

ОТЧЕТ
«ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ И МИНЕРАЛЬНОЙ
НА СОВМЕСТИМОСТЬ»

Москва - 2013г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| Введение | 3 |
| 1. Выбор и адаптация существующих методов исследования совместимости при смешении синтетической и минеральной нефтей с использованием СТО 11605031-034-2009 и ГОСТ Р 51858-2002..... | 4 |
| 2. Методика приготовления смесей синтетической и минеральной нефтей и оценка физико-химической стабильности смесей при хранении..... | 10 |
| 3. Определение физико-химической характеристики образцов исходных синтетической и минеральной нефтей..... | 11 |
| 4. Приготовление и анализ смесей синтетической и минеральной нефтей..... | 14 |
| 5. Хранение. Анализ полученных результатов и выводы..... | 17 |
| Заключение | 26 |
| Приложение 1..... | 28 |
| Приложение 2..... | 29 |

ВВЕДЕНИЕ

Согласно формулировке пункта 5 Технического задания цель данного проекта состоит в оценке совместимости синтетической нефти с минеральной при смешении. Испытания на совместимость синтетической нефти с минеральной в РФ проводятся впервые. Из различных источников известно, что синтетические углеводороды (СЖУ) производят и, очевидно, применяют в нескольких странах мира (например, в ЮАР), но найти сведения относительно подробных характеристик СЖУ и условий применения не удалось.

Опасения по поводу смешения синтетических продуктов с природной нефтью вызваны следующими причинами. Нефть – это находящаяся в относительном равновесии сложная необратимая дисперсная система нескольких сотен углеводородов и гетероатомных соединений, включающая в себя истинные растворы, коллоидные растворы и взвеси, система, образовавшаяся совсем в других условиях (в пласте) за очень продолжительный период времени. Равновесие системы может быть нарушено не только изменением внешних воздействий (температуры, давления, электрический ток и пр.), но и введением небольших количеств веществ (например, депрессорных присадок). В данном проекте нам предложено ввести в минеральную нефть синтетический компонент в количестве от 2% до 50% и качественно и количественно оценить стабильность смесей и их поведение в течение 7 суток.

Образцы нефтей для испытаний получены от ООО "ИНФРА Технологии":

- синтетическая нефть INFRA - VDR2 – 9 литров;
- минеральная нефть – 10 литров.

В отчете представлены результаты комплексного исследования совместимости синтетической нефти с минеральной при смешении, а также результаты оценки физико-химической стабильности смесей после недельного хранения в стекле при температурах 5 °С и 20°С.

1. Выбор и адаптация существующих методов исследования совместимости при смешении синтетической и минеральной нефтей с использованием СТО 11605031-034-2009 и ГОСТ Р 51858-2002.

НТД на нефти и газовые конденсаты не содержат специальных методов оценки физико-химической стабильности сырья или его смесей. В данном исследовании под совместимостью и физико-химической стабильностью смесей синтетической и минеральной нефтей предлагается подразумевать способность нефтей образовывать однородные смеси в интервале концентраций синтетического компонента 2-50% массовых и способность смесей сохранять свои свойства, а также не расслаиваться и не образовывать осадка на дне и стенках стеклянной ёмкости в течение 7 суток при температурах хранения 20°C и 5°C.

Наиболее значимыми компонентами с точки зрения структурирования нефти являются

- асфальтены – твердые хрупкие вещества с молекулярной массой 1000-5000, плотностью более 1,0, присутствующие в нефти в виде коллоидных, а не идеальных растворов, склонные выпадать из нефти при добавлении легких углеводородных растворителей, на чём и основан метод их определения по ГОСТ 11858 и процесс деасфальтенизации нефтяных остатков.
- «твердые парафины» (ГОСТ 11851) – парафины и церезины с температурой плавления не менее 50 °С, образующие в нефти «решетчатые структуры», снижающие текучесть нефти.

Для оценки свойств смесей синтетической и минеральной нефтей рассмотрены наиболее существенные для специалистов показатели качества нефтей, присутствующие практически во всех стандартах на сырьё. Выбраны следующие показатели качества:

из ГОСТ 51858 « Нефть. Общие технические условия »: плотность, фракционный состав по ГОСТ 2177, содержание парафина (Приложение 1);

из СТО11605031 « Нефть и газовые конденсаты. Унифицированная программа исследования »: кинематическая вязкость, температура застывания и содержание асфальтенов и смол (силикагелевых).

