

© **К.В. Роєнко**
О.В. Тертишна
 канд. техн. наук
А.А. Чернишов
 канд. техн. наук
О.О. Калініченко
Л.О. Сніжко
 д-р хім. наук
 ДВНЗ УДХТУ

Прогнозування складу асфальтосмолопарафінових відкладень під час зберігання нафти в резервуарах

УДК 665.637.7

На основі дослідження кривих фракційної розгонки нафти та осадів, що випали під час її зберігання, було встановлено логарифмічну залежність між температурами виділення відповідних фракцій. Розподіл парафінів за молекулярною масою в нафті та осаді було з достатньою точністю описано експоненціальним рівнянням і показано, що коефіцієнти рівняння мають близькі значення для різних типів нафти і відкладень, що утворилися з них.

Ключові слова: нафтові відкладення, фракційна розгонка.

На основе исследования кривых фракционной разгонки нефти и осадков, выпавших при ее хранении, была установлена логарифмическая зависимость между температурами выделения соответствующих фракций. Распределение парафинов по молекулярной массе в нефти и осадке было с достаточной точностью аппроксимировано экспоненциальным уравнением и показано, что коэффициенты уравнения имеют близкие значения для различных типов нефти и образовавшихся из них отложений.

Ключевые слова: нефтяные отложения, фракционная разгонка.

The logarithmic dependence between boiling temperatures of oil and deposit fractions was established. Exponential equation to describe the paraffin distribution in oil and deposit according to their molar mass was proposed. The coefficient values of this equation were found much closed both for oils and their deposits.

Key words: oil deposits, fractional distillation.

Утворення асфальтосмолопарафінових відкладень (АСПВ) під час зберігання та транспортування нафти ускладнює експлуатацію устаткування, скорочує паливні ресурси і створює екологічну небезпеку. АСПВ найчастіше є темно-коричневою або чорною густою мазеподібною масою високої в'язкості, у якій концентруються полярні природні поверхнево-активні речовини й емульгатори. АСПВ міцно зчіплюються з твердими поверхнями, заповнюють проміжки, тріщини і щілини. Там же накопичуються продукти корозії та фрагменти механічного зносу устаткування. Відомо [1], що у присутності природних ПАВ (смоли й асфальтени) кристалізація парафінів пригнічується за рахунок часткової аморфізації речовини. Особливу роль у формуванні нафтових осадів відіграють вищі алкани ($C_{16}H_{34}$), що твердіють при температурах 41–60 °С. Звичайна їх кількість у нафті коливається в межах 2–12 % мас., а густина при 15 °С становить 906–915 кг/м³. Дрібні частки асфальтенів можуть розчинятися у нафтовому середовищі, тоді як великі формують агрегати, служать центрами кристалізації та випадають у вигляді осаду за наявності великої кількості парафінів [2]. Теорія утворення АСПВ на сьогодні розвинена недостатньо, що не дає можливості достовірно прогнозувати склад осадів, що утворюються під час транспортування і зберігання нафти. Основну інформацію у ході вивчення таких систем можна взяти з аналізів складу високомолекулярних вугле-

