

УДК 541.12:662.743(574)

*Е.В. Афанасьева, Е.В. Тертышная, Н.Л. Гуревина, Л.А. Снежко*

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

С целью прогнозирования путей дальнейшей утилизации нефтяных отложений, образовавшихся в емкостях для хранения казахских нефтей, было выполнено термогравиметрическое исследование осадков и установлен их примерный состав. Было показано, что максимальная скорость разложения осадков наблюдается в интервале температур 450–500°C, что соответствует фракции высокомолекулярных парафинов. Определены энергии активации двух последовательных стадий термического разложения, свидетельствующие в пользу кинетического контроля обеих стадий.

### **Введение**

В последние годы в сырьевом парке нефтеперерабатывающих заводов Украины резко возросла доля казахских нефтей. Основными месторождениями Казахстана являются Тенгиз, Карачаганак, Чинарев, Кенкияк и Кенбай. По результатам статистического анализа [1], нефти Казахстана в среднем вязкие (35–100 мм<sup>2</sup>/с), средней плотности (0,84–0,88 г/см<sup>3</sup>), малосернистые (до 0,5%), смолистые (8–13%), малоасфальтеновые (до 3%) с низким содержанием фракции н.к. 200°C (<20%) и средним содержанием фракции н.к. 300°C (25–50%). В частности, тенгизская нефть имеет плотность 0,789 кг/м<sup>3</sup>, содержит 0,7% серы, 3,69% парафинов, 1,14% смол и 0,13% асфальтенов [2]. Казахские нефти относятся к подклассу высокопарафинистых (10–20%) [3], при этом на некоторых месторождениях концентрация парафинов изменяется от 6 до 45%, и температуры застывания нефти в этом же ряду колеблются от –20 до +35°C. Парафинистая нефть месторождения Тенгиз имеет самую низкую температуру застывания (–34°C), в то время как месторождения Асар – самую высокую (+36,67°C).

Широко известно, что парафинистые нефти склонны к образованию отложений при транспортировке и хранении. В условиях нефтеперерабатывающего завода, где могут храниться и даже частично смешиваться различные нефти, образование нефтешламов неизбежно. В условиях дефицита углеводородного сырья и непрерывно возрастающих требований к охране окружающей среды проблема вторичной переработки нефтешламов является весьма актуальной. При сложившейся заводской практике их утилизация, в лучшем случае, предполагает разогрев и последующее сме-

шение с сырьем, а в худшем – механическое извлечение из мест накопления, сжигание или захоронение на полигонах. Последние способы убыточны, экологически опасны и нетехнологичны. Известно [4], что асфальтосмолопарафиновые отложения не являются простой смесью асфальтенов, смол и парафинов, а представляют собой сложную структурированную систему с выраженным ядром из асфальтенов и сорбционно-сольватным слоем из нефтяных смол. Гетероциклические соединения сложного гибридного строения содержат азот, серу, кислород и металлы (Fe, Mg, V, Ni, Ca, Ti, Mo, Cu, Cr). В то же время, нефтешламы могут служить полноценным углеводородным сырьем для переработки в светлые продукты или нефтяные битумы.

Одним из методов диагностики состава тяжелых нефтяных отложений и природы химико-термических превращений при их переработке являются термогравиметрические исследования. Целью настоящей работы была идентификация природы процессов, происходящих при разложении нефтешламов, а также определение кинетических параметров соответствующих реакций с помощью дериватографического метода [5].

### **Техника эксперимента**

Исследованию подвергали образцы нефтяных отложений, выделенные из емкости, в которую периодически закачивались казахские нефти. Предварительно высушенную при комнатной температуре навеску АСПО растирали в агатовой ступке, переносили с помощью шпателя в тигель и помещали в прибор. Испытания проводили в течение 90 мин на дериватографе Q-1500D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely) в воздушной среде в интервале температур 0–800°C [6]. В качестве

эталонного образца использовали активный оксид алюминия, скорость нагрева образца составляла 10 град·мин<sup>-1</sup>.

