

Васильев

На правах рукописи

ВАСИЛЬЕВ ВАЛЕРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ
ГОРНЫХ ПОРОД И ПЛАСТОВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ФЛЮИДОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Специальность: 25.00.17 - Разработка и эксплуатация
нефтяных и газовых месторождений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ухта 2006

ВАСИЛЬЕВ ВАЛЕРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ
ГОРНЫХ ПОРОД И ПЛАСТОВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ФЛЮИДОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

**Специальность: 25.00.17 - Разработка и эксплуатация
нефтяных и газовых месторождений**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в филиале Общества с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий -
«ВНИИГАЗ» -«Севернипигаз»

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор
Тер-Саркисов Р.М.

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор
Басниев К.С.

- доктор технических наук
Рузин Л.М.

Ведущее предприятие - ООО «Севергазпром»

Защита состоится 21 декабря 2006 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета
Д 212.291.01 УГТУ по адресу: 169300 Республика Коми, г. Ухта, ул. Первомайская, д.13,
УГТУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГТУ
Автореферат разослан 17 ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Н.М. Уляшева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Тимано-Печорская нефтегазоносная провинция (НГП) по своему ресурсному потенциалу занимает второе место в России и четвертое в мире. Несмотря на это ее доля в общем объеме добычи нефти и газа довольно невысокая. Это связано как с выработкой запасов главных объектов разработки, так и с необходимостью разведки и освоения перспективных залежей, характеризующихся сложным геологическим строением и приуроченных к глубокозалегающим горизонтам.

Эффективность разведки и освоения таких залежей напрямую определяется оперативностью и качеством получения геохимической информации о пластовой системе.

Как правило, геохимические исследования основаны на применении комплекса аналитических методов, ни один из которых не является универсальным. Они имеют разную методическую базу и различную достоверность получаемых результатов анализа. Использование всего комплекса методов, приводит к тому, что цикл аналитических исследований занимает значительное время. Для повышения достоверности, информативности и оперативности получения информации становится необходимым внедрение в практику геохимических исследований горных пород и пластовых углеводородных флюидов более универсальных, информативных и экспрессных методов, что и определяет актуальность диссертации.

Цель работы

Разработка, совершенствование и применение современных методов пиролитического масс-спектрометрического (ПМС) исследования горных пород, состава и свойств пластовых углеводородных флюидов для повышения эффективности нефтегазопоисковых и разведочных работ, разработки и эксплуатации глубокозалегающих нефтегазоконденсатных месторождений, характеризующихся сложным составом пластовых флюидов.

Основные задачи исследований

1. Анализ и обобщение данных о современном состоянии и развитии методов исследования горных пород и пластовых углеводородных флюидов.
2. Разработка и применение новых высокочувствительных методик ПМС-анализа для изучения состава и свойств конденсатов, нефтей, жидких нефтепродуктов и углеводородных газов.
3. Разработка, совершенствование и применение методики ПМС-исследования горных пород.

4. Адаптация методик для оперативного контроля за составом и свойствами пластовых флюидов при разработке нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений. Создание банка масс-спектрометрических данных о составе продукции добывающих скважин.

5. Определение генерационных свойств глубокозалегающих горизонтов и районирование территории по составу углеводородной продукции на основе исследований геохимических характеристик органического вещества керна разведочных скважин Тимано-Печорской НГП.

Научная новизна

В диссертации разработаны и применены новые современные аналитические методики ПМС-исследования газов, нефтей и конденсатов, которые позволили повысить информативность и достоверность результатов аналитических исследований. Создан банк данных о составе продукции скважин для осуществления оперативного контроля за процессом разработки месторождений с помощью масс-спектрометрических методов. Усовершенствована и апробирована методика ПМС-исследования горных пород. Впервые методом ПМС исследован керн разведочных скважин Тимано-Печорской НГП, и определены генерационные свойства исследованных отложений, физико-химические свойства сорбированных углеводородов и углеводородов, генерированных органическим веществом в процессе пиролиза. Разработанный комплекс методик впервые позволил проводить исследования горных пород, природных углеводородных газов, нефтей и конденсатов на единой методологической основе.

Защищаемые положения

1. Методические принципы применения пиролитической масс-спектрометрии для качественного и количественного анализа состава жидких и газообразных углеводородных флюидов.

2. Методики масс-спектрометрического контроля индивидуального, группового, фракционного и компонентного составов газов и жидких углеводородных флюидов.

3. Методика пиролитического масс-спектрометрического анализа горных пород для определения генерационных свойств глубокозалегающих отложений нефтегазоперспективных площадей.

4. Результаты масс-спектрометрического контроля состава и свойств пластовых углеводородных флюидов различных месторождений Тимано-Печорской НГП в процессе их разработки и при применении активных методов воздействия на пласт.

5. Экспериментально установленные закономерности изменения состава углеводородов, содержащихся в керне разведочных скважин Тимано-Печорской НГП.

Аппаратура и методики

Исследования горных пород, пластовых углеводородных флюидов (нефтей, конденсатов, газов, их фракций) проводились методами пиролитической масс-спектрометрии с помощью аналитического комплекса «Литотерм-1000» и инфракрасной спектрометрии на фурье-спектрометрах ФСЛ-05 и ФСМ-1201, по методикам, разработанным автором и при его участии.

Практическая ценность

Применение для изучения состава и свойств пластовых углеводородных флюидов пиролитических масс-спектрометрических методов, предложенных в диссертационной работе, позволило: получить новые данные о генерационных свойствах горных пород; сократить трудозатраты на исследование состава нефти, конденсата и газа; проводить оперативный контроль состава добываемых пластовых флюидов при разработке нефтегазоконденсатных месторождений в процессе истощения пластовой энергии и при использовании вторичных методов воздействия на пласт; в комплексе с результатами газовой хроматографии, спектральных и физико-химических исследований повысить информативность и достоверность результатов аналитических исследований горных пород и пластовых углеводородных флюидов. Результаты исследований генерационных свойств керна разведочных скважин могут быть использованы при выработке рекомендаций по разработке метода освоения новых залежей углеводородов.

Реализация результатов работы

Разработанные автором методики пиролитического масс-спектрометрического анализа применялись для изучения горных пород, состава и свойств пластовых жидких углеводородных флюидов, а также газов различных месторождений Тимано-Печорской НГП.

Применение разработанных в диссертационной работе методик исследования горных пород было использовано для прогноза нефтегазоносности и типа флюидонасыщения глубокозалегающих отложений перспективных площадей Тимано-Печорской НГП.