Показатели качества нефтей.

| Наименование ГОСТа | № ГОСТа | Область применения | Точностные характеристики (воспроизводимость) |
|---|---------|---|---|
| Методы определения плотности | 3900 | Метод применяется для определения плотности нефти и нефтепродуктов. | Два результата признаются достоверными, если расхождение между ними не превышает 0,001г/см ³ |
| Метод определения кинематической и расчет динамической вязкости | 33 | Стандарт устанавливает метод определения кинематической вязкости стеклянным вискозиметром нефтепродуктов, жидких при температуре испытания, у которых напряжение сдвига пропорционально скорости деформации | Расхождение результатов двух определений, полученных в разных лабораториях не должно превышать 0,72% от среднего арифметического значения |
| Методы определения температуры застывания | 20287 | Определение температуры застывания по методу Б | Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 2°С |
| Метод определения фракционного состава | 2177 | Стандарт устанавливает метод Б для определения фракционного состава нефти и темных нефтепродуктов | Два результата определения признаются достоверными, если расхождения между ними не превышают: для НК – 7°С, 10%-отгона - 6°С, 50%отгона- 3°С, 90%-отгона- 7°С, для 96-98% отгона 10°С |
| Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ | 11858 | Стандарт распространяется на нефть, масла и жидкие темные нефтепродукты без присадок. | Допускаемые расхождения от величины меньшего результата 10-20% в зависимости от содержания асфальтенов и смол |
| Метод определения парафина | 11851 | Определение массовой доли парафина в нефти по методу А настоящего стандарта | Воспроизводимость результатов определения 68% от среднего арифметического. |

Предварительные испытания применимости выбранных методов анализа для оценки свойств синтетической нефти и её смесей проводили на смеси 50/50, где в качестве минеральной нефти использована товарная нефть – сырьё Нижегородского НПЗ, хорошо изученная и близкая по свойствам (за исключением температуры застывания) к представительному образцу нефти 2013 года. В таблице 1.1 представлены результаты отработки интенсивности и продолжительности смешения компонентов для получения однородной смеси. Опыты показали, что для получения однородной смеси после перемешивания в течение 10 минут требуется некоторое время для достижения смесью полного равновесия. Обычно, для ускорения гомогенизации смеси применяют нагрев, но в данном случае такой приём был невозможен из-за опасности потери легколетучих компонентов синтетической и минеральной нефтей, поэтому вместо нагрева смесь выдерживали при комнатной температуре в течение ночи (14 часов). После выбора способа смешения, смесь была поставлена на хранение при температуре 20°C. Анализ придонной пробы проводили через трое, шесть и семь суток. Результаты испытаний (таблица 1.2) показали:

- наблюдается тенденция увеличения вязкости, плотности и содержания асфальтенов в придонной пробе;
- чувствительность выбранных методов анализа достаточна для оценки состояний смесей.

Следует отметить, что аддитивные свойства нефти, плотность, вязкость при 50°C и содержание асфальтенов сохраняют аддитивность и для смесей, то есть экспериментальные результаты определения близки к расчетным значениям. Неаддитивные свойства – температура застывания, вязкость при 20°C, «температура плавления парафина» в большей степени отличаются от исходных значений и тем самым свидетельствуют об изменении структуры смеси по сравнению со структурой минеральной нефти.

На основании предварительных испытаний и наблюдений была сформулирована единообразная процедура приготовления смесей, постановки и снятия их с хранения , а также оценки степени осадкообразования.

Таблица 1.1.

Изменение свойств смеси синтетической и минеральной нефтей в процессе приготовления.

| Показатели | НЕФТИ | | Смесь синтетической и минеральной нефтей в соотношении 50% на 50% масс. после 10-ти минутного перемешивания | | | | | ГОСТ |
|--|---------------|-------------|---|----------------|------------------|--------------------------|--|-------|
| | Синтетическая | Минеральная | Начало анализа | Через один час | Через пять часов | через четырнадцать часов | максимально возможные расчётные значения * | |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 740,4 | 861,6 | 758,1 | 765,2 | 775,0 | 778,5 | 797,0 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с | 1,36 | 21,35 | 2,34 | 2,41 | 2,65 | 2,70 | 3,83 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с | 0,91 | 8,10 | 1,45 | 1,51 | 1,58 | 1,62 | 2,15 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -17 | -30 | -24 | -24 | -25 | -27 | -22 | 20287 |

*) Без учёта содержания растворённого газа в нефти

Таблица 1.2.

Физико-химическая характеристика синтетической и минеральной нефтей и их смеси в соотношении 50/50.

| Показатели | НЕФТИ | | Смесь синтетической и минеральной нефтей в соотношении 50% на 50% масс. | | | | | ГОСТ |
|--|---------------|-------------|---|------------------|-------------------|------------------|--|--------|
| | Синтетическая | Минеральная | исходная | Придонная проба | | | | |
| | | | | Через трое суток | Через шесть суток | через семь суток | максимально возможные расчётные значения * | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 740,4 | 861,6 | 778,5 | 793,9 | 808,2 | 812,2 | 797,0 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с | 1,36 | 21,35 | 2,70 | 2,86 | 4,12 | 4,15 | 3,83 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с | 0,91 | 8,10 | 1,62 | 1,69 | 2,30 | 2,38 | 2,15 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -17 | -30 | -27 | -26 | -18 | -19 | -22 | 20287 |
| Содержание серы, общей %масс. | 0,0008 | 1,35 | - | - | - | - | - | P51947 |
| Содержание, %: асфальтенов | 0 | 1,82 | 0,88 | 1,10 | 1,10 | 1,09 | 0,91 | 11858 |
| смол силикагелевых | 0,2 | 11,3 | 5,0 | - | - | 4,9 | 5,5 | 11858 |
| парафина с температурой плавления, °С | 1,2 50 | 4,8 53 | 2,8 51 | - | - | 2,7 51 | 3,1 50 | 11851 |