**Результаты и обсуждение**

Дериватографические кривые, обработанные по стандартной методике [7], приведены на рис.1. Видно, что до температуры 400<sup>o</sup>C падение массы образца происходит сравнительно равномерно, после чего масса остатка стабилизируется на некотором минимальном уровне. Кривая DTG, характеризующая скорость убыли массы, имеет выраженный максимум в области температур 400–500<sup>o</sup>C. Два небольших пика в области 200 и 300<sup>o</sup>C свидетельствуют о потерях массы, которые возможны при более низких температурах, чем температуры разрушения органической части. Сопоставление полученной дериватограммы с аналогичными кривыми для парафинов (рис. 2,а) и асфальтенов (рис. 2,б) [4] свидетельствует о преобладании парафинов в анализируемой пробе. Известно [8], что асфальтены имеют ароматические ядра и достаточно длинные алкильные цепи, которые могут быть термически выделены из основной структуры. Ароматические ядра остаются стабильными и впоследствии образуют кокс. Подобное условное деление отложений на «парафиновые» и «асфальтеновые» позволяет предсказывать дальнейшую перспективу переработки отложений. Так, «асфальтеновый» характер отложений делает их перспективными для переработки методом низкотемпературного пиролиза с получением кокса [9], в то время как парафиновые осадки кокса не образуют. Неорганическая часть отложений, термически стабильная при 1000<sup>o</sup>C, остается после выгорания органической части осадка.

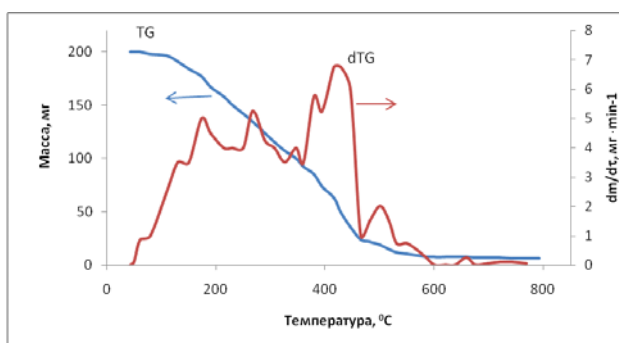


Рис. 1. Зависимость изменения массы (TG) и скорости (dTG) разложения нефтяных отложений от температуры в воздушной среде

Кривая DTA (рис. 3) отражает тепловые эффекты процесса разложения нефтяных отложений. Совместная оценка кривых DTA и DTG свидетельствует о практическом соответствии температурных интервалов потерь массы и сопровождающих их экзотермических превращениях. Видно, что первые выраженные изменения (эндоэф-

фект) начинаются при температуре около 100<sup>o</sup>C и могут вызываться как физическими (плавление, испарение, перекристаллизация), так и химическими реакциями. В нашем случае потери тепла можно связать с потерей окклюзированной воды и нефти.

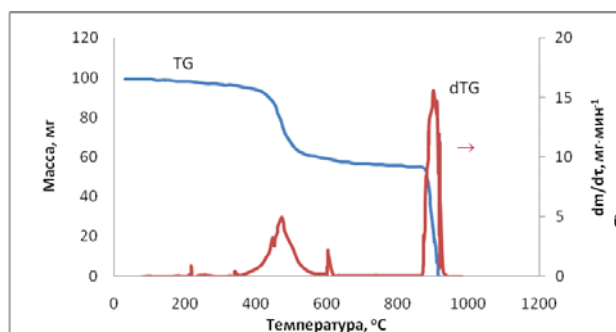
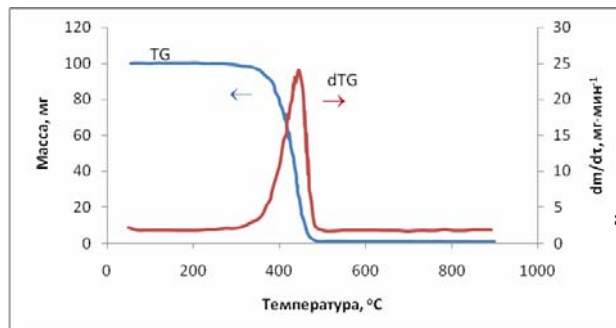


Рис. 2. Зависимость изменения массы (TG) и скорости (dTG) разложения парафинов молярной массой 1000 г/моль (а) и асфальтенов, выделенных из светлых нефтей (б) [9]

