

В связи с разработкой месторождений газа с высоким содержанием сероводорода возможны характерные осложнения при добыче сырья в виде выпадения элементарной серы на стенках газовых скважин. Следовательно, необходимо проведение дальнейших экспериментальных геохимических исследований с целью установления ряда геохимических свойств сероводорода и его гомологов при больших давлениях и температурах.

Работа выполнена по материалам Контракта ФЦП № 535 от 01.08.2009 г.

Библиографический список

1. *Анисимов Л. А.* Геохимия сероводорода и формирование залежей высокосернистых газов / Л. А. Анисимов. – М. : Недра, 1976. – 160 с.
2. *Бакиров А. К.* Геология и геохимия нефти и газа / А. К. Бакиров, М. В. Бордовская, В. И. Ермолкин. – М. : Недра, 1993. – 288 с.
3. *Ермолкин В. И.* Критерии прогноза фазовой зональности углеводородов в осадочных толщах земной коры / В. И. Ермолкин, З. А. Бакиров, Е. И. Сокроква. – М. : Недра, 1998. – 320 с.
4. *Ильин А. Ф.* Некоторые особенности глубинного строения Астраханского свода. Проблемы освоения Астраханского газоконденсатного месторождения : сб. науч. тр. / А. Ф. Ильин, Ю. И. Круглов, В. А. Григоров, А. Я. Бродский ; отв. ред. Г. А. Цих – Астрахань : ИПЦ Факел ООО «Астраханьгазпром», 1999. – С. 12–14.
5. *Севастьянов О. М.* Микроэлементы в подземных водах Оренбургского месторождения / О. М. Севастьянов // Геология нефти и газа. – 1992. – № 3. – С. 33–35.
6. *Серебряков А. О.* Геохимические особенности нефтей и газов Тенгизского нефтяного гиганта / А. О. Серебряков // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 4 (17). – С. 144–148.
7. *Серебряков А. О.* Синергетические особенности географических, инженерно-геологических и геохимических процессов накопления кислых компонентов в нефтях и природных газах / А. О. Серебряков // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 1 (10). – С. 103–113.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ И ВЫПАДЕНИЯ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

В.С. Мерчева, доцент

кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых
Астраханский государственный университет,
*тел.: 44-00-95*131, e-mail: geologi2007@yandex.ru*

О.В. Красильникова, начальник

научно-исследовательской химико-аналитической лаборатории
«Газпром добыча Астрахань»,
тел.: 31-41-11, e-mail: okrasilnikova@astrakhan-dobycha.gazprom.ru

А.О. Серебряков, профессор

кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых
Астраханский государственный университет,
*тел.: 44-00-95*131, e-mail: geologi2007@yandex.ru*

Рецензент: Федорова Н.Ф.

Проведены экспериментальные исследования осадкообразования в природных системах (попутно извлекаемая вода, растворенный газ и высокомолекулярные углеводороды) в присутствии химических реагентов, используемых в технологии добычи природного газа и газового конденсата. В качестве химического реагента выбран метиловый спирт, повсеместно используемый в нефтегазовой отрасли. В качестве источника осадкообразующих компонентов исследована попутно извлекаемая вода различной минерализации (до 60 г/дм³).

Experimental studies of sediments in natural systems (associated water, dissolved gas and high-molecular hydrocarbons) in the presence of chemical reagents used in the technology of extraction of natural gas and gas condensate have been done. Methanol commonly used in oil and gas industry was selected as a chemical reagent. Associated water of varying salinity (up to 60 g/dm³) has been studied as a source of sediment components.

Ключевые слова: высокомолекулярные углеводороды, парафины, попутно извлекаемая вода, минерализация, асфальто-смолисто-парафинистые отложения, осадкообразование, парафинообразование, спиртосодержащие химические реагенты, метиловый спирт, «пороговая» концентрация.

Key words: high-molecular hydrocarbons, paraffins, associated water, salinity, asphalt-resin-paraffin deposits, sedimentation, paraffin formation, alcohol chemicals, methyl alcohol, "threshold" concentration.

