

# Влияние микроволнового воздействия на извлечение и состав природных битумов из битуминозных пород и свойства их асфальтенов

**И.М. Абдрафикова**  
аспирант<sup>1</sup>  
[nofretary@mail.ru](mailto:nofretary@mail.ru)

**Г.П. Каюкова**  
д.х.н., в.н.с.<sup>2</sup>  
[galina.kayukova@rambler.ru](mailto:galina.kayukova@rambler.ru)

**С.М. Петров**  
к.т.н., м.н.с.<sup>2</sup>  
[psergeim@rambler.ru](mailto:psergeim@rambler.ru)

**Ю.М. Ганеева**  
к.х.н., н.с.<sup>2</sup>  
[ganeeva@iopc.ru](mailto:ganeeva@iopc.ru)

**Д.В. Горячих**  
ст. специалист<sup>3</sup>  
[degol85@gmail.com](mailto:degol85@gmail.com)

<sup>1</sup> КНИТУ, Казань, Россия

<sup>2</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>3</sup> ООО «Промышленная химия», группа компаний «Миррико», Казань, Россия

**В последние годы учеными активно разрабатываются интегрированные технологии, которые заключаются в совмещении тепловых методов воздействия на продуктивный пласт с волновыми процессами. Однако влияние микроволнового излучения на нефтяные и битумные среды изучено недостаточно, что требует проведения более глубоких научных исследований в данном направлении. Проведена оценка эффективности извлечения высокомолекулярных углеводородов из битуминозных пород при микроволновом воздействии. Выявлены особенности изменения элементного, компонентного, структурно-группового и углеводородного состава битумов в зависимости от их химических типов и режимов микроволнового воздействия. Получены новые данные об изменении структуры и свойств асфальтенов при микроволновом**

## Введение

Одно из направлений наращивания ресурсной базы углеводородов является освоение нетрадиционных источников углеводородного сырья, среди которых ведущее место занимают природные битумы и близким к ним по физико-химическим свойствам тяжелые нефти. В течение следующих нескольких десятилетий роль их в энергетическом балансе будет значительно увеличиваться вследствие изменения структуры запасов традиционной нефти в сторону ухудшения и необходимостью их воспроизводства [1–6]. Согласно данным геологических служб США и Канады, только в Северной Америке запасы углеводородов, содержащиеся в нетрадиционных источниках, больше, чем запасы традиционных нефти и газа всего Ближневосточного региона, более 1 трлн. баррелей в Канаде и столько же в США. Хотя это и огромные запасы, их разработка — дело большой сложности. Россия также располагает существенными запасами сверхтяжелых нефтей и природных битумов, в том числе, и в районах добычи нефти [1–3]. Несмотря на то, что в распределенном фонде недр числятся крупные месторождения тяжелых нефтей, их промышленное освоение идет медленными темпами, а месторождения природных битумов — находятся в стадии становления. Одна из основных причин — низкая рентабельность (или не рентабельность) их освоения. По мнению специалистов [2] в рыночных условиях промышленно-значимыми считаются рентабельные запасы месторождений углеводородов. Следовательно, для пополнения ресурсной базы углеводородов за счет нетрадиционных видов углеводородного сырья необходим поиск и промышленное внедрение экономически выгодных технологий их освоения.

Природные битумы по своему составу и физико-химическим свойствам существенно отличаются от обычных нефтей повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, нефтяных кислот, сернистых соединений и металлов, а также высокими значениями плотности и вязкости [3]. Методы их добычи связаны в основном с двумя проблемами:

- 1) неблагоприятные коллекторские свойства — низкая теплопроводность, малая проницаемость, отсутствие пластовой энергии;
- 2) органическая часть битуминозных пластов находится в малоподвижном состоянии.

Наиболее широко применяемые технологии добычи тяжелых нефтей и природных битумов связаны с тепловым воздействием на призабойные зоны скважин и закачкой в пласт теплоносителей [4]. Увеличение нефтеотдачи пластов при закачке теплоносителя достигается за счет снижения вязкости нефти под воздействием тепла, что способствует

улучшению охвата пласта и повышает коэффициент вытеснения. В качестве рабочих агентов используются горячая вода, пар, горячий полимерный раствор и т. д.

За период опытно-промышленной разработки месторождений природных битумов на территории Татарстана разработаны и прошли апробацию ряд технологий, включающих внутрислоевого горения, тепловое воздействие на пласт путем закачки пара и парагаза и др. [3]. В последние годы особый интерес привлекают интегрированные технологии, совмещающие тепловое воздействие на продуктивный пласт с волновыми процессами [7–16]. Применение микроволнового воздействия для нагрева пластов с низкой теплопроводностью и малой проницаемостью, содержащих малоподвижную тяжелую нефть или неподвижный природный битум, является одним из перспективных направлений в создании новых и совершенствовании существующих технологий [8].

Цель работы — выявление закономерностей в изменении состава высокомолекулярных компонентов битуминозных пород в процессах микроволнового воздействия и оценка возможности извлечения из них углеводородов.

## Обсуждение результатов

Объектами исследования служили два типа образцов битуминозных песчаников из отложений пермского возраста Шугуровского и Спиридоновского месторождений, экстракты из этих пород и выделенные из них асфальтены, а также продукты их превращений при микроволновом воздействии. Отличительной особенностью данных месторождений является выход битуминозных пород на дневную поверхность. На таких расконсервированных залежах, в зонах активного водообмена, произошла потеря легких фракций, а оставшиеся нефтяные компоненты испытали воздействие различных гипергенных факторов, которые привели к утяжелению их состава и образованию малоподвижных сверхтяжелых нефтей и твердых битумов [6]. Битуминозные песчаники этих месторождений имеют темно-бурю окраску, содержат камнеподобные включения и характеризуются крайней неоднородностью своего вещественного состава. Залежи битумов залегают в них в виде линз небольших размеров и прослоев.