Продолжение таблицы 1.2.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|------|------|------|---|---|---|------|-----------|
| Наличие осадка после хранения | - | - | - | - | - | чёрный налёт на дне и стенках | - | визуально |
| Фракционный состав: начало кипения, °С | 69 | 53 | 58 | - | - | - | 61 | 2177 |
| Выкипает, % об. до температуры: | 1,5 | 3,0 | 2,5 | - | - | - | 2,5 | |
| 80°С | | | | | | | | |
| 100°С | 6,5 | 5,5 | 5,5 | - | - | - | 6,0 | |
| 150°С | 34,5 | 12,0 | 23,0 | - | - | - | 23,0 | |
| 200°С | 60,0 | 20,5 | 39,0 | - | - | - | 40,2 | |
| 240°С | 75,5 | 25,5 | 49,5 | - | - | - | 50,5 | |
| 300°С | 89,0 | 37,0 | 65,0 | - | - | - | 63,0 | |
| Конец кипения (336°С) | 96,0 | - | - | - | - | - | - | |
| 350°С | - | 48,0 | 69,0 | - | - | - | 70,0 | |

*) Без учёта содержания растворённого газа в нефти.

2. Методика приготовления смесей синтетической и минеральной нефтей и оценки физико-химической стабильности смесей при хранении.

Смесь готовят в количестве 1500 г в стеклянной емкости с механическим перемешиванием в течение 10 минут и последующим выстаиванием при комнатной температуре в течение 14 часов. После этого смесь снова интенсивно перемешивают в течение 5 минут и разливают по трём сосудам:

-пипеткой из середины отбирают 300 мл смеси в отдельную тару для немедленного определения исходных показателей качества смеси;

-по 600мл смеси заливают в два цилиндра и ставят на хранение при температурах 5°C и 20°C.

В качестве контрольной пробы на хранение в тех же условиях была поставлена проба минеральной нефти.

По прошествии 7 суток из каждого цилиндра отбирают пипеткой верхнюю пробу в количестве 200 мл, затем отбирают нижнюю (придонную) пробу в количестве 300 мл. Вначале анализируют придонную пробу. В том случае, если содержание асфальтенов в ней не превышает исходного значения, то в верхней пробе этот показатель не определяется. Цилиндр с остатками смеси переворачивают и ставят в стакан на ночь (14 часов).

Утром дно и стенки цилиндра осматривают в проходящем свете и описывают наблюдения. При наличии осадка или налёта в цилиндр наливают 50 мл толуола, растворяют осадок и сливают раствор в доведенный до постоянного веса стаканчик, который помещают на противень с нагретым до 105 °C песком для выпаривания растворителя. Стаканчик с осадком после выпаривания доводят до постоянного веса. Количество осадка взвешивают с точностью до четвертого знака. Результат определения количества осадка выражают в массовых процентах по отношению к количеству хранившейся смеси и округляют его до третьего знака после запятой.

3. Определение физико-химической характеристики образцов исходных синтетической и минеральной нефтей

В таблице 3.1 представлены физико-химические свойства исходных синтетической и минеральной нефтей, определенные выбранными стандартными методами анализа по показателям, перечисленным в п.1.2. Технического задания.

Таблица 3. 1.

Физико-химическая характеристика синтетической и минеральной нефтей.

| Показатели | Нефти | | ГОСТ |
|---|---------------|-------------|--------|
| | Синтетическая | минеральная | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Плотность при 20°С, кг/м ³ | 740,4 | 869,5 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с | 1,36 | 25,78 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с | 0,91 | 9,58 | 33 |
| Температура застывания, °С | -17 | -10 | 20287 |
| Содержание серы, % масс | 0,0008 | 1,5 | P51947 |
| Содержание, % : асфальтенов | 0 | 2,04 | 11858 |
| смола силикагелевых | 0,2 | 10,7 | 11858 |
| парафина | 1,2 | 4,0 | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 50 | 56 | |
| Фракционный состав: | | | 2177 |
| начало кипения, °С | 69 | 49 | |
| Выкипает, % об. до температуры: | | | |
| 80°С | 1,5 | 3,5 | |
| 100 °С | 6,5 | 7,5 | |
| 150 °С | 34,5 | 15,5 | |
| 200°С | 60,0 | 23,5 | |

Продолжение таблицы 3.1.