В ходе экспериментальных исследований рассмотрены процессы осадко-, парафинообразования, возможность наличия которых возникает в результате контакта попутно извлекаемой с природным газом и газовым конденсатом воды и метилового спирта. Наличие необходимых факторов для создания условий объясняется следующим.

В результате длительного контакта в недрах Земли компонентов системы «углеводороды – вода» попутно извлекаемая с газоконденсатной смесью вода фактически является водно-органической средой. Содержание растворенных органических соединений в ней может достигать значения 7 000 мг/дм³ (фенолы – до 0,05; бензол – до 1,1; нафтенновые кислоты – до 29,0; органические вещества – до 6 900 и т.д.).

Неорганические соли, растворенные в попутно извлекаемой воде в количествах до 60 г/дм³ (минерализация подошвенных вод – до 150 г/дм³), при нарушении термобарического равновесия стремятся к переходу в нерастворимое состояние, что приводит к выпадению их в осадок. Кристаллы вновь образовавшегося осадка являются ядрообразующим материалом для сорбции парафинов, в свою очередь способствуя их переводу из растворенного состояния в твердую фазу в процессе седиментации.

Принято считать, что процесс отложения парафинов обычно активизируется в момент, когда парафинистая углеводородная смесь вступает в контакт с любой поверхностью, температура которой ниже температуры плавления парафина и которая обеспечивает отток тепла.

Ниже приведены результаты эксперимента взаимного влияния метанола и попутно извлеченной воды на процесс выпадения осадка (табл.).

Следует отметить, что в эксперименте с конденсационной водой в системе с метанолом происходило выделение только парафинов по причине ее низкого солесодержания. В этой связи подробное описание исследований касается в основном систем с попутно извлеченной водой повышенной минера-

лизации. В этом случае процессы осадко-, парафинообразования фиксируются даже при введении в систему метанола в незначительном количестве.

Таблица

Характеристика системы «попутно извлеченная вода – метанол»

Исходные объемы, см ³		Характеристика системы «попутно извлеченная вода – метанол»	
Метанола $d_4^{20} - 0,792$	Попутно извлеченной воды, $d_4^{20} - 1,040$	Исходная характеристика	Характеристика по истечении 72 часов
5	45	жидкость светло-желтого цвета, прозрачная	жидкость светло-желтого цвета, прозрачная, на поверхности – пленка, осадок отсутствует
10	40	жидкость светло-желтого цвета, прозрачная	жидкость светло-желтого цвета, прозрачная, на поверхности – пленка толщиной 5 мм, на дне – осадок белого цвета
15	35	жидкость желтого цвета, непрозрачная, по всему объему взвесь в виде хлопьев	жидкость желтого цвета, на поверхности тонкая пленка, на дне – осадок белого цвета
20	30	жидкость желтого цвета, непрозрачная, по всему объему взвесь в виде хлопьев	жидкость бесцветная, прозрачная, на поверхности – незначительное количество пленки, на дне – осадок белого цвета
25	25	жидкость желтого цвета, непрозрачная, по всему объему взвесь в виде хлопьев	жидкость бесцветная, прозрачная, на поверхности – незначительное количество пленки, на дне – осадок белого цвета
30	20	жидкость желтого цвета, непрозрачная, по всему объему взвесь в виде хлопьев	жидкость бесцветная, прозрачная, на поверхности – кристаллы, на дне – осадок белого цвета, на осадке – осевшие кристаллы
35	15	жидкость светло-желтого цвета, непрозрачная	жидкость бесцветная, прозрачная, на поверхности – кристаллы, на дне – осадок белого цвета, на осадке – осевшие кристаллы
40	10	жидкость бесцветная, прозрачная	жидкость бесцветная, прозрачная, на поверхности – кристаллы, на дне – осадок белого цвета, на осадке – осевшие кристаллы светло-желтого цвета
45	5	жидкость бесцветная, прозрачная	жидкость бесцветная, прозрачная, на поверхности – кристаллы, на дне – осадок белого цвета, на осадке – незначительное количество осевших кристаллов

Уже при смешении объемов метанола и воды высокой минерализации в соотношении 5:45 наблюдается парафинообразование, но выпадение нерас-

творимых солей из раствора при этом еще не отмечено, что зафиксировано в эксперименте и представлено на рисунках 1–3.