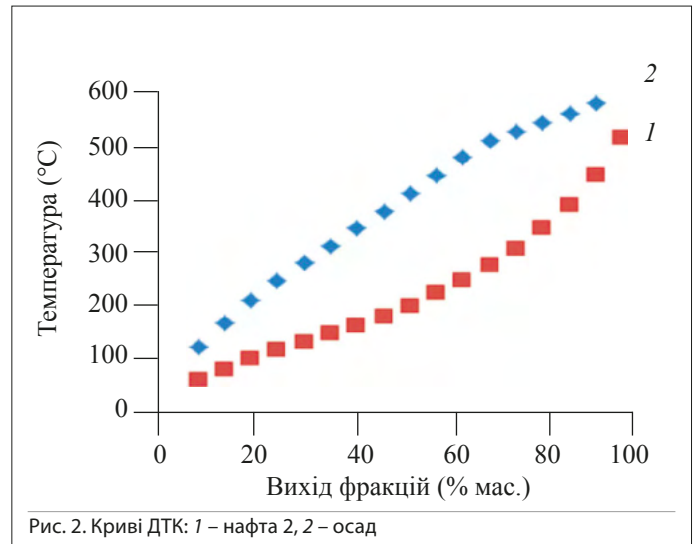
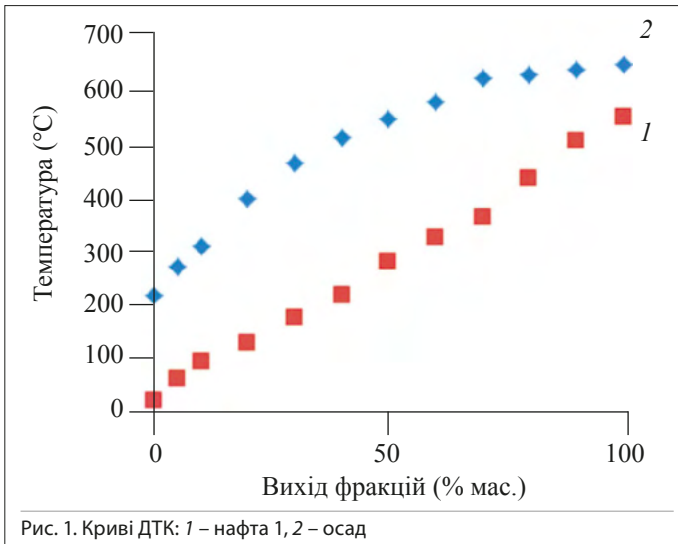
воднів [3], а також вивчення кінетики утворення осадів у штучних сумішах [4] та моделювання розподілу високомолекулярних компонентів у рідкій фазі й осаді [5].

Метою роботи було встановлення кореляцій між складом нафти та її осадом, що утворився під час зберігання в резервуарі і транспортування в залізничних цистернах.

Досліджено партії вуглеводневої сировини, основою яких служили нафти родовищ Тенгіз (нафта 1) і Чинарьов (нафта 2), а також відкладення, виділені з резервуарів і залізничної цистерни відповідно. Спостереження проводили в умовах стабільного постачання сировини постійного складу впродовж восьми місяців, що підтверджувалося результатами вхідного контролю.

Частку органічної і неорганічної частин АСПВ та їх груповий склад визначали за допомогою стандартних методів (ГОСТ 11244 «Нефть. Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел», ГОСТ 11011 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2», ГОСТ 10120 «Парафины нефтяные. Метод определения фракционного состава»). Склад органічної фази частини відкладень досліджували газовим хроматографом Agilent HP 6890.

Кінетику високотемпературного розкладання АСПВ досліджували в інтервалі температур 20–800 °С при швид-



кості нагрівання зразка 10 град/хв за допомогою дериватографа Q-1500D систем F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey у повітряному середовищі. Вміст металів в осадах визначали за методом атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрометрах AAS-1N і С-115.

У результаті групового аналізу нафти 1 було визначено вміст потенційно твердих компонентів, % мас.: парафінів – 6,4, асфальтенів – 3,3 і смол – 3,8. Відкладення з цієї нафти було темним і в'язким осадом, температури плавлення органічної складової та її повного згорання становили 68 і 525±25 °С відповідно. Осад містив асфальтени і парафіни у кількості 22,5 і 38,3 % мас. відповідно. Нафта 2 включала парафіни, асфальтени і смоли у кількості 5,40, 1,93 і 4,97 % мас. відповідно, при цьому в осаді накопичувалися здебільшого асфальтени і парафіни у кількості 19,6 і 34,6 % мас.