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------------|------|------|---|
| 240°С | 75,5 | 30,0 | |
| 300°С | 89,0 | 41,5 | |
| Конец кипения (336°С) | 96,0 | - | |
| 350°С | - | 55,0 | |

По физико-химической характеристике образец синтетической нефти несколько отличается от образца, исследованного в 2011 году (Приложение 2). Минеральная нефть по свойствам близка к типичной товарной западносибирской (сернистой) нефти.

При анализе синтетической нефти была отмечена повышенная летучесть проб при взвешивании, что могло несколько снизить точность измерений. Заметная испаряемость образцов нефтей объясняется значительным содержанием в них (4,9 -5,5%) легких углеводородов до C₅ включительно (таблица 3.2).

Таблица 3.2.

Содержание и индивидуальный состав газов до C₄ и C₅, растворенных в синтетической и минеральной нефтях.

| Синтетическая нефть | | | | | Минеральная нефть | | | | |
|---------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| Углеводороды | до C ₄ , % | | до C ₅ , % | | Углеводороды | до C ₄ , % | | до C ₅ , % | |
| | на нефть | на газ | на нефть | на газ | | на нефть | на газ | на нефть | на газ |
| Метан | - | - | - | - | Метан | - | - | - | - |
| Этан | - | - | - | - | Этан | 0,07 | 2,62 | 0,07 | 1,35 |
| Пропан | 0,03 | 4,02 | 0,03 | 0,66 | Пропан | 0,89 | 31,35 | 0,89 | 16,17 |
| Изобутан | 0,27 | 33,46 | 0,27 | 5,50 | Изобутан | 0,46 | 16,26 | 0,46 | 8,39 |
| Н-бутан | 0,51 | 62,53 | 0,51 | 10,28 | Н-бутан | 1,42 | 49,76 | 1,42 | 25,67 |
| Изопентан | - | - | 1,82 | 37,02 | Изопентан | - | - | 1,11 | 20,11 |
| Н-пентан | - | - | 2,29 | 46,54 | Н-пентан | - | - | 1,55 | 28,30 |
| Итого: | 0,81 | 100,00 | 4,92 | 100,00 | Итого: | 2,84 | 100,00 | 5,50 | 100,00 |

4. Приготовление и анализ смесей синтетической и минеральной нефтей.

Согласно процедуре, описанной в «методике» приготовлены смеси минеральной нефти с содержанием синтетической нефти 2%, 7%, 15%, 25% и 50%. Физико-химические свойства смесей определены по всем выбранным показателям качества и представлены в таблице 4.1. С увеличением концентрации синтетической нефти изменение свойств (за исключением температуры застывания) происходило монотонно, без скачков. Базовые свойства смесей - плотность, кинематическая вязкость при 50°C, содержание асфальтенов, смол и парафина, а также фракционный состав были близки к расчётным значениям. Наблюдалось аномальное поведение температуры застывания смесей: нарастание содержания синтетического компонента в смеси очень мало изменяло её температуру застывания, которая, как ни странно, была близка к температуре застывания минеральной нефти. Этот факт свидетельствует о заметном влиянии синтетического компонента на структурирование нефти, в связи с чем, поведение «температуры застывания» смесей не поддаётся прогнозированию. Следует также отметить, что кинематическая вязкость при 20°C в большей степени отличается от расчётных величин, чем вязкость при 50°C, что, по всей вероятности, также связано с изменением структуры смеси. Кроме того, во всех смесях, т.е. в присутствии синтетического компонента, наблюдается снижение температуры плавления парафина (при его определении по ГОСТ 11851) по сравнению с температурой плавления парафина, выделенного из исходной минеральной нефти.

Таблица 4.1 .

Физико-химическая характеристика синтетической и минеральной нефтей и их смесей в разных соотношениях.

| Показатели | НЕФТИ | | Смесь синтетической и минеральной нефтей в соотношении: | | | | | ГОСТ |
|--|---------------|-------------|---|-------|-------|-------|-------|--------|
| | Синтетическая | Минеральная | 2/98 | 7/93 | 15/85 | 25/75 | 50/50 | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 740,4 | 869,5 | 868,3 | 860,1 | 847,8 | 830,9 | 799,9 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с | 1,36 | 25,78 | 22,94 | 19,75 | 13,22 | 8,87 | 4,09 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с | 0,91 | 9,58 | 8,75 | 7,80 | 5,73 | 4,21 | 2,20 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -17 | -10 | -10 | -10 | -11 | -11 | -11 | 20287 |
| Содержание серы, общей % масс. | 0,0008 | 1,5 | | | | | | P51947 |
| Содержание, %: асфальтенов | 0 | 2,04 | 2,00 | 1,89 | 1,73 | 1,53 | 1,00 | 11858 |
| смола силикагелевых | 0,2 | 10,7 | 10,5 | 9,9 | 9,1 | 8,12 | 5,28 | 11858 |
| парафина | 1,2 | 4,0 | 4,0 | 3,9 | 3,6 | 3,3 | 2,8 | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 50 | 56 | 54 | 53 | 54 | 53 | 54 | |

