Н.О. АППАЗОВ, Н.И. АҚЫЛБЕКОВ,

Д.Ж. НИЯЗОВА, М.І. СЫЗДЫҚБАЕВ, Р.Ә. НАРМАНОВА

(Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда қ.)

ҚҰМКӨЛ МҰНАЙЫНЫҢ ҚҰРАМЫН ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация

Заманауи физика-химиялық талдау әдістерін қолдану арқылы Құмкөл кеніші мұнайының физика-химиялық қасиеттері, құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың мөлшері, шығу тегі (пристанның фитанға қатынасы арқылы) және фракциялық құрамы зерттелді. Адсорбциялық бағаналы хроматография көмегімен мұнай құрамындағы асфальтендер мен шайырлардан тазартылды. Хромато-масс спектрометрия әдісімен мұнайдың толық құрамы анықталып, ондағы қосылыстардың мөлшері ішкі нормализация тәсілімен есептелді. Масс-спектрлердің кітапханасы ретінде NIST-08 базасы қолданылды. Алынған хроматограм-мадағы 2,6,10,14-тетраметилпентадеканның 2,6,10,14-тетраметилгексадеканға қатынасы арқылы зерттелген мұнайдың шығу тегі табылды. Зерттелген мұнай шығу тегі бойынша жағалауға жақын теңіз табанында түзілген. Мұнайдың фракциялық құрамы имитациялық дистилляция әдісі арқылы зерттелді. Алынған өнімдердің жану жылулары және мұнайдан алынған бензиннің октан саны анықталды және оны жоғарылату мақсатында этил спирті қолданылды. Зерттеу нәтижесінде алынған нәтижелер мұнайды өңдеуде қолданыс табуы мүмкін.

Тірек сөздер: Құмкөл кен орны, мұнай, хроматография, иммитациялық дистилляция, пристан, фитан, октан саны, мұнай өнімдері, калориметрия.

Ключевые слова: Кумкольское месторождение, нефть, хроматография, имитационная дистилляция, пристан, фитан, октановое число, нефтепродукты, калориметрия.

Keywords: Kumkol oilfield, petroleum, chromatography, simulation distillation, pristane, phytane, octane ratio, oil products, calorimetry.

Мұнай-ғаламдық экономиканың негізгі ресурстарының бірі, әрі қазіргі заманғы өнеркәсіптік органикалық синтездің негізгі шикізат көзі болып табылады. Мұнай құрамына бес негізгі элемент – көміртек (82-87%), сутек (11-14%), күкірт (0,1-5%), оттек (0,1-2%) және азот (0,01-3%) кіретін күрделі заттардан тұрады. Көмірсутектер (алкандар, циклоалкандар, арендер) мұнайдың негізгі компоненттері болып табылады, ал

гетероорганикалық қосылыстар негізінен ауыр фракцияларда, әсіресе шайыр-асфальтендік бөлігінде шоғырланған [1-2]. Қазіргі таңда барлық синтезделетін органикалық заттардың 90%-дан астамы мұнайдан алынады [3].

Мұнайдың химиялық және фракциялық құрамын зерттеу мұнай өңдеудің барынша тиімді кешенін таңдауға, оларды үлгілеуге, мұнай өңдеу қондырғыларының қуатын негіздеуге, мұнай генезисі жайлы ұғымды дамытуға және мұнай геологиясының мәселелерін шешу үшін өте маңызды.

Осы мақсат үшін бұл жұмыста Құмкөл кеніші мұнайының құрамын және қасиеттерін зерттеу нысаны ретінде алынды.

Эксперимент

Мұнайдың тығыздығы белгілі әдіс арқылы мұнай денсиметрі көмегімен анықталды [4]. Мұнайдың құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың мөлшері силикагель және Al_2O_3 сорбенттері арқылы өткізіп анықталды, элюент ретінде гексан қолданылды. Ол үшін шыны бағананы силикагельмен толтырып үстіне аз мөлшерде Al_2O_3 ұнтағы салынып салмағы өлшенді, оған зерттелетін мұнай құйылып гексанмен элюирленді. Процесті жүргізіп болғаннан кейін бағананың салмағы өлшеніп, құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың үлесі анықталды.

