

А. В. Ставицкая, М. Л. Константинова, С. Д. Разумовский,
Р. З. Сафиева, Г. Е. Заиков

ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕЕ ПЕНООБРАЗОВАНИЕ

Ключевые слова: нефть, свойства нефти, пенообразование, озонирование.

В статье исследована возможность увеличения пенообразующей способности нефти без использования синтетических добавок. Изучено влияние озонирования на физико-химические нефти: кинематическую вязкость, поверхностное натяжение на границе нефть/воздух и химический состав нефти. Найдена взаимосвязь между пенообразующей способностью нефти и глубиной ее озонирования.

Keywords: crude oil, crude oil properties, foaming, ozonation.

The possibility of foaming increase without synthetic additives is investigated. An effect of ozone on viscosity, surface tension on oil/gas border of oil is shown. Chemical composition of oil before and after ozonation is investigated. The correlation between formability of oil and the intensity of ozonation is found.

Введение

Озонирование – один из способов изменения химического состава и физико-химических свойств нефти. Процессы, происходящие в нефти при озонировании, достаточно подробно описаны в ряде работ [1,2,3]. Применение озонирования в технологиях добычи и переработки нефтяного сырья позволяет селективно удалять нежелательные компоненты из нефтяных дистиллятов и увеличивать выход топливных дистиллятов из тяжелого углеводородного сырья [3,4]. Также озонирование может применяться для решения ряда аналитических задач, особенно в химии высокомолекулярных соединений нефти [1,5]. Свойство продуктов озонирования нефти проявлять поверхностную активность на границе раздела фаз вода/нефть привело к возможности их использования как реагентов для промышленной деэмульсации нефти [1]. Следует ожидать влияние образующихся в нефти в результате озонирования кислородсодержащих соединений на ее пенообразующую способность.

Важным фактором при эксплуатации месторождений с применением погружных электроцентробежных насосов (ЭЦН) являются пенообразующие свойства нефти [6]. Чем выше пенообразующая способность нефти, тем эффективнее работа насоса, особенно при высоких газосодержаниях в нефти. Самый известный способ увеличения пенообразующей способности нефти – это введение в нее добавок синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ). Данный способ имеет ряд недостатков: в первую очередь, зависимость эффективности от состава нефти, затраты на приобретение и транспортировку на промысел добавок, необходимость экспериментального подбора композиции ПАВ и исследования ее эффективности.

Данное исследование представляет интерес в связи с необходимостью изыскания эффективных методов поддержания высокой пенообразующей способности нефтей в процессе их перекачки ЭЦН.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования взята нефть месторождения Арысь Южно-Торгайского нефтегазоносного прогиба. Необходимые свойства нефти указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства нефти месторождения Арысь

Параметр	Значение
Кинематическая вязкость, сСт при 20° С	4,5
Поверхностное натяжение на границе нефть/газ, мН/м	25,5
Объем образовавшейся пены, мл	15

Озон синтезировали в разрядном устройстве при пропускании струи кислорода между элетродами. Нефть озонировали по методике [7]. В процессе озонирования происходило образование осадка. Для исследования свойств брали безосадочный слой нефти, образующийся в процессе озонирования.

Изменения химического состава исследуемой нефти изучали при помощи Фурье-ИК-спектрометра VERTEX -70 фирмы («Bruker», Германия) с DTGS-детектором, усредняя 256–512 аккумулярованных сканов с разрешением 4 см⁻¹.

Кинематическую вязкость нефти измеряли при помощи капиллярного вискозиметра по ГОСТ 33-2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости».

Поверхностное натяжение на границе нефть/воздух измеряли методом отрыва кольца ASTM D1331 - 11 «Standard Test Methods for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface-Active Agents».

Пенообразующие свойства нефти измеряли объемом образовавшейся в реакторе пены ASTM: D 892 – 06 «Foaming Characteristics of Lubricating Oils».

Результаты и обсуждение

Поскольку известно, что физико-химические характеристики влияют на пенообразующие свойства нефти [8-11], то в ходе экспериментов по озонированию была поставлена задача исследовать изменения кинематической вязкости и поверхностного натяжения на границе раздела фаз нефть/воздух и посмотреть, как эти изменения коррелируются с изменением пенообразующей способности и стабильности нефтяной пены.

Зависимость пенообразующей способности от времени озонирования представлена на рис. 1. Видно, что объем пены исследуемой нефти линейно возрастает с увеличением времени озонирования.

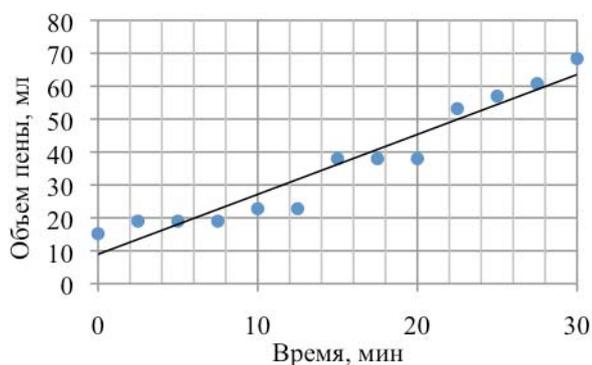


Рис. 1 – Зависимость объема пены в реакторе от времени озонирования нефти

Измерение периода полураспада пены показало, что стабильность пены возрастает от 15 сек для нефти до озонирования до 30 сек для озонированной нефти.