Разработанные диссертантом методики пиролитического масс-спектрометрического исследования углеводородных флюидов позволили в лабораторных условиях оперативно получать комплексную информацию о составе и свойствах исследованных флюидов включая данные о групповом, индивидуальном углеводородном и фракционном составе, содержании сернистых соединений.

Результаты исследований нашли свое отражение и представлены в научно-исследовательских отчетах ООО «ВНИИГАЗ», филиала ООО «ВНИИГАЗ»-

«Севернипигаз», выполненных по заявкам ОАО «Газпром», ООО «Севергазпром» и других газо- и нефтедобывающих предприятий.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и получили одобрение на различных международных, всероссийских, республиканских и межотраслевых научных, научно-технических форумах: научных семинарах филиала ООО «ВНИИГАЗ»-«Севернипигаз» и Ухтинского государственного технического университета; межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы добычи, подготовки и транспорта нефти и газа» (Ухта, 2000 г.); межрегиональной молодежной научной конференции «Северэкотех-2001» (Ухта, 2001 г.); научно-технической конференции молодых ученых (Ухта, 2002 г.); международной конференции «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа» (МГУ, Москва, 2002 г.); научно-технической конференции «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России (РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, Москва, 2003 г.), конференции, посвященной 45-летию Севернипигаз (Ухта, 18-20 октября 2005 г.).

Публикации

Результаты диссертационной работы опубликованы в академических изданиях, отраслевых журналах, трудах филиала ООО «ВНИИГАЗ»-«Севернипигаз», Ухтинского государственного технического университета, в материалах международных, всероссийских, республиканских и межотраслевых научных, научно-технических конференций.

Основные результаты работ по теме диссертации изложены в девяти печатных статьях и тезисах докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы из 111 наименований. Содержание диссертации изложено на 142 страницах машинописного текста, включая 31 рисунок и 29 таблиц.

Благодарности:

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д-ру техн. наук, профессору Р.М. Тер-Саркисову за ценные советы и огромную поддержку в работе на всех этапах подготовки диссертации.

Автор признателен директору филиала ООО «ВНИИГАЗ»-«Севернипигаз», канд.техн.наук Н.В. Долгушину и зам. начальника отдела, канд.техн.наук Волкову А.Н. за постоянное внимание к работе.

Автор благодарен канд.техн.наук Латышеву А.А. за неоценимую помощь в подготовке диссертационной работы, за долгое и плодотворное сотрудничество.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулирована тема диссертации, цель, основные задачи и методы исследований, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе обобщаются литературные данные по современному состоянию масс-спектрометрических методов, используемых для изучения горных пород, состава и свойств пластовых углеводородных флюидов.

Показано, что широкому применению масс-спектрометрических методов анализа способствует ряд преимуществ, к которым относятся исключительно высокая чувствительность, возможность использования микронавесок анализируемого вещества, высокая информативность метода, возможность исследования самых разнообразных объектов.

Фундаментальные работы в области масс-спектрометрии были выполнены В. Кауфманом (1901 г.), Дж. Томпсоном (1913 г.) и А. Демпстером (1918 г.) и положили начало развитию масс-спектрометрии как метода исследования. В основу отечественной масс-спектрометрической школы легли исследования В.Л.Тальрозе, Н.Н. Туницкого, М.В. Тихомирова, Ф.И. Вилесова и др., которые были направлены на изучение физических и химических процессов в источниках ионов, кинетики химических реакций, создание новых методов масс-спектрометрии для анализа молекулярного состава сложных смесей.

Применение масс-спектрометрии для изучения природных углеводородных систем было заложено в трудах А.А. Поляковой, Р.А. Хмельницкого, Ал.А. Петрова, А.Т. Лебедева, П.Б. Терентьева, Б.В. Розынова, Н.С. Вульфсона, В.Г. Заикина, А.И. Микая, В.В. Тахистова и др.

Анализ развития аналитических методов показал, что существенный резерв в повышении информативности при изучении состава и свойств может быть получен путем комбинирования аналитических возможностей различных методов.

Впервые сочетание пиролиза и масс-спектрометрии было использовано П.Д. Земани в 1952 г. для анализа сложных биологических объектов. В 1977 г. французский ученый Эспиталье предложил пиролитический метод «Rock-Eval», который стал использоваться для характеристики органического вещества горных пород, отобранных при бурении поисковых и разведочных скважин.

Таким образом, разработка, совершенствование и применение методов пиролитического масс-спектрометрического изучения состава и свойств пластовых углеводородных флюидов и горных пород является важным и перспективным направлением развития ме-

тодов изучения пластовых углеводородных систем, что и определило основную задачу диссертационной работы.

Во второй главе изложены теоретические основы масс-спектрометрии и пиролизического разложения углеводородных соединений, дано геохимическое обоснование разработанных автором методик, представлен и описан экспериментальный комплекс, на котором диссертантом проводились исследования горных пород, пластовых углеводородных флюидов, а также разработанные автором вспомогательные блоки, применяемые в ходе проведения экспериментов для повышения точности и достоверности получаемых результатов.

На основе анализа литературных данных и экспериментальных исследований индивидуальных углеводородных соединений автором обобщены механизмы образования масс-спектров углеводородов. Так, для алканов характерны осколочные ионы с массами 43, 57, 71, 85, для цикланов – ионы с массами 41, 55, 69, 83, для аренов – ионы с массами 39, 51, 65, 78, 92 и 106.

В диссертации рассмотрен процесс термического разложения углеводородов и определены температурные критерии, при которых начинаются процессы деструкции углеводородных соединений.

Диссертантом рассмотрены возможности классического метода пиролизического исследования горных пород – «Rock-Eval», проведен сопоставительный анализ методов, которые используются для характеристики горных пород. Показано, что степень их эффективности изменяется от низкой до очень высокой, и их применение может быть в той или иной степени ограниченным. Изложены основные критерии оценки нефтегазоматеринского потенциала горных пород с помощью метода «Rock-Eval».

Приведены схема и конструктивные особенности аналитического комплекса «Литотерм-1000», на котором проводились эксперименты. Рассмотрены температурно-временные этапы пиролизического анализа горных пород и пластовых углеводородных флюидов.

В диссертации решены технические задачи, связанные с переключением газовых потоков. Разработан и применен блок газораспределения, позволяющий осуществлять прямой ввод проб газа в капиллярный натекатель масс-спектрометра (рис. 1, б). Разработано программное обеспечение, позволяющее проводить газовый анализ в автоматическом режиме.

