

**INFLUENCE OF MAIN GEOLOGICAL AND TECHNICAL INDICATORS OF
KACHALIVSKYI, KULYCHYKHINSKYI, MATLAKHOVSKYI,
MALOSOROCHYNSKYI AND SOFIIVSKYI DEPOSITS
ON VANADIUM CONTENT IN THE OIL**

A. Yerofieiev¹ V. Ishkov^{2}, Ye. Kozii²*

¹*V. N. Karazin Kharkiv National University*

²*Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine*

**Corresponding author: ishwishw37@gmail.com*

Abstract. The paper considers the influence of a set of basic geological and technical indicators, namely the depth of development, pressure and temperature of deposits, oil viscosity and resin content, thickness of deposits, density of oil, boiling point, paraffin content, asphaltenes content, sulfur content, Ni, Hg, Mn, Al, Cr, Fe, Zn, Co, mineralization and formation water density for vanadium content in oil of Kachalivskiy, Kulychykhinskyi, Matlakhovskiy, Malosorochynskiy and Sofiiivskiy deposits. correlation coefficients and linear regression equations were calculated based on the results of correlation and regression analyzes. The main typomorphic features of oils of the considered deposits are given and it is established that resins from all fractions of oils are the main carriers and concentrators of vanadium.

Key words: vanadium, nickel, oil, regression equations, resins, tectonic shielded traps.

**ВПЛИВ ОСНОВНИХ ГЕОЛОГО-ТЕХНІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ КАЧАЛІВСЬКОГО,
КУЛИЧИХІНСЬКОГО, МАТЛАХОВСЬКОГО, МАЛОСОРОЧІНСЬКОГО ТА
СОФІЇВСЬКОГО РОДОВИЩ
НА ВМІСТ ВАНАДІУ У НАФТІ**

А. Єрофєєв¹, В. Ішков^{2}, Є. Козій²*

¹*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна*

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

** Відповідальний автор: ishwishw37@gmail.com*

Анотація. У роботі розглянуто вплив комплексу основних геолого-технічних показників, а саме глибини розробки, тиску та температури покладів, в'язкість нафти та вмісту смол, потужності покладів, густини нафти, температури початку її кипіння, вмісту парафіну, асфальтенів, сірки, Ni, Hg, Mn, Al, Cr, Fe, Zn, Co, мінералізації та густини пластової води на вміст ванадію у нафті Качалівського, Куличихінського, Матлаховського, Малосорочинського та Софіївського родовищ. За результатами кореляційного і регресійного аналізів розраховані коефіцієнти кореляції та лінійні рівняння регресії.

Наведені основні типоморфні ознаки нафтів розглянутих родовищ та встановлено що саме смоли з усіх фракцій нафти є основними носіями і концентраторами ванадію.

Ключові слова: ванадій, нікель, нафта, рівняння регресії, смоли, тектонічно екрановані пастки.

Вступ. Увага до проблем накопичення та міграції металів у нафті пов'язана з актуальними науково-технічними питаннями генезису вуглеводнів, з можливістю їх промислового вилучення в процесі переробки нафти 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 при переробці 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 попутними компонентами, зміст яких в нафтах і залишках їх переробки може бути можна порівняти і навіть перевищувати їх зміст 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 вміст металів у нафтах з різних родовищ дозволяє встановлювати закономірності їх міграції та концентрації 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 збагаченості нафт важкими елементами-домішками [5]. У роботі вказано на наявність кореляційні залежності вмісту важких металів в нафтах, та глибини залягання нафтових покладів. Вже у 2014 р. Акрвета О. В. 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 спектрофотометрії. В результаті дослідження було встановлено середню концентрацію металів із зазначенням впливу їх на організм людини.

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

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 прогнозних критеріїв скупчень вуглеводнів та науково обґрунтованої геолого-економічної та екологічної оцінки їх використання.

Фактичний матеріал та методологія досліджень. Дослідження зразків нафти з родовищ на вміст V проводилися за допомогою рентгено-флуоресцентного аналізу на енергодисперсійному спектрометрі «Спрут» СЕФ 01. Як приклад один з результатів таких аналізів наведено на рис. 1. Час накопичення спектра 600 с. Аналітик - Єрофєєв А. М. Підготовка і

проведення аналізу проводилась за стандартом ASTM 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. Треба зазначити, що на графіках рівнянь регресії для кращого сприйняття інформації вказані тільки середньоарифметичні нормовані значення показників проб нафти кожного із родовищ.