В работе [17], на примере шугуровского битуминозного песчаника, нами показано, что с увеличением первоначального количества воды в опыте до 60% и продолжительности микроволнового воздействия до 30 мин. — выход битума увеличивается. В связи с этим, опыты по микроволновой обработке битуминозных пород и выделенных из них асфальтенов проведены при

## воздействию и о составе жидких продуктов их деструкции.

### Материалы и методы

- Опыты по микроволновой обработке битуминозных пород и выделенных из них асфальтенов проведены в микроволновой печи Elenberg MS-1400 с выходной мощностью 600 Вт при интенсивной циркуляции воздуха в системе. Образцы пород подвергали микроволновому излучению при трех режимах: 15, 30 и 60 мин, которым соответствовали следующие температуры: 145, 230 и 360°C.
- Определение содержания органического вещества в породе до и после опытов проводили методом термического анализа на дериватографе Q-1500D фирмы MOM.
- Экстракты из пород и жидкие продукты конверсии асфальтенов исследовали методами жидкостно-адсорбционной хроматографии, на силикагеле АСК с выделением углеводородной части и двух групп смол: бензольных и спирто-бензольных.
- Определение структурно-группового состава экстрактов из пород и асфальтенов проводили методом ИК Фурье спектроскопии на инфракрасном спектрофотометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.
- Исследование индивидуального углеводородного состава n-алканов и ациклических изопреноидов насыщенных фракций нефтей и битумов выполнено на хроматографе AutoSystem XL фирмы Perkin Elmer с использованием пламенно-ионизационного детектора (FID) и высокоэффективной кварцевой капиллярной колонки с фазой SE 30.
- Элементный состав асфальтенов определяли методом сжигания на полуавтоматическом CHN-анализаторе.

### Ключевые слова

нефть, природный битум, состав, свойства, высоковязкий, асфальтены, СВЧ, микроволновое воздействие

первоначальном содержании воды в системе – 60% к весу исходной породы. В аналогичных условиях проведена микроволновая обработка асфальтенов.

Жидкие продукты опытов извлекали из породы и смывали с асфальтенов смесью растворителей, состоящей из хлороформа, бензола и изопропилового спирта, взятых в соотношении 1:1:1 по объему, в аппарате Сокслета. Содержание экстрактов оценивали весовым способом к весу исходной навески.

**Исследование битуминозных пород.** Исследованные образцы битуминозных песчаников отличаются содержанием органического вещества в породе (табл. 1). Так, в образце 1 (Шугуровское месторождение) содержание органического вещества составляет 6,1%, в то время как в образце 2 (Спиридоновское месторождение) его содержание почти в 2 раза ниже и составляет 3,7%. Более тяжелым фракционным составом отличается органическое вещество пород Шугуровского месторождения. Для сравнительной характеристики фракционного состава органического вещества использовали показатель

$$F = m_1/m_2,$$

характеризующий отношение потерь массы на различных стадиях деструкции. После микроволновой обработки битуминозных пород в различных режимах (от 15 мин. до 60 мин.) наблюдаются определенные изменения в вещественном составе. Во-первых, удаляется из породы вода. Содержание воды после микроволновой обработки составляет от сотых долей до 1,5%. Во-вторых, идет снижение содержания органического вещества (ОВ) в породе и утяжеление его фракционного состава. Особенно это заметно при длительном микроволновом воздействии (60 мин) на породу и сильном ее прогреве (до 360°C), что свидетельствует о протекании деструктивных процессов. В-третьих, выявляются некоторые особенности протекания микроволновых процессов, в зависимости от вещественного состава пород и типа битума, находящегося в данной породе.

Общей закономерностью микроволнового воздействия на битуминозные породы является снижение растворимого органического вещества с увеличением доли нерастворимого органического вещества (НОВ) в породах при увеличении длительности эксперимента до 60 мин. Особенно ярко проявляется это в случае битуминозной породы Спиридоновского

месторождения. Длительное воздействие в течение 60 мин приводит к снижению растворимого органического вещества в породе с 2,4 до 0,4% и увеличению в ней содержания нерастворимого органического вещества с 1,3 до 2,3%, что, по-видимому, обусловлено различной природой исходных битумов.

По компонентному составу шугуровский битум (образец 1) относится к классу мальт, а спиридоновский битум (образец 2) — к классу твердых асфальтитов из-за высокого содержания в его составе асфальтенов и смол (табл. 2). Высокое содержание асфальтенов сохраняется и в продуктах превращения данного битума при микроволновом воздействии. Образец битума 1, в отличие от образца 2, характеризуется более низким содержанием асфальтенов (13,79% против 69,80%), большим содержанием смол (52,21% против 24,80%) и углеводов (34,00% против 5,40%). В том и другом битуме содержание спиртобензольных смол преобладает над содержанием бензольных смол. В результате кратковременного микроволнового воздействия (15 мин) в 1 образце увеличивается содержание углеводов и снижается содержание спиртобензольных смол. С увеличением времени опыта до 60 мин наблюдается увеличение содержания асфальтенов, снижение спиртобензольных смол и углеводов.

В аналогичном режиме микроволновой обработки битуминозного песчаника Спиридоновского месторождения, в составе битума заметно уменьшается содержание асфальтенов, но увеличивается общее содержание смол. При длительном воздействии в течение 60 минут (T=360°C) в составе извлеченных из породы продуктов, по сравнению с исходным битумом, заметно увеличивается содержание углеводов, бензольных и спирто-бензольных смол и почти в два раза снижается содержание асфальтенов. При этом в породе, как было указано выше, в два раза увеличивается содержание НОВ (табл. 1)

По данным метода ИК спектроскопии, спиридоновский битум характеризуется высокими значениями показателей ароматичности и окисленности, в то время как в структуре Шугуровского битума преобладают парафиновые структуры. Независимо от типа битумов, с увеличением продолжительности микроволнового воздействия, в их средней молекуле увеличивается доля ароматических структур при одновременном уменьшении парафиновых структур, о чем свидетельствуют значения спектральных показателей: ароматичности ( $C_1 = D_{1600}/D_{720}$ ) и парафинистости ( $C_4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ ), а также увеличиваются значения показателя окисленности ( $C_2 = D_{1710}/D_{1465}$ ). Можно полагать, что при высоких температурах микроволновое воздействие приводит к протеканию процессов окислительного крекинга.