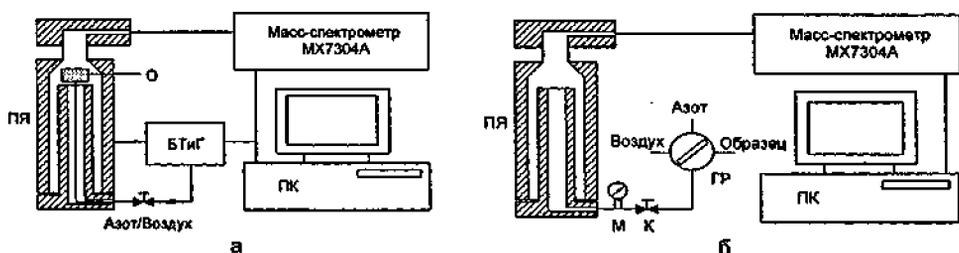


Рис. 1. Схема аналитического комплекса «Литотерм-1000» для исследования горных пород и жидких углеводородных флюидов (а) и природных газов (б):

ПЯ – пиролизная ячейка; БТиГ – блок терморегулирования и газораспределения; ГР – газораспределительный блок; ПК – компьютер; М – манометр; К – кран тонкой регулировки

Таким образом, автором проведены не только методические исследования по развитию новых методик в области исследования пластовых углеводородных систем, но и внедрены новые технические решения, связанные со схемой работы комплекса.

В третьей главе приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований автора по разработке и совершенствованию методик исследования генерационных свойств горных пород и состава пластовых углеводородных флюидов.

В первой части главы приводится единая методическая основа к схеме проведения эксперимента и определяются основные положения, требующие стандартизации при проведении ПМС исследований, включающие выбор техники ионного сканирования и характеристических пиков для анализируемых соединений, методику компьютерной обработки масс-спектров.

На основе экспериментальных исследований автором для регистрации масс-спектров выбрана техника селективного ионного детектирования (СИД), основанная на сканировании не всего диапазона масс, а регистрации одного или нескольких ионов, интенсивность которых использовалась для количественного анализа.

Применение автором техники СИД при выполнении ПМС исследований было обусловлено высокой чувствительностью этого метода. Проведенные автором экспериментальные исследования показали, что наиболее оптимальным для чувствительности метода является одновременный мониторинг не более 2-4 ионов, а увеличение числа анализируемых соединений приводит к уширению пика и закономерному снижению чувствительности метода (рис. 2).

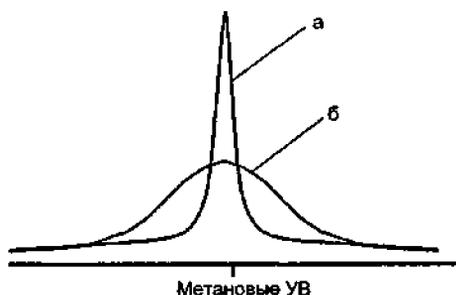


Рис. 2. Изменение формы пика при регистрации четырех (а) и восьми (б) ионов

Для обработки данных пиролитических исследований использовалось программное обеспечение, разработанное на основе математического алгоритма, предложенного автором. Количественное определение компонентов в любой смеси сводилось к определению относительной величины характеристического сигнала анализируемой компоненты на соответствующем масс-спектре.

Задача количественного анализа включала проведение базовой линии, от которой производится отсчет величины аналитического сигнала. Точность измерений значений интенсивности сигнала по масс-спектру $I_{\text{мет}}(t)$ определялась точностью построения базовой линии, стандартное отклонение для которой вычислялось по формуле

$$S_{\text{баз}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [I_{\text{ш}}(t_i) - I_{\text{баз}}(t_i)]^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Omega_i)^2}{n-1}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{ш}}(t_i)$ – интенсивность шумового сигнала; n – общее число значений $I_{\text{ш}}(t_i)$, использованных для расчета базовой линии.

С учетом формулы (1) абсолютная Δ_I и относительная δ_I погрешности измерения значений интенсивности по масс-спектру $I_{\text{мет}}(t)$ определялись при доверительной вероятности $P=0,95$ выражениями

$$\Delta_I = 2 S_{\text{баз}}, \quad (2)$$

$$\delta_I = (\Delta_I / I_{\text{мет}})^{0,5}. \quad (3)$$

Описанный алгоритм математической обработки масс-спектров, реализованный автором, применялся для получения максимально точных значений интенсивностей характеристических пиков, которые служили основой для исследования свойств органического вещества горных пород и количественного анализа при изучении состава пластовых углеводородных флюидов, а также решения задач оперативного контроля за разработкой месторождений.

В главе изложены разработанные автором методики определения группового углеводородного и фракционного состава нефтей, конденсатов и нефтепродуктов, определе-

ния общего содержания сернистых соединений в жидких углеводородных флюидах и методика определения компонентного состава газов.

Этапы разработки методики определения группового состава жидких углеводородных флюидов включали составление стандартных образцов группового состава, исследование образцов методом ПМС и сопоставление полученных результатов исследований для определения характеристик разрабатываемой методики.

В качестве стандартных образцов группового состава были приняты искусственные модельные смеси соединений различных углеводородных классов, которые составлялись весовым методом и исследовались методом ПМС. Для увеличения достоверности и сопоставимости разрабатываемой методики в качестве реперных составов были выбраны групповые составы нефтей и конденсатов различных месторождений, определенные автором методами анилиновых точек и ИК-спектрометрии (табл. 1).

Таблица 1

Искусственные смеси моделирующие групповой состав жидких углеводородных флюидов некоторых месторождений

№ п/п	Растворы моделирующие состав жидких флюидов некоторых месторождений	Массовая доля соединений, %											
		метановых			нафтеновых			ароматических					
		Гексан	Ундекан	Σ	Циклогексан	Метилциклопентан	Σ	Бензол	Толуол	Ксилолы			Σ
									Орто	Мета	Пара		
1	Берамбинского,	30	30	60	17	18	35	1	1	1	1	1	5
2	Бованенковского, пласт ТП ₂₂	25	30	55	14	15	29	3	3	4	5	1	16
3	Уренгойского, пласт БУ ₈	20	22	42	23	23	46	2	2	2	4	2	12
4	Бованенковского, пласт ТП ₁₀	10	13	23	38	38	76	-	1	-	-	-	1
5	Бованенковского, пласт ТП ₁₆	10	17	27	33	33	66	1	1	2	2	1	7
6	Казанское	20	30	50	20	20	40	1	1	2	3	2	10
7	Самотлорского, пласт БВ ₈	20	24	44	16	16	32	4	5	6	6	3	24
8	Метановые	50	50	100	-	-	0	-	-	-	-	-	0
9	Нафтеновые	-	-	0	50	50	100	-	-	-	-	-	0
10	Ароматические	-	-	0	-	-	0	20	20	20	20	20	100

