

Е. С. Охотникова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева,
Т. Н. Юсупова, Л. В. Федонина

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СМЕСЕЙ ПЕРМСКИХ БИТУМОВ С КАРБОНОВЫМИ НЕФТЯМИ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Ключевые слова: природные битумы, добываемые нефти, смешение нефтей, устойчивость, физико-химические свойства.

Определены оптимальные соотношения смешения нефтей разного состава, при котором достигаются высокие значения седиментационной устойчивости и содержания низкокипящих фракций, и при этом пониженные значения плотности и вязкости. Полученные результаты необходимо учитывать при подготовке и транспортировке смесей нефтей для предотвращения негативного воздействия дестабилизированного сырья на оборудование НПЗ и качество получаемых товарных продуктов.

Keywords: natural bitumen, crude oil, oil mixing, stability, physical and chemical properties.

The optimal ratio of different crude oils in mixture with the maximum sedimentation stability has been defined. The results should be used for prepare high-viscosity oil for transportation.

Природные битумы представляют собой многоцелевое комплексное сырье для топливно-энергетической промышленности. Однако высокие значения вязкости (от 200 до 10^4 мПа·с) и плотности (от 943 до 1100 кг/м³), а также повышенное содержание смол и асфальтенов затрудняют процессы их добычи, транспортировки, переработки и ограничивают их практическое использование [1, 2]. Технологические приемы регулирования физико-химических характеристик битумного сырья основаны на изменении температуры и давления, смешении с растворителями и нефтями, применении обработки физическими полями, добавлении химических реагентов. В настоящее время в Татарстане высоковязкие нефти из пермских отложений после стадии подготовки смешиваются с карбоновыми нефтями, добываемыми на близлежащих месторождениях [3], в составе которых они транспортируются и подвергаются дальнейшей переработке. Если рассматривать нефти как полигетерогенные нефтяные дисперсные системы (НДС), т.е. содержащие дисперсную фазу в различных агрегатных состояниях [4], то при смешении разных нефтей образуется новая НДС, физико-химические свойства которой (вязкость, фракционный состав, температура застывания и др.) могут не подчиняться правилу аддитивности [5]. В процессе перекачки образованных смесей с новыми свойствами при неблагоприятных условиях (например, при изменении температуры) могут протекать различные процессы структурообразования в объеме, сопровождающиеся повышением вязкости или образованием твердых осадков, что может приводить к прекращению самого процесса перекачки нефти. Вопросам «несовместимости» нефтей в исследованиях последних лет придается большое научно-практическое значение [6]. В связи с этим изучение совместимости добываемых природных битумов с карбоновыми нефтями в широком концентрационном интервале, а также определение их оптимальных соотношений при смешении является актуальной задачей.

Проведен сравнительный анализ состава, физико-химических свойств и седиментационной устойчивости нефтей Мордовско-Кармальского (из пермских отложений) и Ямашинского (из отложений карбона) месторождений и их смесей в различных соотношениях. Физико-химические свойства и состав нефтей представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Состав и физико-химические свойства нефтей

Параметры	Мордовско-Кармальское месторождение	Ямашинское месторождение
Физико-химические свойства		
Плотность при 20°C, г/см ³ по ГОСТ 3900-85	0,9340	0,9164
Кинематическая вязкость, мм ² /с по ГОСТ 33-82	175,8	145,0
Устойчивость методом «пятна», % гексана, по ОСТ РД 31.27.03-95	67,0	63,0
Компонентный состав		
Содержание, % масс.:		
- фракции НК-200	3,8	16,4
- масел	47,3	45,9
- парафинов	3,3	6,9
- неполярных смол	26,1	22,9
- полярных смол	18,8	10,8
- асфальтенов	4,0	4,1

Исследование вязкостно-температурных зависимостей смесей нефтей показало, что динамическая вязкость полученных смесей при низких температурах (20-35 °С) превышает вязкость исходных нефтей (рис. 1). При 50 °С и выше динамическая вязкость смесей укладывается в диапазон вязкостей исходных нефтей. Отклонение полученных экспериментальных данных от теоретической аддитивной зависимости

свидетельствует о переформировании дисперсной структуры смесей и о сложных многовариантных взаимодействиях компонентов разных нефтей.

