

А.М. Єрофєєв¹, аспірант

В.В. Ішков², канд.геол.-мін.наук, доцент

Є.С. Козій², канд.геол.наук, заступник директора

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, Україна

²Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ГЕОЛОГО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ДЕЯКИХ РОДОВИЩ НА ВМІСТ ВАНАДІЮ У НАФТІ

Увага до проблем накопичення та міграції металів у нафтах пов'язана з актуальними науково-технічними питаннями генезису вуглеводнів, з можливістю їх промислового вилучення в процесі переробки нафт із метою подальшої реалізації, як супутньої сировини, а також визначити екологічні ризики використання цих нафт як сировини для виробництва нафтопродуктів і, в першу чергу, бензину та дизельного палива. Як відомо, метали в мікрокількостях входять до складу нафт з різних регіонів світу. Високий вміст металів, зокрема ванадію і нікелю, є також серйозною проблемою під час переробки нафтової сировини, так як призводить до незворотної дезактивації каталізаторів в результаті відкладення металів на активній поверхні, блокування порового простору і руйнування структури каталізатора. Крім цього, неорганічні сполуки ванадію, що утворюються при переробці нафти сприяють високотемпературної корозії поверхонь обладнання, зниження терміну служби турбореактивних, дизельних і котельних установок, газової корозії активних елементів газотурбінних двигунів і зростання екологічно шкідливих викидів в навколишнє середовище. Разом з тим, метали, в тому числі рідкісні і рідкоземельні, є цінними супутніми компонентами, вміст яких в нафтах та їх продуктах переробки може дорівнювати, а іноді навіть перевищувати їх вміст в рудних джерелах [4]. Однак в Україні промислове виробництво металів (зокрема, ванадію) з нафтової сировини до сих пір не освоєно, хоча в світовій практиці нафтопереробки є технології, що дозволяють здійснити попутне отримання концентратів з високим вмістом коштовних металів. Зокрема, за кордоном з нафтової сировини отримують близько 8% від обсягу загальносвітового виробництва ванадію, а в окремих країнах цей відсоток доходить до 20% (США) [8]. Крім того, присутність і концентрації металів у нафтах з різних родовищ дозволяє встановлювати закономірності їх міграції та накопичення у вуглеводневих системах. Серед них, зокрема, слід вказати особливо пріоритетні за промисловим та екологічним значенням – ванадій, ртуть, кобальт, нікель, залізо, марганець, алюміній, титан, хром та цинк.

Дана робота присвячена результатам досліджень вмісту ванадію у нафтах п'яти родовищ основного нафтогазоносного регіону України – Дніпровсько-Донецької западини. Це Качалівське, Куличихінське, Матлаховське, Малосорочинське та Софіївське родовища.

Аналіз попередніх досліджень. Одну з перших систематизацію нафт за їх загальними характеристиками вмісту металів проведено Barwise A. J. G. у 1990 р. Він розглянув хімічний склад, фізичні властивості та вміст металів у зразках нафти [7]. Пізніше у 2007 році Шнюковим Є. Ф. було опубліковано дуже цікаву оглядову статтю про вміст ванадію та нікелю в природних нафтах світу [3]. В ній детально розглянуто концентрації присутності важких металів у нафтах у взаємозв'язку з їх генезисом. Через рік у 2008 Сухановим А. А. розглянуто сучасний стан оцінки запасів супутніх компонентів нафти (включно з важкими металами), як джерела високоякісної рідкометалічної сировини [1]. За два роки у 2010 р. Якуцені С. П. опубліковано результати дослідження взаємозв'язку глибинної зональності вуглеводнів, та збагаченності нафт важкими елементами-домішками [5]. У роботі вказано на наявність кореляційної залежності вмісту важких металів в нафтах, та глибини залягання нафтових покладів. Вже у 2014 р. Акрвета О. V. проведено аналіз вмісту важких металів у нафтопродуктах з родовищ Нігерії (Агбор) [6]. Авторами зазначено, що високий рівень вмісту важких металів у нафтах може становити серйозну екологічну загрозу. Слід зазначити, що не всі домішки важких металів у нафтах мають природній генезис. В Україні такі дослідження проводилися у 2013 р. щодо високосірчистої нафти Прикарпатського прогину [2]. У цій роботі було не лише досліджено фракційний склад та фізико-хімічні властивості світлих фракцій, виділених із нафти Орховицького нафтового родовища, а й вивчено потенційний вміст фракцій, для яких визначено густину, показник заломлення, молекулярну масу, вміст сірки. Трохи пізніше Wilberforce J. O. проведено дослідження вмісту важких металів у сирій нафті, що використовується у медицині [9]. У роботі рівні Cd, Ni, V і Pb були досліджені за допомогою атомно – абсорбційної спектроскопії. В результаті дослідження було встановлено середню концентрацію металів із зазначенням впливу їх на організм людини.

