

## ГЕОАККУМУЛИРОВАНИЕ CO<sub>2</sub> И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ НА НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ

В.А. Волков, В.И. Фаловский, П.Э. Прохоров, А.Н. Турапин  
(ООО "Дельта-пром", г. Самара)

Рассматриваются вопросы утилизации техногенного CO<sub>2</sub>, производимого на химических предприятиях Самарской области в качестве побочного продукта. Обсуждается возможность применения CO<sub>2</sub> в методах увеличения нефтеотдачи, а именно газоциклическая закачка CO<sub>2</sub> (ГЦЗ-CO<sub>2</sub>) на месторождениях Самарской области. Описываются экспериментальные исследования смесей CO<sub>2</sub> с нефтью Козловского месторождения Самарской области.

**Ключевые слова:** интенсификация добычи нефти; диоксид углерода; вязкость нефти; газоциклическая закачка.

DOI: 10.30713/0207-2351-2019-8(608)-11-18

### GEOLOGICAL ACCUMULATION OF CO<sub>2</sub> AND ITS USE IN OIL FIELDS OF THE SAMARA REGION

V.A. Volkov, V.I. Falovskiy, P.E. Prokhorov, A.N. Turapin  
(LLC "DELTA-prom")

The problems of technogenic CO<sub>2</sub> utilization, produced at chemical enterprises of Samara region as a by-product, are considered. The possibility of using CO<sub>2</sub> in enhanced oil recovery methods, namely, the use of gas-cyclic CO<sub>2</sub> injection (GCI-CO<sub>2</sub>) in the fields of Samara region, is discussed. Experimental studies of CO<sub>2</sub> mixtures with oil from the Kozlovsky field in Samara region are described.

**Keywords:** oil production intensification; carbon dioxide; oil viscosity; gas cyclic injection.

Трудно переоценить значение нефти в топливно-энергетическом комплексе страны. Кроме того, она является сырьем для производства многих ценных продуктов органического синтеза. Высокие темпы роста ее добычи стали опережать темпы подготовки промышленных запасов. Это связано с ограниченностью запасов и усложнением условий поиска и разведки новых месторождений. Повышение степени извлечения нефти из недр уже в 1980-е гг. стало одной из самых важных проблем нефтедобывающей отрасли. Решение этой задачи далеко от завершения и в настоящее время, хотя оно позволяет значительно экономить капитальные вложения, материальные и трудовые ресурсы.

Одним из методов интенсификации процесса разработки месторождений является закачка в нефтеносный пласт диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), т. е. геоаккумуляция CO<sub>2</sub> на нефтяных месторождениях. Результаты, полученные в лабораторных условиях и в ходе промышленных экспериментов, позволяют считать этот способ воздействия на нефтесодержащие пласты одним из наиболее перспективных. Его применение возможно на достаточно большом числе месторождений, отличающихся по своим геолого-физическим характеристикам. Кроме того, использование в практике добычи нефти техногенных источников CO<sub>2</sub>, которыми могут являться предприятия химической и энергетической отраслей, будет способствовать решению экологических проблем, все более обостряющихся в последние годы.

CO<sub>2</sub> при закачке в нефтяной пласт действует следующим образом [1, 2]:

- 1) обеспечивает увеличение объема (набухание) нефти;
- 2) уменьшает вязкость нефти;
- 3) увеличивает плотность нефти;
- 4) хорошо растворяется в нефти, несколько меньше – в воде;
- 5) испаряет и экстрагирует часть сырой нефти;
- 6) улучшает соотношение подвижностей нефти и воды, что способствует увеличению охвата пласта воздействием;
- 7) образует при растворении в пластовой воде угольную кислоту (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), способную растворять, в частности, карбонатные породы;
- 8) снижает межфазное натяжение на границе нефть–вода, что улучшает смачиваемость пород водой и способствует отмыву пленок нефти.

При интенсификации добычи высоковязкой нефти наибольшую роль играет уменьшение вязкости нефти при взаимодействии с CO<sub>2</sub>. Особенно интересен тот факт, что чем больше исходная вязкость нефти, тем больше ее относительное снижение при взаимодействии с CO<sub>2</sub> [3].

Метод закачки CO<sub>2</sub> в пласт начал активно внедряться в США в конце 1970-х гг. К этому времени были выполнены многочисленные теоретические и лабораторные исследования закачки CO<sub>2</sub>, а также освоены природные источники данного газа в Пермском бассейне [4]. В настоящее время использование закачки CO<sub>2</sub> на месторождениях США демонстрирует устойчивый рост.

В нашей стране первые опытно-промышленные работы по применению карбонизированной (насыщен-

ной  $\text{CO}_2$ ) воды с целью увеличения нефтеотдачи были начаты в 1966 г. Опытный участок был выбран на Александровской площади Туймазинского месторождения. Объектом служил пласт  $C_1$  угленосной толщи.

Непосредственно  $\text{CO}_2$  (в сжиженном виде) впервые в отечественной практике использовался в качестве вытесняющего агента в ходе промышленного эксперимента на Радаевском (пласт  $B_2$ ) и Козловском (пласты  $A_3, A_4$ ) месторождениях Самарской области. Закачка проводилась в течение 1984–1988 гг. и 1986–1987 гг., соответственно. Наибольший объем закачки  $\text{CO}_2$  (787,2 тыс. т) был реализован на Радаевском месторождении [5]. Реализация данного проекта была остановлена из-за сложностей с обеспечением доставки  $\text{CO}_2$  по углекислотопроводу, который пришел в аварийное состояние из-за несоблюдения технологических требований к перекачке.

Описанный отечественный проект интересен еще и тем, что источником  $\text{CO}_2$  при его реализации являлось не природное месторождение, а химическое предприятие – завод "Тольяттиазот" (г. Тольятти, Самарская область), где большие объемы  $\text{CO}_2$  образовывались в качестве побочного продукта основного производства. Таким образом, данный проект представляет собой пример утилизации техногенного  $\text{CO}_2$ .