Обращает на себя внимание состав продукта микроволнового воздействия на битуминозную породу Спиридоновского битума. Несмотря на сравнительно высокую степень его ароматичности и природной окисленности, с увеличением интенсивности микроволнового воздействия (60 мин), в его составе увеличивается содержание парафиновых структур, что подтверждается значением показателя парафинистости ( $C_4$ ) и данными ГЖХ анализа (табл. 3, рис. 1).

Режимы микроволновой обработки*	Содержание ОВ в породе, % мас.				Потери массы по стадиям деструкции ОВ, % мас.		
	воды	Σ ОВ	НОВ	РОВ	m <sub>1</sub> I стадия	m <sub>2</sub> II стадия	F1=m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub>
<b>Шугуровский битум</b>							
1. Битуминозная порода до обработки	0,6	6,1	0,8	5,3	2,5	3,6	0,69
1.1. Время — 15 мин., T=145°C	0,2	6,3	0,9	5,4	2,5	3,8	0,66
1.2. Время — 30 мин., T=230°C	0,3	5,7	1,1	4,6	2,7	4,4	0,61
1.3. Время — 60 мин., T=360°C	0,3	5,0	1,5	3,5	1,5	3,5	0,43
<b>Спиридоновский битум</b>							
2. Битуминозная порода до обработки	1,5	3,7	1,3	2,4	1,5	1,9	0,8
2.1. Время — 15 мин., T=145°C	0,5	3,5	1,6	1,9	1,5	1,5	1,0
2.2. Время — 30 мин., T=230°C	0,4	3,2	1,7	1,5	1,4	1,8	0,8
2.3. Время — 60 мин., T=360°C	0,1	2,7	2,3	0,4	0,9	1,8	0,5

Таб. 1 — Характеристика битуминозных пород до и после микроволнового воздействия по данным термического анализа

По данным ГЖХ анализа в составе спиридоновского битума происходит увеличение содержания н-алканов состава  $C_{10}$ - $C_{16}$  относительно их высокомолекулярных гомологов состава  $C_{23}$ - $C_{29}$ , а также увеличение содержания н-алканов относительно содержания пентациклических гопанов состава  $C_{29}$ - $C_{35}$  (рис. 1, 2). В интервале н- $C_{13}$ - $C_{26}$  наблюдается преобладание н-алканов с четным числом углеродных атомов, по сравнению с н-алканами с нечетным числом углеродных атомов, как и в исходном битуме. Важно отметить, что преобладание четных н-алканов наблюдалось и в продуктах гидротермальных преобразований данного битума [18].

Изменения в углеводородном составе битума находят свое отражение в увеличении значений хроматографических показателей  $\Sigma$ н-алканов/ $\Sigma$ гопанов с 3,86 до 8,96 и  $C_{16}$ - $C_{22}$ / $C_{23}$ - $C_{29}$  с 2,71–4,70. Микроволновое воздействие не приводит к изменению значений генетического показателя пристан/фитан, которое сохраняется на уровне 0,87–0,92.

С учетом температурного фактора, связанного с длительностью эксперимента, можно предполагать, что извлекается наиболее легкая термически преобразованная часть битума, а асфальтены претерпевают термические преобразования, приводящие к образованию нерастворимых углистых веществ, которые не извлекаются из породы.

Для подтверждения этого факта, в аналогичных условиях был проведен опыт по микроволновой обработке битума, предварительно экстрагированного из породы, а также выделенных из него асфальтенов.

**Влияние микроволнового воздействия на состав и свойства асфальтенов.** В продуктах микроволновой обработки спиридоновского битума (60 мин), экстрагированного из породы (табл. 2), наблюдается высокое содержание асфальтеноподобных веществ (80,35%), которые состоят из двух фракций: одна из которых (фракция А), в количестве 26% состоит из растворимых в бензоле асфальтенов, а другая (фракция Б) содержит нерастворимые в бензоле вещества (54,35%) типа карбенов и карбоидов.

Микроволновая обработка непосредственно асфальтенов в аналогичных условиях эксперимента приводит к тем же самым результатам: происходят существенные изменения структуры и свойств асфальтенов, приводящих к изменению их фазового состава. Большая часть состава асфальтенов, теряет основной признак асфальтенов — растворимость в ароматических растворителях, и переходит в класс нерастворимых веществ типа карбенов и карбоидов. Наличие растворимых и нерастворимых (preasphaltenes) компонентов асфальтенов в продуктах их термокаталитических превращений так же установлено в работе [5]. Протекание процессов карбонизации структуры асфальтенов под воздействием температурного фактора и микроволнового излучения подтверждается данными элементного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии (табл. 3–5, рис. 1). По данным элементного анализа (табл. 4), в структуре асфальтенов снижается содержание азота и увеличивается содержание фосфора, железа и алюминия. Содержание серы остается достаточно высоким. Сера, по-видимому, участвует в процессах поликонденсации их структуры.

Данные спектрального анализа подтверждают структурные изменения в асфальтенах при микроволновом воздействии в направлении их поликонденсации и дальнейшей карбонизации (табл. 5). Асфальтены, нерастворимые в обычных для них растворителях (фракция Б), по сравнению с асфальтенами (фракция А), содержат больше ароматических фрагментов, кислородных и сульфоксидных групп.

