

УДК 665.775:665.7.033

И. Р. Якупов, Г. П. Каюкова, А. Н. Михайлова,
Д. А. Феоктистов, А. И. Лахова

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАТАРСТАНА, ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Ключевые слова: битум, асфальт, состав, классификация, хроматограмма.

С применением жидкостно-адсорбционной и газовой хроматографии, ИК Фурье-спектроскопии изучены особенности компонентного, структурно-группового и углеводородного состава, а также свойства природных битумов, экстрагированных из пород, пермских отложений Татарстана. Определены классы и химические типы битумов. Дана оценка возможностей их применения.

Keywords: bitumen, asphalt, composition, classification, chromatogram.

Using liquid adsorption and gas chromatography, FTIR spectroscopy were studied characteristics of component, structural-group and hydrocarbon composition and properties of natural bitumen Tatarstan's Permian deposits. There are defined classes and chemicals types of extracted bitumen. There are assessed of the possibilities their application.

Введение

На территории современного Татарстана ещё с давних времён известны многочисленные и разнообразные по характеру поверхностные нефте- и битумопроявления [1, 2, 3, 4]. Их можно наблюдать в бассейне верхнего и среднего течения р. Шешма (Шугурово, Сугушлы, Спиридоновка, Сарабикулово, Кармалка и др.) В более позднее время в районах выходов битуминозных пород на поверхность или вблизи их был открыт ряд промышленных залежей и месторождений нефтей и природных битумов. Характерной особенностью залежей и месторождений природных битумов является то, что все они залегают в верхней части литосферы в зоне воздействия гипергенных факторов, что обусловило разнообразие и непостоянство их состава и свойств, делая это углеводородное сырьё некондиционным [5]. Тем не менее, снижение объёмов прироста запасов нефти во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и на территории России, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот альтернативных источников углеводородного сырья, в первую очередь, природных битумов.

Целью данной работы являлось оценка технологических свойств природных битумов пермских отложений Татарстана, на основании их компонентного, углеводородного и структурно-группового состава.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили 8 образцов битумов различного возраста, экстрагированных из битуминозных пород пермских отложений территории Татарстана. Экстракцию битумов из пород проводили в аппарате Сокслетта смесью органических растворителей: бензол, хлороформ, изопропиловый спирт, взятых в соотношении 1:1:1. Содержание битума оценивали весовым способом (табл. 1). Определение компонентного состава битумов проводили путем осаждения из них асфальтенов 40-кратным избытком петролейного эфира (40-70°C) и далее разделением деасфальтизата на масла и смолы методом жидкостно-адсорбционной хроматографии

на силикагеле АСК (фракция 0,25-0,5мм). Структурно-групповой состав битумов и выделенных из них асфальтенов определяли методом молекулярной инфракрасной спектроскопии [11] с применением ИК Фурье спектрофотометра «Vector» фирмы «Bruker». ИК-спектры поглощения исследуемых продуктов сравнивались по оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения, характерных для колебаний парафиновых структур при 720, 1380 и 1465 см⁻¹ (CH₂-группы > 4, CH и CH₂CH₃-группы); ароматических структур в области 1600 см⁻¹, где наблюдаются колебания C=C связей, а также в области поглощения 1740-1710 см⁻¹, где проявляются валентные колебания карбонильных групп (C=O) разных химических типов и в области поглощения 1030 см⁻¹, где наблюдается поглощение сульфоксидных групп. Полоса 1710 см⁻¹ широко используется для выяснения степени окисленности нефти при классификационном анализе природных битумов разных генетических классов.

На основании значений оптической плотности, определенной в максимумах соответствующих полос поглощения, рассчитывали спектральные коэффициенты, характеризующие химическую структуру соединений нефти: C₁ = D₁₆₀₀ / D₇₂₀ (ароматичности); C₂ = D₁₇₁₀ / D₁₄₆₅ (окисленности); C₃ = D₁₃₈₀ / D₁₄₆₅ (разветвленности); C₄ = D₇₂₀ + D₁₃₈₀ / D₁₆₀₀ (алифатичности).