В России применение закачки  $\text{CO}_2$  возможно практически во всех нефте- и газодобывающих регионах страны, но одним из наиболее привлекательных и перспективных регионов является Самарская область. Именно в Самарской области сложилась ситуация, когда источники эмиссии техногенного  $\text{CO}_2$  и разрабатываемые нефтяные месторождения (в том числе содержащие трудноизвлекаемые запасы нефти (ГИЗ)) находятся в относительной близости друг от друга. Например, только на ПАО "Тольяттиазот" в резерве имеется около 500 тыс. т в год сжиженного диоксида углерода, требующего утилизации [6], а на севере области, в пределах экономически оправданной доставки  $\text{CO}_2$  автотранспортом, находятся такие нефтяные месторождения, как Марьинское, Стреловское и др.

Осуществление закачки  $\text{CO}_2$  на нефтяных месторождениях возможно в различных вариантах. Наиболее распространено использование для закачки специальных нагнетательных скважин, данный вариант реализуется в проектах, охватывающих целые месторождения, он требует больших капитальных затрат и осуществляется в течение нескольких лет или десятилетий. Кроме того, на небольших нефтяных месторождениях может быть не оправдано с экономической точки зрения, поскольку возможное увеличение добычи нефти не компенсирует затрат на обустройство необходимой инфраструктуры. Однако большинство реализованных в мире проектов по закачке  $\text{CO}_2$  относятся к описанному типу, поскольку закачка в масштабах месторождения позволяет добиться наибольшего прироста добычи нефти, а кроме того эффективно утилизировать большие объемы техногенного  $\text{CO}_2$ . Как правило, описанная технология применяется на месторождениях с легкой нефтью.

Существует и другая разновидность закачки  $\text{CO}_2$ , а именно газоциклическая закачка  $\text{CO}_2$  (ГИЗ- $\text{CO}_2$ ) в добывающие нефтяные скважины. Сущность технологии ГЦЗ- $\text{CO}_2$  заключается в следующем [7]. В добывающую нефтяную скважину проводится закачка  $\text{CO}_2$ , после чего скважина закрывается на некоторое время, называемое периодом пропитки. В течение этого периода происходит взаимодействие закачанного  $\text{CO}_2$  с пластовой нефтью в призабойной зоне скважины, при этом реализуется ряд механизмов (описано выше), приводящих к улучшению извлечения нефти. После окончания периода пропитки скважина снова переключается на добычу. Данный цикл при необходимости может повторяться до 3–6 раз.

Как метод интенсификации добычи нефти технология ГЦЗ- $\text{CO}_2$  имеет ряд преимуществ. Прежде всего, для реализации ГЦЗ- $\text{CO}_2$  не требуется обустройства специальных нагнетательных скважин, поскольку данный процесс осуществляется на существующих добывающих нефтяных скважинах. Объемы закачки  $\text{CO}_2$  при реализации данной технологии в расчете на одну операцию в большинстве случаев невелики — приблизительно до 500 т на 1 цикл, поэтому может использоваться доставка сжиженного  $\text{CO}_2$  от источников эмиссии до месторождений автомобильным транспортом. Если использовать в качестве источника  $\text{CO}_2$  химические предприятия, производящие его в сжиженном виде в качестве побочного продукта, то не требуется строительство установок по компримированию. Технологические преимущества ГЦЗ- $\text{CO}_2$  состоят в относительной простоте проводимой обработки скважины. Эта операция может осуществляться с использованием мобильных насосных установок, которые можно легко перемещать на скважины, требующие обработки в данное время.

ГЦЗ- $\text{CO}_2$  является достаточно универсальной технологией, применение которой возможно в самых разнообразных условиях, в том числе на месторождениях с высоковязкой нефтью – известны реализованные проекты, в которых вязкость нефти достигала 3000 мПа·с [8].

На один из вариантов ГЦЗ- $\text{CO}_2$ , включающий закачку в скважину жидких углеводородных оторочек перед  $\text{CO}_2$  и после него, компанией "Дельта-пром инновации" получен патент РФ № 2652049 [9]. Также получен патент РФ № 2677524 [10] на мобильный насосный комплекс для проведения закачки  $\text{CO}_2$  в добывающие нефтяные скважины.

Если на нефтяном месторождении планируется крупномасштабная закачка  $\text{CO}_2$  с использованием нагнетательных скважин, то ГЦЗ- $\text{CO}_2$  может оказаться полезной и в этом случае, поскольку является относительно простым и малозатратным способом провести испытания закачки  $\text{CO}_2$ .

Диоксид углерода, применяемый в качестве рабочего агента в технологиях закачки, может находиться в газовой или жидкой фазе, но особенно эффективны процессы, в которых  $\text{CO}_2$  находится в состоянии так называемого сверхкритического флюида (СКФ), т. е. в состоянии вещества, в котором две фазы, жидкая и га-

зовая, становятся неразличимы. Переход в СКФ происходит, когда температура и давление превышают критические значения ( $P_{кр.}$  и  $T_{кр.}$ , соответственно), индивидуальные для каждого вещества. Для  $CO_2$  эти параметры имеют следующие значения:  $P_{кр.} = 7,38$  МПа и  $T_{кр.} = 31,1$  °C.

Многие физические свойства СКФ (плотность, вязкость, скорость диффузии и т. п.) являются промежуточными между свойствами жидкости и газа. В качестве растворителей СКФ имеют следующие основные преимущества [11]: сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность); быстрый массоперенос, осуществляемый благодаря низкой вязкости и высокому коэффициенту диффузии; сочетание пренебрежимо малого межфазного натяжения с низкой вязкостью и высоким коэффициентом диффузии, позволяющее СКФ проникать в пористые среды более эффективно по сравнению с жидкостями. Перечисленные качества в полной мере относятся и к сверхкритическому  $CO_2$  (СКФ- $CO_2$ ), который в настоящее время является основным рабочим агентом при реализации СКФ-процессов. Широкое применение СКФ- $CO_2$  обусловлено достаточно низкими критическими параметрами ( $P_{кр.}$  и  $T_{кр.}$ ), переходом  $CO_2$  при нормальных условиях в газовую фазу, что облегчает его разделение с целевыми продуктами, а также тем, что  $CO_2$  является нетоксичным, негорючим, пожаро- и взрывобезопасным веществом, безопасным для окружающей среды в отличие от многих органических растворителей. Кроме того,  $CO_2$  – сравнительно недорогой и широко доступный реагент, что обуславливает высокую экономическую эффективность процессов с его применением.

