

Г.О.СУЛТАНГАЛИЕВ, Л.А.ТЕ, Р.НАСИРОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ И СТАБИЛЬНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В НЕФТЯХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ГЕОЛОГО-ПРОМЫСЛОВЫХ ЗАДАЧ

Парамагнетизм нефтей Западного Казахстана впервые был изучен Р. Насировым с соавторами [1-3]; было установлено, что он обусловливается наличием в нефтях соединений ионов ванадила (VO^{2+}) и стабильных свободных радикалов (СР).

Целью данной работы является обобщение данных по выявлению характера взаимосвязи четырехвалентного ванадия (VO^{2+}) и СР в сырых нефтях Эмбинского региона и междуречья Урал-Волга и определение пути практического применения полученных закономерностей.

Впервые отношение интенсивности пика СР к интенсивности пика ванадиловых комплексов (ВК), названное «параметр L», для определения возраста отложений нефтей было предложено в работе Ф. Г. Унгера и К. С. Яруллина (1978) [4]. Работы в этом направлении были продолжены в работах Р. Насирова, М. К. Калинко, А. С. Кожабаева [5,6] на примере нефтей междуречья Волги-Урала (Прикаспийская впадина). Полученные экспериментальные результаты показывают, что параметр L дает возможность отличать нефти

Таблица 1. Среднее содержание СР, V⁴⁺ и асфальтенов в нефтях разновозрастных отложений

Месторождение, № скв.	Геолог. возраст	Плотность нефти, г/см ³	СР•10 ⁻¹⁷ спин/см ³	V ^{4+,г/т}	Содержание, % масс. асфальтенов
Междуречье Урал-Волга					
Камышитовое Юго-Восточное, 2 1 4	K ₁ al	0,9250	14,2	75,1	1,86
	K ₁ al	0,8912	10,8	25,0	0,37
	K ₁ al	0,8747	4,9	16,8	0,18
Мартыши, 20,41,42,43 44,50,58,107,132	K ₁ a	0,8845	3,3	6,8	0,29
	K ₁ a	0,8218	1,1	1,36	0,16
Ровное, 1,7,15,19,33,51,55					
Камышитовое Юго-Западное 13,24,47,66,119, 120,130,188,197	I ₂	0,8249	0,14-1,6	0,03-0,51	0,06
	I ₂	0,8615	1,2	2,40	0,40
Эмбенский регион					
Жубантан, 14 Крыкмылтык, 11 11	K ₁ br	0,9197	13,3	8,5	3,86
	K ₁ a	0,9275	9,20	23,20	2,56
	I ₂	0,8878	3,56	8,43	0,3
Таган Южный, 1 1	I ₂	0,9720	42,40	29,17	6,89
	T	0,9053	12,41	10,66	0,67
Молдабек Восточный 1,5,16,8	K ₁ br	0,9168	2,48	4,87	1,01
Молдабек Восточный 1,16,28	I ₂	0,8860	1,01	1,58	0,20
Кара-Арна, (по 10 скважинам)	K ₁ a	0,9390	11,99	102,44	2,86
Мангышлакский регион					
Каражанбас, 105,108,136	I	0,9474	27,67	206,67	5,47
Северные Бузачи, 175	I	0,9217	15,00	160,0	2,85
Каламкас, 3,52	I	0,8941	13,00	132,0	2,18
Узень, 1421,3314,5118	I	0,8556	29,17	1,93	0,63
Жетыбай (смесь)	I	0,8640	140,9	отс.	2,0

различных возрастов и характеризует различие между нефтями, даже добываемыми из разных горизонтов одной и той же скважины.

Позже М. Р. Якубовым и его соавторами [7] с помощью метода ЭПР были исследованы нефти разновозрастных отложений Татарского свода, максимально различающиеся по содержанию ванадия и выходу асфальтенов. Полученные значения содержания СР в нефтях отличаются в несколько раз и напрямую зависят от выхода асфальтенов. В целом, для нефтей наблюдается прямая зависимость содержания парамагнитных центров от выхода асфальтенов и содержания ванадия.