Суть разработанной методики определения группового состава заключалась в поинтервальном нагревании пробы, регистрации в каждом температурном интервале количества испаряющихся метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов и последующем расчете массовой доли этих соединений в образце по формуле

$$C_{\text{м}}^{\text{об}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_{57j} \cdot K_{57}^1}{K_{57}^2} \right), \quad C_{\text{н}}^{\text{об}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_{55j} \cdot K_{55}^1}{K_{55}^2} \right), \quad C_{\text{а}}^{\text{об}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_{51j} \cdot K_{51}^1}{K_{51}^2} \right). \quad (4)$$

где i – определенный температурно-временной интервал; N – количество температурно-временных интервалов; I_n – интенсивность пика гомолога n -й молекулярной массы,

K_n^1 – поправка, учитывающая взаимное наложение пиков различных соединений, K_n^2 – коэффициент чувствительности.

С учетом формул 4 расчет группового состава проводился по формулам

$$C_M = \frac{C_M^{ос}}{C_M^{ос} + C_N^{ос} + C_A^{ос}} \cdot 100\%, \quad C_N = \frac{C_N^{ос}}{C_M^{ос} + C_N^{ос} + C_A^{ос}} \cdot 100\%, \quad C_A = \frac{C_A^{ос}}{C_M^{ос} + C_N^{ос} + C_A^{ос}} \cdot 100\%. \quad (5)$$

Результаты исследований модельных растворов показали хорошую согласованность данных между определением группового состава методом пиролитической масс-спектрометрии и исходным содержанием индивидуальных углеводородных соединений в модельных растворах, определенное весовым методом.

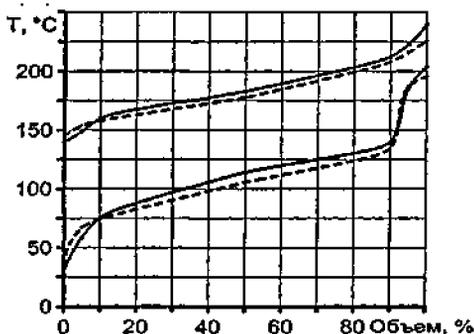


Рис. 3. Кривые фракционной разгонки ГСО 7947-2001 по методу ПМС (сплошная линия) и паспортным значением ГСО (пунктирная линия)

Для разработки методики определения фракционного состава флюидов автором использовался государственный стандартный образец (ГСО) 7947-2001 (ГСО фракционного состава нефти и нефтепродуктов «ФС-1-2» и «ФС-2-2»).

Содержание метановых, нафтеновых и ароматических соединений определялось по формулам (7-9). Однако алгоритм математической обработки данных масс-спектрометрического анализа при определении фракционного состава отличается от расчетов при определении группового углеводородного состава.

Общее содержание углеводородных соединений в исследуемом образце, регистрируемое масс-анализатором за определенный температурно-временной интервал, определялось по формуле

$$C_{ос}^n = \sum \frac{I_n \cdot K_n^1}{K_n^2} + \sum \frac{I_n \cdot K_n^1}{K_n^2} + \sum \frac{I_n \cdot K_n^1}{K_n^2} \quad (6)$$

После завершения математической обработки результатов пиролитического масс-спектрометрического анализа строилась кривая фракционной разгонки (рис. 3).

В ходе разработки методики определения сернистых соединений было установлено, что при ионизации продуктов нагрева образуются следующие наиболее распространенные серосодержащие соединения в нефтях и конденсатах: диоксид серы (SO_2), сероуглерод (CS_2) и серооксид углерода (COS).

Расчет общего содержания сернистых соединений в исследуемых образцах проводился по формуле

$$C_{об}^{сер} = \frac{I_{SO_2}}{K_{SO_2}} + \frac{I_{CS_2}}{K_{CS_2}} + \frac{I_{COS}}{K_{COS}}, \quad (7)$$

где I - интенсивность измеряемого сигнала вещества; K - коэффициент чувствительности.

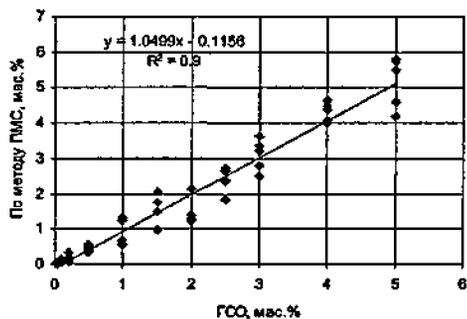


Рис. 4. Сопоставление результатов определения содержания сернистых соединений методом ПМС и паспортным значением ГСО

Для проведения градуировочных исследований автором были выбраны стандартные образцы растворов сернистых соединений в нефтепродуктах. Исследования стандартных образцов показало удовлетворительное согласие данных между определением общего содержания сернистых соединений методом пиролитической масс-спектрометрии и исходным, паспортным значением содержания сернистых соединений в стандартных образцах (рис. 4).

Существенным достоинством разработанных методик является то, что для исследований может быть использован минимальный объем образца (около 1 мкл), в результате чего появляется возможность определения состава жидких углеводородных флюидов, полученных при проведении экспериментов на установках фазового равновесия.

Совершенствование методики исследования горных пород основывалось на преимуществах, позволяющих увеличить информативность выполняемого пиролитического анализа. На каждом температурно-временном режиме регистрировалось не общее содержание углеводородов, как в методе «Rock-Eval», а содержание каждого класса углеводородов отдельно – метановых, нафтеновых и ароматических. Это преимущество было положено автором в основу для усовершенствования методики пиролитических исследований кернa.

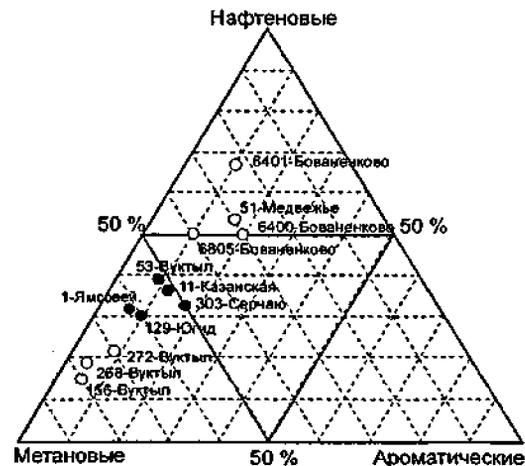
Четвертая глава посвящена апробации разработанных методик для изучения состава пластовых флюидов при выполнении геохимических исследований на различных стадиях разведки и разработки месторождений углеводородов.

