

Количественные характеристики нефтей

ЛЕКЦИЯ 1

Нефть имеет сложный химический состав и представляет собой смесь углеводородных и других соединений.

Основные составляющие нефти — метановые, нафтеновые и ароматические углеводороды, содержащие от 5 до 17 атомов углерода.

Главными **элементами** в составе нефти являются углерод (до 87 %) и водород (до 14 %). Среди других компонентов в составе нефти присутствуют сера (до 6 %), азот (до 0.3 %), кислород (до 3 %). В малых количествах в нефти содержатся тяжелые металлы и другие элементы. В нефти могут быть растворены различные газы органического и неорганического происхождения.

Сами углеводороды бесцветны, а цвет нефти придают содержащиеся в ней смолы и асфальтены. Смолы обладают интенсивной окраской и сильной красящей способностью. Асфальтены — вещества с молекулярной массой 1600—6000, которые не плавятся при высокой температуре.

Физические свойства нефти зависят от преобладания в ней тех или иных классов углеводородов. В зависимости от преимущественного содержания углеводородов нефть может называться *парафиновой*, *нафтеновой* или *ароматической*.

Наблюдается зависимость — чем больше геологический возраст нефти, тем больше в ее составе парафина, и чем больше в нефти парафина, тем меньше в ее составе смол и асфальтенов.

Высокопарафинистая нефть характеризуется наименьшим содержанием серы, ванадия и никеля. Высокое содержание парафина в нефти осложняет и удорожает процессы ее добычи, транспортировки и переработки. При добыче и перекачке высокопарафинистой нефти парафин отлагается на стенках труб.

В магистральных трубопроводах толщина отложений парафина достигает 30 мм. Свойства нефти в пластовых условиях из-за высоких давлений, температур и содержания растворенного газа значительно отличаются от свойств дегазированной нефти. Физические свойства нефти в пластовых условиях необходимо знать при составлении схем разработки месторождения, выборе технологии извлечения нефти из пласта, а также оборудования для сбора нефти на промыслах.

При разработке месторождений из скважины поступает многофазная смесь, содержащая нефть, газ, воду и механические примеси. Соотношение названных фаз в составе нефти меняется в процессе разработки месторождения: на начальном этапе разработки содержание воды может быть низким, а в конце разработки обводненность нефти может быть очень большой и достигать 80 %.

Пластовая вода и механические примеси в нефти являются балластом при ее транспортировке по магистральным трубопроводам, поэтому содержание воды в нефти ограничивается значениями 0.5—1.0 %. При подъеме нефти по скважине образуются прямые и обратные эмульсии. При этом эмульсию типа «вода в нефти» нельзя разделить на составляющие простым отстаиванием.

В пластовых водах растворены различные соли, которые вместе с водой попадают в нефть. Для снижения коррозии внутренней поверхности трубопроводов и оборудования на промыслах производят обессоливание нефти.

Кроме того, промысловая подготовка нефти включает в себя операции по отделению газа, обезвоживанию и деэмульсации, очистке от примесей и стабилизации. В зависимости от степени подготовки (содержание воды и хлористых солей) установлено три группы нефти, поставляемых на НПЗ по МТ.

По **содержанию серы** нефти бывают малосернистые (менее 0,2%), сернистые (0,2—3,0%) и высокосернистые (более 3,0%). Сера в нефти содержится в виде сероводорода, меркаптанов и сульфидов. Содержание серы в нефти ухудшает ее качество, вызывая серьезные осложнения в технологии переработки, подготовки и транспорта нефти.

В зависимости от **плотности** при 20 С различают нефти легкие (менее 850 кг/м³), средние (850—885 кг/м³) и тяжелые. Наиболее ценными являются легкие нефти, в которых преобладают бензиновые и масляные фракции.

Фракционный состав нефти определяют в лабораторных условиях путем разгонки. Разгонка основана на том, что каждый углеводород имеет собственную температуру кипения. Легкие углеводороды кипят при относительно низких температурах, а тяжелые — при высоких температурах — выше 300 С.

При поставке нефти на экспорт ее цена зависит от свойств, которые определяют возможность получения широкого ассортимента продуктов, а также от содержания серы и парафинов. Но физико-механическим свойствам нефть, поставляемая на экспорт, подразделяется на четыре типа. Нефть типов 1 и 2 должна сдаваться с массовой долей воды не более 1.0 % и концентрацией хлористых солей не более 100 мг/л. Массовая доля парафина должна быть не более 6 %, объемный выход фракций при температуре 300 С — не менее 43 %. Нефть может являться сырьем для получения тяжелых металлов, например, ванадия. Если нефть по ряду показателей соответствует более высокому типу, а хотя бы по одному — более низкому, то нефть следует отнести к более низкому типу.

Свойства нефти определяет количественное соотношение между парафиновыми, нафтеновыми, ароматическими углеводородами и другими компонентами. Эти свойства необходимо учитывать на всех этапах обращения с нефтью: при товарно-учетных операциях; при перекачке, при переработке и использовании в качестве топлива.