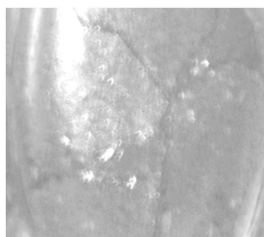


Рис. 1. Формирование пленки парафинов на поверхности (вид сверху)

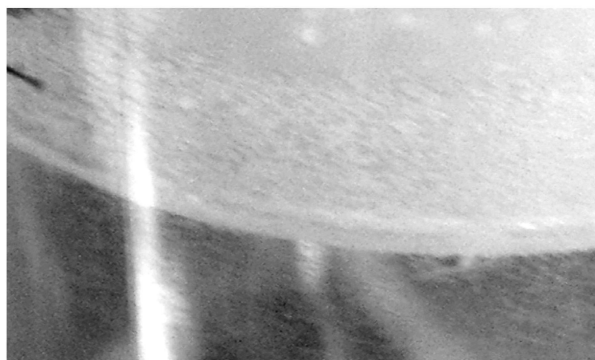


Рис. 2. Формирование пленки парафинов на поверхности (вид сбоку)

Более значительные изменения в системе в виде осадка солей и пленки на поверхности смеси зафиксированы при соотношении объемов метанола и воды 10:40 и далее с увеличением доли метанола в системе оставались без изменения до окончания опытов. Пленка, представляющая собой слой парафинов, разрушалась, и мелкие кристаллы парафинов под действием гравитационной силы постепенно опускались на дно цилиндра, что зафиксировано на рисунке 4.

Следует отметить, что при высоких концентрациях метанола в системе этот процесс протекает быстро и становится необратимым.

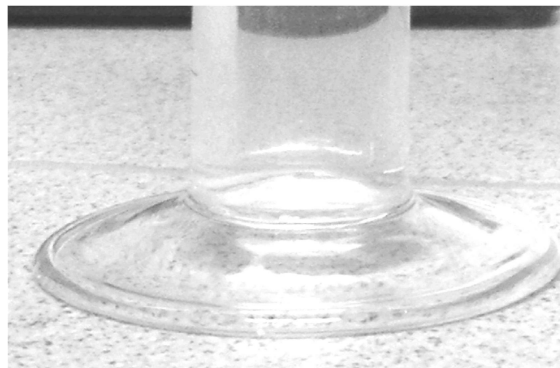


Рис. 3. Отсутствие процесса солеобразования

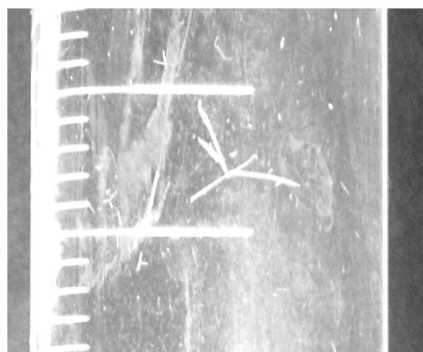


Рис. 4. Осаждение частиц на дно емкости под действием гравитационной силы

При формировании выпадающих в виде осадка твердых парафинов зафиксированы следующие стадии: изначально на поверхности цилиндра наблюдается образование одиночных парафиновых кристаллов в виде иголок, а в бесцветном прозрачном растворе на дне цилиндра – белый осадок выпавших солей, на который постепенно опускаются пушистые частицы – агломераты кристаллов парафина, постепенно уплотняющихся на дне. Последовательность описанных выше стадий зафиксирована и представлена на рисунках 5–7.