Результати фракційної розгонки нафт 1 та 2 і відкладень, що утворилися під час їх зберігання, представлено на рис. 1 та 2.

На рис. 3 приведено залежності між температурами розгонки відповідних фракцій для обох типів нафти і осадів із них.

Видно, що в обох випадках спостерігається кореляція між температурами розгонки аналогічних фракцій осаду T_d і нафти T_0 :

$$T_d = \alpha \ln T_0 - \beta, \quad (1)$$

де α і β – коефіцієнти, які дорівнюють 161,7 та 376,4 для нафти 1 і 249,9 та 905,7 для нафти 2 відповідно.

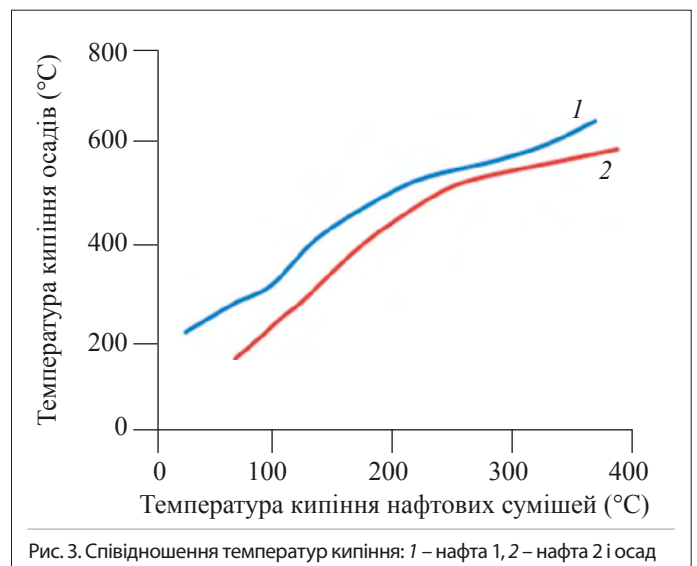
Аналіз кривих фракційної розгонки показав, що у відкладеннях нафти 1 практично відсутня бензинова фракція (180 °С), при цьому вміст дизельної фракції (до 360 °С становить 15,9, а газойлевої (360–450 °С) – 23,5 % мас. Відкладення нафти 2, на відміну від нафти 1, містять (% мас.) фракції: бензинову – 14,8, дизельну – 28,0 та газойлеву – 20,2.

Отримані дані свідчать про невисокий потенційний ресурс ректифікаційного вилучення світлих фракцій із

нафтових осадів, що робить первинну переробку нафтових відкладень нерентабельною. Підвищений вміст висококиплячих фракцій, з одного боку, робить нафтові осади непридатними для компаундування в товарний мазут, а з іншого – дає потенційне джерело сировини для вторинної глибокої переробки з метою отримання додаткової кількості бензинових і дизельних дистилатів.

У важких фракціях, що містяться в осадах, зазвичай концентруються парафіни і церезини, здатні до утворення мікрочастин [1, 6]. Парафіни кристалізуються у вигляді пластинок і пластинчастих стрічок, що нагадують волокна, а церезини формують дрібногочасту структуру. У присутності природних поверхнево-активних речовин нафти (сірчистих, азотистих і високомолекулярних асфальтосмолистих сполук) парафіни можуть утворювати дендрити.

Після перемішування нафти кристалічна решітка руйнується, і рідина, що в ній міститься, вивільняється [7–9]. У зв'язку з цим певний інтерес викликає дослідження за-