Исследование индивидуального углеводородного состава n-алканов и ациклических изопреноидов насыщенной фракции битумов и нефтей выполнено на хроматографе «AutoSystem XL» с пламенно-ионизированным детектором. Использовали кварцевую колонку длиной 25м и внутренним диаметром 0,2мм, заполненную жидкой фазой SE-30. Идентификация полученных хроматограмм проведена по литературным [6] и библиотечным данным.

Результаты и обсуждение

Как следует из данных приведенных в таблице 1, компонентный состав исследованных битумов, отобранных из двух нефтебитуминозных комплексов пермской системы (уфимский и казанский ярусы), весьма неоднороден. Значительные различия на-

блюдаются в относительном содержании масел и асфальтенов.

По классификации В.А. Успенского [7], образец битума Сугушлинского месторождения, отобранный из поверхностных уфимских отложений, имеющих выход на дневную поверхность, как и битумы Алтайского, Олимпиадного и Бурейкинского месторождения из интервала глубин 82-350 м относятся к мальтам (содержание масел 40-65 мас.%).

Плотность мальт изменяется от 0,965 до 0,9945 г/см³, содержание серы в них составляет 2,43-6,66%. Наиболее высокое содержание серы 6,66% характерно для Бурейкинского битума (скв. 7064) из карбонатных отложений казанского яруса.

К классу асфальтов (с содержанием масел 25-40 мас.%) относится битум с плотностью 1,0079 из поверхностных пород Шугуровского месторождения с содержанием масел 31,3%.

По данным компонентного состава, два исследованных образца битумов: один из уфимских отложений Спиридоновского месторождения, и другой – из отложений казанского яруса Улеминского месторождения с содержанием масел от 8-8,7% и содержа-

нием асфальтенов 60,7-65,2% относятся, к классу асфальтитов. Асфальтиты представляют собой твёрдые темного цвета продукты. В асфальтитах Спиридоновского месторождения спирто-бензольные смолы преобладают над смолами бензольными, что свидетельствует о высокой степени их окисленности. В Улеминском асфальтите преобладают бензольные смолы над спирто-бензольными. Лёгкие фракции в битумах, экстрагированных из битуминозных пород, практически отсутствуют.

По классификации В.И. Муратова [8], согласно которой учитывается весь компонентный состав, класс мальт имеет более широкие пределы по содержанию масел (30-60 мас. %), смол (30-50 мас. %) и асфальтенов (0-20 мас.%). Согласно данной классификации Шугуровский битум может быть также отнесен к мальтам. Из таблицы 1 четко видны различия в компонентном составе мальт и асфальтитов. Асфальт Шугуровского месторождения занимает промежуточное положение между мальтами и асфальтитами.

Таблица 1 – Общая характеристика и компонентный состав битумов из пород пермских отложений Татарстана

Месторождение, площадь	№ скв.	Возраст	Интервал отбора, м	Литология	Содержание серы, мас. %	Выход битума мас. %	Плотность, г/см ³	Компонентный состав*					Показатели		Химический тип
								УВ	СБ	ССБ	∑ смол	Асф.	СБ/СБ	Смолы/Асф.	
Мальты															
Сугушлинское	-	P2 uf	поверх.	песчаник	4,66	5,5	0,9945	48,0	18,2	22,3	40,5	11,5	0,82	3,52	B ¹
Алтайское	9737	P2 uf	82-78	песчаник	3,60	11,2	0,9651	58,0	24,0	12,0	36,0	6,0	2,00	3,18	A ¹
Олимпиадовское	247	P2 uf	128-228	песчаник	3,82	9,8	0,9701	61,7	15,9	15,4	31,3	7,0	1,03	3,06	A ¹
Бурейкинское	7064	P2 kz	343-350	карбонат	6,66	3,9	1,0103	42,0	20,0	17,0	37,0	21,0	1,18	1,76	A ¹⁺ B ¹
Среднее:						7,6	0,9850	52,4	19,5	16,7	36,2	11,4	1,06	2,88	
Асфальт															
Шугуровское	-	P2 uf	поверх.	песчаник	4,50	4,7	1,0079	34,0	19,2	33,0	55,2	13,8	0,58	4,00	B ¹
Асфальтиты															
Спиридоновское (образец 1)	-	P2 uf	поверх.	песчаник	4,85	2,64	-	8,7	3,3	27,3	30,6	60,7	0,12	0,50	B ¹
Спиридоновское (образец 2)	-	P2 uf	поверх.	песчаник	4,58	1,05	-	8,0	3,3	23,5	26,8	65,2	0,14	0,41	B ¹
Улеминское	5	P2 kz	3,0-5,0	доломит	4,75	1,65	-	8,8	19,6	9,8	29,4	61,8	2,0	0,48	B ¹
Среднее:						1,78		8,5	8,7	20,2	28,9	62,6	0,75	0,47	