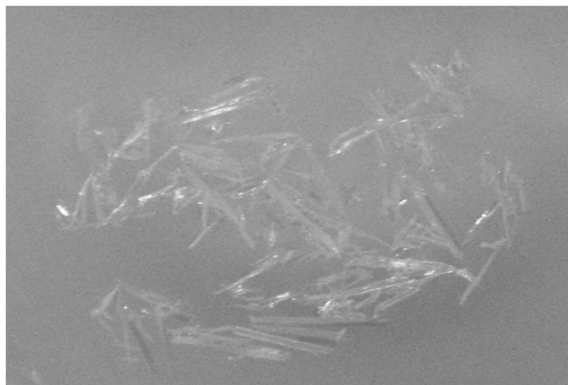


Рис. 5. Процесс выделения одиночных кристаллов парафинов

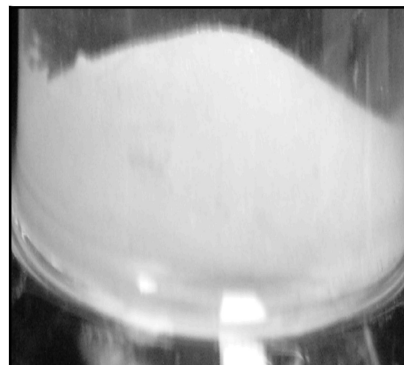


Рис. 6. Процесс выпадения вновь образовавшихся солей



Рис. 7. Процесс формирования осадка солей с кристаллами парафинов

Как упоминалось выше, интенсивность процесса осадко-, парафинообразования в модельных растворах с конденсационной воды минимальна, так как небольшое количество солей в ее составе (н/б 5 г/дм^3) продолжает оставаться в растворенном состоянии, и, таким образом, в системе не образуется ядрообразующих частиц, способных агрегировать кристаллы парафинов.

Тем не менее если содержание присутствующего метанола преобладает, то выделившиеся мелкие кристаллы образуют стойкий коллоидный раствор с последующим концентрированием парафинов на поверхности раствора и на стенках емкости в виде кольца.

Совершенно очевидно, что процессы образования первых кристаллов парафинов происходят при определенной «пороговой» концентрации, выше которой идет их выделение в твердую фазу.

«Пороговая» концентрация в первую очередь зависит от температуры в продуктивной залежи и состава жидкой пластовой фазы. Чем ниже температура процесса, тем выше вероятность выпадения фракции тяжелых углеводородов в порах пласта. Отсюда следует, что при прочих равных условиях наиболее уязвимой в системе является пластовая зона, имеющая самую низкую температуру. Кроме того, «пороговая» концентрация осадкообразующих компонентов повышается и в случае увеличения концентрации низкокипящих жидких углеводородов в жидкости.

С.И. Писаревой, Я.А. Каменчук [5] и рядом авторов предложена модель процесса образования асфальто-смолисто-парафинистых отложений (АСПО), бази-

рующаяся на концепции спиновой природы дисперсии в нефтеподобных системах с использованием методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В результате выявлено, что единственным критерием, определяющим направление спинов всех взаимодействующих молекул и частиц углеводородных систем, является суммарное магнитное поле в пластовой залежи, образованное сложением локального магнитного поля вмещающих пород со стационарным магнитным полем Земли. Это направление сохраняется в спиновых системах бесконечно долго до очередного возмущения.

Попытки разрушить такую структуру традиционными методами равнозначны энергетическим затратам на преодоление всей совокупности возможных связей системы (обмен взаимодействиями), «объединяющих» крупную частицу. Замедление процесса объединения при этом нетехнологично и экономически не выгодно. Процесс образования крупных частиц заканчивается их выпадением из пластовой системы в момент, когда они достигают размера, соответствующего гидродинамической возможности преодоления сил, удерживающих их в турбулентном или ламинарном потоке.