Перечисленные достоинства позволяют сделать вывод о том, что СКФ- $CO_2$  является оптимальным рабочим агентом для осуществления вытеснения нефти из пласта, причем как при использовании закачки в нагнетательные скважины, так и в процессе ГЦЗ- $CO_2$ . Эффективность вытеснения нефти с помощью СКФ- $CO_2$  подтверждается лабораторными исследованиями [12].

В связи с предполагаемым внедрением метода закачки  $CO_2$  на промышленном уровне становится актуальным решение проблем, связанных с проектированием разработки месторождений в условиях закачки в пласт  $CO_2$ . Наиболее общим в их ряду является построение математических моделей многофазной многокомпонентной фильтрации в пласте, что, в свою очередь, связано с комплексом задач. Одной из основных является описание массообмена между нефтью и вытесняющим агентом в различных точках пласта. Пластовая нефть состоит из большого числа трудноанализируемых компонентов, так что приходится описывать ее состав с помощью не отдельных компонентов, а их групп, называемых условными компонентами или псевдокомпонентами. Прежде всего, это относится к тяжелым фракциям. При таком представлении состава фильтрующейся системы точность прогноза ее фазового поведения и расчета физико-химических свойств фаз в различных участках пласта зависит от способа разбивки

нефти на псевдокомпоненты. Рассмотрим использование описания состава нефти с помощью псевдокомпонентов для общей характеристики процесса вытеснения нефти посредством  $CO_2$ .

Подобное рассмотрение наиболее детализировано в настоящее время для случая газообразного состояния вытесняющего агента. При закачке  $CO_2$  в нефтяные пласты могут реализовываться различные режимы вытеснения нефти. Обычно различают несмешивающееся и смешивающееся вытеснение нефти посредством  $CO_2$ . При этом следует различать смешиваемость и растворимость. В первом случае два смешивающихся флюида могут объединяться в любой пропорции, формируя одну фазу. В другом случае один флюид будет растворяться в другом только до определенной пропорции, называемой растворимостью, которая определяется характером флюидов, температурой и давлением. Промежуточное явление – динамическая смешиваемость, которая является постепенной, многоконтактной и включает экстракцию или испарение легких компонентов пластовой нефти в  $CO_2$  [13].

Именно динамическая смешиваемость является наиболее желательным видом вытеснения нефти посредством  $CO_2$ , поскольку полное (статическое) смешивающееся вытеснение, соответствующее полному переходу нефти в одну фазу с  $CO_2$  в условиях реальных пластов, неосуществимо даже для легкой нефти [14]. Поэтому, когда говорят о смешивающемся вытеснении нефти  $CO_2$ , имеют в виду именно процесс динамического многоконтактного смешивания.

В процессе динамического смешивания закачиваемый в пласт  $CO_2$  по мере продвижения растворяет сначала легкие, а затем и более тяжелые фракции нефти. При этом обогащенная углеводородами фаза  $CO_2$  становится способной полностью растворять пластовую нефть. По мере вытеснения образуются следующие области [14, 15]:

- 1) двухфазная область, состоящая из газообразного  $CO_2$  и нефти;
- 2) двухфазная область, состоящая из газового компонента ( $CO_2$  и легкие фракции нефти) и жидкого компонента (подвижная нефть с растворенным газом);
- 3) однофазная область, состоящая из нефти с растворенным  $CO_2$ ;
- 4) однофазная область, состоящая из пластовой нефти.

Таким образом, пластовая нефть вытесняется смешивающимся образом легкой нефтью с растворенным в ней  $CO_2$ . Этот процесс иллюстрируется с помощью псевдотройных диаграмм фазового состояния, примерный вид которых показан на рис. 1.

Для построения диаграммы нефть можно представить как смесь двух псевдокомпонентов: легкого, включающего фракции  $C_2-C_5$ , и тяжелого, включающего фракции  $C_{6+}$  [14, 16]. Третий компонент представляет собой закачиваемый в пласт  $CO_2$ . На псевдотройной диаграмме двухфазная область примыкает к стороне, связывающей вершины, соответствующие  $CO_2$  и  $C_{6+}$ , и ограничивается бинодалью, т. е. кривой, являющейся

геометрическим местом точек, соответствующих равновесным составам. Критическая точка *C* соответствует критическому составу и делит бинодаль на две ветви: ветвь составов нефтяных фаз *AC* и ветвь составов фаз  $\text{CO}_2$  *BC*. Точка *C* является пределом, до которого происходит обогащение обеих фаз. Фазы такого состава смешиваются в любых соотношениях.

Различные случаи вытеснения  $\text{CO}_2$  для трех образцов нефти  $H_1$ ;  $H_2$ ;  $H_3$  показаны на рис. 1.

Нефть на псевдотройной диаграмме изображается точкой, соответствующей составу нефти, на нижней стороне треугольника (связывающей вершины  $C_{6+}$  и  $C_2-C_5$ ). Пластовые флюидные системы, изображения составов которых соединяются с вершиной  $\text{CO}_2$  прямыми линиями, не пересекающими двухфазную область, непосредственно смешиваются с  $\text{CO}_2$  в любых соотношениях при первом контакте.

Динамическое многоконтантное смешивание в пласте развивается в случае, когда пластовый состав (точка на основании концентрационного треугольника) расположен справа от точки  $H_2$ , а отрезок прямой, соединяющей этот состав с вершиной  $\text{CO}_2$ , пересекает бинодаль. Все составы, образующиеся в пласте при вытеснении нефти  $\text{CO}_2$ , находятся в этом случае на криволинейной траектории, соединяющей изображение пластовой флюидной системы с вершиной, соответствующей закачиваемому  $\text{CO}_2$ .