* УВ – углеводороды; СБ – смолы бензольные; ССБ – смолы спирто-бензольные

Сравнительное изучение хроматограмм исследованных битумов показало, что по классификации А.А. Петрова [5], битумы, отнесенные к классу малът, отличаются различным содержанием нормальных алканов и относятся к двум различным химическим типам: А¹ и Б¹.

К типу А¹ относятся парафинистые битумы Алтайского и Олимпиадного месторождений. На хроматограммах этих битумов (рис. 2) видны четкие пики, указывающие на присутствии в достаточно высоких концентрациях н-алканов состава С₁₀-С₃₆ и выше, с преобладанием гомологов выше С₂₀.

В этих битумах присутствуют так же изопреноидные алканы. На хроматограммах (рис. 1) хорошо видны пики пристана (С₁₉) и фитана (С₂₀). Отношение $\Pi + \Phi / n - C_{17} + n - C_{18} < 1$, характерно для парафинистых нефтей нижежащих девонских и каменноугольных отложений, что свидетельствует о том, что по сути дела, эти битумы являются нефтями, потерявшими легкие углеводородные фракции.

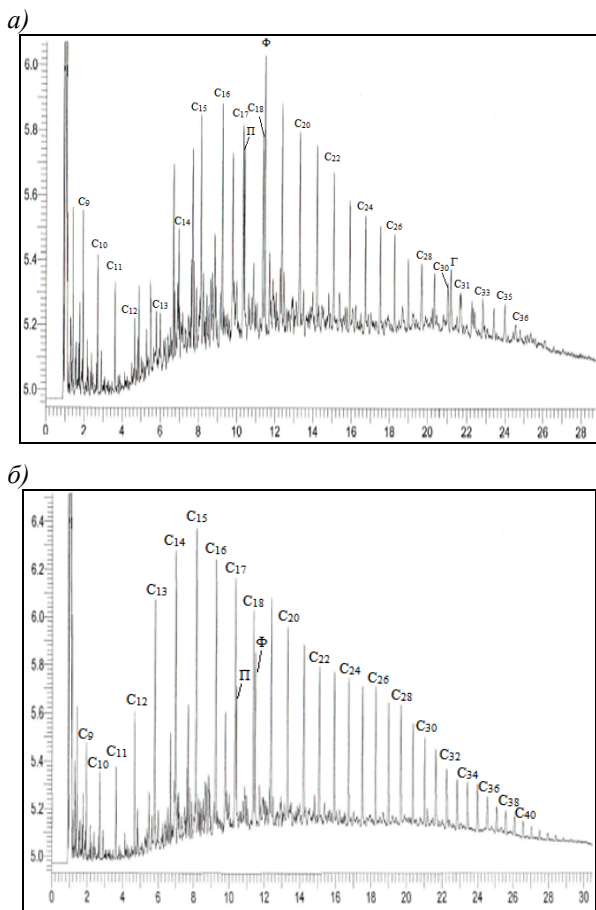


Рис. 1 – Хроматограммы битумов из пород: а) - Олимпиадовского месторождения (тип А¹); б) - Алтайского месторождения (тип А¹); С₁₀-С₄₃-н-алканы Г – гопан, П – пристан(С₁₉) Ф- фитан(С₂₀)

Хроматограммы битумов из пород, имеющих выход на дневную поверхность Сугушлинского и Шугуровского месторождений схожи, в них практически отсутствуют н-алканы и видны только пики, принадлежащие высокомолекулярным пентациклическим гопанам составом С₂₇-С₃₅ (рис. 2) [5].