Слід зазначити, що дослідження вмісту ванадію у нафтах Качалівського, Куличихінського, Матлаховського, Малосорочинського та Софіївського родовища та їх порівняльний аналіз з урахуванням інших показників раніше не виконувалося.

Таким чином, дослідження металів, зокрема V у нафтах з різних родовищ України, що надає можливість визначення їх генетичних особливостей та екологічних наслідків використання – є актуальною проблемою, вирішення якої сприятиме напрацюванню комплексу прогностичних критеріїв скупчень вуглеводнів та науково обгрунтованої геолого-економічної та екологічної оцінки їх використання.

Фактичний матеріал та методологія досліджень. Дослідження зразків нафти з родовищ на вміст V проводилося за допомогою рентгено-флуоресцентного аналізу на енерго-дисперсійному спектрометрі «Спрут» СЕФ 01. Час накопичення спектра 600 с. Аналітик - Єрофєєв А. М. Підготовка і проведення аналізу проводилась за стандартом АСТМ Д 4927 – Визначення елементного складу компонентів мастильних матеріалів методами рентгенофлуоресцентної спектроскопії з дисперсією за довжиною хвилі. Стандартними зразками металічних

домішок слугували наступні зразки: РМ 23 (ДСЗУ 022.122-00) МСО 0243:2001 з атестованими значеннями Cd, Mn, Pb, Zn; РМ 24 (ДСЗУ 022.123-00) МСО 0244:2001 з атестованими значеннями Fe, Co, Cu, Ni; РМ 26 (ДСЗУ 022.125-00) МСО 0246:2001 з атестованими значеннями V, Mo, Ti, Cr. Таким чином з кожного родовища з 5 родовищ аналізувалися по 30 проб нафти. Потім значення вмісту V та всіх інших показників нормувалися за формулою:

$$X_i \text{ норм.} = (X_i - X_{i \text{ min}}) / (X_{i \text{ max}} - X_{i \text{ min}}),$$

де $X_i \text{ норм.}$ – нормоване одиничне значення показника проби нафти з конкретного родовища, X_i – одиничне значення показника проби нафти з конкретного родовища, $X_{i \text{ min}}$ – мінімальне значення показника проби нафти з конкретного родовища, $X_{i \text{ max}}$ – максимальне значення показника проби нафти з конкретного родовища.

Таким чином нормовані значення показників проб нафти з кожного родовища оброблялися за допомогою програми STATISTICA 11.6, у якій виконувався розрахунок описових статистик, кореляційний, регресійний аналіз та графічна візуалізація результатів аналізу.

Результати дослідження та їх обговорення. По густині нафта Софіївського родовища відноситься до легких, нафти усіх інших родовищ – до обважнених. Глибини розробки, температури покладів та тиски на родовищах варіюють відповідно на Малосорочинському від 2482 м, 62°C і 266 Атм. до 4345 м, 114°C та 478 Атм. на Качалівському. Концентрація ванадію з збільшенням глибини розробки, температури покладів та тиску зменшується, відповідні коефіцієнти кореляції -0,93, -0,92, -0,99 та рівняння регресії $V = 0,9823792 - 0,966759 * N$, $V = 0,9958379 - 0,9466561 * T$, $V = 1,015612 - 1,028575 * P$.