Фракциялық құрам Varian 450 GC газды хроматографы (Нидерланды) көмегімен иммитациялық дистилляция арқылы анықталды. Хроматографиялау жағдайы: буландырғыш температурасы 100-ден 350^0C-ға дейін минутына 15^0C-ге көтеріледі, 350^0C-де 23,33 мин тұрады, жалпы уақыт 40 мин, колонка термостатының температурасы 35-тен 350^0C-ге дейін, минутына 10^0C-ге көтеріледі, 350^0C-де 8,50 мин тұрады, жалпы уақыт 40 мин, детектордың температурасы 350^0C. Детектор ретінде жалынды-ионизациялық детектор қолданылды. Хроматографиялық колонка ұзындығы 10 м (SimDist).

Мұнайдың толық құрамы Agilent 7890A/5975C хромато-масс спектрометрі (АҚШ) көмегімен анықталды. Хроматографиялау жағдайы: буландырғыш температурасы 350^0C, колонка термостаты 70-тен 290^0C-ге дейін минутына 4^0C-ге көтеріледі, 290^0C-де 30 мин тұрады, жалпы анализ уақыты 80 мин. Детектор ретінде масс-спектрометр қолданылды, масс-спектрлер Scan режимінде алынды. Хроматографиялық бөлу «Hewlett Packard» фирмасының HP-5MS капиллярлы колонкасында іске асырылды, колонка ұзындығы – 30 м, ішкі диаметрі – 0,25 мм, қозғалмайтын фаза қабатының қалыңдығы 0,25 мкм.

Мұнайдың құрамындағы өнімдердің шығымын анықтау мақсатында атмосфералық қысымда бензин және керосин фракциясы айдалып алынды, айдау шыршалы дефлегматор көмегімен іске асырылды.

Бензиннің октан саны ОКТАН-ИМ (РФ) қондырғысының көмегімен анықталды.

Өнімдердің жылу бергіштік қасиеті IKA-WERKE фирмасының C2000 калориметрі (Германия) көмегімен зерттелді.

Нәтижелер және талдау

Мұнайдың тығыздығы мұнай денсиметрі көмегімен анықталды, оның шамасы 20^0С-де 0,8114 г/мл-ге тең. Адсорбциялық бағаналы хроматография әдісі көмегімен мұнай құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың үлесі 12,3% болатындығы анықталды.

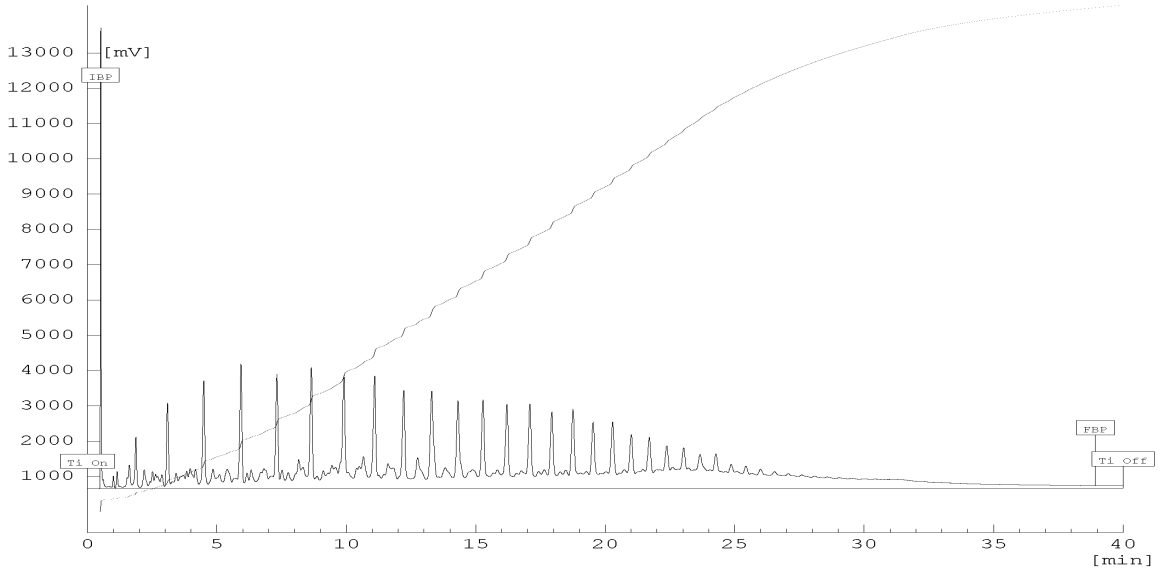
Мұнайдың физика-химиялық қасиеттері белгілі әдіспен анықталды [4], мәліметтер 1-кестеде келтірілген.