Высокая степень ароматичности асфальтенов фракции Б подтверждается данными ЭПР анализа (рис. 3). В асфальтенах после различных режимов их микроволновой обработки увеличивается концентрация свободных радикалов ( $R^{\cdot}$ ) относительно четырехвалентного ванадия ( $V^{4+}$ ), входящего в состав порфириновых комплексов. Это приводит к увеличению значений показателя  $R^{\cdot}/V^{4+}$ , однако для режимов обработки от 15 до 30 мин изменения незначительны. В то время как для асфальтенов, подвергшихся длительной микроволновой обработке, значения данного показателя существенно повышаются. Причем для карбонизированных нерастворимых асфальтенов (фракция Б) до весьма высоких значений: 11,80 и 15,28 соответственно.

При добыче и переработке тяжелых нефтей и природных битумов важную роль играют асфальтены. Асфальтены представляют собой весьма сложные полициклические структуры, углеродный скелет которых содержит нафтеновые, ароматические и гетероатомные циклы с алифатическими радикалами. Крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы. Наиболее характерные

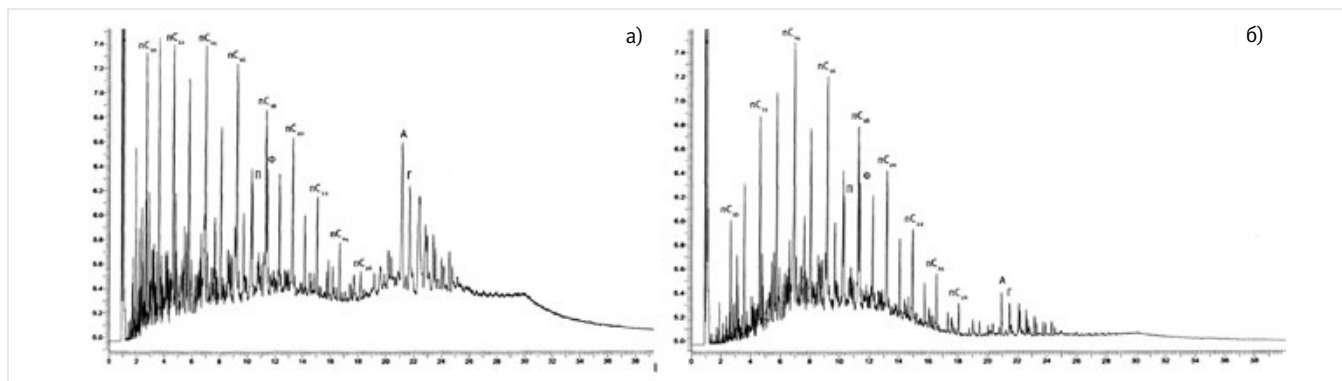


Рис. 1 — Хроматограммы углеводородных фракций спиридоновского битума, извлеченного из битуминозной породы после микроволновой обработки в течение разного времени: а) 15 мин (145°C), б) 60 мин (230°C), П — пристан, Ф — фитан, А — адриантан, Г — гопан

Режимы микроволновой обработки*	Компонентный состав, мас. %					Отношения	
	УВ	СБ	ССБ	Σсмол	Асф.	СБ/ССБ	Смолы/Асф.
<b>Шугуровское месторождение</b>							
1. Экстракт из породы до обработки	34,00	19,21	33,00	52,21	13,79	0,58	3,78
1.1. Время — 15 мин, T=145°C	39,54	19,53	25,81	45,34	15,12	0,75	3,00
1.2. Время — 30 мин, T=230°C	31,05	18,07	23,95	42,02	26,89	0,75	1,56
1.3. Время — 60 мин, T=360°C	25,86	18,25	22,05	40,30	33,84	0,83	1,19
<b>Спиридоновское месторождение</b>							
2. Экстракт из породы до обработки	5,40	2,20	22,6	24,80	69,80	0,10	0,36
2.1. Время — 15 мин, T=145°C	6,86	2,36	25,01	27,37	65,77	0,09	0,42
2.2. Время — 30 мин, T=230°C	7,32	2,44	34,96	37,40	55,28	0,07	0,68
2.3. Время — 60 мин, T=360°C	26,24	6,48	34,85	41,33	32,43	0,19	1,27
<b>Экстракт спиридоновского битума</b>							
3. Время — 60 мин, T=360°C	6,06	3,25	10,34	13,59	Σ80,35 фр. А 26,00    фр. Б 54,35	0,31	0,17

Таб. 2 — Компонентный состав экстрактов из битуминозных пород до и после микроволнового воздействия

заместители в циклах — алкилы с небольшим количеством углеродных атомов и функциональных групп, например, кислородсодержащих группировок: карбонильных, карбоксильных, гидроксильных и эфирных, а также сульфоксидных и меркаптогрупп. Асфальтены склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, представляющих собой ассоциаты плоских молекул с расстоянием между ними около 0,40 нм. В нефтяных и битумных системах асфальтены способны адсорбировать смолы, парафины и другие высокомолекулярные углеводороды, которые образуют сольватную оболочку их надмолекулярной структуры [19, 20].

Микроволновое воздействие на асфальтены приводит к разрушению их надмолекулярных ассоциатов, в результате чего они теряют от 2,67 до 5,26% своей массы в виде растворимого органического экстракта (табл. 6) и их структура, следовательно, приобретает более карбонизированный характер.

Жидкие продукты характеризуются высоким содержанием спирто-бензольных смол, склонных к ассоциации. Содержание углеводородов и бензольных смол, как и в исходном битуме достаточно низкое. Резкое увеличение содержания бензольных и снижение содержания спирто-бензольных смол в наиболее длительном эксперименте, сопровождающемся

подъемом температуры до 360°C свидетельствует не только об ослаблении межмолекулярных связей ассоциированных с асфальтенами фрагментов смол и других высокомолекулярных компонентов, но и о протекании процессов термической их деструкция [19]. Так, по данным хромато-масс-спектрометрии (рис. 4) в жидких продуктах конверсии асфальтенов присутствует гомологический ряд n-алканов состава C<sub>13</sub>-C<sub>35</sub> (m/z 71) и в заметных концентрациях — n-алкены (m/z 69) состава C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> и C<sub>20</sub>, что подтверждает наличие длинных алифатических цепей в структуре асфальтенов и их нестабильность в условиях микроволнового воздействия. Как и в исходном битуме среди n-алканов состава C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub> преобладают гомологи с четным числом атомов углерода. Среди высокомолекулярных гомологов преобладают n-алканы состава C<sub>27</sub> и C<sub>29</sub> с нечетным числом атомов углерода.