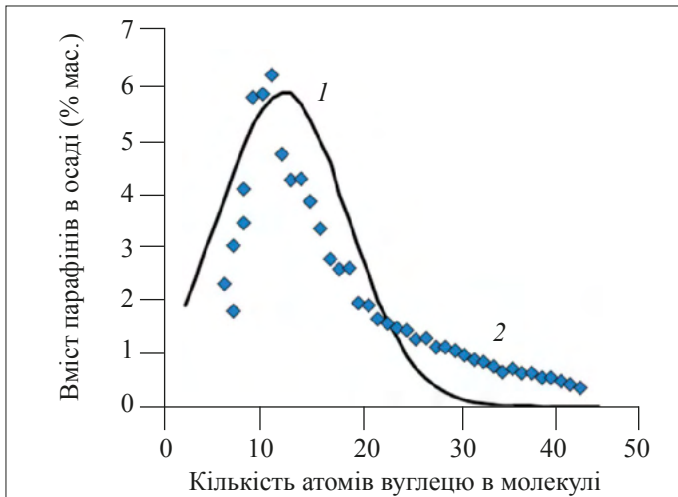


Рис. 4. Модельний (1) і експериментальний (2) розподіл парафінів в осаді партії 2

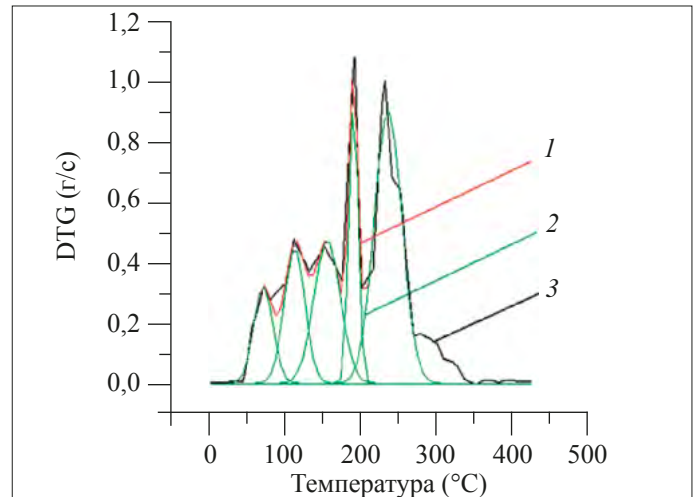


Рис. 5 Апроксимація кривої DTG кривими Гауса: 1 – результуюча DTG; 2 – криві Гауса; 3 – експериментальна крива DTG

кономірностей розподілу алканів у нафті і відкладеннях.

Найбільш схильними до утворення відкладень є вуглеводні з довгими нерозгалуженими бічними ланцюгами, які служать основними елементами твердих осадів, що утворюють та формують структуру.

За результатами обговорення впливу хімічного складу нафти на утворення АСПВ запропоновано розглядати три класи нафт: асфальтеновий – $\Pi/(A+C) < 1$, парафіністий – $\Pi/(A+C) > 1$ і змішаний – $\Pi/(A+C) \sim 1$, де Π , A і C – вміст (% мас.) парафінів, асфальтенів і смол відповідно [10, 11]. Розрахунки показали, що за величиною критерію $\Pi/(C+A)$ нафта 1 належить до змішаних (0,9), а нафта 2 (0,78) – до асфальтенових.

На рис. 4 представлено розподіл нормальних алканів в осадах залежно від кількості атомів вуглецю в молекулі.

Форму кривих апроксимували експоненціальним рівнянням:

$$C_n = \frac{\exp\left[\frac{-(N_c - a)^2}{2b^2}\right]}{b\sqrt{2\pi}}, \quad (2)$$

де C_n – вміст нормальних парафінів (% мас.), N_c – число атомів вуглецю в молекулі, a і b – коефіцієнти, значення яких підбирали методом найменших квадратів за допомогою вбудованої в пакет Mathcad функції. Максимальний збіг експериментальної і розрахункової кривих було отримано при значеннях $a = 23,5$ і $b = 5,0$ для нафти 1 і $a = 22,1$ і $b = 6,7$ для нафти 2.

Придатність рівняння (2) для апроксимації характеру розподілу парафінів було продемонстровано у ході досліджень різних типів нафти, які віднесено до класів парафіністих і асфальтенових [4, 5] (табл. 1).

