15.8	53.9	4.6	22.3	2.2	176.9
	04/08/14	12.0	58.1	4.2	23.1	1.6	185.1
	29/10/14	6.3	61.6	4.4	24.0	2.0	183.3

сяца увеличилась до 2.1–3.7, и в одном случае до 200 тыс. КОЕ/см³ (рис. 3). Через 3–4 месяца число клеток не превышало 1.5 тыс. КОЕ/см³.

Для скважин №№ 2927, 3057 и 3363 было проанализировано изменение состава нефти в процессе разработки. Пробы из скважины № 2927 до обработки композицией содержали смесь воды и нефти, после обработки – нефть без воды, возможно, благодаря обезвоживающему действию композиции. Это подтверждалось промысловыми данными: дебиты для скв. № 2927 выросли в первый же месяц после обработки (рис. 4).

В составе воды через месяц после обработки определялся ион аммония (до обработки он отсутствовал) и возросло содержание гидрокарбонатов. Гидрокарбонаты могут являться как продуктом

гидролиза карбамида в составе композиции, так и продуктом растворения карбонатной породы коллектора после кислотной обработки. Содержание других ионов, кроме калия, незначительно снизилось (табл. 4).

Исходная нефть из скв. № 2927 характеризовалась высокой вязкостью (6000 мПа·с) и преобладанием в составе ароматических и нафтеновых УВ. Обработка композицией не привела к значительным изменениям группового состава и вязкости. Однако увеличилось содержание металлопорфиринов, что может свидетельствовать о десорбции полярной высокомолекулярной части при растворении породы-коллектора без подключения новых пропластков (табл. 5).

Изменение состава добываемой нефти из скв. № 3057 коррелирует с изменением ее вязкости: на фоне невысокой вязкости (821–1131 мПа·с) в составе преобладают алканы (больше 50%) и снижено содержание ароматических и нафтеновых УВ. Вязкость и соотношение классов УВ в ходе добычи менялось незначительно (рис. 3, 5; табл. 5). Повысилась содержание полярных металлопорфиринов, что говорит о десорбирующем действии кислотной композиции.

Так же, как в скважине № 2927, повысилось содержание полярных металлопорфиринов, что говорит о десорбирующем действии кислотной композиции.

Через месяц после обработки, при максимальном дебите скважины № 3363, нефть имела вязкость 4435 мПа·с, высокое содержание ароматических УВ (54–59%) и ГОС (4–5%), повышенное содержание C_{16} (табл. 5, рис. 6). Через 2 и 3.5 месяца после обработки, когда дебет нефти снизился, отмечено увеличение вязкости более чем вдвое (до 10332 мПа·с), снижение доли насыщенных УВ, выравнивание содержания C_{16} относительно других *n*-алканов и рост содержания ароматических и нафтеновых УВ.

Такие изменения могут быть следствием подключения ранее изолированной не извлеченной части пласта (целика) с нефтью меньшей вязкости и повышенным содержанием алканов, а затем его истощения, а через 2–3.5 месяца – высвобождения сорбированной тяжелой части при растворении карбонатного коллектора. Об этом же свидетельствует нарастание в добываемой нефти содержания металлопорфиринов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате лабораторного моделирования биодеградации, в нефти Усинского месторождения возросли окисленность и ароматичность, изменился групповой состав, а также ММР моно-, би- и триароматических УВ. Вследствие высокого начального содержания УВ циклического и ароматического строения, основные изменения коснулись именно этих групп.

Опытно-промышленные испытания кислотной композиции ГБК на десяти малопродуктивных добывающих скважинах значительно повысили дебет по нефти и по жидкости. В составе нефти после обработки в двух случаях отмечено увеличение содержания тяжелых полярных соединений за счет их десорбции при растворении породы-коллектора, а в одном случае – изменение группового состава вследствие подключения нового пропластка в сочетании с десорбцией полярных компонентов.

Присутствие композиции фиксируется по появлению в добываемой воде иона аммония – продукта

гидролиза карбамида. Появление соединений азота вызвало рост численности пластовой микрофлоры через 1–1.5 месяца после обработки.

Изменения состава нефти в лабораторных и пластовых условиях обусловлены разными причинами: в лабораторных условиях состав нефти менялся под действием окислительных ферментов микрофлоры в присутствии малых доз композиции, а в пластовых – в результате процессов, вызванных самой композицией: растворения породы коллектора и десорбции полярных компонентов нефти.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Овсянникова Варвара Сергеевна, к.х.н., ст.н.с., ORCID – 0000-0001-8681-8900

Ельчанинова Елена Александровна, к.х.н., н.с., ORCID – 0000-0002-3003-6448

Кувшинов Иван Владимирович, вед. Программист, ORCID – 0000-0002-1033-1888

Алтунина Любовь Константиновна, д.тех.н., гл.н.с., ORCID – 0000-0001-9502-1864

Щербакова Анастасия Геннадьевна, мл.н.с., ORCID – 0000-0001-9915-1746

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheng J.* Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Gulf Professional Pub. Burlington. 2011. XXVII. 617 p.
2. *Chang F.F., Hisham A. Nasr-El-Din, Lindvig T., Qui X.W.* Matrix acidizing of carbonate reservoirs using organic acids and mixture of HCl and organic acids // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver. Colorado. USA. 2008. P. 9.
3. *Fink J.* petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids (Second Edition). Gulf Professional Publishing: Houston USA, 2015. 854 p.
4. *Мусабилов М.Х., Дмитриева А.Ю.* Состав для кислотной обработки приквацинной зоны пласта (варианты) // Патент РФ № 2 679 029 С1. Дата регистрации: 05.02.2019.
5. *Бондаренко А.В., Подопригора Д.Г., Исламов Ш.Р., Мардашов Д.В.* Кислотный состав для обработки