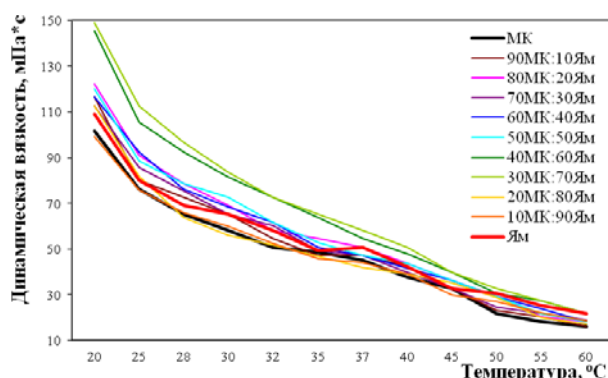


Рис. 1 - Вязкостно-температурные зависимости смесей нефтей Ямашинского и Мордово-Кармальского месторождений

Результаты исследования плотности смесей нефтей показали, что при добавлении более 30 % Ямашинской нефти происходит увеличение плотности по сравнению со значениями, предсказываемыми моделями «идеальных» смесей (рис.2). Вследствие этого возможно возникновение «потерь объема при смешении», что необходимо учитывать при проведении взаиморасчетов при транспортировке нефтей [6].

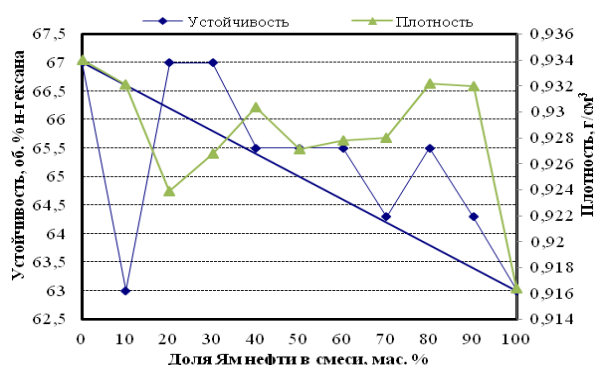


Рис. 2 - Седиментационная устойчивость и плотность смесей нефтей Ямашинского и Мордово-Кармальского месторождений

Изменение надмолекулярной структуры, как и изменение физико-химических свойств, может способствовать изменению коллоидной стабильности нефтяных смесей и привести к образованию асфальто-смоло-парафиновых отложений на поверхности трубопроводов. Поэтому определение седиментационной устойчивости смесей также является важной задачей при исследовании «совместимости» нефтей. В данной работе показано, что седиментационная устойчивость смесей изменяется в пределах устойчивости исходных нефтей (рис. 2). Однако, несмотря на схожесть состава исходных нефтей, зависимость устойчивости в основном не подчиняется правилу аддитивности.

Наиболее устойчивыми являются смеси, содержащие 20 и 30 мас. % Ямашинской нефти. При

этом следует отметить, что смесь, содержащая 10 мас. % Ямашинской нефти, имеет аномально низкое значение седиментационной устойчивости. При этом содержание асфальтенов в этой смеси в два раза меньше, чем в исходных нефтях (рис.3), а их агрегаты имеют наибольшую среднюю молекулярную массу (определенную методом МАЛДИ масс-спектрологии) (рис. 3).

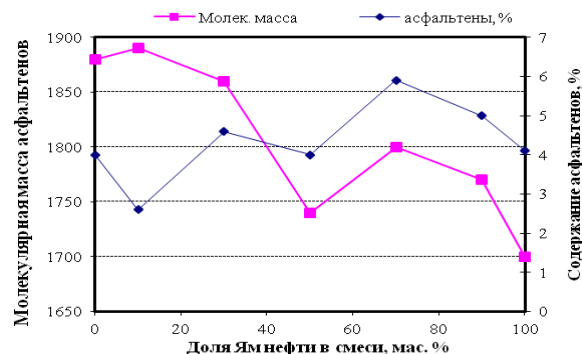


Рис. 3 - Плотность смесей нефтей Ямашинского и Мордово-Кармальского месторождений и молекулярная масса

Возможно, снижение устойчивости связано не только с изменением содержания дисперсной фазы (асфальтенов) в смесях нефтей, но и с изменением состава дисперсионной среды. Для оценки изменения состава нефтей в результате смешения методом термического анализа был исследован фракционный состав этих смесей (табл.2).

Таблица 2 - Фракционный состав смесей нефтей Мордово-Кармальского (МК) и Ямашинского (Ям) месторождений по данным термического анализа

Образец	Показатели термического анализа [7]		
	$\Delta m_{до 200^{\circ}C}$	F	P
МК	18,7	1,9	1,0
90МК:10Ям	19,8	1,9	0,9
80МК:20Ям	18,0	1,9	0,9
70МК:30Ям	20,7	1,9	0,9
60МК:40Ям	18,7	1,8	1,0
50МК:50Ям	17,1	1,7	1,1
40МК:60Ям	19,2	1,7	1,0
30МК:70Ям	18,3	1,7	1,0
20МК:80Ям	19,0	1,6	1,0
10МК:90Ям	16,9	1,5	1,0
Ям	14,9	1,3	1,3