Аналіз табл. 1 показує, що парафіністий й асфальтеновий нафти істотно розрізняються за кількістю відкладень, що утворилися, тоді як коефіцієнти в рівнянні (2) мають дуже близькі значення для усіх типів нафти й осадів. Порівняння нафти за критерієм $C/(\Pi+A)$ показує, що зростання відносного вмісту смол у нафті знижує кількість відкладень, що утворилися, у парафіністій нафті, тоді як для асфальтенових цей критерій значення не має. У табл. 2 приведено нормований по відношенню до сумарного вміст металів у нафті й осаді.

Таблиця 1

Вміст у нафті основних компонентів, відповідальних за утворення осадів

Нафти	Вміст твердих парафінів, % мас.	$\Pi/(C+A)$	$C/(\Pi+A)$	Кількість відкладень, % мас.	Вміст n-алканів, % мас.		Значення коефіцієнтів для рівняння (2)			
					воски* нафти	відкладення	нафта		осад	
							a	b	a	b
Парафіністий										
Верхньосалатська-2	15,1	1,8	0,4	8,2	15,3	5,3	26,1	2,8	24,5	5,2
Верхньосалатська-1	9,7	1,7	0,3	12,9	7,2	7,5	30,4	4,2	23,9	4,5
Краснодарська	9,3	3,2	0,2	17,4	6,1	10,5	23,7	4,7	21,8	3,5
Асфальтеновий										
Соболина	1,7	0,3	1,5	3,9	0,4	0,1	23,0	3,0	24,0	4,0
Столбова	6,9	0,6	1,1	2,8	4,7	0,5	24,4	3,2	25,7	3,3
Герасимівська	5,0	0,8	1,1	6,9	13,4	2,3	24,2	4,5	23,5	3,6

*Віск – це високомолекулярні вуглеводні, що є складною сумішшю сполук, яка включає нормальні і метилзаміщені алкани, алкілциклоалкани і алкілбензоли. Домінуючими компонентами цієї суміші є n-алкани [4].

Таблиця 2

Масова частка металів у нафті та осаді (по відношенню до сумарного вмісту металів)

Елемент	Нафта 1		Нафта 2	
	нафта	осад	нафта	осад
Ферум	1,05	65,04	14,67	32,72
Мідь	0,02	0,16	0,06	0,02
Манган	0,59	1,58	0,09	0,19
Цинк	15,85	0,32	1,16	0,23
Натрій	0,09	13,13	33,77	31,5
Кальцій	25,93	10,76	44,77	31,72
Магній	9,88	1,42	1,43	1,43
Калій	2,09	1,75	1,34	0,36
Ванадій	2,09	2,85	1,34	0,36
Алюміній	38,04	1,58	0,69	0,69
Силіцій	4,37	1,41	0,68	0,78

Аналіз табл. 2 показує, що строгої кореляції в розподілі металів між нафтою і осадам немає. У той же час очевидно, що основна частка заліза концентрується в осаді, що пов'язано з корозією резервуара і трубопроводів.

Типову диференційну криву втрати маси в результаті прожарення відкладень, отриманих із нафти 2, також було апроксимовано експоненціальною функцією (рис. 5).

Крива має ряд піків, що вказують на багатостадійність процесу розкладання, при цьому на першій стадії (до 265 °С) відбувається газовиділення, а вище за 300 °С переважає термоокислювальна деструкція. Крива DTG, яка характеризує швидкість втрати маси, має виражений максимум на ділянці температур 400–500 °С. Порівняння отриманої дериватограми з аналогічними кривими для парафінів і асфальтенів [12] свідчить про «парафінистий» характер відкладень, що відповідає даним аналізу осадів.

Висновки

1. Дослідження кривих розгонки нафти й осаду, що випав під час її зберігання, дало можливість встановити логарифмічну залежність між температурами перегонки відповідних фракцій.