В битуме Бурейкинского месторождения из карбонатных пород (рис. 3), отобранных в интервале глубин 343-350 м, так же преобладают высокомолекулярные полициклические углеводороды, но в отличие от выше рассмотренных битумов на данной хроматограмме присутствуют пики, принадлежащие н-алканам состава С₁₀-С₂₅ с максимальной концентрации при С₁₃. Отношение $\Pi + \Phi / n - C_{17} + n - C_{18} < 1$, так же как и в битумах парафинистого типа А¹. Поэтому данный битум может быть отнесен к смешанному типу А¹ + Б¹.

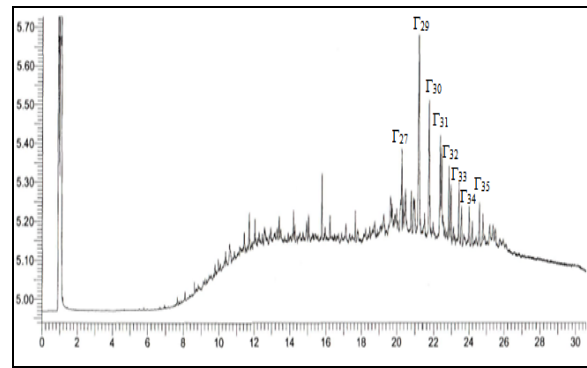


Рис. 2 – Хроматограмма битума из поверхностных отложений Шугуровского месторождения (тип Б¹)

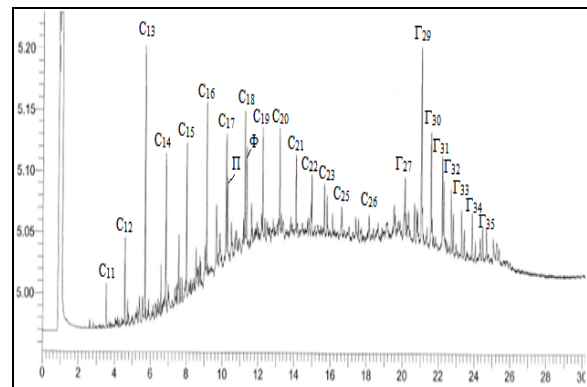


Рис. 3 – Хроматограмма битума из пород Бурейкинского месторождения (тип А¹+Б¹)

Судя по хроматограммам (рисунок 5), в асфальтах Спиридоновского и Улеминского месторождений, в основном, преобладают высокомолекулярные полициклические нафтеновые углеводороды ряда гопа на состава С₂₇-С₃₅, н-алканы в составе асфальтитов практически отсутствуют. На хроматограммах этих битумов видны лишь незначительные пики, указывающие на их присутствии, в областях элюирования как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных углеводородов.

Таким образом, по данным ГЖХ анализа исследованные битумы разделяют на 3 типа, в соответствии с их отличительными особенностями по распределению н-алканов. Важно отметить, что класс малът весьма неоднороден по углеводородному составу. В этот класс входят битумы как содержащие в значительных количествах н-алканы (Алтайское и Олимпиадное месторождения), так и гипергенно-измененный битум из поверхностных отложений

Сугушлинского месторождения с низким содержанием н-алканов.