Свойство **теплоемкости** особенно важно для нефти, которая транспортируется по трубам с предварительным подогревом. **Теплоемкость** увеличивается с повышением температуры при уменьшении плотности. Подогрев нефти снижает ее вязкость и делает пригодной для перекачки. Для большинства разновидностей нефти теплоемкость находится в пределах 1500—2500 Дж/кг • град (350-600 кал/кг- град).

Свойство теплопроводности определяет перенос тепловой энергии в объеме неподвижной нефти в соответствии с законом теплопроводности Фурье. Коэффициент теплопроводности для различных разновидностей нефти находится в интервале 0.1—0.2 Вт/м•К.

На температуру застывания нефти T сильное влияние оказывают парафины и асфальто-смолистые вещества. Это такая температура, при которой охлаждаемая нефть не изменяет уровня при наклоне пробирки на 45° в течение 1 мин. При этой температуре нефть теряет подвижность. Переход нефти из жидкого состояния в твердое происходит постепенно, в некотором интервале температур. С позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем температура застывания нефти определяется как переход из свободно дисперсного золя в связанно-дисперсное состояние (гель).

Чем ближе температура нефти к T , тем больше энергии требуется на ее перекачку. Для снижения температуры застывания применяют депрессорные присадки. При охлаждении нефти в процессе перекачки по МН возможно образование пространственной структуры или выпадение в осадок парафинов. Эти явления создают трудности при эксплуатации МТ и их оборудования. Скрытая теплота плавления парафинов, примерно равна $230 \text{ Дж/кг} \cdot \text{град}$.

Температура застывания легких разновидностей нефти составляет около $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Парафинистые мангышлакские нефти могут застывать при $+30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Такие нефти можно перекачивать только специальными методами.

Давление насыщенных паров (ДНП) является важным показателем испаряемости нефти и безопасности ее транспортировки и хранения. ДНП — это давление паров нефти над ее поверхностью в замкнутом объеме в условиях термодинамического равновесия. Испарение углеводородных жидкостей происходит при любых температурах до наступления динамического равновесия, пока газовое пространство не будет полностью насыщено их парами. В этом состоянии число испаряющихся и конденсирующихся молекул выравнивается. Величина ДНП зависит от температуры нефти и оказывает влияние на образование паровых пробок в трубопроводах, на величину потерь от испарения при закачке и хранении нефти в резервуарах.

В трубопроводном транспорте стабильность нефти ограничивается условиями поставки, согласно которым ДНП не должно превышать 66650 Па.

Средние давления насыщенных паров различных нефтепродуктов имеют следующие значения (Па): бензин $9.3 \cdot 10^4$. керосин $0.6 \cdot 10^4$. дизельное топливо $0.1 \cdot 10^4$.

Кипение нефти — это процесс образования и роста пузырьков пара внутри объема нефти с последующим прорывом пузырьков газообразных фракций углеводородов сквозь свободную поверхность в окружающую среду. При кипении испарение происходит не только со свободной поверхности, но и внутрь пузырьков газа, которые содержатся в нефти. Кипение обеспечивается не только за счет подвода тепла к нефти, но и за счет снижения внешнего давления ниже значений ДНП. В этом случае пузырьки увеличиваются в объеме, всплывают и прорываются в окружающую среду.

Количество тепла, расходуемое на превращение в пар одного килограмма жидкости при температуре ее кипения, называют **теплотой испарения**. Средние значения теплоты испарения (кДж/кг): **бензина — 300; керосина — 240; дизельного топлива — 210; масел — 190**. При хранении нефти в открытых земляных амбарах происходит испарение ее легких фракций. Например, динамика испарения мангышлакской нефти, хранящейся в земляном амбаре, следующая: в течение первого месяца — 95; в течение второго месяца — 15; в течение третьего месяца — 10 кг/т естественной убыли.

При трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов особый интерес представляет частный случай **кипения движущейся жидкости**, возникающий вследствие местных понижений давления. Это явление называется **кавитацией**.

Кавитация может проявляться как в виде появления отдельных пузырьков, так и в виде заполненных каверн, присоединенных к поверхности обтекаемых тел. Подобные каверны неустойчивы. Попадание такой каверны в область высокого давления заканчивается ее схлопыванием, похожим на гидравлический удар. В этот момент происходит мгновенное местное повышение давления, в результате чего поверхности твердых тел подвергаются многократным микроударам. Со временем происходит кавитационное разрушение (эрозия) материалов.

Такого рода разрушения встречаются на поверхностях роторов насосов, арматуры, лопастей судовых винтов.

Физические свойства нефтей и их фракций зависят от их химического состава, структуры и соотношения отдельных компонентов. Так как нефть и её фракции состоят из большого числа различных веществ, их свойства могут выражаться лишь усредненными характеристиками. Практические потребности привели к необходимости характеризовать нефть и её фракции значительным числом показателей.

Плотность (ρ) – величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому объему (кг/м^3).