Продолжение таблицы 4.1.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Фракционный состав: Начало кипения, °С | 69 | 49 | 50 | 49 | 55 | 56 | 56 | 2177 |
| Выкипает, % об. до температуры: 80°С | 1,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | |
| 100 °С | 6,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 6,5 | 7,0 | 7,0 | |
| 150°С | 34,5 | 15,5 | 15,5 | 17,5 | 18,5 | 25,0 | 27,0 | |
| 200°С | 60,0 | 23,5 | 24,0 | 27,0 | 28,5 | 37,5 | 43,5 | |
| 240°С | 75,5 | 30,0 | 30,0 | 35,0 | 37,0 | 44,0 | 54,5 | |
| 300°С | 89,0 | 41,5 | 42,0 | 47,0 | 49,0 | 58,5 | 67,5 | |
| Конец кипения (336°С) | 96 | - | - | - | - | - | - | |
| 350°С | - | 55,0 | 55,0 | 64,0 | 67,0 | 72,5 | 77,0 | |

5. Хранение. Анализ полученных результатов и выводы.

В таблицах 5.1 – 5.7 даны результаты анализа пяти смесей синтетической и минеральной нефтей, а также минеральной нефти (контрольный опыт) после хранения при 5°C и 20°C.

Целью данного этапа работы являлось получение необходимых исходных данных для оценки расслаиваемости смесей синтетической и минеральной нефтей, а также для оценки возможного образования осадка при краткосрочном хранении смесей при положительных температурах. Рассмотрение экспериментальных результатов анализа смесей разного состава до и после хранения позволило сделать необходимые промежуточные выводы.

- Для всех образцов, включая контрольный, после хранения наблюдается некоторое «утяжеление» придонного слоя при одновременном «облегчении» верхнего слоя по сравнению с показателями качества исходной смеси.
- Для всех образцов отмечается большая стабильность смесей при хранении при температуре 5°C, чем при температуре 20°C. Однако различия значений плотности и вязкости придонного и верхнего слоёв до и после хранения при разных температурах малы и практически находятся в допустимых пределах воспроизводимости.
- Результаты прямого определения асфальтенов по слоям пробы после хранения (при 20°C) показали, что только для придонной пробы смеси 50/50 (таблица 5. 6) содержание асфальтенов превышает допустимую величину расхождений. То же самое наблюдалось и в предварительных опытах (таблица 1.2.).
- Содержание парафина и смол в придонной пробе количественно практически не изменялось при хранении, но температура плавления парафина, выделенного в процессе его определения по ГОСТ 11851 после хранения также была ниже на 2-4°C, чем в исходной минеральной нефти.
- Фракционный состав образцов смесей после хранения, как и ожидалось, не изменился (таблица 5.7).

- Наблюдение за образованием осадка (или налета) на дне и стенках емкостей после хранения исходной минеральной нефти (контрольный опыт) и смесей разного состава позволило оценить и обосновать выбор допустимого содержания синтетического компонента в смесях с минеральной нефтью . В ёмкостях, после хранения исходной минеральной нефти, смеси 2/98 и 7/93 не наблюдалось образования налета или осадка, различимого невооруженным глазом в проходящем свете. В ёмкости, после хранения смеси 15/85 и 25/75 был зафиксирован лёгкий тёмный налёт на дне и стенках частично или по всей границе раздела фаз. В ёмкости, после хранения смеси 50/50 отмечено наличие более плотного тёмного налёта на дне и стенках ёмкости с чёткой линией по границе раздела фаз. Для смесей 15/85, 25/75 и 50/50 было определено количество осадка в ёмкости после хранения по процедуре, указанной в «Методике» (таблицы 5.4 и 5.5). Как и следовало ожидать, максимальное количество осадка зафиксировано в ёмкости после хранения смеси 50/50 (таблица 5.6.). Теоретически осадок может содержать не только асфальтены, но и смолы, карбены, карбоиды и механические примеси. В данном случае прямое определение асфальтенов в осадке по ГОСТ 11858 выполнить не удалось из-за малого количества осадка.

Таблица 5.1.