Исследования структурных преобразований АСПО базируются на методе ЭПР спектроскопии и кинематическом методе анализа антиокислителей с добавлением отработанных промышленных углеводородов. В результате за счет растворения сгруппированных вокруг ядра углеводородов, сближения и рекомбинации парамагнитных центров (ПМЦ) осуществляется изменение формы, размеров и строения сложных структурных единиц АСПО.

Модель образования парафинов, базирующаяся на концепции спиновой природы дисперсий в нефтеподобных системах, позволяет рассматривать процесс выделения парафинов с позиции преобразования их структуры.

Таким образом, парафиновые отложения по своему составу являются сложной системой, отражающей влияние всех типов геохимического и термобарического воздействия на продуктивный пласт углеводородных залежей сложного состава. А один из геохимических показателей свойств углеводородного сырья – содержание твердых парафинов – может резко изменяться в пределах продуктивных залежей по локализованным территориальным участкам, сохраняя индивидуальную закономерность.

Например, при анализе результатов обследования таких продуктивных залежей, как залежь Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ), необходимо учитывать их большую площадь ($110 * 40 \text{ км}^2$). Как следствие, для всей территории аналогичных залежей характерна неоднородность термобарических, гидрогеохимических, геохимических и других показателей. Диапазон значений пластовых температур и давлений по площади АГКМ составляет соответственно от 106 до $125 \text{ }^\circ\text{C}$ и от $60,7$ до $62,1$ (МПа) на отметке 410 м [3, 4].

Совокупность всех вышеуказанных факторов, в том числе одного из наиболее значимых – термобарического, характерных для каждого из локальных участков, и определяет момент выпадения первых частиц твердых парафинов. Этот факт подтверждается индивидуальными геохимическими характеристиками газового конденсата в части углеводородов группы парафинов по показателю температуры застывания парафинов, диапазон значений которых достаточно широк: от 28 до $49 \text{ }^\circ\text{C}$ [1].

Изменения содержания твердых парафинов в газовом конденсате обоснованы геохимическими исследованиями в основном за счет повышения концентрации высокомолекулярных углеводородов состава $\text{C}_{16} \div \text{C}_{23}$. Метод

исследования основан на соотношении суммарного содержания нормальных алканов (K_1) $C_{12} - C_{14}$ к сумме н-алканов $C_{14} - C_{19}$ и сумм более высокомолекулярных углеводородов (K_2) н- $C_{14} - н-C_{19}$ и н- $C_{19} - н-C_{23}$ [1].

$$K_2 = \frac{\sum(C_{14} + C_{15} + C_{16} + C_{17} + C_{18} + C_{19})}{\sum(C_{19} + C_{20} + C_{21} + C_{22} + C_{23})} \quad K_1 = \frac{\sum(C_{12} + C_{13} + C_{14})}{\sum(C_{14} + C_{15} + C_{16} + C_{17} + C_{18} + C_{19})}$$

Расчет содержания углеводородов и коэффициентов (K_1 , K_2) выполняется по результатам хроматографического анализа проб газового конденсата и нефти [2].

В результате выполненных геохимических исследований выявлено:

- твердость получаемых парафинов будет выше, если в составе углеводородной пластовой смеси преобладают высокомолекулярные углеводороды (с ростом содержания углеводородов метанового ряда);
- с увеличением содержания ароматических углеводородов вероятность образования твердых парафинов снижается;
- интенсивность образования парафинов зависит от глубины скважины, то есть в результате изменения термобарических условий конкретного локального участка;
- на прочность получаемого парафина влияет период его формирования, а именно, в короткий период времени обычно формируются пористые парафины, способные легко растворяться. Парафины, осаждающиеся постепенно в длительный период времени, имеют плотную твердую структуру и трудно поддаются разрушению химическими реагентами.

Определены методы регулирования парафинообразования, связанного с увеличением количества растворенных в парогазоконденсатной смеси тяжелых углеводородов (в данном случае – парафинов). Парафины легко выделяются из пластовой фазы под влиянием используемых в технологии добычи химических реагентов, в частности исследованных соединений класса спиртов. Содержание спиртов и спирторастворимых примесей контролируется доступным хроматографическим методом.