Основной характеристикой, определяющей реализацию динамического многоконтантного смешивания, является минимальное давление смешиваемости (МДС), т. е. такое минимальное давление, при котором для данной пластовой нефти может реализовываться динамическое смешивание с закачиваемым в пласт  $\text{CO}_2$ . МДС нефти с  $\text{CO}_2$  зависит от состава нефти и темпера-

туры. Существуют разнообразные эмпирические корреляции для определения МДС, часто представляющие собой графики-номограммы [17, 18].

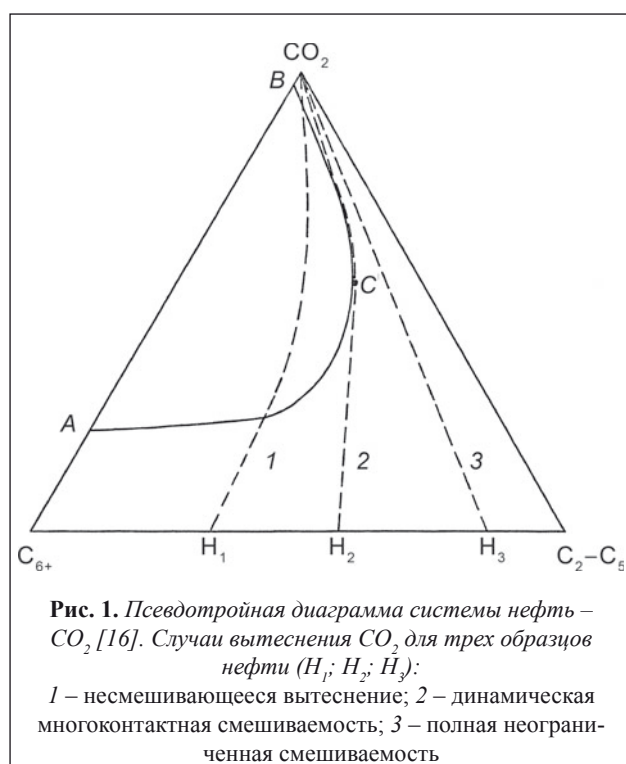
Специальные исследования были посвящены вопросу о влиянии состава нефти на МДС. Ответ оказался неоднозначным. Ряд авторов [19, 20] отмечает, что изменение концентраций легких компонентов нефти ( $C_1-C_4$  или даже  $C_1-C_6$ ) практически не оказывает влияния на МДС. В то же время этот параметр существенно зависит от содержания в нефти более тяжелых компонентов  $C_5-C_{30}$  [21]. Другое детальное рассмотрение [22] показало, что в нефти одного или подобных типов МДС обратно пропорционально общему содержанию углеводородов  $C_5-C_{30}$ , а в нефти разных типов сказывается также соотношение углеводородов различных классов. При прочих равных условиях МДС возрастает с увеличением степени ароматичности нефти. Ott and Silva получили корреляцию между МДС и средним числом атомов углерода в молекулах экстрагированных нефтяных компонентов [23, 24]. Они считают молекулярную массу сорбируемых  $\text{CO}_2$  нефтяных фракций определяющим фактором для МДС.

Учитывая, что нефть разных регионов может сильно отличаться по общему содержанию средних фракций, структурно-групповому составу и средней молекулярной массе, то получение сведений о фазовом состоянии, составе и свойствах равновесных фаз возможно только экспериментальным путем.

Следовательно, при проектировании закачки  $\text{CO}_2$  на нефтяном месторождении как в варианте с использованием нагнетательных скважин, так и в варианте ГЦЗ- $\text{CO}_2$  необходимо проведение комплексных исследований нефти конкретного месторождения – изучение фазовых состояний, физико-химических свойств фаз и особенностей межфазного массообмена в смесях данной нефти и  $\text{CO}_2$ , определение числа и свойств условных компонентов, необходимых для аналитического описания фазового поведения изучаемых систем, достаточно хорошо согласующегося с экспериментальными данными. Подобные исследования позволяют выбрать наиболее подходящий способ и определить оптимальные параметры закачки  $\text{CO}_2$  на месторождении для обеспечения наибольшего возможного прироста добычи нефти.

В качестве представляющего несомненный теоретический и практический интерес примера таких исследований приведем результаты изучения фазового поведения нефти Козловского месторождения в смесях с  $\text{CO}_2$ , выполненные в Институте "Гипровостокнефть" (г. Самара) [16].

При проведении экспериментальных работ использованы глубинные пробы нефти пласта  $A_3$  Козловского месторождения, а также  $\text{CO}_2$ , соответствующий по условиям применяемому для калибровки хроматографов. Температура в пласте  $A_3$  Козловского месторождения составляет  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , а максимальное давление – около 20 МПа. Для  $\text{CO}_2$  такие термобарические условия являются субкритическими, поэтому считается, что в пласте он может существовать в жидком состоянии.



**Рис. 1.** Псевдотройная диаграмма системы нефть –  $\text{CO}_2$  [16]. Случаи вытеснения  $\text{CO}_2$  для трех образцов нефти ( $H_1$ ;  $H_2$ ;  $H_3$ ):  
1 – несмешивающееся вытеснение; 2 – динамическая многоконтантная смешиваемость; 3 – полная неограниченная смешиваемость



Важно было определить для данных конкретных условий, в какой мере  $\text{CO}_2$  способен растворяться в нефти и оценить интенсивность массообмена между фазами в случае, когда система  $\text{CO}_2$  – нефть состоит из двух жидкостей. С этой целью при давлении 19,6 МПа и пластовой температуре были приготовлены 7 смесей с различной концентрацией двуокиси углерода на основе нефти Козловского месторождения. Для определения предела растворимости  $\text{CO}_2$  в нефти построена зависимость концентрации двуокиси углерода в нефти от ее общего содержания в смеси. Определенный таким образом предел растворимости  $\text{CO}_2$  при давлении 19,6 МПа и пластовых температурах составил для нефти Козловского месторождения 30,8 % мас. Эта концентрация, выраженная в мольных долях, составляет 67,9 %. При растворении  $\text{CO}_2$  в нефти ее давление насыщения заметно возрастает, но не превышает 9 МПа как для одно-, так и двухфазных смесей при исходном давлении насыщения 4,5 МПа. Поэтому можно заключить, что при термобарических условиях в конкретном пласте  $\text{CO}_2$  при закачке будет образовывать с изученной нефтью жидкие двухфазные смеси.