На рис.2 показана зависимость величины кинематической вязкости нефти от глубины озонирования (времени озонирования). Данная зависимость имеет прямолинейный характер.

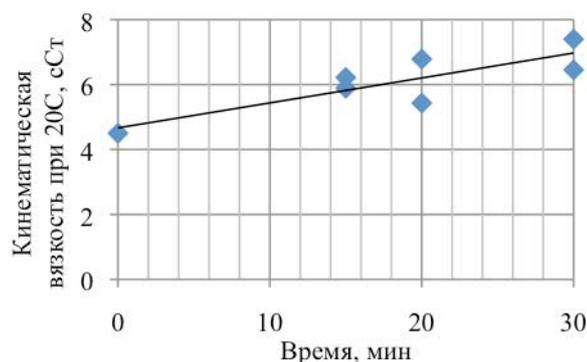


Рис. 2 – Зависимость величины кинематической вязкости нефти от времени озонирования при 20°C

Поверхностное натяжение на границе нефть/воздух растет с увеличением глубины озонирования нефти (рис. 3).

Из графиков (рис. 1-3) видно, что пенообразование в исследуемой нефти сопровождается существенным ростом вязкости и незначительным ростом поверхностного натяжения

на границе нефть/воздух. Ранее было показано, что пенообразование - это результат совокупного действия физико-химических факторов, среди которых определяющими являются поверхностное натяжение [12] и скорость истечения жидкости из межфазных пленок, которая в свою очередь, определяется вязкостью жидкой фазы [8]. Ожидаемое снижение поверхностного натяжения исследуемой нефти за счет накопления поверхностно-активных компонентов и их адсорбцией на границе раздела фаз нефть/воздух не наблюдается из-за преобладающей склонности данных соединений к ассоциации в жидкой фазе, что и обуславливает рост вязкости нефти.

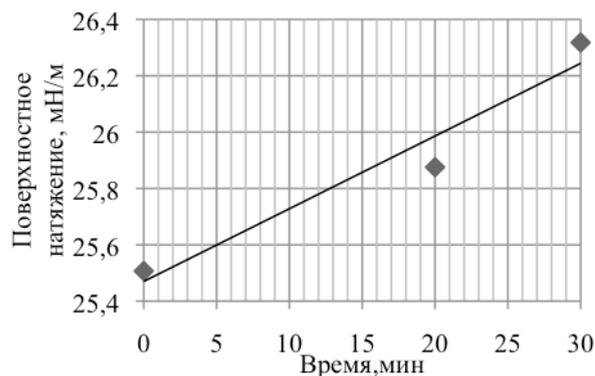


Рис. 3 – Зависимость величины поверхностного натяжения на границе нефть/газ от времени озонирования нефти при 20°C

Изменения коллоидных свойств нефти, в частности, пенообразующих свойств, связаны с изменением ее химического состава в процессе озонирования. Известно, что озон активно реагирует со многими органическими соединениями нефти (фенолами, сульфидами, гетероатомными соединениями, полиароматическими соединениями) с образованием кислородсодержащих соединений [7].

Анализ ИК-спектров (рис.4) показал, что при озонировании в исследуемой нефти происходит накопление кислородсодержащих функциональных групп (ОН-, С=О, S=O), о чем свидетельствует увеличение интенсивности пиков в области 1245-1155 см^{-1} , отвечающих за колебания S=O групп в сульфокислотах, 1830-1700 см^{-1} , отвечающих колебаниям сложноэфирных, кетонных и карбонильных групп. Пики в областях 3540 и 3436 см^{-1} обусловлены увеличением количества свободных гидроксильных групп. Так же увеличивается интенсивность пиков в областях 3250 - 3100 см^{-1} , обусловленных колебаниями гидроксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей. Возникновение интенсивного пика 1700 см^{-1} и пиков в области 3250- 3101 см^{-1} является свидетельством образование широкого ряда карбонильных кислот. Накопленные в озонированной нефти карбоновые кислоты, сульфокислоты, сульфоны, вероятно, увеличивают пенообразующую способность исследуемой нефти, так как являются поверхностно-активными и

склонными к ассоциации [13], с этим связано и увеличение кинематической вязкости.