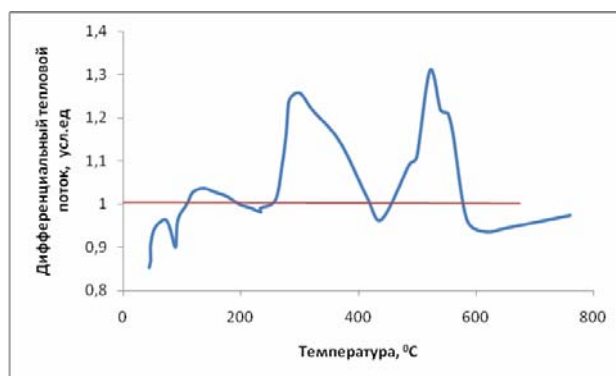


Рис. 3. Дифференциальная температурная кривая (DTA) разложения нефтяных отложений в воздушной среде

Температурные пределы экзотермических пиков составляют 240–450<sup>o</sup>C и 450–580<sup>o</sup>C, что, безусловно, связано с окислительным разложением углеводородов [10,11]. Продуктами экзотермических процессов являются промежуточные и конечные кислородсодержащие продукты: перекиси, спирты, карбонильные соединения, кислоты, эфиры, а также бифункциональные соедине-

ния [12]. С увеличением времени окисления температура размягчения растет, а эффективность использования кислорода воздуха снижается. При этом увеличивается вязкость сырья, начинают преобладать реакции уплотнения, которые идут с меньшими скоростями по сравнению с реакциями поликонденсации [13].

Расчет кинетических параметров осуществляли по уравнению

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 e^{-E/RT} f(\alpha), \quad (1)$$

где  $\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}}$  – степень превращения вещества, рассчитанная как отношение высоты пика  $\Delta m$  на кривой DTG к его максимальному значению  $\Delta m_{\max}$

Функцию  $f(a)$  подбирали, исходя из известных кинетических соотношений [7,14]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n; \quad (2)$$

$$f(\alpha) = \alpha^b; \quad (3)$$

$$f(\alpha) = \alpha^b (1 - \alpha)^n; \quad (4)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/r}, \quad (5)$$

где  $n$ ,  $b$  и  $r$  – порядок реакции, показатель степени и характеристический параметр в уравнении Аврами-Колмогорова-Ерофеева, соответственно.

Вид функции  $f(a)$  определяли по минимуму суммы квадратов отклонений экспериментальных и расчетных данных.

Данные кинетических расчетов приведены в таблице.

Анализ таблицы показывает, что наиболее приемлемые значения энергии активации были получены для кинетического уравнения (3). Для проверки адекватности данных уравнений проводили обратную подстановку значений и находили отклонения экспериментальных и расчетных данных для уравнений (2)–(5). Результаты обратной подстановки, свидетельствующие об адекватности уравнения (3), приведены на рис. 4.

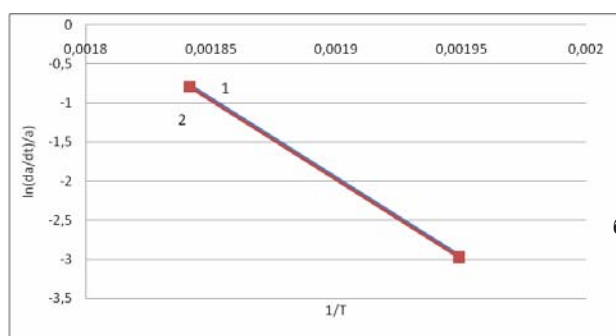
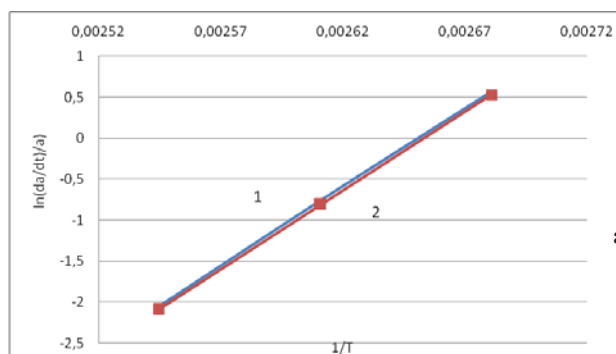


Рис. 4. Проверка адекватности кинетического уравнения (3) обратной подстановкой кинетических параметров для первого (а) и второго (б) пиков по кривой DTA: 1 и 2 – экспериментальные и расчетные данные соответственно