При исследовании таких систем существенным моментом является выбор способа изменения их общего состава. Хотя путей изменения состава смесей  $\text{CO}_2$ –нефть существует множество, практический интерес представляет лишь траектория, которая соответствует изменению составов нефти и жидкого  $\text{CO}_2$  в процессе их совместной фильтрации. Реализуемый в пласте непрерывный процесс моделировался в виде ступенчатого процесса в сосуде равновесия. Составы совместно фильтрующихся жидких фаз за фронтом вытеснения моделировались с помощью многоступенчатой экстракции, в ходе которой одна порция пластовой нефти несколько раз промывалась чистым  $\text{CO}_2$ . Составы фаз в области пласта, прилегающей к фронту вытеснения, имитировались при смешивании порции пластовой нефти с различными количествами фазы  $\text{CO}_2$  – жидкого  $\text{CO}_2$ , содержащего нефтяной экстракт.

В результате проведенных исследований выяснено, что с ростом количества  $\text{CO}_2$ , побывавшего в контакте с нефтью, последняя становится тяжелее, уменьшается растворимость  $\text{CO}_2$  в ней, выраженная в массовых единицах, падают газовый фактор и количество углеводородных компонентов в газе, все меньше нефтяных фракций переходит в  $\text{CO}_2$ , уменьшается количество конденсата, выпавшего при сепарации фазы  $\text{CO}_2$ , он становится несколько тяжелее.

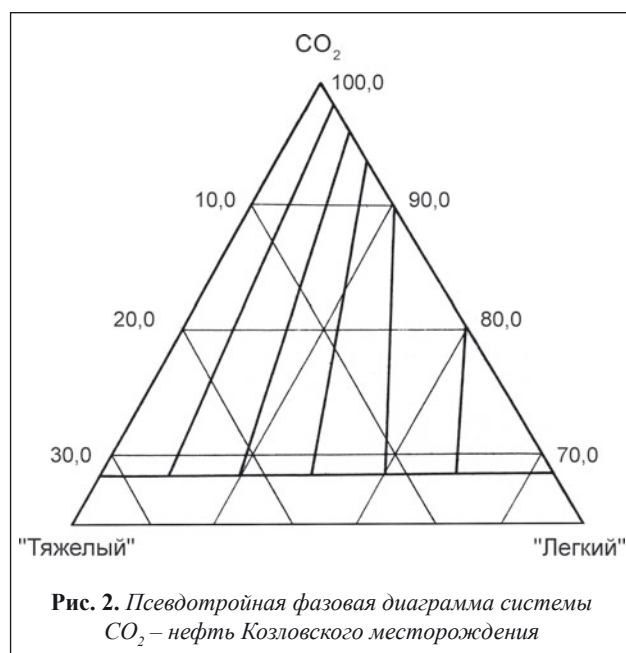
Объем полученного в рассматриваемой работе фактического материала оказался достаточным, чтобы при его анализе сделать вывод о том, что массообмен между двумя жидкими фазами – пластовой нефтью и  $\text{CO}_2$  – отличается от того, который реализуется при ступенчатой экстракции из молекулярного многокомпонентного раствора.

В данном случае состав нефтяной фракции, экстрагируемой из нефти жидким  $\text{CO}_2$ , практически не зависит от давления и общего состава смеси.

Это позволило найти неформальное решение проблемы разделения смесей на псевдокомпоненты. Систему  $\text{CO}_2$  – нефть можно рассматривать как трехкомпонентную, состоящую из  $\text{CO}_2$ , легкого и тяжелого компонентов. Под легким подразумевается нефтяная фракция, экстрагируемая  $\text{CO}_2$ . Ее состав допустимо принять независимым от общего состава смеси и давления. К тяжелому компоненту следует отнести оставшуюся часть нефти, практически не участвующую в массообмене. Экспериментальные данные по фазовым составам в системе  $\text{CO}_2$  – нефть Козловского месторождения были интерполированы, после чего построена фазовая диаграмма для принятого выбора условных компонентов (рис. 2). Средние отклонения опытных данных от графической интерполяции для нефтяных фаз составили 2,2 % по  $\text{CO}_2$ , 1,7 % по легкому и 1,1 % по тяжелому компонентам. Для фаз  $\text{CO}_2$  этот параметр по обоим компонентам равен 1,2 %. Такой разброс соизмерим с погрешностью эксперимента.

Кроме того, обнаружено и фотографически зафиксировано выпадение осадка высокомолекулярных соединений нефти в смесях с  $\text{CO}_2$ . Показано, что в смесях с различным брутто-составом соотношение тяжелых фракций в осадках может изменяться. Выпадение осадка практически не влияет на мольный состав нефтяных фаз и вид фазовой диаграммы вследствие существенного отличия молекулярных масс осаждающихся компонентов и тех, что остаются в растворе.

Кажущиеся противоречия с теорией экстракции снимаются, если рассматривать нефть не как истинный раствор, а как коллоидную систему. Концепция нефтяных дисперсных систем возникла и получила свое развитие в последние десятилетия [25, 26]. Нефть при таком рассмотрении является структурированным коллоидом. Дисперсная фаза представлена высокомолекулярными фракциями (асфальтосмолистыми и парафиновыми). Они составляют ядра сложных структурных



единиц (ССЕ). Ядра ССЕ покрыты сольватными оболочками, образованными низкомолекулярными соединениями. Молекулы соединений в сольватных оболочках расположены слоями в порядке убывания энергии взаимодействия с ядром ССЕ. В качестве примера такого ряда можно привести следующий: ароматические, циклические, насыщенные углеводороды. ССЕ с сольватными оболочками окружены частицами дисперсионной среды, состоящей из наиболее легких соединений нефти.