В настоящей работе на основе результатов определения концентрации четырехвалентного ванадия и СР в сырых нефтях десяти месторождений по 50 различным скважинам значительно расширены и обобщены данные по их распределению в нефтях Прикаспийского региона. Взаимосвязь СР и четырехвалентного ванадия в исследованных нами сырых нефтях

имеет характер прямой зависимости (таблица 1). Содержание СР и V⁴⁺ в нефтях уменьшаются при переходе от более молодых отложений к более древним. Как видно из таблицы 1, основным фактором, определяющим количество СР в нефтях, является содержание асфальтенов, так как значения содержания СР и V⁴⁺ также коррелируют и с выходом асфальтенов. Этот результат может рассматриваться как факт в пользу сделанного нами ранее вывода о том, что содержание свободных радикалов в нефтях пропорционально содержанию в них асфальтенов [8,9]. В этих работах по интенсивности сигнала ЭПР свободных радикалов было также установлено, что в тяжелых маслах и смолах содержится по 17% всех соединений со свободными радикалами. Следовательно, в чистом виде с асфальтенами выделяется лишь 66 % соединений, содержащих свободные радикалы. Эти величины, полученные методом ЭПР, дополняют характеристику разделения нефти на основные компоненты.

В работах [8,9] нами было показано, что примерно 15% всего содержащегося в нефтях Прикаспийского региона ванадия связано в ванадилпорфириновые комплексы. Отношение концентрации ванадилпорфиринов и всего четырехвалентного ванадия является удобной геохимической характеристикой, индивидуальной для каждой нефти и закономерно меняющейся в зависимости от условий формирования и залегания нефтей. Соотношение этих двух величин (VOP/V^{4+}) может быть использовано как параметр качественной оценки условий формирования нефти.

При геолого-промышленном анализе разработки нефтяных месторождений необходимо иметь информацию о режимах работы продуктивных горизонтов. В основном контроль за разработкой месторождений осуществляется геофизическими и гидродинамическими методами. Однако для наиболее полного и надежного изучения нефтяных месторождений желательно применение и других, нетрадиционных методов исследования.

В последние годы одним из перспективных направлений контроля за разработкой месторождений является изучение изменения физических, в частности оптическая и парамагнитных свойств нефтей, что может быть применено для определения продуктивности пластов, скорости продвижения водонефтяного контакта (ВНК), фильтрации нефти и т. д. [10].

Нами предлагается наряду СР и V^{4+} для контроля за разработкой нефтяных месторождений использование отношение интенсивности пика свободных радикалов к интенсивности пика четырехвалентного ванадия CR/V^{4+} [11]. На многопластовых нефтяных месторождениях в одной скважине обычно эксплуатируются несколько продуктивных горизонтов. В результате неравномерной выработки запасов нефти в пределах одного месторождения возникает необходимость определения вклада отдельных горизонтов в дебит скважины.

Использование величины CR/V^{4+} , определенной в образцах нефтей или выделенных из нефтей асфальтенов, позволяет идентифицировать совместно эксплуатируемые пласты нефтяного месторождения. Предлагаемый метод определения притока нефти из каждого пласта основан различном содержании V^{4+} и СР в добываемых нефтях.

Полученные при исследовании многопластовых месторождений закономерности, а именно:

постоянство количественного содержания ванадия и СР в пределах отдельных пластов и различие по этим показателям нефтей из разных продуктивных горизонтов, позволяют применять в качестве индикатора для решения нефтепромысловых задач [12].

Данные о количественном содержании СР и V^{4+} можно успешно использовать для установления наличия или отсутствия гидродинамической связи между отдельными нефтеносными пластами и горизонтами месторождений. Обнаружено, что в гидродинамически связанных пластах концентрации V^{4+} в нефтях близки по величине, значительное их различие однозначно свидетельствует об отсутствии такой связи. Метод был реализован при геологическом анализе разработки отдельных горизонтов месторождений Каламкас, Камышитовое, Мартыши [13,14].

Недавно в работе [15] на примере многопластовых месторождений Западной Сибири для определения притока нефти при одновременно – раздельной эксплуатации скважин использовалось содержание серы в добываемых нефтях. Зная содержание серы по пластам и общий дебит скважины, можно рассчитать приток по каждому из пластов. Для этого строится тарировочная кривая зависимости содержания серы в смеси от соотношения объемов нефти по пластам.