В начале главы на основе анализа различных инструктивных и методических документов (регламентов на составление проектных технологических документов на разработку нефтяных и газонефтяных месторождений, создание постоянно действующих гео-

лого-технологических моделей нефтяных и газонефтяных месторождений, составление отчетных документов по авторскому сопровождению разработки месторождений природного газа и др.) автором выделены основные направления использования результатов геохимических исследований пластовых углеводородных флюидов. Эти исследования направлены на поиск и разведку месторождений нефти и газа, составление проектных документов по разработке нефтяных и газовых месторождений и выбор технологии переработки добываемого углеводородного сырья.

Показано, что составление большинства технологических проектных документов на промышленную разработку месторождений и переработку углеводородного сырья является комплексной научно-исследовательской работой. Исходная информация для составления указанных документов включает обширную базу данных, в которой существенную долю составляют результаты исследований состава и свойств нефтей, конденсатов и газов.

Далее автором приводятся результаты более 400 исследований по апробации разработанных методик определения индивидуального, группового и фракционного составов для пластовых углеводородных флюидов различных месторождений Тимано-Печорской НГП.



Результаты апробации методики определения группового состава представлены на диаграмме (рис. 5), из которой видно, что исследованные флюиды представлены двумя типами - метаново-нафтеновые: это бесцветные конденсаты Вуктыльского месторождения, темно-желтые конденсаты Югидского и Ямсовейского месторождений, и нафтеновые: конденсаты Бованенковского и Медвежьего месторождений Западно-Сибирской НГП.

Рис. 5. Групповой состав пластовых углеводородных флюидов по данным ПМС

Для оценки достоверности данных, получаемых по разработанным автором методикам ПМС анализа, проводились параллельные исследования идентичных проб жидких углеводородных флюидов методом ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.

Для апробации методики определения фракционного состава были выбраны нефти и конденсаты Тимано-Печорской НГП.

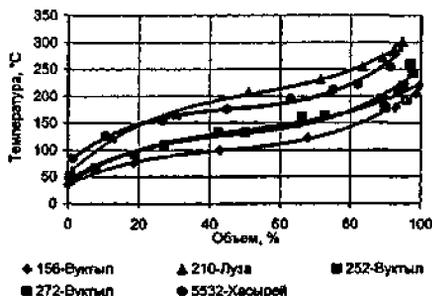


Рис. 6. Кривые фракционной разгонки, построенные по результатам исследований методом ПМС

которые в значительном количестве присутствуют высокомолекулярные соединения - смолы и асфальтены, характеризуются высокими температурами выкипания фракций.

В ходе апробации методики определения общего содержания сернистых соединений в нефтях и конденсатах автором было установлено, что характер кривых интенсивности выхода устанавливаемых компонентов отличается от пираграмм стандартных образцов.

В результате проведенных экспериментальных исследований автором была выбрана наиболее оптимальная схема математической обработки данных пиролизических исследований, заключающаяся в определении интегральной интенсивности выхода анализируемого компонента и позволяющая учитывать вклад каждого максимума для анализируемого соединения.

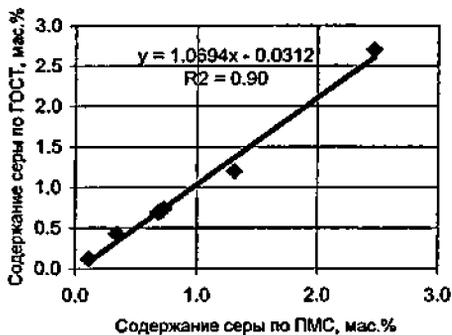


Рис. 7. Сопоставление значений общего содержания серы, определенное методом ПМС и по ГОСТ 1437-75

На рис. 6 представлены кривые фракционной разгонки бесцветного конденсата скв. 156 Вуктыльского месторождения, темно-желтых конденсатов скв. 272 и 252 Вуктыльского месторождения и нефтей скв. 210 Лузского и 5532 Хасырейского месторождений. Видно, что состав конденсата скв. 156 Вуктыльского месторождения характеризуется низкими температурами выкипания фракций, а составы нефтей, в

Для апробации методики определения общего содержания сернистых соединений были выбраны нефти и конденсаты Тимано-Печорской провинции. В указанных образцах было определено общее содержание сернистых соединений методом ПМС и методом сжигания в кварцевой трубке (рис. 7, табл. 2). Высокий коэффициент корреляции говорит о хорошей сопоставимости и достоверности данных, полученных с помощью разработанной методики.

Таблица 2

Общее содержание сернистых соединений по методу ПМС

№ п/п	Скважина (флюид)	мас. %
1	24-Черпаю (нефть)	0,72
2	34-Хасырей (нефть)	0,73
3	45-Хасырей (нефть)	0,70
4	508-Вейкошор (нефть)	0,68
5	7-Лаявож (нефть)	0,34
6	32-Баганское (нефть)	1,31
7	31-Макариха (нефть)	2,47
8	Общий поток Печоро-Кожвинского НГКМ (конденсат)	0,11

В плане развития единой методологической базы для исследования жидких углеводородных флюидов и природных газов на основе усовершенствованной автором схемы распределения газовых апробирована методика определения углеводородных и неуглеводородных компонентов природных газов.

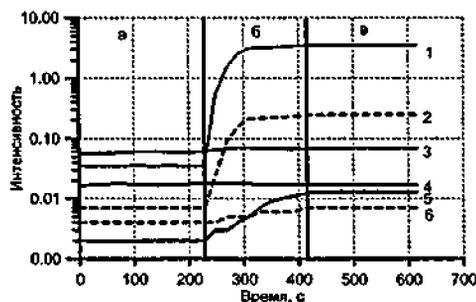


Рис. 8. Результат анализа газа магистрального газопровода Вуктыл-Ухта:

1 – пентан; 2 – циклопентан; 3 – бензол;
4 – гексан; 5 – толуол; 6 – циклогексан

На рис. 8 приведены результаты апробации разработанной методики масс-спектрометрических исследований природных газов. Автором исследованы концентрационные распределения таких компонентов, как пентан, циклопентан, бензол, гексан, толуол, циклогексан в составах природных газов. Показаны этапы регистрации фонового содержания компонентов (а), напуска исследуемого газа (б) и определения концентрации соединений в газе (в).