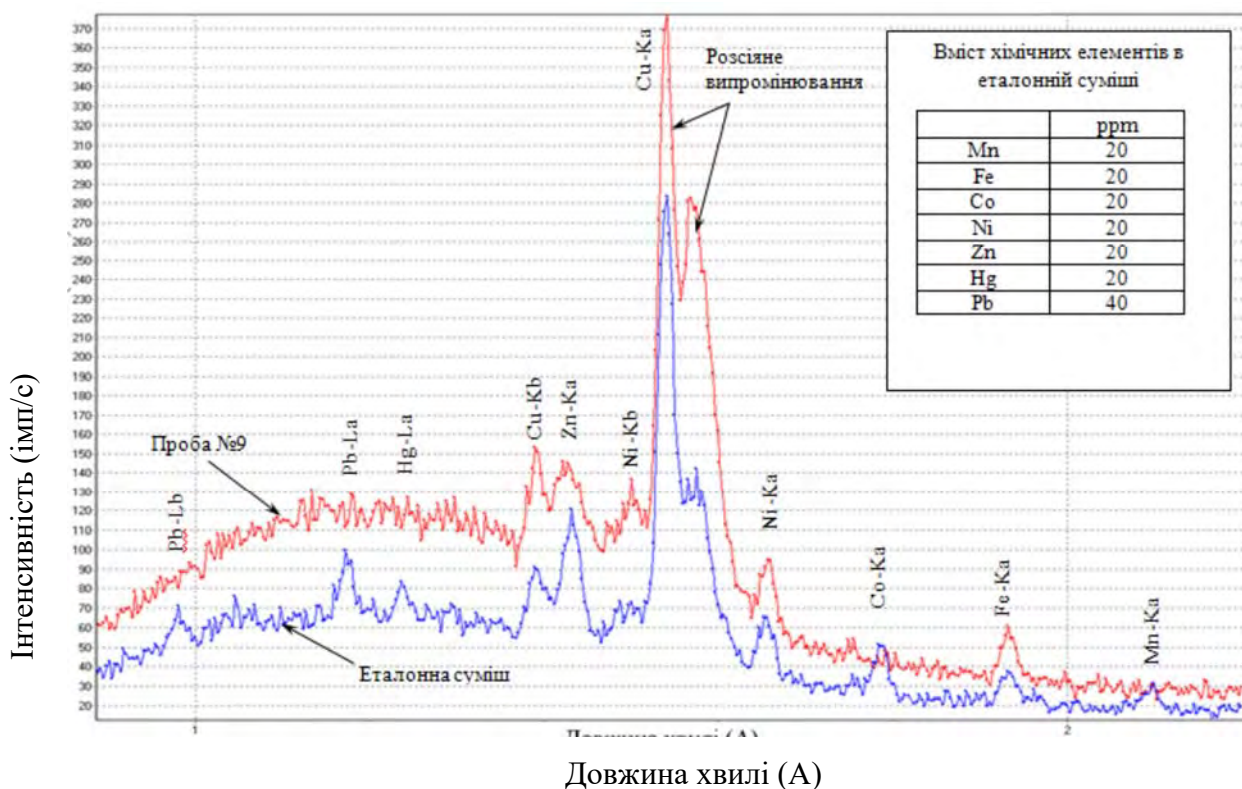


Рис 1. Спектри рентгенівської флуоресценції стандартного зразка рідкої суміші з вмістом домішок 20 ppm. і проби №9 нафти. Хвильовий дисперсійний спектрометр з покроковою реєстрацією спектра. Час вимірювання 5 сек на кожному кроці

Результати дослідження та їх обговорення. Качалівське родовище адміністративно знаходиться у Краснокутському та Богодухівському районах Харківської області. У регіональному тектонічному відношенні це - південно-східна частина північної прибортової зони Дніпровсько-Донецької западини, родовище розташовано в однойменній структурі по покрівлі продуктивного горизонту В-21-22 який є брахіантикліналлю з двома склепіннями. Складка розбита поздовжніми та поперечними скидами. Поклади вуглеводнів пластові склепінні тектонічно екрановані.