Относительная плотность (ρ_{4}^{20}) - отношение плотности рассматриваемого вещества к плотности стандартного вещества (чаще всего воды при 4°C). Обычно определение плотности проводят при 20°C - в России, $15,56^{\circ}\text{C}$ (60°F) - в США и в Англии. Если определение плотности проводят при каких-либо других значениях температуры, то используют поправку (γ):

$$\rho_{4}^{20} = \rho_{4}^{t} + \gamma(t - 20),$$

где γ - коэффициент объёмного расширения (справочная информация);

T - температура, при которой определялась плотность.

В среднем относительная плотность нефтей колеблется от 0,82 до 0,90. Обычно плотность уменьшается с ростом температуры, растёт с увеличением геологического возраста и глубины залегания нефти. Плотность парафинов меньше плотности аренов. Содержание в нефти лёгких фракций сказывается на плотности больше, чем содержание смол. Различие в плотности между лёгкими и средними фракциями существеннее, чем между *средними* и *тяжёлыми* (смолами).

Вязкость - свойство жидкостей (газов) оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой. Различают *динамическую* (Па·с); *кинематическую* (м²/с); *условную вязкости*.

Динамическая вязкость (ν) - это сопротивление оказываемое жидкостью при перемещении относительно друг друга со скоростью 1 м/с двух её слоев площадью 1 м² каждый, находящихся на расстоянии 1 м, под действием приложенной силы в 1 Н. Величина, обратная динамической вязкости, называется *текучестью* (ϕ). *Кинематическая вязкость* (η) равна отношению динамической вязкости к плотности жидкости при температуре определения. *Условная вязкость* - это величина, которая выражается отношением времени вытекания определённого объёма нефтепродукта и воды из стандартного прибора (вискозиметра).

Вязкость существенно зависит от температуры - с ростом температуры вязкость понижается, поэтому всегда указывается температура, при которой проведено измерение. Наиболее пологую вязкостно-температурную кривую имеют нормальные алканы, а наиболее крутую - арены. Вязкость разветвлённых алканов незначительно больше вязкости их изомеров нормального строения и мало изменяется при понижении температуры. Наличие в молекулах углеводородов циклических фрагментов увеличивает вязкость и её изменение с изменением температуры. Вязкость алканов имеет наименьшие значения.

Молекулярная масса - важнейшая физико-химическая характеристика вещества. Она связана с температурой кипения и входит в состав комбинированных показателей. Молекулярная масса сырых нефтей находится в пределах 220 - 300 г/моль. Молекулярная масса фракций возрастает с ростом их температуры кипения.

Молекулярную массу нефтепродуктов определяют различными методами: криоскопическим; эбулиоскопическим; осмометрическим.

Используют также эмпирические формулы, в которых молекулярная масса связана с другими характеристиками. Наиболее распространённая эмпирическая формула - формула Воинова:

$$M_{cp} = a + bt_{cp} + ct_{cp}^2,$$

где a , b , c - постоянные для каждого класса углеводородов.

Для алканов она имеет вид:

$$M_{cp} = 60 + 0,3t_{cp} + 0,001t_{cp}^2.$$

Температура застывания, помутнения и кристаллизации.

Застывание нефтепродуктов или выпадение в осадок отдельных компонентов при охлаждении – крайне нежелательно.

Температура кристаллизации – температура, при которой в одной или многих точках объёма образуются кристаллизационные центры, разрастающиеся за счёт кристаллизации на них материала из окружающей среды. Кристаллизация сопровождается помутнением.

Температура помутнения – температура, при которой появляются «облака» мелких кристаллов. Температурой застывания считается температура, при которой охлаждаемая в пробирке фракция не изменяет уровня при наклоне пробирки на 45° .

Характеристики пожароопасности

Температурой вспышки называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в неё внешнего источника воспламенения. Вспышка представляет собой слабый взрыв, который возможен в строго определенных концентрационных пределах в смеси углеводородов с воздухом.

Верхний предел взрываемости характеризуется максимальной концентрацией паров органического вещества в смеси с воздухом, выше которой воспламенение и горение при внесении внешнего источника воспламенения невозможно из-за недостатка кислорода.

Нижний предел взрываемости находится при минимальной концентрации органического вещества в воздухе, ниже которой горение невозможно, так как количество теплоты, выделившейся в месте локального воспламенения, недостаточно для протекания реакции во всем объеме.

Температурой воспламенения называется минимальная температура, при которой пары испытуемого продукта при внесении внешнего источника воспламенения образуют устойчивое незатухающее пламя. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки, часто довольно значительно - на несколько десятков градусов.

Температурой самовоспламенения называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта в смеси с воздухом воспламеняются без внешнего источника воспламенения. Температура самовоспламенения выше температуры вспышки на несколько сот градусов.

Детонация – особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе. Детонационная стойкость оценивается октановым числом – это условная единица измерения, численно равная процентному (по объёму) содержанию изооктана в его смеси с н-гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому топливу при стандартных условиях испытания. Моторные свойства дизельных топлив оцениваются цетановым числом – процентное содержание (по объёму) цетана в смеси с α -метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытуемому топливу, при сравнении топлив в стандартных условиях испытания.