1-кесте – Құмкөл мұнайының физика-химиялық қасиеттері

№	Көрсеткіш атауы	Мәндер
1	Хлорлы тұздар концентрациясы, мг/дм^3	55,0
2	Судың массалық үлесі, %	-
3	Тығыздық, г/см^3, 20 ^{0}С-де	0,8114
4	Механикалық қоспалардың массалық үлесі, %	0,012
5	Күкірттің массалық үлесі, %*	0,073912
6	Кинематикалық тұтқырлық 20^0С-де, мм^2/с Динамикалық тұтқырлық, МПа·с	6,0387 0,0049
7	Жұмсару және қату температурасы, ^{0}С	+ 9^0С
	*Мұнай құрамындағы күкірттің массалық үлесі рентген-флюоресцентті спектрометрия көмегімен Спектроскан Макс-GV қондырғысында (РФ) анықталды.	

Әрі қарай асфальтендер мен шайырлардан тазартылған мұнайдың фракциялық (иммитациялық дистилляция арқылы) және толық құрамы мен шығу тегі (хромато-масс спектрометрия) анықталды.

Иммитациялық дистилляция әдісімен анықталған Құмкөл мұнайының фракциялық құрамы жайлы мәліметтер 2-кесте мен 1-суретте келтірілген



1-сурет – Құмкөл мұнайының фракциялық құрамы

2-кесте – Құмкөл мұнайының фракциялық құрамы

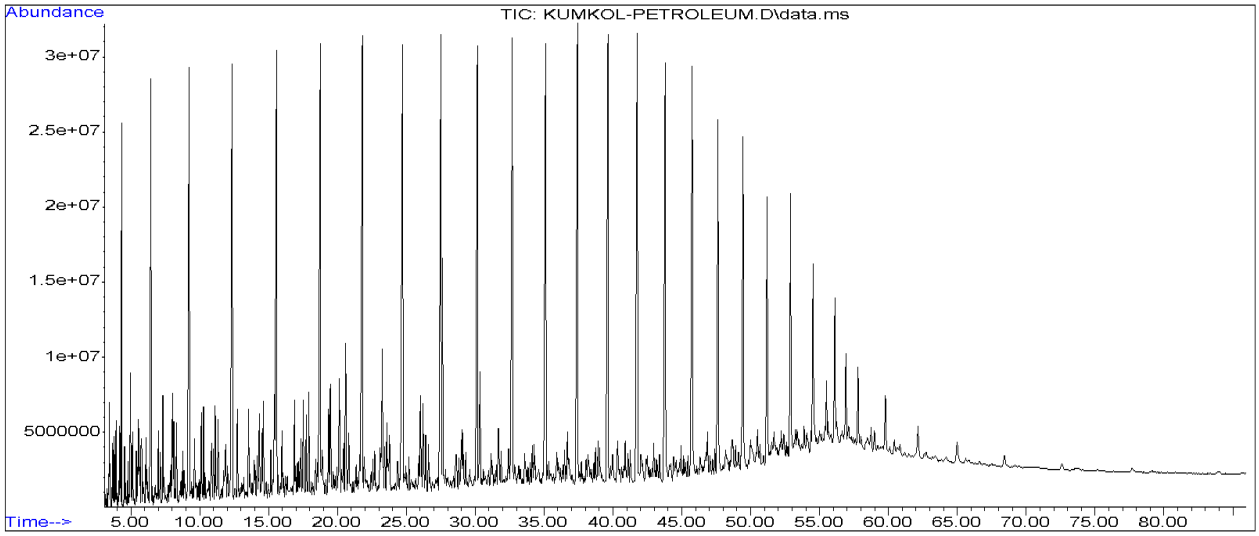
№	Шығым, %	Қайнау температурасы, ^{0}C
1	0%	66,6
2	1%	67,3
3	2%	69,1
4	5%	142,7
5	10%	175,4
6	50%	345,0
7	90%	519,2
8	95%	564,0
9	98%	613,2
10	99%	636,5
11	100%	649,4