Куличихінське родовище адміністративно розташовано у Гадяцькому та Липоводолинському районах Полтавської і Сумської областей. У регіональному тектонічному відношенні воно приурочене до центральної частини північної прибортової зони Дніпровсько-Донецької западини. По покрівлі горизонту Т-1 структура є приштоковою геміантиклінальною, яка розділена численними скидами на блоки. Північна частина геміантикліналі зруйнована Синявським соляним штоком. Промислові запаси родовища приурочені до горизонтів В-15, В-16, В-17, В-20, В-21, Т-1 візейського та турнейського ярусів карбону. Скупчення вуглеводнів пластові і масивно-пластові тектонічно екрановані, декотрі обмежені літологічним заміщенням піщаних колекторів непроникними глинистими породами.

Матлахівське родовище адміністративно знаходиться у Талалаївському районі Чернігівської області. У регіональному тектонічному плані воно приурочене до Талалаївського виступу фундаменту в північній прибортовій зоні Дніпровсько-Донецької западини. Структура родовища є брахіантиклінальною північно-західного простягання. По площині скиду її південно-східна частина опущена на 15-20м. Продуктивні поклади пов'язані з пластовими склепіннями, інколи літологічно обмеженими та тектонічно екранованими пастками.

Малосорочинське родовище адміністративно відноситься до Миргородського району Полтавської області. В регіональному тектонічному відношенні воно знаходиться в межах Малосорочинсько-Радченківського структурного валу в центральній частині приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини. Продуктивні горизонти В-19, В-20, В-22 та В-23 відносяться до візейського ярусу карбону. Вони усі пластово склепінні, тектонічно екрановані, а горизонт В-23 ще й літологічно обмежений. Найвні скиди є екранами, що утворюють окремі поклади з власною гідродинамічною системою, іноді навіть з різним фазовим станом вуглеводнів. Загалом, структура родовища по покрівлі горизонту В-19 являє собою брахіантикліналь північно-західного простягання з соляним ядром.

Софіївське родовище розташоване в Ічнянському районі Чернігівської області і у тектонічному відношенні приурочено до Плисківсько-Лисогорівського кристалічного фундаменту приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини. Продуктивні горизонти В-19н, В-20, В-22 та В-26 відносяться до візейського ярусу карбону. Структура родовища по сейсмічному горизонту V_{вз} представляє собою брахіантикліналь північно-західного простягання, що ускладнена трьома поперечними порушеннями. Усі чотири вуглеводні поклади є пластові, вони пов'язані з склепінними тектонічно екранованими пастками.

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 $V = 0,9823792 - 0,966759 \cdot H$, $V = 0,9958379 - 0,9466561 \cdot T$, $V = 1,015612 - 1,028575 \cdot P$ (рис. 2-4).

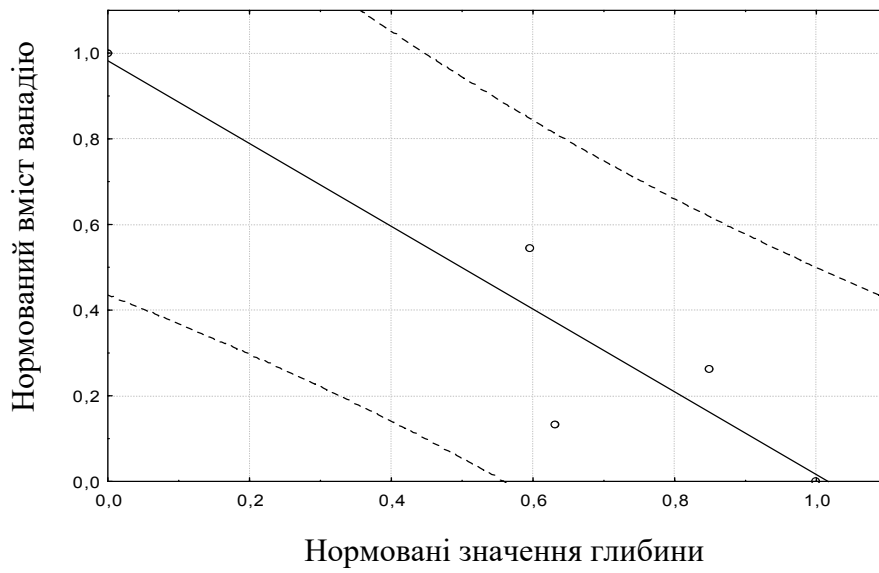


Рис. 2. Графік рівняння регресії між вмістом ванадію і глибиною розробки родовищ.