Результаты анализа минеральной нефти до и после хранения (контрольный образец).

| Показатели | НЕФТИ | | | | | ГОСТ |
|---|----------|--|---------|---------------------------------------|---------|-----------|
| | исходная | После хранения при температуре 20°C | | После хранения при температуре 5°C | | |
| | | придонная | верхняя | придонная | верхняя | |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 869,5 | 872,6 | 865,3 | 870,0 | 869,1 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с | 25,78 | 25,90 | 25,58 | 25,89 | 25,81 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с | 9,58 | 9,61 | 9,49 | 9,62 | 9,59 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -10 | -4* | -5* | -6* | -5* | 20287 |
| Содержание, %: асфальтенов | 2,04 | 2,05 | 2,03 | 2,00 | 2,04 | 11858 |
| смола силикагелевых | 10,7 | 10,6 | - | 10,6 | - | 11858 |
| парафина | 4,0 | - | - | 4,0 | - | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 56 | | | 56 | | |
| Наличие осадка после хранения | -- | нет | - | нет | - | визуально |

*) Температура застывания без термообработки

Таблица 5.2.

Результаты анализа смеси синтетической и минеральной нефтей в соотношении 2/98 до и после хранения.

| Показатели | Смесь синтетической и минеральной нефтей | | | | | ГОСТ |
|---|--|--|---------|---------------------------------------|---------|-------|
| | исходная | После хранения при температуре 20°C | | После хранения при температуре 5°C | | |
| | | придонная | верхняя | придонная | верхняя | |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 868,3 | 869,2 | 866,8 | 868,5 | 866,8 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с | 22,94 | 23,01 | 22,89 | 23,02 | 22,99 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с | 8,75 | 8,80 | 8,77 | 8,79 | 8,81 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -10 | -7* | -7* | -5* | -6* | 20287 |
| Содержание, %: асфальтенов | 2,00 | 2,03 | 1,99 | 2,00 | 2,00 | 11858 |
| смола силикагелевых | 10,5 | 10,5 | - | - | - | 11858 |
| парафина | 4,0 | 4,0 | - | - | - | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 54 | 54 | | | | |
| Наличие осадка после хранения | | нет | - | нет | - | 2477 |

*) Температура застывания без термообработки

Таблица 5.3.

Результаты анализа смеси синтетической и минеральной нефтей в соотношении 7/93 до и после хранения.

| Показатели | Смесь синтетической и минеральной нефтей | | | | | ГОСТ |
|--|--|-------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|-------|
| | исходная | После хранения при температуре 20°C | | После хранения при температуре 5°C | | |
| | | придонная | верхняя | придонная | верхняя | |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 860,1 | 860,4 | 859,3 | 860,8 | 860,0 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с | 19,75 | 19,80 | 19,71 | 19,80 | 19,73 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с | 7,80 | 7,85 | 7,78 | 7,85 | 7,80 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -10 | -6* | -7* | -6* | -6* | 20287 |
| Содержание, %: асфальтенов | 1,89 | 1,90 | 1,90 | 1,90 | 1,90 | 11858 |
| смола силикагелевых | 9,9 | 9,9 | - | 9,9 | - | 11858 |
| парафина | 3,9 | 3,9 | - | 3,9 | - | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 53 | 53 | | 53 | | |
| Наличие осадка после хранения | | нет | - | нет | - | 2477 |

*) Температура застывания без термообработки

Таблица 5.4.

Результаты анализа смеси синтетической и минеральной нефтей в соотношении 15/85 до и после хранения.

| Показатели | Смесь синтетической и минеральной нефтей | | | | | ГОСТ |
|--|--|--|---------|--|---------|------------|
| | исходная | После хранения при температуре 20°С | | После хранения при температуре 5°С | | |
| | | придонная | верхняя | придонная | верхняя | |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 847,8 | 848,5 | 846,5 | 848,0 | 847,1 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с | 13,22 | 13,30 | 13,18 | 13,28 | 13,10 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с | 5,73 | 5,75 | 5,70 | 5,75 | 5,72 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -11 | -5* | -5* | -4* | -5* | 20287 |
| Содержание, %: асфальтенов | 1,73 | 1,72 | 1,70 | 1,70 | 1,70 | 11858 |
| смола силикагелевых | 9,1 | 9,1 | - | 9,1 | - | 11858 |
| парафина | 3,6 | 3,6 | - | 3,6 | - | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 54 | 53 | | 53 | | |
| Наличие осадка после хранения | | налёт на дне и частично на стенках ёмкости | | налёт на дне и частично на стенках ёмкости | | визуально |
| Количество осадка, % масс. | | 0,076 | | - | | "Методика" |

*) Температура застывания без термообработки

Таблица 5.5.