Молекулы  $\text{CO}_2$  обладают высокой способностью к межмолекулярному взаимодействию благодаря наличию  $\pi$ -электронов в составе их электронных оболочек, как в случае ароматических углеводородов. Поэтому логично предположить, что при растворении  $\text{CO}_2$  в нефти молекулы диоксида углерода начинают эффективно взаимодействовать с ядрами ССЕ, располагаясь в их сольватных оболочках и оттесняя часть углеводородов, которые экстрагируются в гетерогенных смесях в  $\text{CO}_2$ -фазу. Сольватные оболочки имеют постоянный состав как в углеводородной части, так и в соотношении  $\text{CO}_2$  и углеводородов. Фазовые равновесия в жидких нефтеуглекислотных смесях имеют два поля: жидкость – жидкость и жидкость – твердое вещество. Очевидно, что параметры, характеризующие массообмен в этих полях, связаны между собой.

Таким образом, жидкий  $\text{CO}_2$ , по-видимому, способен экстрагировать нефтяные фракции, входящие в состав сольватных оболочек структурных единиц коллоидной системы, которой является нефть, т. е. экстракцию следует признать максимально эффективной. Очевидно, что в условиях пласта, когда вытесняющая фаза,  $\text{CO}_2$ , будет находиться в газообразном состоянии и обладать низкой плотностью, эффективность экстракции будет минимальной. В случае, когда пластовые условия являются сверхкритическими для нагнетаемого агента, эффективность массообмена между нефтью и  $\text{CO}_2$  будет зависеть от плотности последнего и иметь промежуточные характеристики. Однако при переходе нефтяных углеводородов в  $\text{CO}_2$  имеет место объемный эффект, увеличивающий его плотность [27], а критические параметры такой обогащенной фазы заметно выше, чем у чистого вытесняющего агента [28], т. е. реальная  $\text{CO}_2$ -фаза в пласте может оказаться жидкой, несмотря на то, что пластовые условия являются сверхкритическими для чистого  $\text{CO}_2$ .

Показано, что диаграмма, приведенная на рис. 2, удовлетворительно описывает равновесные составы также для трех гетерогенных смесей  $\text{CO}_2$  с нефтью Козловского месторождения. Этот результат согласуется с материалами, полученными в Гипровостокнефти в ходе подробного геохимического изучения составов нефти Самарской области, на основании которых сделан вывод о ее генетическом единстве. В частности, нефть в отложениях перми и карбона в данном регионе имеет близкие составы легких и средних фракций, которые и определяют массообмен между нефтью и жидким или сверхкритическим  $\text{CO}_2$ . Козловская нефть типична для данного класса нефти, поэтому есть основа-

ния полагать, что результаты, полученные в рамках ее исследования, могут быть распространены на другую нефть залежей перми и карбона Самарской области и использованы при проектировании возможных операций по закачке  $\text{CO}_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Holm L.W., Josendal V.A. Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide // *J. of Petroleum Technology*. – 1974. – Vol. 26, issue 12. – SPE-4736-PA.
2. Выбор метода воздействия на нефтяную залежь: учеб. пособие / Н.А. Еремин, А.Б. Золотухин [и др.]; под ред. И.Т. Мищенко. – М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1995. – 190 с.
3. Simon R., Graue D.J. Generalized correlations for predicting solubility, swelling and viscosity behavior of  $\text{CO}_2$  – crude oil systems // *J. of Petroleum Technology*. – 1965. – Vol. 17, issue 01. – SPE-917-PA.
4. Байков Н.М. Опыт повышения нефтеотдачи на месторождениях США путем закачки  $\text{CO}_2$  // *Нефт. хоз-во*. – 2012. – № 11. – С. 141–143.
5. Опыт повышения нефтеотдачи пластов чередующейся закачкой двуоксида углерода и воды / Н.И. Хисамутдинов, Г.З. Ибрагимов, А.Г. Телин [и др.]. – М.: ВНИИОЭНГ, 1986. – 64 с.
6. Диоксид углерода – парниковый газ. Проблемы и решения. Инновации и "зеленые" технологии: сб. материалов и докл. / С.В. Афанасьев, В.А. Волков, Ю.Н. Шевченко, М.В. Кравцова // *Регион. науч.-практ. конф. (Самара, 29 ноября 2017 г.)*. – Самара, 2018.
7. Газоциклическая закачка диоксида углерода в добывающие скважины для интенсификации добычи высоковязкой нефти / В.А. Волков, П.Э. Прохоров, А.Н. Турапин, С.В. Афанасьев // *Нефть, газ, новации*. – 2017. – № 4. – С. 62–66.
8. Mohammed-Singh L.J., Singhal A.K., Sim S.S.-K. Screening Criteria for  $\text{CO}_2$  Huff 'n' Puff Operations // *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, 22–26 April 2006. – Tulsa, Oklahoma, USA, 2006. – SPE-100044-MS.
9. Пат. 2652049 Рос. Федерация. Способ газоциклической закачки жидкого диоксида углерода при сверхкритических условиях в нефтедобывающую скважину / В.А. Волков, В.Г. Беликова, П.Э. Прохоров [и др.], патентообладатель ООО "Дельта-пром инновации". – № 2017117208; заявл. 17.05.2017; опубл. 24.04.2018, Бюл. № 12.
10. Пат. 2677524 Рос. Федерация. Мобильный комплекс для закачки жидкого диоксида углерода в нефтедобывающую скважину / В.А. Волков, В.Г. Беликова, П.Э. Прохоров [и др.], патентообладатель ООО "Дельта-пром инновации". – № 2017139844; заявл. 15.11.2017; опубл. 17.01.2019, Бюл. № 2.
11. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27–51.
12. Влияние термобарических условий в однородном пласте на вытеснение маловязкой нефти сверхкритическим диоксидом углерода / А.В. Радаев, Н.Р. Батраков, А.А. Мухаммадиев, А.Н. Сабирзянов // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. – 2009. – Т. 4, № 3. – С. 7–15.
13. Khatib A.K., Earlougher R.C., Kantar K.  $\text{CO}_2$  injection as an immiscible application for enhanced recovery in heavy oil reservoirs // *SPE California Regional Meeting (25–27 March 1981)*. – Bakersfield, California, USA, 1981. – SPE-9928-MS.