Выводы

1. Установлено, что в сырьих нефтях существует прямая зависимость между содержанием свободных стабильных радикалов и четырехвалентного ванадия.

2. Соотношение концентраций ванадилпорфиринов и четырехвалентного ванадия в нефтях может быть использовано для оценки условий формирования нефти.

3. Показано, что содержания стабильных свободных радикалов в нефтях напрямую коррелирует с содержанием смолисто-асфальтеновых веществ.

4. Величина отношения интенсивности пика СР к интенсивности пика ванадиловых комплексов в нефтях и асфальтенах может быть использована как параметр для контроля за разработкой нефтяных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Насиров Р. Ванадий в нефтях Казахстана // Материалы IV Республиканской конференции. – Гурьев, 1977. – С. 100-101.

2. Насиров Р., Соловьев С.П. Определение ванадилпорфириновых комплексов в нефтях методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел. - 1978. - №1. – С. 56-58.
3. Насиров Р., Кушалиева А. Изучение и выделение ванадилпорфиринов из нефти полуострова Бузачи // Химия природных соединений. – 1978. - №1. – С. 389 -393
4. Унгер Ф. Г., Яруллин К. С. О зависимости парамагнетизма нефти от возраста коллектора // Геохимия. – 1978. - №9. – С. 1424-1427.
5. Kalinko M.K., Nasirov R. N. Paramagnetic properties of oils of the European part of the Precaspian Hollow // 3 rd Conference and Technical Exhibition. European Association of Petroleum Geoscientists. Abstracts of Papers. – Florence, Italy. -1991.-P.157
6. Насиров Р., Кожабаев А. С., Калинко М. К. Результаты изучения характеристики нефтей междуречья Волги-Урала методом ЭПР // Геология нефти и газа -1992.-№3.-С.43-44.
7. Якубов М. Р., Галимов Р. А., Морозов В. И., Ганеева Ю. М. Связь органических радикалов и ванадильных комплексов в нефтяных объектах // В сб. трудов «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов», КГТУ, Нижнекамск: ИПЦ, -1998.-С. 81-84
8. Насиров Р., Букейханов Н. Р., Вельк О. Д. Шаяхметова К. Р. Порфирины нефти Западного Казахстана. // Изв. АН РК, сер. Хим. – 1993.- № 5. – С. 81-88.
9. Насиров Р., Вельк О. Д. Ванадий и металлопорфириновые комплексы нефти месторождений Прикаспия // Алматы «Қазақ университеті»- 2008. 143 с.
10. Девликанов В. В., Мархасин И. Л., Бабалян Г. А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений.-М.:Недра, 1970.
11. Насиров Р., Кожабаев А. С., Вельк О. Д., Определение методом ЭПР относительных дебитов двух совместно эксплуатируемых нефтяных пластов//Нефтепромысловое дело.-1992.-№4.-С.3-4.
12. Насиров Р., Куспангалиев Т.К. Возможности применения ЭПР –спектроскопии нефти при разработке месторождений //Нефтепромысловое дело.-1992.-№5.-С.1-5.
13. Насиров Р., Куспангалиев Т.К., Намазов С. Использование парамагнетизма ванадия при решении задач разработки нефтяных месторождений Западного Казахстана // Геология нефти и газа. – 1991.-№8.-С19-20
14. НасировР., Джексенов М. Парамагнетизм нефти месторождения Каламкас // ИС. Научно-технические достижения и передовой опыт, рекомендуемые для внедрения в нефтяной промышленности. -1991.-№9.-С.26-28
15. Валеев М. Д., Белоусов Ю.В., Калугин А. В. Метод определения притока нефти при одновременно –раздельной эксплуатации скважин // Нефтяное хозяйство. – 2006.- №10.-С.62-63.

Резюме

Ембі аймағы және Жайық – Еділ өзендері аралиғындағы мұнайлардағы орындық еркін радикалдың және төрт валентті ванадий арасындағы байланыстың сипатты туралы мәліметтер жинақталып, олардың ЭПР спектр-лерінің интенсивтіліктірінің қатынасын, мұнайды тиімді өндіруге колдану жолдары ұсынылған.