2. Розподіл парафінів за молекулярною масою в нафті й осаді був апроксимований експоненціальним рівнянням. Показано, що коефіцієнти рівняння мають дуже близькі значення для різних типів нафти і відкладень, що з них утворилися.

Список літератури

1. **Тронов В.П.** О механизме парафинизации промышленного оборудования / В.П. Тронов // Борьба с отложениями парафинов. – М.: Недра, 1965. – 339 с.
2. **Мазепа Б.А.** Парафинизация нефтесборных систем и промышленного оборудования / Б.А. Мазепа. – М.: Недра, 1996. – 182 с.
3. **Рыбак Б.М.** Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак. – М.: ГОСТПЕХИЗДАТ, 1962. – 888 с.
4. **Можайская М.В.** Моделирование процесса осадкообразова-

- ния в зависимости от состава асфальтено-смоло-парафиновых компонентов / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков, А.К. Головки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 12. – С. 32–35.
5. **Можайская М.В.** Высокомолекулярные насыщенные углеводороды нефтей Западно-Сибирского и Тимано-Печорского НГБ / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, А.К. Головки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 9. – С. 16–22.
 6. **Сергиенко С.Р.** Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 541 с.
 7. **Биккулов А.З.** Органические нефтяные отложения и их утилизация / А.З. Биккулов, Р.Г. Нигматуллин, А.К. Камалов, В.Ю. Шолом. – Уфа: Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т, 1998. – 180 с.
 8. **Branco V.A.M.** Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids, Journal of Petroleum Science and Engineering / Branco V.A.M., Mansoori G.A., Xavier L.C.A., Park S.J., Manafi H // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2001. – V. 32. – P. 217–230.
 9. **Гурвич Л.М.** Многофункциональные композиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи / Л.М. Гурвич, Н.М. Шерстнев. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 268 с.
 10. **Иванова Л.В.** Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // «Нефтегазовое дело» [Электронный научный журнал]. – 2011. – № 1. – С. 268–284. – Режим доступа: <http://www.ogbus.ru>.
 11. **Ибрагимов Г.З.** Химические реагенты для добычи нефти: справочник / Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. – М.: Недра, 1986. – 240 с.
 12. **Teixeira M. A.** Use of thermogravimetry for classification of chemical nature of deposits of petroleum industry / Teixeira M.A., Goncalves M.L.A. // Petroleum Science and Technology. – 1999. – V. 17. – № 1–2. – P. 1–13.

Автори статті

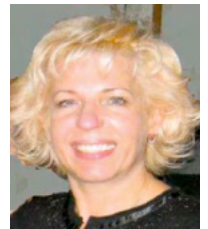


Роско Катерина Володимирівна

Аспірант кафедри хімічної технології палива Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет». Закінчила Український державний хіміко-технологічний університет за спеціальністю хімічна технологія переробки нафти та газу. Серед наукових інтересів – дослідження стабільності нафт та формування нафтових сумішей, вивчення кінетики розчинення асфальтосмолопарафінових відкладень.

Тертишина Олена Вікторівна

Доцент кафедри хімічної технології палива Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет». Закінчила Український державний хіміко-технологічний університет за спеціальністю хімічна технологія переробки нафти та газу. До наукових інтересів належать дослідження стабільності нафт та формування нафтових сумішей, вивчення закономірностей розчинення асфальтосмолопарафінових відкладень.



Чернишов Анатолій Андрійович

Доцент кафедри обчислювальної техніки та прикладної математики Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет». Закінчив Державний національний університет ім. Олеса Гончара за спеціальністю гідроаеромеханіка. Серед наукових інтересів – математичне моделювання.



Коло наукових інтересів: сфера дослідження процесів розчинення та попередження утворення асфальтосмолопарафінових відкладень (АСПВ), відпрацювання та розробка методик із аналізу складу АСПВ.