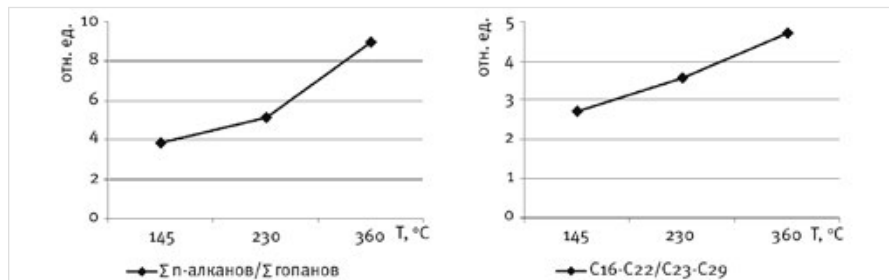


Рис. 2 — Изменение хроматографических показателей углеводородного состава спиридоновского битума  $\Sigma$  n-алканов/ $\Sigma$  гопанов и C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>/C<sub>23</sub>-C<sub>29</sub> в зависимости от температуры опыта

Режимы микроволновой обработки*	Оптическая плотность D в максимуме поглощения I, см <sup>-1</sup>							Спектральные показатели*				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
<b>Битум из пород Шугуровского месторождения</b>												
1. Экстракт из породы до обработки	0,07	0,29	0,27	1,959	0,95	0,29	0,22	1,26	0,15	0,49	4,28	0,15
1.1. Время — 15 мин, T=145°C	0,09	0,33	0,28	1,91	0,87	0,31	0,18	1,60	0,17	0,46	3,70	0,16
1.2. Время — 30 мин, T=230°C	0,27	0,54	0,40	1,97	0,92	0,27	0,21	1,88	0,27	0,47	2,84	0,14
1.3. Время — 60 мин, T=360°C	0,42	1,04	0,54	1,86	0,89	0,23	0,27	2,02	0,56	0,48	2,13	0,13
<b>Битум из пород Спиридоновского месторождения</b>												
2. Экстракт из породы до обработки	0,78	1,89	1,38	1,78	1,10	0,36	0,21	6,58	1,06	0,62	0,95	0,20
2.1. Время — 15 мин, T=145°C	0,80	1,86	1,48	1,92	1,10	0,28	0,22	6,67	0,97	0,57	0,89	0,15
2.2. Время — 30 мин, T=230°C	0,87	1,91	1,37	1,58	0,89	0,14	0,16	8,29	1,21	0,57	0,79	0,09
2.3. Время — 60 мин, T=360°C	1,19	1,99	0,63	1,04	0,62	0,10	0,09	6,69	1,90	0,59	1,13	0,09
<b>Экстракт спиридоновского битума</b>												
3. Время — 60 мин., T=360°C	0,86	1,84	1,80	1,92	1,05	0,20	0,23	7,99	1,51	0,87	0,71	0,17

Таб. 3 — Характеристика экстрактов из битуминозных пород до и после микроволнового воздействия по данным ИК Фурье спектроскопии  
 \* C<sub>1</sub>=D<sub>1600</sub>/D<sub>720</sub> (ароматичности); C<sub>2</sub>=D<sub>1710</sub>/D<sub>1465</sub> (окисленности); C<sub>3</sub>=D<sub>1380</sub>/D<sub>1465</sub> (разветвленности);  
 C<sub>4</sub>=(D<sub>720</sub>+D<sub>1380</sub>)/D<sub>1600</sub> (парафинистости); C<sub>5</sub>=D<sub>1030</sub>/D<sub>1465</sub> (осерненности)

Режимы микроволновой обработки*	C	H	N	P	S	Si	Fe	Al	H/C <sub>ат</sub>
Асфальтены до обработки	71,25	8,68	1,77	0,22	7,82	0,20	0,40	0,19	1,46
Время — 15 мин, T=145°C	72,62	6,50	1,18	0,97	7,72	0,86	1,75	0,84	1,07
Время — 20 мин, T=208°C	72,38	6,59	1,07	0,61	7,64	0,55	1,10	0,53	1,09
Время — 30 мин, T=230°C	71,26	7,93	1,11	0,74	6,64	6,67	1,33	0,64	1,33
Время — 60 мин, T=360°C: Фр. А	75,22	8,60	0	0	8,86	-	-	-	1,37
Фр. Б	71,94	7,51	0	0,48	8,79	0,44	0,88	0,42	1,25

Таб. 4 — Элементный состав асфальтенов спиридоновского битума до и после микроволновой обработки

### Итоги

Результаты исследований показали, что основное влияние на извлечение битумов из битуминозных пород в процессе микроволнового воздействия оказывают исходный тип битума и время воздействия, связанное с температурным фактором. Более эффективным является кратковременное микроволновое воздействие, которое приводит к увеличению выхода экстракта, при одновременном увеличении в его составе углеводородов, и снижению содержания асфальтенов, увеличивается степень ароматичности и окисленности извлекаемых из пород битумов. Длительное воздействие на битуминозную породу, сопровождающееся увеличением влияния температурного фактора, приводит к снижению извлечения органического вещества и образованию, в случае твердого асфальтита, нерастворимых углистых веществ типа карбенов и карбоидов, не извлекаемых из породы. Микроволновая обработка асфальтенов приводит к разрушению их надмолекулярной структуры, в результате чего они теряют часть своей массы в виде органического экстракта, и их структура приобретает более карбонизированный характер.