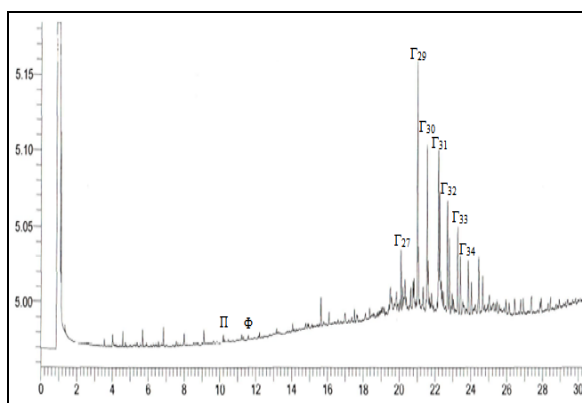


Рис. 4 – Хроматограмма битумов из пород Спиридоновского месторождения (тип Б¹)

Таблица 2 – Характеристика битумов из пород пермских отложений Татарстана методом ИК-Фурье спектроскопии

Месторождение, площадь	Оптическая плотность D в макс полосы поглощения при λ, см ⁻¹							Спектральные показатели *				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Мальты												
Сугушлинское	0,203	0,645	0,406	1,822	0,873	0,406	0,173	2,35	0,354	0,48	2,58	0,223
Алтайское	0,030	0,168	0,193	1,980	0,853	0,162	0,228	0,85	0,085	0,43	5,60	0,082
Олимпиадовское	0,036	0,147	0,183	1,975	0,822	0,086	0,279	0,66	0,074	0,42	6,02	0,044
Бурейкинское	0,122	0,558	0,492	1,817	1,010	0,421	0,294	1,67	0,307	0,56	2,65	0,232
Асфальт												
Шугуровское	0,071	0,289	0,274	1,949	0,954	0,299	0,218	1,26	0,148	0,49	4,28	0,153
Асфальтиты												
Спиридоновское (образец 1)	0,766	1,381	1,376	1,985	1,594	0,594	0,127	10,83	0,695	0,80	1,25	0,30
Спиридоновское (образец 2)	0,746	1,421	1,411	1,985	1,584	0,614	0,142	9,94	0,716	0,80	1,22	0,31
Улеминское	0,487	1,259	0,695	1,888	0,909	0,482	0,193	3,6	0,667	0,48	1,59	0,255

* C₁=D₁₆₁₀/D₇₂₀; C₂=D₁₇₁₀/D₁₄₆₅; C₃=D₁₃₈₀/D₁₄₆₅; C₄=(D₇₂₀+D₁₃₈₀)/D₁₆₀₀; C₅=D₁₀₃₀/D₁₄₆

Наиболее высокими значениями ароматичности C₁=D₁₆₁₀/D₇₂₀ (9,94-10,83), окисленности C₂=D₁₇₁₀/D₁₄₆₅ (0,695-0,716) и осерненности C₅=D₁₀₃₀/D₁₄₆₅ (0,30-0,31) характеризуются образцы асфальтита Спиридоновского месторождения. Низкие значения показателя алифатичности C₄=(D₇₂₀/D₁₃₈₀)/D₁₆₀₀ (1,22-1,25) указывают на отсутствие в их составе н-алканов. Спектральные данные подтверждают высокую степень окисленности асфальтитов.

Парафинистые битумы Алтайского и Олимпиадного месторождений отличаются более высокими значениями показателя алифатичности C₄=5,60-6,02 и наименьшими значениями показателей ароматичности C₁=0,66-0,82, окисленности C₂=0,074-0,085 и осерненности C₅=0,044-0,082, что согласуются с данными ГЖХ-анализа этих битумов. Промежуточное положение по спектральным параметрам занимают битумы Шугуровского, Сугушлинского и Бу-

рейкинского месторождений. Степень разветвленности парафиновых структур в ряду исследованных битумов, за исключением Спиридоновского асфальтита, изменяется в достаточно узких пределах C₃=D₁₃₈₀/D₁₄₆₅ (0,42-0,56). Для Спиридоновского битума этот показатель несколько выше C₃=0,80.

В последние годы асфальтиты используются при производстве неокисленных битумов для дорожного строительства [9]. Это связано с тем, что нефтяные битумы, в отличие от природных, применяемые в качестве строительных материалов, наряду со многими положительными качествами, имеют существенный недостаток – нестабильность их товарных свойств. Природные битумы наиболее устойчивы к атмосферным и химическим воздействиям.