14. Глазова В.М., Рыжик В.М. Применение двуокиси углерода для повышения нефтеотдачи пластов за рубежом. – М.: ВНИИОЭНГ, 1986. – 45 с.
15. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. Химические реагенты для добычи нефти. – М.: Недра, 1986. – 240 с.
16. Фаловский В.И. Фазовые состояния и физические свойства смесей нефти с двуокисью углерода, применяемой при увеличении нефтеотдачи (на примере месторождений Самарской области): дис. ... канд. техн. наук. – М.: ВНИИ-нефть им. академика А.П. Крылова, 1992. – 148 с.
17. Дунюшкин И.И., Намиот А.Ю. Исследование условий смешиваемости нефтей с двуокисью углерода // Нефть. хоз-во. – 1978. – № 3. – С. 59–61.
18. Mungan N. Carbon Dioxide flooding – Fundamentals // The J. of Canadian Petroleum Technology. Jan.–Mar. 1981. – P. 87–92.
19. Nghiem L.X., Li Y.K. Effect of phase behaviour on CO<sub>2</sub> displacement efficiency at low temperatures: model studies with an equation of state // SPE Reservoir Engineering. – Jul. 1986. – Vol. 1, № 4. – SPE-13116.
20. Yellig W.F., Metcalfe R.S. Determination and prediction of CO<sub>2</sub> minimum miscibility pressures // J. of Petroleum Technology. – Jan. 1980. – Vol. 32, № 1. – P. 160. – SPE-7477.
21. Holm L.W., Josendal V.A. Study shows best use of CO<sub>2</sub> as EOR agent // Oil and Gas J. – 1984. – Vol. 82, № 43. – P. 131–134.
22. Goricnik B., Sarapa M. Relations between oil composition and carbon dioxide minimum miscibility pressure // Int. Symp. on CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery. – Budapest, Hungary, 1983.
23. Silva M.K., Orr F.M. Jr. Effect of oil composition on minimum miscibility pressure. Part 1. Correlation // SPE Reservoir Engineering. – 1987. – Vol. 2, № 4. – P. 468–478. – SPE-14149.
24. Orr F.M. Jr., Silva M.K. Effect of oil composition on minimum miscibility pressure. Part 2. Correlation // SPE Reservoir Engineering. – 1987. – Vol. 2, № 4. – P. 479–491. – SPE-14150.
25. Сюняев З.И., Сафиева П.З., Сюняев П.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
26. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 336 с.
27. Orr F.M. Jr., Silva M.K., Lien C.L. Equilibrium phase compositions of CO<sub>2</sub>/crude oil mixtures. Part 2. Comparison of continuous multiple-contact slim-tube displacement tests // SPE J. – 1983. – Vol. 23, № 2. – P. 281–291.
28. Намиот А.Ю., Губанов В.Б. Эффективность вытеснения нефти двуокисью углерода при отсутствии их полной смешиваемости // Нефть. хоз-во. – 1984. – № 12. – С. 31–33.
4. Baykov N.M. Opyt povysheniya nefteotdachi na mestorozhdeniyakh SShA putem zakachki CO<sub>2</sub> // Neft. khoz-vo. – 2012. – № 11. – С. 141–143.
5. Opyt povysheniya nefteotdachi plastov chereduyushcheyusa zakachkoy dnuokisi ugleroda i vody / N.I. Khisamutdinov, G.Z. Ibragimov, A.G. Telin [i dr.]. – M.: VNIIOENG, 1986. – 64 s.
6. Dioksid ugleroda – parnikovyy gaz. Problemy i resheniya. Innovatsii i "zelenyye" tekhnologii: sb. materialov i dokl / S.V. Afanas'yev, V.A. Volkov, Yu.N. Shevchenko, M.V. Kravtsova: Region. nauch.-prakt. konf. (Samara, 29 noyabrya 2017 g.). – Samara, 2018.
7. Gazotsiklicheskaya zakachka dioksida ugleroda v dobyvayushchiye skvazhiny dlya intensifikatsii dobychi vysokov'yazkoy nefti / V.A. Volkov, P.E. Prokhorov, A.N. Turapin, S.V. Afanas'yev // Neft', gaz, novatsii. – 2017. – № 4. – С. 62–66.
8. Mohammed-Singh L.J., Singhal A.K., Sim S.S.-K. Screening Criteria for CO<sub>2</sub> Huff 'n' Puff Operations // SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 22–26 April 2006. – Tulsa, Oklahoma, USA, 2006. – SPE-100044-MS.
9. Pat. 2652049 Ros. Federatsiya. Sposob gazotsiklicheskoy zakachki zhidkogo dioksida ugleroda pri sverkhkriticheskikh usloviyakh v nefte dobyvayushchuyu skvazhinu / V.A. Volkov, V.G. Belikova, P.E. Prokhorov [i dr.], patentoobladatel' OOO "Del'ta-prom innovatsii". – № 2017117208; zayavl. 17.05.2017; opubl. 24.04.2018, Byul. № 12.
10. Pat. 2677524 Ros. Federatsiya. Mobil'nyy kompleks dlya zakachki zhidkogo dioksida ugleroda v nefte dobyvayushchuyu skvazhinu / V.A. Volkov, V.G. Belikova, P.E. Prokhorov [i dr.], patentoobladatel' OOO "Del'ta-prom innovatsii". – № 2017139844; zayavl. 15.11.2017; opubl. 17.01.2019, Byul. № 2.
11. Razvitiye tekhnologiy, osnovannykh na ispol'zovanii sverkhkriticheskikh flyuidov / D.Yu. Zalepugin, N.A. Til'kunova, I.V. Chernyshova, V.S. Polyakov // Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika. – 2006. – T. 1, № 1. – С. 27–51.
12. Vliyaniye termobaricheskikh usloviy v odnorodnom plaste na vytesneniye malov'yazkoy nefti sverkhkriticheskim dioksidom ugleroda / A.V. Radayev, N.R. Batrakov, A.A. Mukhamadiyev, A.N. Sabirzyanov // Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika. – 2009. – T. 4, № 3. – С. 7–15.
13. Khatib A.K., Earlougher R.C., Kantar K. CO<sub>2</sub> injection as an immiscible application for enhanced recovery in heavy oil reservoirs // SPE California Regional Meeting (25–27 March 1981). – Bakersfield, California, USA, 1981. – SPE-9928-MS.
14. Glazova V.M., Ryzhik V.M. Primeneniye dnuokisi ugleroda dlya povysheniya nefteotdachi plastov za rubezhom. – M.: VNIIOENG, 1986. – 45 s.
15. Ibragimov G.Z., Sorokin V.A., Khisamutdinov N.I. Khimicheskiye reagenty dlya dobychi nefii. – M.: Nedra, 1986. – 240 s.
16. Falovskiy V.I. Fazovyye sostoyaniya i fizicheskiye svoystva smesy nefii s dnuokis'yu ugleroda, primenyayemoy pri uvelichenii nefteotdachi (na primere mestorozhdeniy Samarskoy oblasti): dis. ... kand. tekhn. nauk. – M.: VNIIneft im. akademika A.P. Krylova, 1992. – 148 s.
17. Dunyushkin I.I., Namiot A.Yu. Issledovaniye usloviy smeshivayemosti neftei s dnuokis'yu ugleroda // Neft. khoz-vo. – 1978. – № 3. – С. 59–61.
18. Mungan N. Carbon Dioxide flooding – Fundamentals // The J. of Canadian Petroleum Technology. Jan.–Mar. 1981. – P. 87–92.
19. Nghiem L.X., Li Y.K. Effect of phase behaviour on CO<sub>2</sub> displacement efficiency at low temperatures: model studies with an equation of state // SPE Reservoir Engineering. – Jul. 1986. – Vol. 1, № 4. – SPE-13116.