### Выводы

В настоящее время разрабатываются новые комплексные методы увеличения нефтеотдачи пласта, совмещающие тепловые методы воздействия на пласт с волновыми. Данная работа показала, что микроволновая обработка пласта может использоваться как перспективное направление совершенствования существующих технологий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-97027 «Поволжье» / 2012

### Список используемой литературы

1. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Петров С.М. Перспективы тяжелых нефтей // ЭКО. 2012. № 1. С. 35–40.
2. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Искрицкая Н.И., Петров С.М. Стратегия развития нефтебитумного комплекса Татарстана в направлении воспроизводства ресурсной базы углеводородов // Нефть. Газ. Новации. 2012. № 2. С. 21–29.

3. Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Искрицкая Н.И., Шаргородский И.Е., Успенский Б.В., Волков Ю.А., Сагдеева М.М., Якубов М.Р., Боровский М.Я., Кемалов Р.А., Юсупова Т.Н., Копылов А.Ю., Янгуразова З.А., Петров Г.А., Плотникова И.Н., Петров С.М. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы республики Татарстан. Казань: ФЭН АН РТ, 2012. 396 с.
4. Николин И.В. Методы разработки тяжелых нефтей и природных битумов // Наука – фундамент решения технологических проблем развития России. 2007. № 2. С. 54–68.
5. Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic onversion of asphaltenes. Fuel. 2001. № 80. pp. 1131-1146.
6. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. 304 с.
7. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия, 2003. 220 с.
8. Саяхов Ф.Л., Маганов Р.У., Ковалева Л.А. Применение электромагнитного воздействия при добыче высоковязких нефтей // Изв. вузов. Нефть и газ, 1998. № 1. С. 35–39.
9. Саяхов Ф.Л., Багаутдинов Н.Я., Салихов Ю.Б. Физико-технические основы электромагнитной технологии извлечения нетрадиционных углеводородов // Вестник БГУ. 2001. № 1.
10. Батулин Ю.Я. Технологическая схема разработки Русского месторождения. Тюмень: Отчет СибНИИ НП по НИОКР, 1987.
11. Дворецкий Д.С., Нагорнов С.А., Ермаков А.А., Неизвестная С.В. Технология получения биодизельного топлива с использованием гетерофазных катализаторов и СВЧ-нагрева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2012. № 39. С. 136–143.
12. Иванов Б.Н., Гурьянов А.И., Гумеров А.М. Волновые процессы и технологии добычи и подготовки нефти. Казань: Издательство «ФЭН» АН РТ, 2009. 400 с.
13. El harfi K, Mokhlisse A., Chana M.B., Outzourhit A. Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation. Fuel, 2000, issue 7, Vol, 79, P. 733–742.
14. Битумные установки. Режим доступа: <http://www.ufa-term.ru/> (дата обращения 09.11.2007).
15. Leite L.F., Borschiver S., Canongia C., Antunes A. M. S. Survey of microwave technology potential application in heavy crude oil upgrading. ENPROMER-2 Mercosur Congress on Chemical Engineering 4 Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, Angra dos Reis RJ. ENPROMER 2005. Rio de Janeiro: e-papers, 2005.
16. Якупов А.А., Екимова А.М., Зиятдинов А.Ш., Гильманов Х.Х., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Яруллин Р.С., Мустафин Х.В., Мюллер Р.Ф. Интенсификация процесса термического пиролиза углеводородов с использованием микроволнового излучения // Нефтепереработка

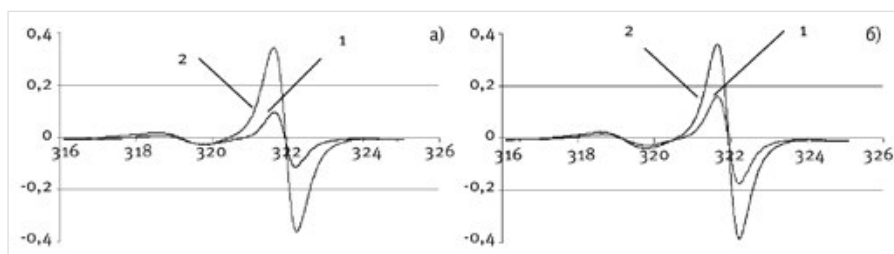


Рис. 3 — ЭПР спектры асфальтенов спиридоновского битума: а) после их микроволновой обработки (60 мин); б) после микроволновой обработки битума, экстрагированного из породы (60 мин). 1 — растворимые в бензоле асфальтены (фракция А); 2 — нерастворимые в бензоле асфальтены (фракция Б)

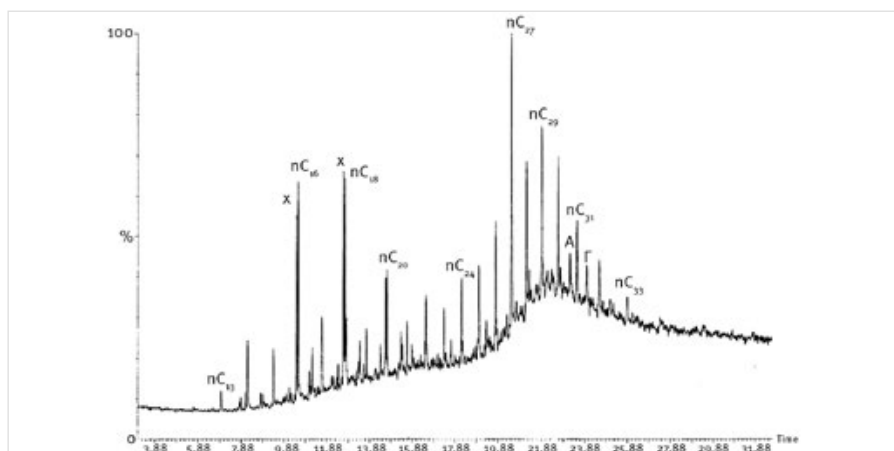


Рис. 4 — Хроматограмма по общему ионному току (ТИС) углеводородной фракции асфальтенов спиридоновского битума после их микроволновой обработки в течение 30 мин при температуре 360°C. nC<sub>13</sub>-nC<sub>33</sub> — n-алканы, X — непредельные алканы