Значения  $E_I$  и  $E_{II}$ , равные 61,3 и 43,7 кДж/моль для первого и второго пиков соответственно представляются достаточно большими для реакций, скорость которых подчиняются кинетическому контролю. Близкие результаты (73,8 и 5,9 кДж/моль) были получены при термическом разложении сланцевых масел в воздушной атмосфере [9]. Полученные величины соответствуют химическим реакциям с кинетическим контролем, скорость которых резко возрастает с температурой [15]. Следует предположить, что концентрация кислорода в окисляющемся веществе близка к насыщению, процесс протекает в кинетической области, т.е. не зависит от скорости растворения и диффузии кислорода.

#### Выводы

1. Термогравиметрия может быть успешно

Расчет кинетических параметров процесса термогравиметрического окисления нефтяных отложений по кривым потерь массы (DTG) и тепловому эффекту (DTA)

Кинетическое уравнение	(2)		(3)		(4)		(5)	
Экспериментальная кривая	DTG	DTA	DTG	DTA	DTG	DTA	DTG	DTA
Максимум I								
$E_a$ , кДж/моль	2,3	6,5	61,3	-160	0,581	-108,5	22,9	-112
Максимум II								
$E_a$ , кДж/моль	34,5	-2,48 $10^3$	43,7	-168	14,6	178,4	6,2	177

использована в качестве экспресс – метода для исследования состава нефтяных отложений и прогнозирования методов их последующей утилизации;

2. Нефтяные осадки, образовавшиеся в емкостях для хранения казахских нефтей (Тенгиз, Чинарев), подвергаются максимальному разложению при температурах 300–400 и 450–550<sup>o</sup>C, и по химическому составу приближаются к высокомолекулярным парафинам;

3. Величины энергии активации, рассчитанные для двух последовательных стадий термического разложения нефтяных остатков, свидетельствуют в пользу кинетического контроля обеих стадий.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко И.Г., Полищук Ю.М. Особенности физико-химических и реологических свойств парафинистых нефтей // Нефть и газ. – 2011. – Т.65. – № 5. – С.59-68.
2. Нефтяная энциклопедия Казахстана. В 2-х т. – Алматы: Общественный фонд «Мунайшы». – 2005. – Т.1. – 612 с.
3. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Физико-химические свойства нефтей: статистический анализ пространственных и временных изменений. – Новосибирск: изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 109 с.
4. Иванова, Л.В., Буров, Е.А., Кошелев, В.Н. Асфальто-смолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 1. – С.268-284.
5. Топор Н.Д., Огородова Л.Н., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.
6. Пименова Л.Н. Методические указания по дисциплине «Физико – химические методы исследования» – Томск: изд-во Томск. архит.-строит. ун-та. – 2005. – 19 с.
7. Королев Д.В., Суворов К.А. Определение физико-химических свойств компонентов и смесей дериватографическим методом: Методические указания к лабораторной работе. – СПб.: СПбГИ(ТУ), 2003. – 33 с.
8. Braun, R.L., Rothman, A.J. Oil shale pyrolysis: kinetics and mechanism of oil production// Fuel. – 1975. – Vol.54. – P.129-135.
9. Teixeira M.A., Goncalves M.L.A. Use thermogravimetry for classification of chemical nature of deposits of petroleum industry // Petroleum science and Technology. – 1999. – Vol.17. – № 1-2. – P.1-13.
10. Kok M.V. Thermal investigation of Seyitomer oil shale // Thermochimica Acta. – 2001. – Vol.369. – P.149-155.
11. Rajeshwar K., Dubow J. On the validity of a first order kinetics scheme for the thermal decomposition of oil shale kerogen // Thermochim Acta. – 1982. – Vol.54. – P.71-185.
12. Эммануэль Н.И. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука, 1965 – 362 с.
13. Евдокимова Н.Г., Булатникова М.Ю., Галиев Р.Ф. Некоторые особенности жидкофазного процесса окисления нефтяных остатков // Нефтегазовое дело. – 2005. – № 1. – С.1-9.
14. Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей / В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Л.А. Голубков, П.В. Липатов / Ред. Ю.Д. Третьякова. – К.: Наук. думка, 1988. – 152 с.
15. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1970. – 638 с.

Поступила в редакцию 14.03.2013