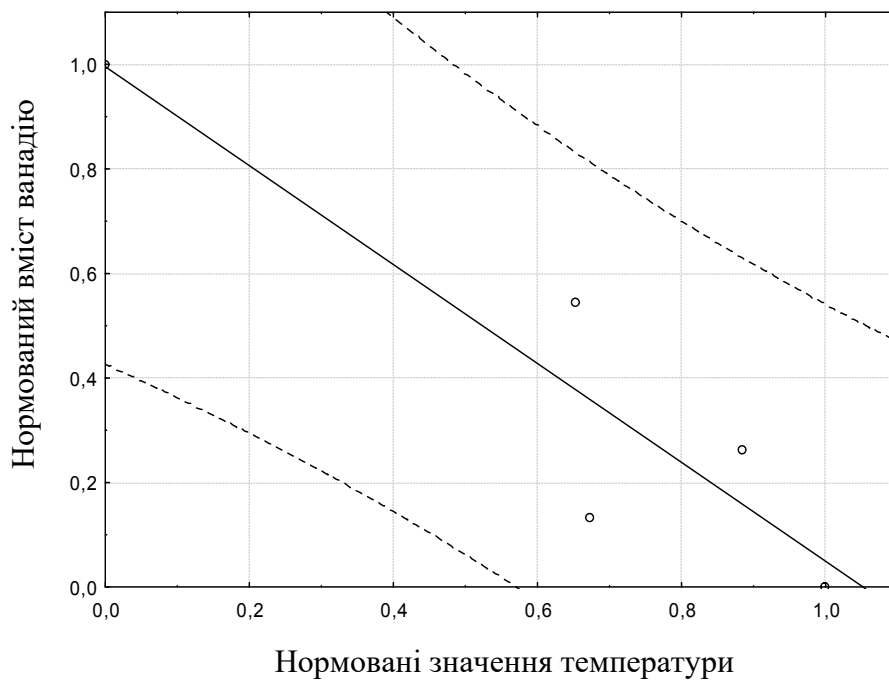


Рис. 3. Графік рівняння регресії між вмістом ванадію і температурою покладів.

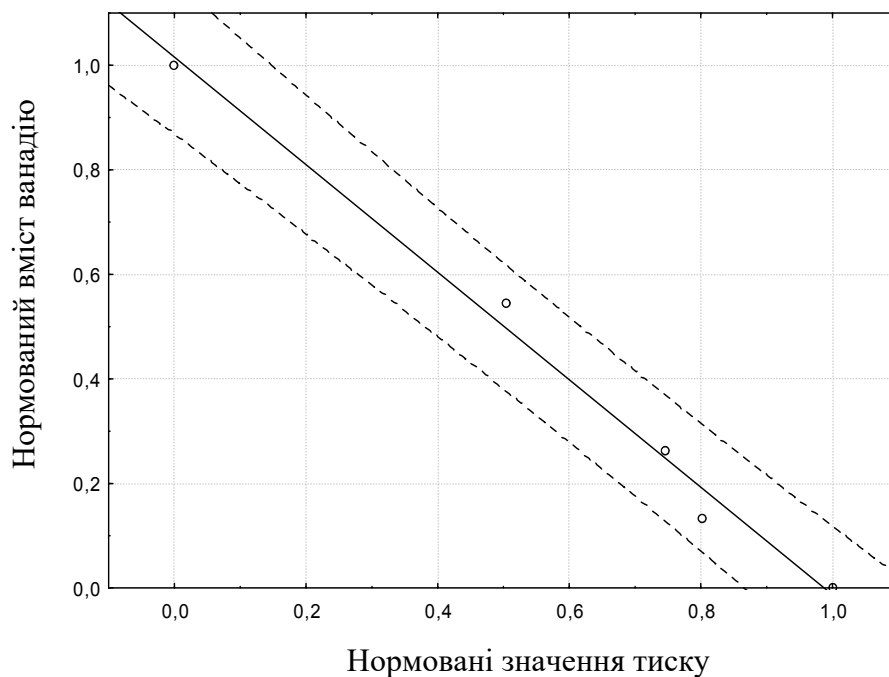


Рис. 4. Графік рівняння регресії між вмістом ванадію і тиском.

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 $V = 0,0304026 + 0,7363044 \cdot Ni$ (рис. 5).