Анализ показал, что увеличение значений показателя ароматичности сопровождается закономерным снижением значения показателя алифатичности с коэффициентом корреляции R=0,8. Это свидетель-

ствуется о том, что под воздействием природных факторов [10] наблюдается закономерное изменение химического состава природных битумов и спектральные коэффициенты отражают эти изменения. Следовательно, они так же могут быть использованы для классификации природных битумов.

Выводы

1. На основании отличительных особенностей компонентного состава проведена дифференциация битумов по классификации В.А. Успенского на три класса: мальты, асфальты и твердые асфальтиты. Асфальтиты, по сравнению с мальтами, характеризуются более высоким содержанием смол, асфальтенов и общей серы. Эти битумы являются наиболее гипергенно-преобразованными природными продуктами под воздействием химического и биохимического окисления, вторичного осернения и выветривания.

2. Неоднородность химического состава исследованных битумов из пород позволяет их использовать в качестве сырья для производства различных продуктов нефтехимии и промышленных материалов. Парафинистые битумы типа А¹ можно рекомендовать для производства авиационных и дизельных масел с улучшенными вязкостно-температурными свойствами. Битумы типа Б¹ - асфальты и асфальтиты являются наиболее благоприятным сырьем в производстве кровельных материалов, дорожных и строительных битумов. Твердые асфальтиты с высоким содержанием могут быть использованы в качестве дисперсной фазы при производстве неокисленных битумов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-45-02689.

Литература

1. Хисамов Р. С. и др. Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан // Георесурсы. – 2007. – Т. 22. – №. 3. – С. 10-10.
2. Муслимов Р. Х., Войтович Е. Д. Геологические условия размещения пермских природных битумов на территории Татарстана // Муслимов РХ Научные труды.–М.: Закон и порядок. – 2007. – С. 384-387.
3. Хисамов Р. С. и др. Геологоразведочные работы в Республике Татарстан: ретроспектива и перспективы // Георесурсы. – 2011. – №. 1. – С. 37.
4. Гатиятуллин Н. С. Особенность пространственного размещения пермских битумов и нижележащих залежей нефти на территории Республики Татарстан // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – №. 3. – С. 12.
5. Петров А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М.: Наука, 1984.- 264 с.
6. Богомолов А.И. Современные методы исследования нефтей / А.И. Богомолов, М.Б. Темялко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984.- 431с.
7. Успенский В.А. Основы генетической классификации битумов /В.А. Успенский [и др.] // Тр. ВНИГРИ. Вып.230.– Л.: Ленинградское отделение, 1964. – С.5-267.
8. Каюкова Г.П. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана /Каюкова Г.П. [и др.]. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
9. Колбановская А.С. Дорожные битумы /А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973.-255с.
10. Хисамов Р.С. Геология и освоение залежей природных битумов Республики Татарстан / Р.С. Хисамов [и др.]. - Казань: Изд-во «Фэн» Академия наук РТ, 2007.-295 с.

© **И. Р. Якупов** – магистр каф. «Химическая технология переработки нефти и газа» КНИТУ, yakupov25@mail.ru; **Г. П. Каюкова** – д-р хим. наук, проф. каф. «Химическая технология переработки нефти и газа» КНИТУ, kayukova@iopc.ru; **А. Н. Михайлова** – аспирант ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, stasu07@mail.ru; **Д. А. Феоктистов** – асп. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, brorius@inbox.ru; **А. И. Лахова** – асп. каф. «Химическая технология переработки нефти и газа» КНИТУ.

© **I. R. Yakupov** – I undergraduate year of study KRNTU, yakupov25@mail.ru; **G. P. Kaykova** – professor KRNTU, kayukova@iopc.ru; **A.N. Mikhailova** – PhD student, Kazan Scientific center Russian academy of sciences, stasu07@mail.ru; **D. A. Feoktistov** - PhD student, KFU, stasu07@mail.ru; **A. I. Lakhova** – PhD student, KNRTU.