Режимы микроволновой обработки	Оптическая плотность D в максимуме полос поглощения I, см <sup>-1</sup>							Спектральные показатели				
	1740	1710	1600	1465	1380	1030	720	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
<b>Асфальтены спиридоновского битума</b>												
Асфальтены до обработки	0,87	1,92	1,76	1,45	0,99	0,37	0,19	9,32	1,31	0,68	0,67	0,25
Время – 15 мин, T=145°C	0,89	1,86	1,62	1,50	0,94	0,31	0,15	11,08	1,24	0,63	0,67	0,21
Время – 20 мин, T=208°C	0,86	1,39	1,77	1,62	1,02	0,29	0,16	11,26	1,19	0,62	0,66	0,18
Время – 30 мин, T=230°C	0,71	1,81	1,59	1,61	1,16	0,30	0,14	11,49	1,12	0,72	0,82	0,19
Время – 60 мин, T=360°C: Фр. А	0,90	1,89	1,28	1,74	0,84	0,20	0,21	6,22	1,09	0,48	0,82	0,12
Фр. Б	0,78	1,77	1,98	1,50	1,23	0,53	0,22	8,99	1,18	0,82	0,73	0,35
<b>Асфальтены из экстракта спиридоновского битума</b>												
Время – 60 мин, T=360°C: Фр. А	0,82	1,84	1,55	1,74	0,97	0,17	0,19	6,81	0,95	0,50	0,83	0,10
Фр. Б	0,86	1,84	1,80	1,92	1,05	0,20	0,23	9,09	1,15	0,76	0,75	0,11

Таб. 5 — Характеристика асфальтенов спиридоновского битума до и после микроволнового воздействия по данным ИК Фурье спектроскопии

\*C<sub>1</sub>=D<sub>1600</sub>/D<sub>720</sub> (ароматичности); C<sub>2</sub>=D<sub>1710</sub>/D<sub>1465</sub> (окисленности); C<sub>3</sub>=D<sub>1380</sub>/D<sub>1465</sub> (разветвленности); C<sub>4</sub>=(D<sub>720</sub>+D<sub>1380</sub>)/D<sub>1600</sub> (парафинистости); C<sub>5</sub>=D<sub>1030</sub>/D<sub>1465</sub> (осерненности)

№	Режимы микроволновой обработки*	Выход экстракта	Компонентный состав, мас. %				
			УВ	СБ	ССБ	Σ смол	СБ/ССБ
2	Время – 20 мин, H <sub>2</sub> O – 200 %, T=208°C	4,05	15,70	3,50	80,80	84,30	0,04
3	Время – 30 мин, H <sub>2</sub> O – 200 %, T=230°C	5,26	16,98	1,94	81,08	83,02	0,02
4	Время – 60 мин, H <sub>2</sub> O – 200 %, T=360°C	4,98	16,43	24,76	58,81	83,57	0,42

Таб. 6 — Компонентный состав органических экстрактов с асфальтенов спиридоновского битума после их микроволновой обработки

- и нефтехимия, 2008. № 6. С. 22–24.
17. Горячих Д.В., Каюкова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Киямова А.М., Ганеева Ю.М. Влияние микроволнового нагрева на выход и состав природного битума из песчаников Шугуровского месторождения. Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов. Материалы Международно-научно-практической конф. Казань, 4–6 сентября 2007. Казань: Фэн АН РТ, 2007. С. 178–183.
  18. Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В. Гидротермальные превращения асфальтенов // Нефтехимия, 2012. Т. 52. С. 7–16.
  19. Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. 112 с.
  20. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника, 2000. 136 с.

ENGLISH

BITUMEN

## Effect of microwave exposure on the extraction and composition of natural bitumen from bituminous sands and properties of their asphaltenes

UDC 665.775.032.2

### Authors:

**Ilmira M. Abdrafikova** — ph.D. student<sup>1</sup>; [nofretary@mail.ru](mailto:nofretary@mail.ru)

**Galina P. Kayukova** — doctor of chemistry, leading research worker<sup>2</sup>; [galina.kayukova@rambler.ru](mailto:galina.kayukova@rambler.ru)

**Sergey M. Petrov** — cand.Sc. (engineering), junior research worker<sup>2</sup>; [psergeim@rambler.ru](mailto:psergeim@rambler.ru)

**Yulia M. Ganeeva** — cand.Sc. (chemistry), research worker<sup>2</sup>; [ganeeva@iopc.ru](mailto:ganeeva@iopc.ru)

**Denis V. Goryachikh** — master specialist<sup>3</sup>; [degol85@gmail.com](mailto:degol85@gmail.com)

<sup>1</sup>Kazan National Research Technology University (KNRTU), Kazan, Russian Federation

<sup>2</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation

<sup>3</sup>LLC "Promyshlennaya khimiya (Industrial chemistry)", the Group of companies "Mirriko", Kazan, Russian Federation

### Abstract

In recent years, scientists have been actively developing integrated technologies, which consist of the thermal methods of reservoir stimulation with wave processes. However, the effect of microwave radiation on the oil and bitumen systems is not studied enough, that requires a more in-depth scientific research in this area.

The efficiency of extraction of high molecular hydrocarbons from bituminous sands at microwave exposure is evaluated. The features of the element composition, component, structural-group and hydrocarbon composition of bitumen changes depending on their chemical types and modes of microwave exposure are found out. New data on the change in the structure and properties of asphaltenes under microwave exposure and the composition of the liquid products of their destruction is gained.

### Materials and methods

1. Experiments on microwave treatment of bituminous sands held in the microwave oven Elenberg MS-1400 with an output power of 600 W at the intensive circulation of air in the system. Rock samples subjected to microwave radiation in three modes: 15, 30 and 60 min, which corresponded to the

following temperatures: 145, 230 and 360°C.