Результаты анализа смеси синтетической и минеральной нефтей в соотношении 25/75 до и после хранения.

| Показатели | Смесь синтетической и минеральной нефтей | | | | | ГОСТ |
|--|--|---|---------|---|---------|------------|
| | исходная | После хранения при температуре 20°C | | После хранения при температуре 5°C | | |
| | | придонная | верхняя | придонная | верхняя | |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 830,9 | 833,0 | 829,8 | 832,6 | 830,0 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с | 8,87 | 9,02 | 8,72 | 8,94 | 8,78 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с | 4,21 | 4,45 | 4,18 | 4,30 | 4,18 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -11 | -4* | -5* | -5* | -5* | 20287 |
| Содержание, %: асфальтенов | 1,53 | 1,55 | 1,52 | 1,53 | 1,53 | 11858 |
| смола силикагелевых | 8,12 | 8,15 | - | 8,20 | - | 11858 |
| парафина | 3,3 | 3,2 | - | 3,4 | - | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 53 | 52 | | 52 | | |
| Наличие осадка после хранения | | лёгкий налёт на дне и тёмная полоска на стенках ёмкости | - | лёгкий налёт на дне и тёмная полоска на стенках ёмкости | - | визуально |
| Количество осадка, % масс. | | 0,080 | | | | "Методика" |

*) Температура застывания без термообработки

Таблица 5.6.

Результаты анализа смеси синтетической и минеральной нефтей в соотношении 50/50 до и после хранения.

| Показатели | Смесь синтетической и минеральной нефтей | | | | | ГОСТ |
|--|--|--|---------|--|---------|------------|
| | исходная | После хранения при температуре 20°С | | После хранения при температуре 5°С | | |
| | | придонная | верхняя | придонная | верхняя | |
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 799,9 | 807,1 | 794,4 | 801,6 | 798,5 | 3900 |
| Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с | 4,09 | 4,79 | 3,95 | 4,38 | 4,05 | 33 |
| Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с | 2,20 | 2,31 | 2,18 | 2,27 | 2,19 | 33 |
| Температура застывания, °С, | -11 | -8* | -10* | -8* | -8* | 20287 |
| Содержание, %: асфальтенов | 1,00 | 1,14 | 0,95 | 0,98 | 0,98 | 11858 |
| смола силикагелевых | 5,28 | 5,25 | - | 5,30 | - | 11858 |
| парафина | 2,8 | 2,7 | - | 2,7 | - | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 54 | 52 | | 53 | | |
| Наличие осадка после хранения | | тёмный сплошной налёт на стенках и дне ёмкости | - | тёмный сплошной налёт на стенках и дне ёмкости | - | визуально |
| Количество осадка, % масс. | | 0,094 | | | | "Методика" |

*) Температура застывания без термообработки

Таблица 5.7.

Фракционный состав по ГОСТ 2177 смеси синтетической и минеральной нефтей после хранения при 20°С

| Показатели: | Смесь синтетической и минеральной нефтей в соотношении: | | | | |
|---------------------------------|---|------|-------|-------|-------|
| | 2/98 | 7/93 | 15/85 | 25/75 | 50/50 |
| Начало кипения, °С | 51 | 48 | 54 | 56 | 58 |
| Выкипает, % об. до температуры: | | | | | |
| 80°С | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,0 | 2,5 |
| 100 °С | 7,5 | 7,5 | 7,0 | 7,0 | 6,5 |
| 150°С | 15,0 | 17,0 | 18,0 | 24,5 | 26,5 |
| 200°С | 24,5 | 26,5 | 29,0 | 37,0 | 43,5 |
| 240°С | 30,0 | 35,0 | 37,0 | 43,5 | 54,0 |
| 300°С | 42,0 | 47,5 | 49,0 | 59,0 | 68,0 |
| 350°С | 55,0 | 64,5 | 67,5 | 73,0 | 77,0 |

Заключение.

Целью исследования являлась оценка совместимости синтетической и минеральной нефти при смешении. В полном соответствии с Техническим заданием к настоящему договору проведено комплексное исследование совместимости синтетической нефти с минеральной при смешении и получены результаты оценки физико-химической стабильности смесей после недельного хранения в стекле при температурах 5 °С и 20°С.

В данном исследовании под совместимостью и физико-химической стабильностью смесей синтетической и минеральной нефтей подразумевается способность нефтей образовывать однородные смеси в интервале концентраций синтетического компонента 2%-50% масс. и способность смесей сохранять свои свойства: не расслаиваться и не образовывать осадки на дне и стенках ёмкости в течение краткосрочного хранения. Для выбора и апробации методов анализа на смесях синтетической и минеральной нефтей были проведены предварительные испытания. Выбраны наиболее распространённые и иллюстративные методы анализа смесей, условия смешения и хранения, отбора проб и их анализа. Для данного исследования разработана «Методика приготовления смесей синтетической и минеральной нефтей и оценки физико-химической стабильности смесей при хранении». Соблюдение единой процедуры исследования смесей и использование стандартных методов анализа позволила получить сравнимые результаты, подвергнутые тщательному анализу на достоверность. Из полученного массива данных по исследованию смесей синтетической и минеральной нефтей вытекают следующие выводы.