По результатам экспериментальных исследований автором проведена оценка статистических характеристик и определены метрологические нормативы для всех разработанных методик.

В результате проведенных исследований по апробации методик исследования жидких углеводородных флюидов выявлены и изучены характерные особенности составов нефтей, темных и светлых конденсатов, природных газов и их изменение в пределах Тимано-Печорской НГП. Получена дополнительная геохимическая информация, позволяющая детально охарактеризовать состав и свойства исследованных пластовых углеводородных флюидов.

Одной из чрезвычайно важных задач при разработке НГКМ является контроль поступления жидких углеводородных флюидов в продукцию скважины. На основе разработанных автором методик определения состава углеводородных флюидов проведено сопоставление составов продукции скважин Югидского и Вуктыльского НГКМ в зависимости от поступления в скважины нефтяной компоненты (рис. 9). Рис. 9 показывает, что при увеличении в составе пластового флюида нефти содержание метановых соединений уменьшается, а нафтеновых и ароматических увеличивается. Вместе с тем, во фракционном составе температура выкипания 50 % объема пробы резко увеличивается при поступлении в продукцию скважины нефти.

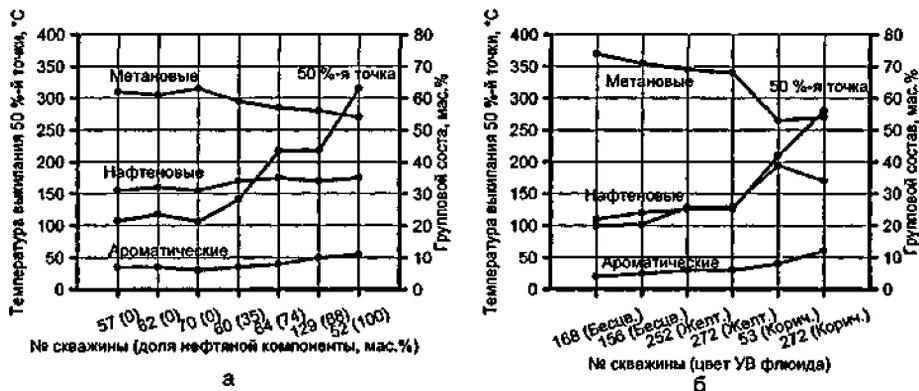


Рис. 9. Сопоставление составов углеводородных флюидов с учетом содержания нефти в продукции скважин Югидского (а) и Вуктыльского (б) месторождений

Получаемые результаты ПМС-анализа, сопоставлялись с данными ИК-спектрометрии, физико-химических и хроматографических исследований. Корреляционный анализ результатов исследования состава пластовых углеводородных флюидов различными методами позволил установить систематические расхождения, показал высокую степень сопоставления данных и возможность применения разработанных автором методик ПМС-анализа для изучения состава не только нефтей и конденсатов, но и углеводородов, сорбированных в горных породах.

В пятой главе на основе разработанной автором методики исследования органического вещества горных пород проведена оценка генерационных свойств поддоманиковых отложений Интинского геолого-экономического района (ГЭР) Тимано-Печорской НГП и проведено районирование по физико-химическим свойствам углеводородов, генерирующихся органическим веществом керна разведочных скважин Тимано-Печорской НГП.

В диссертационной работе представлены результаты пиролитических исследований более 500 образцов горных пород по 30 площадям и месторождениям Коротаихинской, Косью-Роговской впадин, поднятию Чернышева для оценки перспективности глубоководных залегающих отложений Интинского ГЭР. Определены состав и генерационные свойства исследованных образцов кернa.

Применение разработанных методик впервые позволило сопоставить состав продукции скважины и свободных углеводородов кернa. На рис. 10 продемонстрировано сопоставление составов углеводородной продукции скв. 3 – Кочмесская и свободных углеводородов кернa этой скважины.

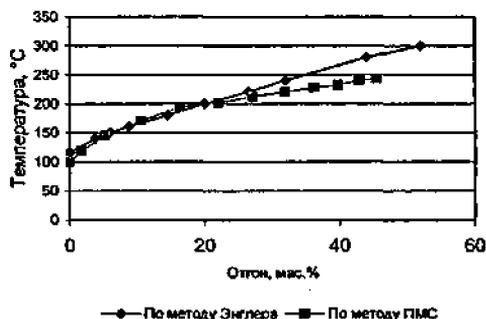


Рис. 10. Кривые фракционной разгонки нефти и сорбированных углеводородов кернa

Видно, что кривые фракционной разгонки совпадают для области температур 100 – 200 °C и различаются в области повышенных температур. Расхождение кривых фракционной разгонки в области повышенных температур может объясняться различным механизмом испарения углеводородов – свободных, в качестве которых представлена нефть, и сорбированных в матрице горных пород.

Таким образом, если рассматривать нефть как подвижную часть пластового флюида, а сорбированные углеводороды кернa как ее подвижную и неподвижную части, то появляется возможность прогнозной оценки пластовых потерь углеводородов в процессе разработки месторождений. Таким образом, был получен банк данных геохимических характеристик исследованных горных пород Интинского ГЭР, который позволил автору проследить закономерности изменения с глубиной состава и свойств сорбированных углеводородов.

Применение разработанных методик позволило получить новую информацию о составе углеводородов кернa. Так при изучении кернa разведочных скважин выяснено, что состав свободных углеводородов с глубиной меняется. При этом видно (рис. 11), что основной показатель фракционной разгонки – 50 %-я точка выкипания углеводородов растет по температурной шкале с увеличением глубины залегания пород.

Это означает, что с глубиной (до ~ 4000 м) в керне увеличивается содержание тяжелых компонентов, таких как смолы и асфальтены, которые, предположительно, находятся в породе в закрытых порах.

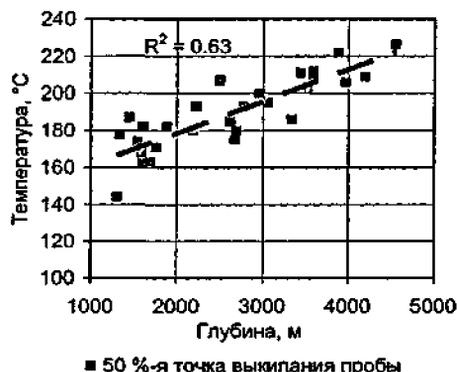


Рис. 11. Изменение фракционного состава сорбированных углеводородов с глубиной

Изучение керна по методике определения фракционного состава позволило определять состав не только свободных углеводородов горных пород, но состав углеводородов, генерированных в процессе нагрева (рис. 12).