У досліджених нафтах вміст ванадію в нафті має широкий діапазон величин 0,04-2,17 г/т і аналогічно для нікелю - 0,35-2,95 г/т. Співвідношення V/Ni в нафтах змінюється в межах 0,11-0,8. Зі збільшенням вмісту ванадію концентрація нікелю також пропорційно збільшується, коефіцієнт кореляції 0,87, рівняння регресії $V = 0,0304026 + 0,7363044 * Ni$.

В'язкість нафти родовищ зростає від Софіївського до Малосорочинського родовища відповідно з $3,16 * 10^{-6}$ м²/с до $14,17 * 10^{-6}$ м²/с. Зі збільшенням в'язкості концентрація V статистично зростає. Коефіцієнт кореляції між цими показниками дорівнює 0,9, рівняння регресії $V = 0,01155548 + 0,9032663 * \eta$.

Вміст смоли у нафти родовищ зростає від Качалівського до Малосорочинського родовища відповідно з 2,1% до 20,58%. Аналіз впливу вмісту смол на концентрацію ванадію виявляє чітко виражену пряму залежність. Коефіцієнт кореляції 0,93, рівняння регресії $V = 0,1750241 + 0,8634117 * C$.

Аналіз впливу потужності покладів, густини нафти, температури початку її кипіння, вмістів парафіну, асфальтенів, сірки, Hg, Mn, Al, Cr, Fe, Zn, Co, мінералізації та густини пластової води в досліджених родовищах не зміг виявити чітко виражених кореляцій. Так за шкалою Чедока кореляційний зв'язок між концентраціями ванадію та вмістами асфальтенів і сірки оцінюється як середній, між густиною пластової води як слабкий, а між іншими геолого-технічними показниками як дуже слабкий. Слід зазначити, що для даних родовищ показники глибини розробки, тиску та температури покладів пов'язані прямим дуже високим кореляційним зв'язком. Певне, що зі збільшенням глибини розробки родовищ, тиск та температура покладів (термобаричні умови знаходження нафти) майже лінійно підвищується, тобто їх коливання інтегровано та односпрямоване впливають на особливості змін концентраційних можливостей по відношенню до ванадію основних елементів складної гетерогенної системи (до якої власно і відноситься нафта). Так, збільшення температури приводить зокрема до зменшення стабільності більшості металоорганічних сполук у складі вуглеводневої сировини. Наприклад стійкість ковалентних полярних зв'язків стрімко зменшується із збільшенням температури, що призводить до значного погіршення накопичувальних властивостей нафт до утримання у своєму складі металів. Зворотня дуже висока залежність вмісту ванадію із показниками тисків пояснюється перш за все міжмолекулярною взаємодією. Вона обумовлена хімічними зв'язками, слабшими за ковалентний зв'язок. На прикладі ван-дер-вальсових взаємодій, на великих відстанях між органічними молекулами та вільними атомами металів переважають сили притягання, що матимуть орієнтаційний та індукційний характер. Однак із зменшенням відстаней внаслідок ущільнення системи переважають сили відштовхування, що і обумовлюватимуть зменшення накопичувальних властивостей елементів вуглеводневої системи. Зростання вмісту нікелю в поєднанні із концентраційними показниками вмісту ванадію у досліджених вуглеводневих системах можна пояснити лише тим, що нікель в більшості металевих руд є супутнім елементом до ванадію. А зростання сумарних показників вмісту ванадію та нікелю лише вказує на підвищену здатність вуглеводнів даного складу до накопичення та утримання металів в системі за рахунок утворення стійких зв'язків. Оскільки здатність накопичення металів у нафтах обумовлена наявністю ароматичних вуглеводнів, які в свою чергу мають підвищені реологічні властивості та погіршують фільтраційні властивості нафти, цілком закономірною є пряма залежність вмісту ванадію у вуглеводневих системах із збільшенням в'язкості нафти. Закономірність збільшення вмісту смол у загальному фракційному розподілі нафт, та пов'язаному з цим ростом загального вмісту ванадію, спостерігається перед усім через особливості хімічної будови сполук, що утворюють дану фракцію. Смоли являють собою складні поліциклічні сполуки ароматичного вмісту, із здатністю до поверхневої активності, та можуть утворювати хелати за рахунок аліфатичних радикалів у своєму вмісту.