Мұнайдың толық құрамы жайлы мәлімет 3 кесте және 2 суретте келтірілген. Асфальтендер мен шайырлардан тазартылған мұнайдың құрамындағы қосылыстардың саны 228-ге тең екендігі анықталды.

3-кесте – Құмкөл мұнайының толық құрамы

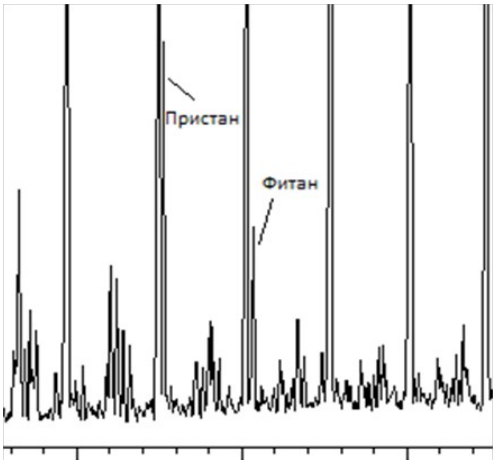
Алкандар, масс. %	Циклоалкандар, масс. %	Арендер, масс. %	Басқа да қосылыстар, масс.%
80,45	6,83	5,45	7,27

3-кестеден Құмкөл мұнайының құрамында көмірсутектердің жалпы мөлшері 92,73%-ды құрайтындығын байқауға болады, 7,27% әртүрлі күкіртті, оттекті, азотты, галоидты қосылыстардан тұрады.



2-сурет – Құмкөл мұнайының хроматограммасы

Әдеби мәліметтерде [5-6] мұнайлардағы пристанның (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) фитанға (2,6,10,14-тетраметилгексадекан) қатынасы арқылы олардың шығу тегін анықтауға болады. Егер пристанның фитанға қатынасы 3 немесе одан жоғары болатын болса ол құрлықта түзілген болып есептеледі, ал 1 немесе одан төмен болатын болса ол теңіз табанында түзілген, екеуінің аралығындағы болса жағалауға жақын теңіз табанында түзілген болып есептеледі. Біздің алған мәліметіміз (3-сурет) бойынша пристанның фитанға қатынасы – 1,8-ге тең, сол себепті Құмкөл кенішінің мұнайы жағалауға жақын теңіз табанында түзілген деген қорытынды жасауға болады.