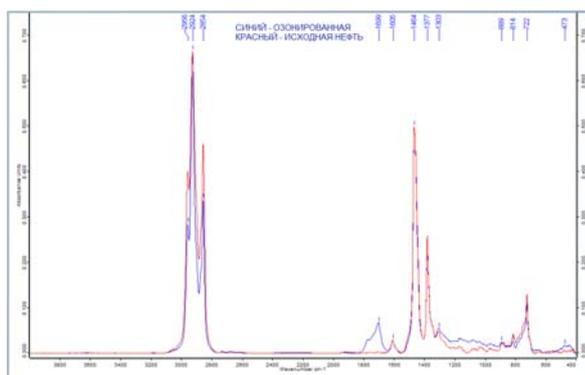


Рис. 4 – ИК-спектры сырой и озонированной нефти. Красный цвет – исходная нефть, синий цвет – озонированная нефть

Кинематическая вязкость нефти также могла увеличиваться за счет образования в процессе озонирования полимерных озонидов [1], но их образование мы не могли подтвердить, так как полосы поглощения ($1100-1000\text{ см}^{-1}$), характерные для озонидов перекрывались другими функциональными группами.

Выводы

В процессе озонирования были выявлены изменения физико-химических свойств нефти месторождения Арысь, влияющие на ее пенообразование.

Показано, что пенообразование растет с увеличением времени озонирования. Также существенно растет кинематическая вязкость нефти, поверхностное натяжение меняется незначительно. Предполагается, что наибольший вклад в рост кинематической вязкости и пенообразования вносит ассоциация молекул - продуктов озонирования.

По данным ИК-спектроскопии в результате озонирования в образце накапливаются кислородсодержащие соединения (карбоновые кислоты, эфиры, сульфокислоты, сульфоны), которые способствуют росту пенообразующей способности исследуемой нефти. Стабильность пены исследуемой нефти с увеличением глубины озонирования увеличивается.

Литература

1. В.Ф. Камьянов, А.К. Лебедев, П.П. Сивиролов, Озонирование нефтяного сырья, МГП "Раско", Томск, 1997. 256 с.

2. Т.В. Антонова, Превращения нефтяных компонентов при озонлизе, Дис. кан. хим. наук, Российская академия наук отд. ин-т химии нефти, Томск, 1999. 128 с.

3. Д.С. Сазонов, Получение компонентов сырья экологически чистого дизельного топлива методом озонлиза среднестиллятных фракций нефти. Дис. кан.тех.наук, Московская гос. акад. тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, 2010.стр. 263

4. Н.М. Лихтерова, В.В. Лунин, В.Н. Торховский, А.В. Фионов, Аджиномо Коллин, Н.М. Лихтерова, В.В. Лунин, В.Н. Торховский, А.В. Фионов, Аджиномо Коллин, Превращения компонентов тяжелого нефтяного сырья под действием озона, Химия и технология топлив и масел, 4, С.32-36 (2004)

5. В.Ф. Камьянов, В.С.Елисеев, Ю.Г. Кряжев, Исследование структуры нефтяных асфальтенов и продуктов озонлиза, Нефтехимия, 18, 1, 138-144 (1978)

6. А.Н. Дроздов, Технология и техника добычи нефти погружными насосами в осложненных условиях, МАКС Пресс, Москва, 2008, стр. 68

7. С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, Наука, Москва, 1974. стр323.

8. Michael K. Poindexter, Nael N. Zaki, Peter K. Kilpatrick, Samuel C. Marsh, Daniel H. Emmon, Factors Contributing to Petroleum Foaming. 1. Crude. Oil Systems Energy and Fuels, 16, p700-710 (2002)

9. F. Bauget, D. Langevin, U. d'Orsay, R. Lenormand, Effects of asphaltenes and resins on foamability of heavy oil, SPE Annual Conference and Exhibition (New Orleans, Louisiana, 30 September – 3 October, 2001), paper SPE 71504

10. Callaghan, I. C.; Gould, C. M.; Reid, A. J.; Seaton, D. H., J. Pet. Crude-Oil Foaming Problems at the Sullom Voe Terminal, Technol.,p 2211, (1985)

11. Claridge, E. L.; Prats, M., A Proposed Model and Mechanism for Anomalous Foamy Oil Behavior, The International Heavy Oil Symposium of the Society of Petroleum Engineers, (Alberta, 19-21 June 1995), SPE Paper 29243

12. В.К. Тихомиров, Пены теория и практика их получения и разрушения, Химия, Москва, 1975. стр. 35

13. Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев, Коллоидно-дисперсное строение нефтяных систем и методы его исследования, Москва, 1992. 21 с.

14. П.М. Круглякова, Д.Р. Ексерова, Пены и пенные пленки, Химия, Москва, 1990. стр.427 .

15. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелине, Коллоидная химия, Высшая школа, Москва, 2006, 445 с.

16. В. Н. Глущенко, М.А. Силин, Нефтепромысловая химия, Том 2, Объемные и поверхностно-активные свойства жидкостей, Интерконтакт Наука, Москва, 2010, 550 с.

17. В.Д. Рябов, Химия нефти и газа, ФОРУМ, Москва, 2009, 334 с.

© **А. В. Ставицкая** - асп. каф. органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, stavitsko@mail.ru; **М. Л. Константинова** - н.с. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; **С. Д. Разумовский** - д.х.н., гл. науч. сотр., Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, razum@sky.chph.ras.ru; **Р. З. Сафиева** - проф. д.т.н., кафедра органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Safieva@mail.ru; **Г. Е. Заиков** - д.х.н., профессор каф. технологии пластических масс КНИТУ.