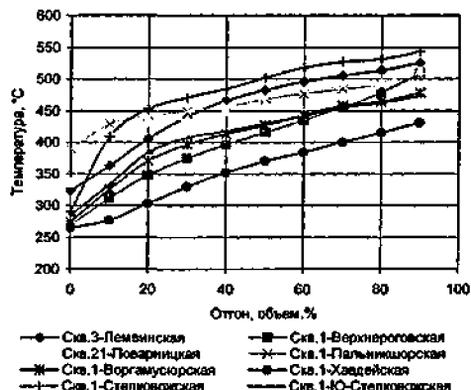


Рис. 12. Кривые фракционной разгонки углеводородов, генерированных в процессе пиролиза

Проведенные исследования позволили определить, что геотермический коэффициент для Тимано-Печорской НГП довольно низкий и, следовательно, глубокозалегающие горизонты являются, предположительно, приоритетным направлением в поисках запасов углеводородного сырья в Тимано-Печорской НГП.

Достоверность полученных результатов подтверждается данными других исследователей, проводивших изучение органического вещества пород данного региона физико-химическими методами.

Сопоставление составов свободных углеводородов и углеводородов, генерированных в процессе нагрева породы, не проводилось, потому что, как правило, продукция большинства скважин является эпигенетичной по отношению к материнской породе, а параметр «S2» в методике «Rock-Eval» отражает количество углеводородов генерированное сингенетичным органическим веществом.

Поэтому, определяя состав углеводородов, генерированных в процессе нагрева, прогнозируется состав только сингенетичных битумоидов.

На рис. 12 представлена индикаторная диаграмма, показывающая изменение фракционного состава генерированных углеводородов для керна различных скважин Интинского ГЭР Тимано-Печорской НГП.

Видно, наиболее легким составом характеризуются углеводороды, генерированные органическим веществом керна скв. 1 – Хавдэйская (инт. 2224-2226 м) и скв. 1 – Верхне-роговская (инт. 2192-2195 м). Наиболее тяжелые углеводороды, среди исследованных образцов, генерируют горные породы скв. 1 – Степковожская (инт. 2959-2963 м). Подобным составом обладают углеводороды, генерированные керном скв. 21 – Поварницкая (инт. 1605-1608 м), скв. 3 – Лемвинская (инт. 587-593 м) и скв. 1 – Пальникшорская (инт. 3057-3064 м). Также в отдельную группу можно выделить кривые фракционной разгонки скв. 1 – Воргамусюрская (инт. 1893-1900 м) и скв. 1 – Южно-Степковожская (инт. 3966-3975 м).

По полученным данным относительного распределения фракционного состава генерированных в процессе пиролиза углеводородов автором выделены области для прогноза состава углеводородов, генерирующихся нефтегазоматеринскими породами в результате катагенетических процессов и аккумулирующихся в ловушках в результате миграционных процессов (рис. 13).

Разделение на группы по составу генерированных в процессе пиролиза углеводородов, по-видимому, связано с возрастом материнских пород. Наиболее легкие углеводороды генерируются органическим веществом пород $C_{1V1}-C_{1V2}$ нефтегазоносного комплекса. Наиболее тяжелые углеводороды генерируются органическим веществом пород D_{2dm} отложений. Подобным составом обладают углеводороды, генерированные керном $C_{1V3}-P_1$ отложений и горными породами $O-D_1$ нефтегазоносного комплекса.

Новые данные геохимических исследований, полученные автором, говорят о наличии процессов нефтегазообразования в отложениях всего палеозоя, поэтому разработка комплексного подхода к исследованию горных пород и пластовых углеводородных флюидов на единой методологической базе позволили с наименьшими затратами качественно подготовить данные для постановки поисково-оценочных работ.