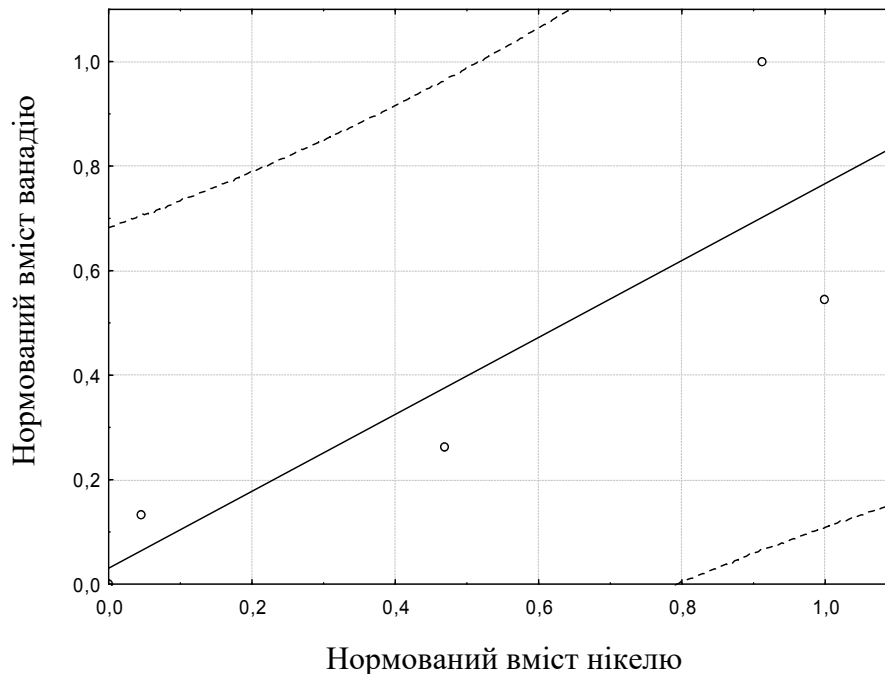


Рис. 5. Графік рівняння регресії між вмістом ванадію і нікелю.

В'язкість нафти родовищ зростає від Софіївського до Малосорочинського родовища відповідно з $3,16 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ до $14,17 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Зі збільшенням в'язкості концентрація V статистично зростає. Коефіцієнт кореляції між цими показниками дорівнює 0,9, рівняння регресії $V = 0,01155548 + 0,9032663 \cdot \eta$ (рис. 6).

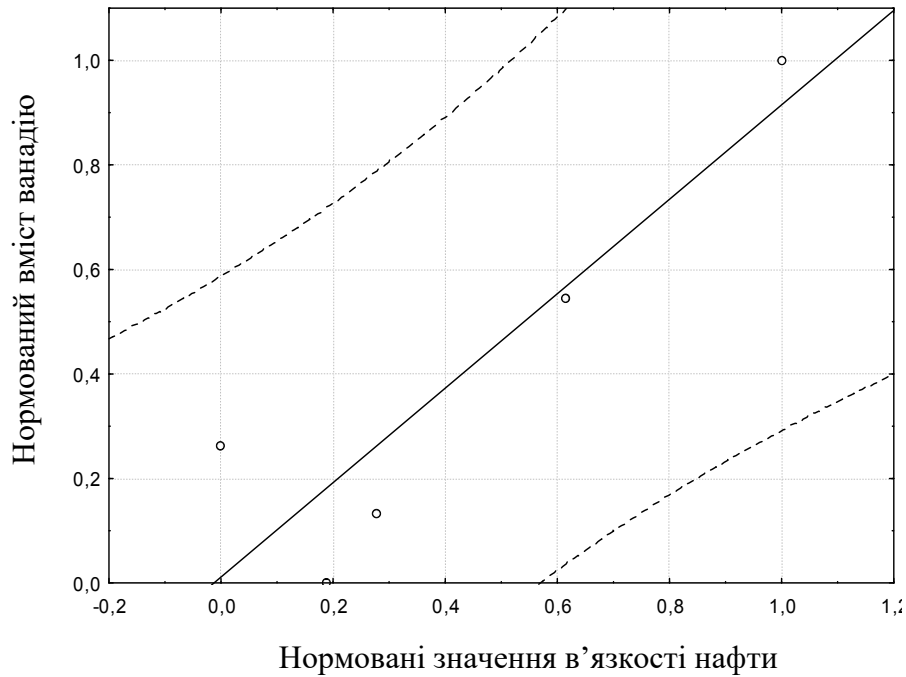


Рис. 6. Графік рівняння регресії між вмістом ванадію і в'язкістю нафти.