Результаты исследования состава смесей показали, что при увеличении доли Ямашинской нефти в составе смеси увеличивается доля тяжелых компонентов (уменьшение показателя F по данным термического анализа [7, 8]) и уменьшается содержание легких фракций ($\Delta m_{до 200^{\circ}C}$). Следует отметить, что при содержании в смеси 10 и 30% Ямашинской нефти количество легких фракций превышает содержание их в исходной нефти Мордово-Кармальского месторождения. Вероятно, пониженное содержание асфальтенов в смеси 90МК:10Ям и снижение устойчивости обусловлено

избирательным растворением более устойчивых низкомолекулярных асфальтенов. Высокую устойчивость смеси 70МК:30Ям можно объяснить оптимальным соотношением в смеси легких и средних фракций и асфальтенов. В смеси 50МК:50Ям при содержании легких фракций и асфальтенов, как в исходной Мордово-Кармальной нефти, устойчивость заметно снижена. В связи с этим нами сделано предположение, что при смешении нефтей происходит перераспределение компонентов нефтяной дисперсной системы с изменением структуры дисперсной фазы и нарушением баланса сил межмолекулярных взаимодействий внутри смолисто-асфальтеновых ассоциатов.

Таким образом, показано, что свойства нефтей (вязкость, плотность, коллоидная устойчивость) при их смешении изменяются неаддитивно. Экстремальная зависимость содержания в смесях фазы асфальтенов обусловлена формированием сложных надмолекулярных структур в смесях нефтей различной природы. Оптимальным соотношением нефтей в смеси, при котором достигаются высокие значения седиментационной устойчивости и содержания низкокипящих фракций, и при этом низкие значения плотности и вязкости, является смесь с 30 мас. % нефти Ямашинского месторождения. Полученные результаты необходимо учитывать при подготовке и транспортировке смесей нефтей для предотвращения негативного воздействия дестабилизированного сырья на оборудование НПЗ и качество получаемых товарных продуктов.

Список обозначений

$\Delta m_{\text{до } 200^{\circ}\text{C}}$	- потери массы нефти при нагревании до 200°C по данным термического анализа;
$F = \frac{\Delta m_{\text{до } 400^{\circ}\text{C}}}{\Delta m_{400-700^{\circ}\text{C}}}$	- показатель фракционного состава нефти по данным термического анализа;

$$P = \frac{\Delta m_{400-520^{\circ}\text{C}}}{\Delta m_{520-700^{\circ}\text{C}}}$$

- параметр термического анализа, отражающий долю периферийных заместителей в тяжелых конденсированных структурах

Литература

1. Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений: материалы Международной научно-практической конференции. / Под. ред. Р.Х. Муслимова. – Казань: Изд-во «Фэн», 2012. – 380 с.
2. Судыкина Е.Н. Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. Сравнительный анализ свойств природных битумов, добытых с помощью термических методов повышения нефтеотдачи / Е.Н. Судыкина, Е.С.Охотникова, Ю.М.Ганеева, Т.Н.Юсупова // Вестник Казанского технологического университета. -2010. - №10. -С.356–359.
3. Сахобутдинов Р.З. Методы подготовки сверхвязких нефтей месторождения ОАО «Татнефть» / Р.З. Сахобутдинов, Т.Ф. Космачева, С.Н. Судыкин [и др.] //Нефтяное хозяйство. -2008. №7. –С.86.
4. Сафиева Р.З. Физикохимия. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р.З. Сафиева. – М.: Химия, 1998. – 448с.
5. Евдокимов И.Н. Нанотехнологии управления свойствами природных нефтегазовых флюидов: Учебное пособие. / И.Н. Евдокимов.— М: МАКС Пресс, 2010. — 364 с.
6. Евдокимов И.Н. Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». Часть 4. Проблемы несовместимости нефтей при их смешении: Учебное пособие. / И.Н. Евдокимов. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. – 93 с.
7. Юсупова Т.Н. Идентификация нефти по данным термического анализа / Т.Н.Юсупова, Л.М.Петрова, Ю.М.Ганеева [и др.] //Нефтехимия. -1999. -№4. -С.254-259.
8. Барская Е.Е. Прогнозирование проблем при добыче нефтей на основе анализа их химического состава и физико-химических свойств / Е.Е. Барская, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Д.И. Даянова //Вестник Казанского технологического университета. -2012. -№6. -С.166–169.

© Е. С. Охотникова — канд. хим. наук, мл. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, kateika07@ya.ru; Е. Е. Барская — канд. хим. наук, мл. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, katarene@mail.ru; Ю. М. Ганеева — канд. хим. наук, науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, доц. каф. ХТПНГ КНИТУ, ganeeva@iopc.knc.ru; Т. Н. Юсупова — д-р хим. наук, проф. вед. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, доц. каф. ХТПНГ КНИТУ; Л. В. Федонина — магистрант КНИТУ, milo4ka1205@mail.ru.