#### LITERATURA

1. Holm L.W., Josendal V.A. Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide // J. of Petroleum Technology. – 1974. – Vol. 26, issue 12. – SPE-4736-PA.
2. Vybor metoda vozdeystviya na neftyanuyu zalezh': ucheb. posobiye / N.A. Eremin, A.B. Zolotukhin [i dr.]; pod red. I.T. Mishchenko. – M.: GANG im. I.M. Gubkina, 1995. – 190 s.
3. Simon R., Graue D.J. Generalized correlations for predicting solubility, swelling and viscosity behavior of CO<sub>2</sub> – crude oil systems // J. of Petroleum Technology. – 1965. – Vol. 17, issue 01. – SPE-917-PA.



20. Yellig W.F., Metcalfe R.S. Determination and prediction of CO<sub>2</sub> minimum miscibility pressures // *J. of Petroleum Technology*. – Jan. 1980. – Vol. 32, № 1. – P. 160. – SPE-7477.
21. Holm L.W., Josendal V.A. Study shows best use of CO<sub>2</sub> as EOR agent // *Oil and Gas J.* – 1984. – Vol. 82, № 43. – P. 131–134.
22. Gorcink B., Sarapa M. Relations between oil composition and carbon dioxide minimum miscibility pressure // *Int. Symp. on CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery*. – Budapest, Hungary, 1983.
23. Silva M.K., Orr F.M. Jr. Effect of oil composition on minimum miscibility pressure. Part 1. Correlation // *SPE Reservoir Engineering*. – 1987. – Vol. 2, № 4. – P. 468–478. – SPE-14149.
24. Orr F.M. Jr., Silva M.K. Effect of oil composition on minimum miscibility pressure. Part 2. Correlation // *SPE Reservoir Engineering*. – 1987. – Vol. 2, № 4. – P. 479–491. – SPE-14150.
25. Syunyayev Z.I., Safiyeva R.Z., Syunyayev R.Z. Neftyanyye dispersnyye sistemy. – M.: Khimiya, 1990. – 226 s.
26. Tumanyan B.P. Nauchnyye i prikladnyye aspekty teorii neftyanykh dispersnykh sistem. – M.: Tekhnika, 2000. – 336 s.
27. Orr F.M. Jr., Silva M.K., Lien C.L. Equilibrium phase compositions of CO<sub>2</sub>/crude oil mixtures. Part 2. Comparison of continuous multiple-contact slim-tube displacement tests // *SPE J.* – 1983. – Vol. 23, № 2. – P. 281–291.
28. Namiot A.Yu., Gubanov V.B. Effektivnost' vytesneniya nefli dnuokis'yu ugleroda pri otsutstvii ikh polnoy smeshivayemosti // *Neft. khoz-vo.* – 1984. – № 12. – S. 31–33.

**Владимир Анатольевич Волков** (канд. техн. наук, директор),  
**Вячеслав Иванович Фаловский** (канд. техн. наук),  
**Петр Эдуардович Прохоров** (руководитель лаборатории физ.-хим. исследований),  
**Алексей Николаевич Турапин** (директор департамента инновационного проектирования)

**ООО "Дельта-пром"**

443031, Россия, Самарская обл., г. Самара,  
 ул. Демократическая, 2а, комн. 2,  
 e-mail: sdelta63@yandex.ru

**Vladimir Anatolievich Volkov** (Cand. of tech. sci., Director),  
**Vyacheslav Ivanovich Falovskiy** (Cand. of tech. sci.),  
**Petr Eduardovich Prokhorov** (Head of the Department of Physical-Chemical Researches),  
**Alexey Nikolaevich Turapin** (Director of the Department of Innovative Design)

**LLC "DELTA-prom"**

2a, room 2, Demokraticeskaya str., Samara, 443031, Samara region, Russian Federation,  
 e-mail: sdelta63@yandex.ru