Висновки. Результати проведених досліджень дозволяють сформулювати такі основні висновки: 1). Для даних родовищ показники глибини розробки, тиску та температури покладів пов'язані прямим дуже високим кореляційним зв'язком між собою та зворотнім дуже високим кореляційним зв'язком з вмістом ванадію. Розраховані рівняння регресії цими показниками дають можливість надійно прогнозувати вміст цього елемента у нафтах з цих родовищ. 2). Встановлений прямий дуже високий кореляційний зв'язок між вмістами ванадію і нікелю дозволяє розглядати його як типоморфну ознаку нафти з цих родовищ. Розраховане рівняння регресії зв'язку між цими елементами дозволяє виконувати прогноз їх вмістів на підставі визначення вмісту одного з них.

3). Виявлений прямий дуже високий кореляційний зв'язок між концентраціями ванадію, в'язкістю нафти і вмісту смол дає можливість стверджувати, що саме смоли, з усіх фракцій конкретних нафт є основними носіями і концентраторами ванадію. Розраховане рівняння регресії зв'язку між вмістом ванадію і цими показниками можуть бути використані з метою прогнозування концентрацій ванадію у нафтах з розглянутих родовищ.

Основна практична цінність виконаних досліджень полягає у встановленні середньої концентрації та можливості прогнозування вмісту ванадію у нафтах Качалівського, Куличихінського, Матлаховського, Малосорочинського та Софіївського родовища за допомогою розрахованих рівнянь регресії. Основне наукове значення отриманих результатів полягає у виявленні типоморфних ознак нафт розглянутих родовищ та визначено, що саме смоли з усіх фракцій нафт є основними носіями і концентраторами ванадію.

Список літератури

1. Суханов, А. А., Петрова, Ю. Э. (2008). Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России. Нефтегазовая геология. Теория и практика, 3, 1-11.
2. Хлібишин, Ю. Я., Мохамад Шакір Абд Ал-Амері, Гринишин, О. Б. (2013). Дослідження дистильатної частини високосіркової нафти Орховицького нафтового родовища. Вісник Національного університету "Львівська політехніка", 761, 462-465.
3. Шнюков, Е. Ф., Гожик, П. Ф., Краюшкин В. А. (2007). Ванадий и никель в природных нефтях Азии, Африки, Европы, Северной и Южной Америки. Доповіді Національної академії наук України, 3, 137-141.
4. Шпирт М.Я., Нукунов Д.Н., Пунанова С.А., Висалиев М.Я. // Химия твердого топлива. 2013. №2. С. 3 - 8.
5. Якуцени, С. П. (2010). Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями. Нефтегазовая геология. Теория и практика, 5 (2), 1-7.
6. Akpoveta, O. V., Osakwe, S. A. (2014). Determination of Heavy Metal Contents in Refined Petroleum. IOSR Journal of Applied Chemistry, 7 (6), 1-2.
7. Barwise, A. J. G. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. Energy Fuels, 4(6), 647-652.
8. Raja B.V. // Steelworld. 2007. V. 13. № 2. P. 19 - 24.
9. Wilberforce, J. O. (2016). Profile of Heavy Metals in Crude Oil Commonly Consumed for Medicinal Purposes in Abakaliki. IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences, 11 (3), 43-44.