Предлагаемые геохимические показатели (K_1 , K_2) могут быть использованы в качестве технологических критериев, определяющих изменения содержания высокомолекулярных углеводородов в компонентном составе пластовой смеси, при их использовании в геохимической технологии повышения компонентоотдачи газоконденсатных залежей сложного состава с повышенным содержанием химически агрессивных сероводорода и диоксида углерода.

Рост минерализации попутно извлекаемых вод способствует активизации процессов осадко-, парафинообразования за счет увеличения вероятности выпадения большого количества нерастворимых солей, играющих в дальнейшем роль «зародышей» в процессе кристаллизации парафинов.

Таким образом, проведенные геохимические исследования подтвердили, что широко применяемые ингибиторы гидратообразования (в частности, метиловый спирт) способствуют выпадению парафинов из газоконденсатной смеси уже на стадии контакта в продуктивном горизонте и при выносе ее на «дневную поверхность». Этот факт необходимо учитывать при использовании метанола с целью предотвращения процессов осадко-, парафиновыпадения, а следовательно, кольматации пор зоны продуктивного горизонта и нефтегазотранспортных систем.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № П535 от 05.08.2009 г. ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Библиографический список

1. **Богачкова Л. В.** Анализ изменения состава стабильного конденсата Астраханского газоконденсатного месторождения / Л. В. Богачкова, В. С. Мерчева, О. В. Красильникова, А. В. Разуваева // Инновационный потенциал молодых ученых и специалистов ОАО «Газпром»: мат-лы науч.-практ. конф. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. – Т. 1. – С. 220–229.
2. **Васильев В. Г.** Использование методов хроматографии в процессе контроля за добычей, переработкой и транспортировкой углеводородного сырья / В. Г. Васильев, В. С. Мерчева, Л. В. Богачкова, О. В. Красильникова, Н. В. Творун // Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии: сб. тез. Всерос. конф. – Самара, 2005. – С. 207.
3. **Лапшин В. И.** Особенности определения пластовых давлений в процессе разработки АГКМ / В. И. Лапшин, А. П. Шугаев, И. В. Алексеева, В. В. Басенко, А. И. Масленников // Проблемы освоения Астраханского месторождения: науч. тр. Астрахань-НИПИгаз. – Астрахань: ИПЦ «Факел» ООО «Астраханьгазпром», 1999. – С. 94–97.
4. **Масленников А. И.** Температурная характеристика АГКМ / А. И. Масленников, Л. Р. Морозова, И. М. Низамова, Л. В. Чашникова // Разведка и освоение нефтяных и газоконденсатных месторождений: науч. тр. – Астрахань: АстраханьНИПИгаз, 2003. – С. 65–67.
5. **Писарева С. И.** О природе образования и растворения асфальто-смолопарафиновых отложений / С. И. Писарева, Я. А. Каменчук // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 6. – С. 38–41.

ВЛИЯНИЕ ГЕОМОРФОМЕТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МОРСКИХ АКВАТОРИЙ НА ОЦЕНКУ СЫРЬЕВОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕГИОНА

**О.А. Серебрякова, аспирант,
ассистент кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых
Астраханский государственный университет,
тел.: 44-00-95*131, e-mail: geologi2007@yandex.ru**

Рецензент: Головачев И.В.

Исследованы геоморфометрические условия Каспийского моря, влияющие на масштабы, направления и условия выполнения морских геологоразведочных работ. Геологические особенности донных отложений позволяют осуществлять прогноз сырьевых ресурсов морских акваторий.

Geomorphometric conditions of the Caspian sea influencing scales, directions and conditions of performance of sea prospecting works have been investigated. Geological peculiarities of ground sediments allow to forecast raw materials resources of sea water areas.

Ключевые слова: геоморфометрия, акватория, потенциал, оценка, сырьевые ресурсы.

Key words: geomorphometry, water area, potential, estimation, raw materials resources.