- Для всех образцов, включая контрольный, после хранения наблюдается некоторое «утяжеление» придонного слоя при одновременном «облегчении» верхнего слоя по сравнению с показателями качества исходной смеси.
- Для всех образцов отмечается большая стабильность смесей при хранении при температуре 5°С, чем при температуре 20°С.
- Различия значений плотности и вязкости придонного и верхнего слоёв до и после хранения при разных температурах малы и практически находятся в допустимых пределах воспроизводимости.

- Результаты прямого определения асфальтенов по слоям пробы после хранения (при 20°С) показали, что только для придонной пробы смеси 50/50 содержание асфальтенов превышает допустимую величину расхождений. То же самое наблюдалось и в предварительных опытах.
- Содержание парафина и смол в придонной пробе всех смесей при хранении количественно практически не изменялось.
- Фракционный состав образцов смесей после хранения не изменился.
- Результаты хранения смесей при положительных температурах показали, что добавка синтетической нефти оказывает заметное влияние на изменение структуры нефтяной дисперсной системы, но не приводит к резкому изменению фазового равновесия.
- Начало процесса осадкообразования отмечено в смеси, содержащей 15% синтетического компонента.
- Количество осадка после хранения увеличивается для смесей 25/75 и 50/50 по сравнению со смесью 15/85.

Таким образом, на основании результатов проведенного исследования можно считать, что для получения однородных стабильных смесей добавка синтетической нефти к минеральной нефти (близкой по составу и свойствам к товарной западносибирской сернистой нефти) не должна превышать 15% масс.

В промышленных условиях рекомендуется целенаправленное приготовление смеси синтетической и минеральной нефтей в резервуаре. Подача синтетической нефти должна осуществляться снизу резервуара, в котором уже находится минеральная нефть, с последующей 3-5-кратной рециркуляцией. Такой способ позволит получить однородную смесь и при этом сохранить в смеси ценные лёгкие углеводороды.

Анализ смесей синтетической и минеральной нефтей выполняется по обычному для товарных нефтей ГОСТ Р 51858-2002.

Таблица 2 – Типы нефтей

| Наименование показателей | Норма для нефтей типа | | | | | | | | | | Метод испытания |
|---|-----------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---|
| | 0 | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Для пред-приятый РФ | Для экспор-та | Для пред-приятый РФ | Для экспор-та | Для пред-приятый РФ | Для экспор-та | Для пред-приятый РФ | Для экспор-та | Для пред-приятый РФ | Для экспор-та | |
| 1. Плотность, кг/м ³ при температуре: | Не более 830,0 | | 830,1 – 850,0 | | 850,1 – 870,0 | | 870,1 – 895,0 | | Более 895,0 | | По ГОСТ 3900 и 9.3 настоящего стандарта По ГОСТ Р 51069 и 9.3 настоящего стандарта |
| 20°C | | | | | | | | | | | |
| 15°C | Не более 833,7 | | 833,8 – 853,6 | | 853,7 – 873,5 | | 873,6 – 898,4 | | Более 898,4 | | |
| 2. Выход фракций, %об., не менее до температуры: | | | | | | | | | | | По ГОСТ 2177 (метод Б) |
| 200°C | - | 30 | - | 27 | - | 21 | - | - | - | - | |
| 300°C | - | 52 | - | 47 | - | 42 | - | - | - | - | |
| 3. Массовая доля парафина, %, не более | - | 6 | - | 6 | - | 6 | - | - | - | - | По ГОСТ 11851 |
| <p>Примечание:</p> <p>1. Если нефть по одному из показателей (плотность или выход фракций) относится к типу с меньшим номером, а по другому – к типу с большим номером, то нефть признают соответствующей типу с большим номером.</p> <p>2. Нефть типов 3 и 4 при приёме в систему трубопроводного транспорта для последующей поставке на экспорт должна иметь норму по показателю 3 " не более 6%" .</p> | | | | | | | | | | | |

Физико-химическая характеристика синтетической нефти

ОАО "ИНФРА Технологии" 2011 г.

| Показатели | Значения | ГОСТ или методика |
|---|----------|-------------------|
| Плотность при 20°C, кг/м ³ | 745,6 | 3900 |
| Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с | 1,57 | 33 |
| Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с | 1,03 | 33 |
| Температура застывания, °С | -5 | 20287 |
| Содержание, % : асфальтенов | 0,03 | 11858 |
| смола силикагелевых | 0,4 | 11858 |
| парафина | 2,4 | 11851 |
| с температурой плавления, °С | 52 | |
| серы общей | 0,001 | Р51947 |
| Фракционный состав: | | 2177 |
| начало кипения, °С | 78 | |
| Выкипает, % об. до температуры: | | |
| 80°C | 2,5 | |
| 100°C | 4,0 | |
| 150°C | 30,0 | |
| 200°C | 56,0 | |
| 240°C | 72,0 | |
| 300°C | 88,0 | |
| Конец кипения (345°C) | 96,5 | |