В заключении представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

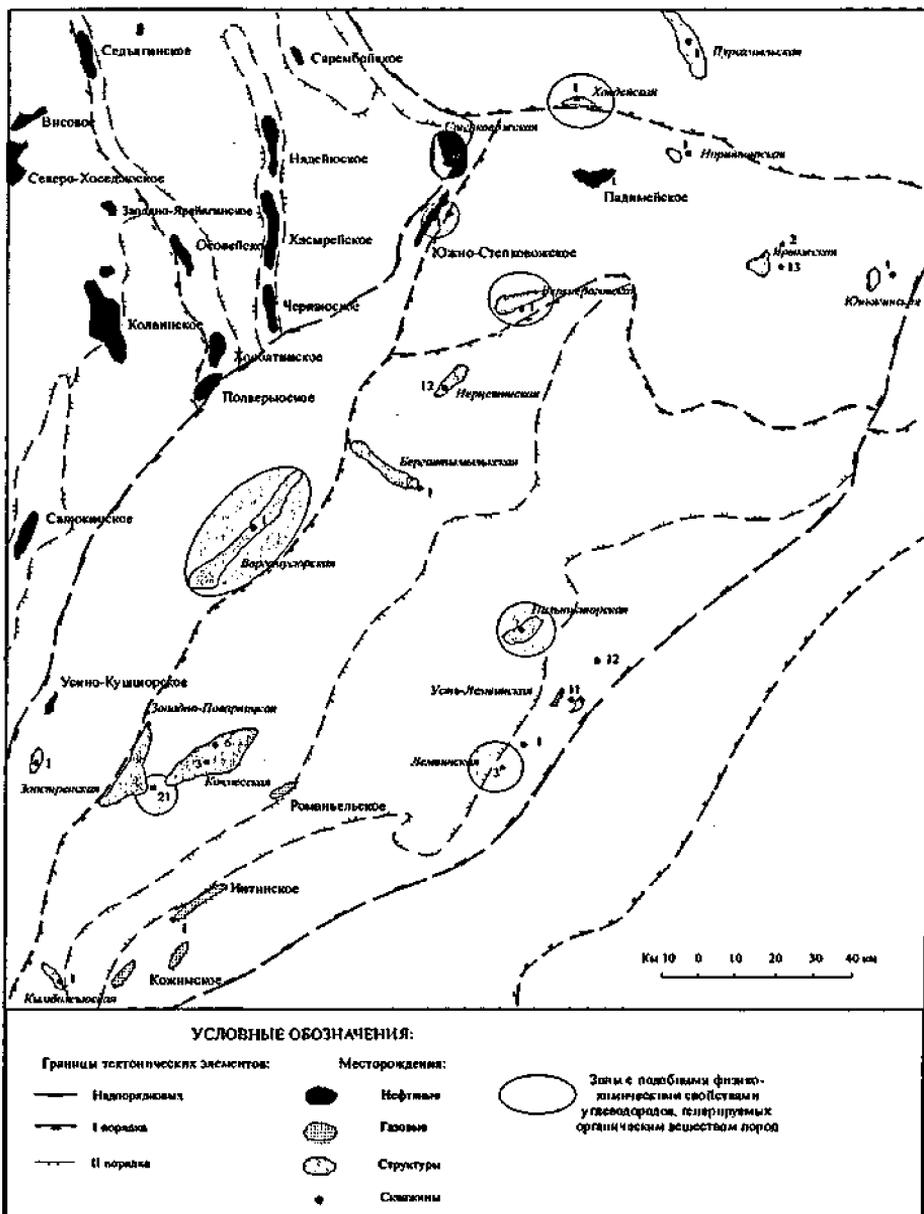


Рис. 13. Карта распределения углеводородов с подобными физико-химическими свойствами, генерируемых органическим веществом пород

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. По результатам теоретических и экспериментальных исследований индивидуальных органических соединений, модельных смесей углеводородов, конденсатов, нефтей, их фракций:

- разработаны методические принципы изучения состава пластовых флюидов глубоко-козалегающих нефтегазоконденсатных месторождений методом пиролитической масс-спектрометрии, что позволило повысить достоверность и сопоставимость результатов качественного и количественного анализа;

- разработаны и внедрены масс-спектрометрические методики количественного компьютерного анализа: индивидуального, группового, фракционного составов нефтей и конденсатов, содержания сернистых соединений в нефтях, конденсатах и их фракциях; компонентного состава углеводородных газов.

2. Разработаны и внедрены технические решения и вспомогательные блоки, позволяющие исследовать составы природных газов, жидких углеводородных флюидов (включая нефти, конденсаты и их фракции), а также изучать углеводородный состав насыщающих горные породы флюидов на единой методологической основе.

3. На основе экспериментальных исследований с помощью разработанных методик, создан банк геохимической информации, включающий групповой, фракционный и компонентный составы пластовых углеводородных флюидов и природных газов, что позволило:

- организовать оперативный систематический контроль за изменением состава продукции скважин в процессе разработки месторождений;

- определять содержание агрессивных компонентов в жидких углеводородных флюидах нефтяных и газоконденсатных месторождений;

- учитывать и прогнозировать, в зависимости от термобарических условий, содержание жидких компонентов в продукции газоконденсатных скважин.

4. Впервые проведены комплексные исследования генерационных свойств органического вещества горных пород разведочных скважин Тимано-Печорской НГП и определены составы углеводородов, находящихся в керне в сорбированном состоянии и генерированных в процессе пиролиза. Теоретические исследования статистических закономерностей на основе полученного экспериментального материала позволили:

- установить корреляционную зависимость между составом сорбированных углеводородов керна и составом добываемых из скважины жидких углеводородных флюидов;

- выявить закономерности изменения группового углеводородного и фракционного составов сорбированных углеводородов керна с глубиной для исследованных разведочных скважин Тимано-Печорской НГП.

- прогнозировать состав продукции скважины уже на стадии разведочного и поискового бурения.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Васильев В.В. Особенности контроля разработки глубокозалегающих газоконденсатных месторождений оптическими и спектральными методами исследований. Аннотированный сборник конкурсных работ аспирантов и специалистов ОАО «Газпром». – М.: ООО «ВНИИГАЗ», 2000, С. 34-35.

2. Васильев В.В. Пиролитический масс-спектрометрический анализ кернов // «Севергеозкотех-2001»: Тез. докл. межрегион. молодеж. науч. конф. Ухта, 21-23 марта 2001 г. – Ухта: УГТУ, 2001. – С. 7.

3. Контроль ингибирования продукции скважин / Тер-Саркисов Р.М., Латышев А.А., Юнусов Р.Ю., Васильев В.В. // Газовая промышленность. – 2001. - № 10. – С. 34-36.

4. Васильев В.В., Латышев А.А. Разработка новых методик изучения состава и свойств микропроб жидких УВ флюидов методом пиролитической масс-спектрометрии / Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории нефтегазонасности недр. Кн. 1. – М.: МГУ, ГЕОС, 2002. – С. 106-110.

5. Васильев В.В., Латышев А.А. Масс-спектрометрическое изучение состава и свойств нафтидов глубокозалегающих месторождений // Тез. докл. науч.-техн. конф., Ухта, 15-16 апреля 2002 г. – Ухта: УГТУ, 2003. – С. 301-306.

6. Васильев В.В. Комплекс аналитических исследований горных пород и пластовых углеводородных флюидов для прогноза нефтегазонасности на основе метода пиролитической масс-спектрометрии // Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России: Тез. докл. 5-ой науч.-техн. конф., Москва, 2003. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. – С. 6.

7. Васильев В.В., Долгушин Н.В., Латышев А.А. Применение метода ПМС для оперативного контроля за разработкой сложностроенных месторождений // Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России: Тез. докл. 5-ой науч.-техн. конф., Москва, 2003. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. – С. 70.

8. Васильев В.В., Латышев А.А. Комплексный подход к изучению пластовых углеводородных флюидов и керна / Научные проблемы и перспективы нефтегазовой отрасли в Северо- Западном регионе России: Науч.-техн. сб. в 4 ч. Ч.2. Разработка и эксплуатация месторождений. Комплексные исследования пластов и скважин. Кн. 1. – Ухта: Филиал ООО «ВНИИГАЗ»-«Севернипигаз», 2005. – С. 162-178.

9. Васильев В.В., Латышев А.А., Пасевич Н.Н. Изучение геохимических показателей керна методом пиролитической масс-спектрометрии. Материалы конф., посвященной 45-летию Севернипигаз, Ухта, 18-20 окт. 2005 г. Ч. 1. – Ухта: Филиал: ООО «ВНИИГАЗ»-«Севернипигаз», 2006. – С. 256-261.

Соискатель



В.В.Васильев

Подписано в печать 15.11.2006 г. Формат 60x88 ¹/₁₆
Уч. изд. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 15329
Отпечатано в отделе механизации и выпуска НТД Севернипгаза
169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Севастопольская, 1а