3-сурет – Құмкөл мұнайының құрамындағы пристан мен фитанның қатынасы (хроматограмма)

Құмкөл мұнайынан алынған бензиннің көлемдік үлесі 26,8% (33-180^{0}С), керосиннің көлемдік үлесі 11,2%-ды (180-250^{0}С) құрайды. Алынған бензинін зерттеу октан санының шамасы 72,4-ке, ал моторлы октан санының шамасы 71,1-ге тең екенін көрсетті. Алынған бензиннің жану жылуы 46,679 кДж/г, керосин мен мазуттың жану жылулары 45,500 және 31,414 кДж/г-ға тең екендігі анықталды (4-кесте).

4-кесте – Мұнай өнімдерінің қасиеттері

№	Өнім атауы	Шығымы, көлем.,%	Қайнау температурасы, ^{0}С	Зерттеу октан саны	Жану жылуы, КДж/г
1	Бензин	26,8	33-180	72,4	46,679
2	Керосин	11,2	180-250	-	45,500
3	Мазут	62,0	-	-	31,414

Құмкөл мұнайынан алынған бензиннің октан санының мәні төмен болғандықтан оны көтеру мақсатында әртүрлі қатынаста абсолюттелген техникалық этил спиртін қосу арқылы бензиннің октан саны жоғарылатылды, мәліметтер 5-кестеде келтірілген.

5-кесте – Мұнайдан алынған бензиннің октан санын жоғарылату

№	Қосылған спирттің мөлшері,	Бензиннің октан саны	
		Зерттеу октан саны	Моторлы октан саны

	көлемдік үлес, %		
1	0	72,4	71,1
2	1	74,9	75,6
3	2	85,2	79,4
4	3	91,3	83,3
5	4	94,8	85,3
6	5	96,5	86,6
7	6	98,9	88,5
8	7	100	89,6

Осылайша, Құмкөл кеніші мұнайының құрамындағы асфальтендер мен шайырлардың мөлшері адсорбциялық бағаналы хроматография әдісімен, хромато-масс спектрометрия көмегімен толық құрамы, иммитациялық дистилляция арқылы фракциялық құрамы және де мұнай құрамындағы пристан мен фитанның қатынасы арқылы оның шығу тегі анықталды. Зерттелген мұнайдың құрамында алкандар 80,45%-ды, циклоалкандар 6,83%-ды, ароматты көмірсутектер 5,45%-ды, көмірсутектердің күкіртті, оттекті, азотты, галоидты және т.б. қосылыстары 5,87%-ды құрайды. Мұнайдың шығу тегі бойынша жағалауға жақын теңіз табанында түзілгендігі табылды. Мұнайды айдау арқылы өнімдер алынып, олардың құрамы мен қасиеттері зерттелді. Алынған бензиннің зерттеу октан санының шамасы 72,4-ке, жану жылуы 46,679 КДж/г-ға, керосин мен мазуттың жану жылулары 45,500 КДж/г және 31,414 КДж/г-ға сәйкес анықталды. Бензиннің октан санын жоғарылату мақсатында абсолюттелген техникалық спирт пайдаланылды. Алынған мәліметтер мұнай өңдеуде қолданыс табуы мүмкін.

ӘДЕБИЕТТЕР

1 Суербаев Х.А., Нарманова Р.А., Аппазов Н.О., Жаксылыкова Г.Ж. Химия и технология нефти и газа. Учебное пособие. – Алматы: Полиграфическая фирма «Інжу-маржан», 2011. – 152 с.

2 Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.

3 Чердабаев Р.Т. Нефть: Вчера, сегодня, завтра. – Алматы: 2009. – 352 с.

4 Рыбак Б.М. Анализ нефти. М.: Гостоптехиздат, 1962. – 889 с.

5 Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии: Учебное пособие. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 240 с.

6 Н.О. Аппазов, Д.Ж. Ниязова, Н.И. Ақылбеков, М.І. Сыздықбаев, Р.Ә. Нарманова. Ақшабұлақ мұнайының құрамын және қасиеттерін зерттеу // ЕҰУ Хабаршысы. Жаратылыстыну-техникалық ғылымдар сериясы. – 2013.-№4(95) II ч. – Б. 345-349.