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 $V = 0,1750241 + 0,8634117 \cdot C$ (рис. 7).

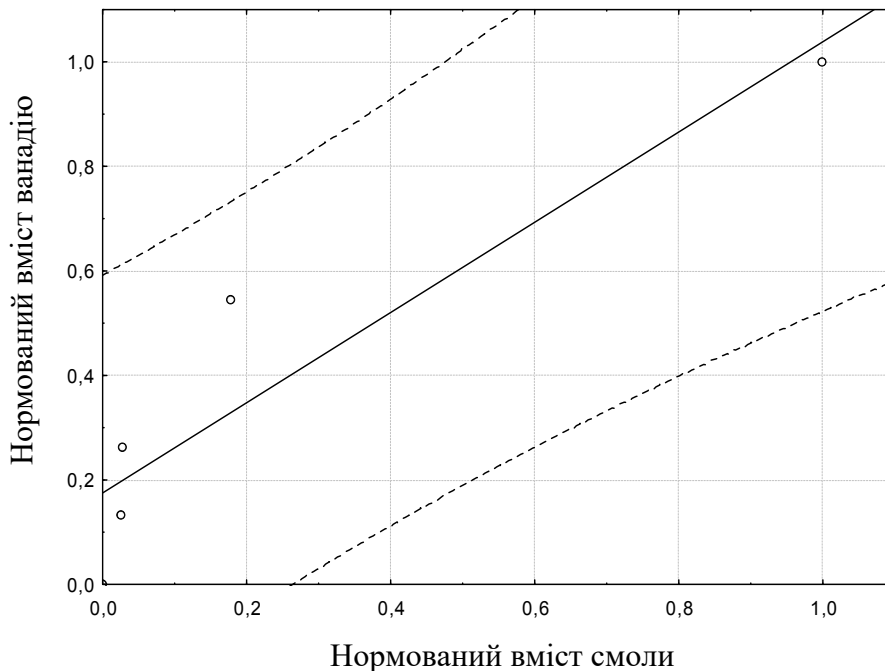


Рис. 7. Графік рівняння регресії між вмістами ванадію і смоли.

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. Тому за допомогою кореляційного та регресійного аналіз розрізнити окремо вклад кожного з цих показників на вміст ванадію у нафтах неможливо. Можливо тільки припустити, 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 надійно 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 рідких вуглеводнів 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 встановленні, що саме смоли з усіх фракцій нафт є основними носіями і концентраторами ванадію.

References

1. Суханов, А. А., Петрова, Ю. Э. (2008). Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 3, 1-11.
Suhanov, A. A., Petrova, YU. E. (2008). Resursnaya baza poputnyh komponentov tyazhelyh neftej Rossii. Neftgazovaya geologiya. Teoriya i praktika, 3, 1-11.
2. Хлібишин, Ю. Я., Мохамад Шакір Абд Ал-Амері, Гринишин, О. Б. (2013). Дослідження дистильованої частини високосіркової нафти Орховицького нафтового родовища. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*, 761, 462-465.
Hlibishin, YU. YA., Mohamad SHakir Abd Al-Ameri, Grinishin, O. B. (2013). Doslidzhennya distilyatnoi chastini visokosirkovoi nafti Orhovic'kogo naftovogo rodovishcha. Visnik Nacional'nogo universitetu "L'vivs'ka politekhnika", 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.
SHnyukov, E. F., Gozhik, P. F., Krayushkin V. A. (2007). Vanadij i nikel' v prirodnyh neftyah Azii, Afriki, Evropy, Severnoj i YUzhnoj Ameriki. Dopovidi Nacional'noi akademii nauk Ukraini, 3, 137-141.
4. Шпирт М.Я., Нукунов Д.Н., Пунанова С.А., Висалиев М.Я. // Химия твердого топлива. 2013. №2. С. 3 - 8.
Shpirt M.YA., Nukenov D.N., Punanova S.A., Visaliev M.YA. // Himiya tverdogo topliva. 2013. №2. S. 3 - 8.
5. Якуцени, С. П. (2010). Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 5 (2), 1-7.
Yakuceni, S. P. (2010). Glubinnaya zonal'nost' v obogashchennosti uglevodorodov tyazhelymi elementami-primesyami. Neftgazovaya geologiya. Teoriya i praktika, 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.