- призабойной зоны пласта терригенного коллектора с повышенной карбонатностью // Патент РФ № 2616923 С1. Дата регистрации: 18.04.2017.
6. *Хамед Д.* Обоснование технологии интенсификации притока нефти для сложнопостроенных карбонатных коллекторов с применением кислотной обработки // Автореф. дис... канд. техн. наук. Санкт-Петербургский горный университет, СПб. 2019. 24 с.
 7. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Чертенков М.В.* «Холодные» технологии повышения нефтеотдачи. Внутрипластовые smart-композиции для высоковязкой нефти // *Oil&GasJournalRussia*. 2016. № 1. С. 80–84.
 8. *Шерстюк С.Н.* Изменение состава и свойств высоковязких нефтей при использовании физико-химических методов увеличения нефтеотдачи. Автореф. дис... канд. хим. наук. Институт химии нефти СО РАН, Томск. 2011. 26 с.
 9. *Чуйкина Д.И., Стахина Л.Д., Серебrenникова О.В.* Особенности изменения состава тяжелой нефти под действием нефтевытесняющих композиций на Усинском месторождении // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. № 24. С. 81–87.
 10. *Давлетишина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С.* О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин // *Территория «НЕФТЕГАЗ»*. 2016. № 4. С. 90.
 11. *Карпов А.А.* Повышение эффективности кислотных обработок высокообводненных скважин в трещиновато-поровых карбонатных коллекторах. Автореф. дис...канд. техн. наук. Уфимский гос. нефтяной технический университет, Уфа. 2005. 23 с.
 12. *Методы общей бактериологии.* Под ред. Ф. Герхарда. Пер. с англ. Т. 1. М.: Мир, 1983. 536 с.
 13. *Галстян А.Ш.* Ферментативная активность почв Армении. Ереван: Айастан, 1974. 277 с.
 14. *Никаниси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство: Пер.с англ. М.: Мир, 1965. 78 с.
 15. *Chirkova D.Y., Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V., Wu W.K.* Characteristic features of the hydrocarbon composition of paleozoic oils from the southeast of western siberia // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 6. P. 397–404.
 16. *Филатов Д.А., Ельчанинова Е.А., Овсянникова В.С., Алтунина Л.К.* Биохимическое окисление полиароматических соединений углеводородокисляющими бактериями в жидкой среде // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 4. С. 425.
 17. *Volk H., George S.C., Middleton H., Schofield S.* Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the papuan foreland – evidence for previously unrecognised petroleum source rocks // *J. Org. Geochem.* 2005. № 36. P. 29–51.
 18. *George S.C., Ahmed M., Liu K., Volk H.* The analysis of oil trapped during secondary migration // *J. Org. Geochem.* 2004. № 35. P. 1485–1511.
 19. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Пошибаева А.Р.* Типы нефтей по распределению стеранов и терпанов // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 5. С. 502–514.
 20. *Гордадзе Г.Н.* Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
 21. Методика выполнения измерения массовой концентрации катионов цезия, калия, натрия, лития, магния, кальция, стронция и бария в пробах природных, питьевых и сточных вод и катионов аммония в пробах сточных вод с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель» М 01-31-99. СПб.: ООО «Льюэкс», 1999. 34 с.
 22. Методика выполнения измерения массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природной, питьевой и сточной вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель» ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. Государственный комитет по охране окружающей среды. М., 1999. 34 с.
 23. *Соколова В.И.* Жидкостная хроматография нефтепродуктов. М.: Химия, 1984. 139 с.
 24. *Плюснин А.Н.* Состояние исследований в области выделения и разделения гетероатомных компонентов нефти // В сб. «Совершенствование методов анализа нефтей». Томск, 1983. С. 5–49.
 25. *Эглингтон Дж.* Органическая геохимия. Под ред. Эглингтон Дж., Мэрфи М.Т. Дж. Л.: Недра, 1974. 488 с.
 26. *Шамраев А.В., Гончарова О.Н.* Влияние биопрепарата «Ленойл» на активность каталазы нефтезагрязненных почв [Электронный ресурс] // *Журн. Вестник ОГУ*. 2011. № 12. С. 447–449.
 27. *Киреева Н.А., Бакаева М.Д., Галимзянова Н.Ф.* Влияние различных способов биоремедиации нефтезагрязненных почв на характеристику комплекса микромицетов // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2008. Т. 44. № 1. С. 63–68.
 28. *Галиулин Р.В., Галиулина Р.А., Башкин В.Н.* Активность ферментов при взаимодействии метанольных вод с биокомпостом «Пикса» // *Агрохимия*. 2010. № 1. С. 68.