REFERENCES

1 Suerbaev H.A., Narmanova R.A., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. *Himija i tehnologija nefti i gaza. Uchebnoe posobie. Almaty: Poligraficheskaja firma «Inzhu-marzhan»*, **2011**, 152 .

2 Safieva R.Z. *Fizikohimija nefti. Fiziko-himicheskie osnovy tehnologii pererabotki nefti. M.: Himija*, **1998**, 448 .

3 Cherdabaev R.T. *Neft': Vchera, segodnja, zavtra. Almaty,* **2009**, 352 .

4 Rybak B.M. *Analiz nefti. M.: Gostoptehizdat*, **1962**, 889.

5 Gordadze G.N., Giruc M.V., Koshelev V.N. *Uglevodorody nefti i ih analiz metodom gazovoj hromatografii: Uchebnoe posobie*. M.: MAKS Press, **2010**, 240.

6 N.O. Appazov, D.Zh. Niyazova, N.I. Akylbekov, M.I. Syzdykbaev, R.A. Narmanova. *EUU Habarshysy. Zharatylystanu-tehnikalyk gylymdar serijasy*. **2013**, 4(95) II ch., B. 345-349.

Резюме

Н.О. Аппазов, Н.И. Акылбеков, Д.Ж. Ниязова, М.И. Сыздыкбаев, Р.А. Нарманова

(Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, г. Кызылорда)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТИ КУМКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Применением современных физико-химических методов анализа исследованы физико-химические свойства, содержание асфальтенов и смол, происхождение (по соотношению пристана к фитану) и фракционный состав нефти Кумкольского месторождения. С помощью колоночной адсорбционной хроматографии нефть был очищен от асфальтенов и смол. Методом хромато-масс спектрометрии изучен детальный состав нефти, количественный состав соединений содержащихся в нефти вычислены

способом внутренней нормализации. В качестве библиотеки масс-спектров использована база NIST-08. Из полученной хроматограммы по соотношению 2,6,10,14-тетраметилпентадекана к 2,6,10,14-тетраметилгексадекану найдено происхождение нефти. Исследованная нефть является прибрежно-морского происхождения. Фракционный состав нефти и полученных из нее продуктов исследован имитационной дистилляцией. Были определены теплота сгорания полученных продуктов и октановое число бензина. Для повышения октанового числа бензина применен этиловый спирт. Полученные результаты могут быть применены при переработке нефти.

Ключевые слова: Кумкольское месторождение, нефть, хроматография, имитационная дистилляция, пристан, фитан, октановое число, нефтепродукты, калориметрия.

Summary

N.O. Appazov, N.I. Akylbekov, D.Zh. Niyazova, M.I. Syzdykbaev, R.A. Narmanova

(Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda)

INVESTIGATION OF COMPOSITION AND FEATURES OF THE KUMKOL OILFIELD

By the application of modern physical and chemical methods of the analysis were determined physical and chemical features, pyrobitumen and tar content, origin (as for prystane to phytane) and fractional composition of Kumkol oilfield. By means of a columnar adsorptive chromatography oil it was cleared from pyrobitumen and tar content. Detailed combination of oil was determined using chromate-mass spectrometer, quantitative constitution of compounds containing in oil calculated by internal normalization. Base NIST-08 was used as a mass spectra library. Origin of oil was found out of obtained chromatogram ratio 2,6,10,14-tetramethylpentadecane to 2,6,10,14-tetramethylhexadecane. Fractional composition of oil and its products were examined by simulation distillation. Warmth of combustion of the received products and gasoline octane ratio were defined. Ethanol is applied to increase of octane ratio of gasoline. Obtained results can be applied while oil refining.

Keywords: Kumkol oilfield, petroleum, chromatography, simulation distillation, pristane, phytane, octane ratio, oil products, calorimetry.

Поступила 14.11.2013 г.