**Калініченко Олег Олександрович**

Аспірант кафедри хімічної технології палива Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет». Закінчив Український державний хіміко-технологічний університет за спеціальністю хімічна технологія переробки нафти та газу.

Сніжко Любов Олександрівна

Завідувач кафедри хімічної технології палива Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет», доктор хімічних наук, професор. Закінчила Дніпропетровський хіміко-технологічний інститут за спеціальністю хімічна технологія переробки нафти та газу.



Наукові інтереси пов'язані з розробкою корозійностійких покриттів та вивченням кінетики і термодинаміки утворення кристалічних осадів на металевих поверхнях, дослідженням стабільності нафт та формування нафтових сумішей, вивченням закономірностей формування асфальтосмолопарафінових відкладень, способів запобігання процесу та методів їх видалення.

ПРОФЕСІОНАЛИ ГАЛУЗІ

Петрашу Івану Миколайовичу – 80

25 березня 1934 р. виповнилося 80 років відомому фахівцеві галузі, кандидату технічних наук Івану Миколайовичу Петрашу. Народився він у м. Богородчани Івано-Франківської області. 1956 р. закінчив нафтопромисловий факультет Львівського політехнічного інституту за спеціальністю розробка і експлуатація нафтових та газових родовищ. 1972 р. захистив кандидатську дисертацію.

Після навчання І. М. Петраш направлений на роботу в Долинське НГВУ. Тут пройшов шлях робітника, майстра, начальника цеху, головного інженера. 1965 р. призначений на посаду головного інженера об'єднання «Укрзахіднафтогаз», а 1970 р. – начальника Івано-Франківського управління з видобутку і транспорту газу (пізніше – УМГ «Прикарпаттрансгаз»).

Протягом 1995–2003 рр. працював першим заступником генерального директора спільного російсько-угорського підприємства «Панрусгаз» у м. Будапешт. Повернувшись в Україну, став радником директора ПАТ «Укртрансгаз».

За участю Івана Миколайовича було впроваджено ряд нових технологій та наукових розробок, зокрема видобування нафти зі свердловин за допомогою плунжерів та газліфта, нові методи інтенсифікації нафтових свердловин, розпочато штучне заводнення на Долинському нафтовому родовищі, реалізовано проект внутрішньопластового перепуску газу на Битківському нафтогазоконденсатному родовищі, відкрито Богородчанське газове родовище та пізніше створено на його базі підземне сховище газу.

Він був одним із ініціаторів запровадження очищення газопроводів гумовими кулями, випробування газопроводів великих



діаметрів у гірських умовах за допомогою газу і води, використання азоту під час вогневих робіт на комунікаціях компресорних станцій, газозбірних і газоочисних спорудах без їх зупинки, а також для освоєння свердловин.

Іван Петраш проводив велику роботу з вибору оптимальних трас магістральних газопроводів, які прокладено до західного та південного кордонів України. Окрім промислових споруд, ювіляр зосереджував також свою увагу на будівництві об'єктів соціально-культурного призначення: шкіл, дитячих садків, лікарень, баз відпочинку і, особливо, житла для працівників галузі в Івано-Франківській, Закарпатській та ін. областях України.

Іван Миколайович є автором 54 опублікованих наукових робіт і шести винаходів, присвячених проблемам видобування і транспортування нафти та газу, співавтором книг у цій сфері. Він – член-кореспондент Гірничої академії України

За високі трудові досягнення нагороджений орденами «Знак Пошани», Трудового Червоного Прапора, орденом Свободи Чехословацької Республіки, Почесною грамотою Президії Верховної Ради України. Йому присвоєно звання «Заслужений працівник промисловості України».

За великі заслуги в розвитку інфраструктури регіону іменем І.М. Петраша названо вулиці у містах Яремче та Богородчани.

Бажаємо ювіляру доброго здоров'я та довгих років життя.

Колеги по роботі,
друзі, редакція журналу