2. Determination of organic matter in the rock before and after the experiments carried out by thermal analysis derivatograph Q-1500D produced by MOM.
3. The extracts from the rocks and liquid conversion products of asphaltenes were studied by use of liquid-adsorption chromatography on silica gel ASA with release of hydrocarbons and the resins of two groups: benzene and alcohol-benzene.
4. Determination of the structural-group composition of extracts from rocks and asphaltenes were determined by FTIR spectroscopy on the infrared spectrometer Vector 22 (Bruker) in the range of 4000-400 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.
5. The study of individual hydrocarbon composition of n-alkanes and acyclic isoprenoid saturated fractions of oils and bitumens was made by use of chromatograph AutoSystem XL produced by Perkin Elmer firm using a flame ionization detector (FID) and high-effective silica capillary column with a phase of SE 30.
6. The elemental composition of asphaltenes was determined by burning at the semi-automatic CHN analyzer.

### Results

In this paper researches on influence of microwave effects on the extraction of natural bitumen from bituminous sands, as well as the properties and composition of asphaltenes subjected similar treatment are done. The features of changes in the composition of the investigated products depending on their length of microwave treatment are found out. The most efficient is short-time microwave affecting which increases the yield of extract, with a simultaneous increase in its composition of hydrocarbons, and lower asphaltene content, and with the increase of aromaticity and oxidation degree of bitumen extracted from rocks.

### Conclusions

Currently new integrated methods for increasing of oil recovery, combining thermal methods of stimulation with the wave methods are developing. This study has shown that microwave treatment of formation can be used as a promising improvement of existing technologies.

### Keywords

oil, natural bitumen, composition, properties, high-viscous, asphaltenes, super-high frequency (SHF), microwave affecting

### References

1. Muslimov R.Kh., Romanov G.V., Kayukova G.P., Yusupova T.N., Petrov S.M. *Perspektivy tyazhelykh neftey* [Heavy oils prospects]. *EKO*, 2012, issue 1, pp. 35–40.
2. Muslimov R.Kh., Romanov G.V., Kayukova G.P., Yusupova T.N., Iskrikskaya N.I., Petrov S.M. *Strategiya razvitiya neftebitumnogo kompleksa Tatarstana v napravlenii vosproizvodstva resursnoy bazy uglevodorodov* [Strategy of development of the oil-bitumen complex of Tatarstan on the direction of the hydrocarbons resource base reproduction]. *Neft'. Gaz. Novatsii*, 2012, issue 2, pp. 21–29.
3. Muslimov R.Kh., Romanov G.V., Kayukova G.P., Iskrikskaya N.I., Shargorodskiy I.E., Uspenskiy B.V., Volkov Yu.A., Sagdeeva M.M., Yakubov M.R., Borovskiy M.Ya., Kemalov R.A., Yusupova T.N., Kopylov A.Yu., Yangurazova Z.A., Petrov G.A., Plotnikova I.N., Petrov S.M. *Kompleksnoe osvoenie tyazhelykh neftey i prirodnikh bitumov permskoy sistemy respubliki Tatarstan* [Integrated development of heavy oils and natural bitumen of the Permian system of Tatarstan Republic]. Kazan: *FEN* (Tatarstan Academy of Sciences), 2012, 396 p.
4. Nikolin I.V. *Metody razrabotki tyazhelykh neftey i prirodnikh bitumov* [Heavy oils and natural bitumen development methods]. *Nauka – fundament resheniya tekhnologicheskikh problem razvitiya Rossii*, 2007, issue 2, pp. 54–68.
5. Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes. *Fuel*, 2001, issue 80, pp. 1131–1146.
6. Kayukova G.P., Romanov G.V., Muslimov R.Kh., Lebedev N.P., Petrov G.A. *Khimiya i geokhimiya permskikh bitumov Tatarstana*



- [Chemistry and geochemistry of the Permian bitumen of Tatarstan]. Moscow: *Nauka*, 1999, 304 p.
7. Rakhmankulov D.L., Bikbulatov I.Kh., Shulaev N.S., Shavshukova S.Yu. *Mikrovolnovoe izluchenie i intensifikatsiya khimicheskikh protsessov* [Microwave irradiation and intensification of chemical processes]. Moscow: *Khimiya*, 2003, 220 p.
  8. Sayakhov F.L., Maganov R.U., Kovaleva L.A. *Primenenie elektromagnitnogo vozdeystviya pri dobyche vysokovyazkikh neftey* [The use of electro-magnetic affecting at the extraction of the high-viscosity oils]. *Izv. vuzov. Neft' i gaz*, 1998, issue 1, pp. 35–39.
  9. Sayakhov F.L., Bagautdinov N.Ya., Salikhov Yu.B. *Fiziko-tekhnikheskie osnovy elektromagnitnoy tekhnologii izvlecheniya netraditsionnykh uglevodorodov* [Physical and technical bases of the electro-magnetic technology of unconventional hydrocarbons extraction]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, 2001, issue 1.
  10. Baturin Yu.Ya. *Tekhnologicheskaya skhema razrabotki Russkogo mestorozhdeniya* [Technological scheme of the development of Russian oilfield]. Tyumen: *Otchet SibNIINP po NIOKR*. 1987.
  11. Dvoretzkiy D.S., Nagornov S.A., Ermakov A.A., Neizvestnaya S.V. *Tekhnologiya polucheniya biodizel'nogo topliva s ispol'zovaniem geterofaznykh katalizatorov i SVCh-nagreva* [Technology for producing biodiesel using hetero catalysts and microwave heating]. *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki, Universitet im. V.I. Vernadskogo*, 2012, issue 39, pp. 136–143.
  12. Ivanov B.N., Gur'yanov A.I., Gumerov A.M. *Volnovye protsessy i tekhnologii dobychi i podgotovki nefti* [Wave processes and technologies of production and treatment of oil]. Kazan: *FEN* (Tatarstan Academy of Sciences), 2009, 400 p.
  13. El harfi K, Mokhlisse A., Chana M.B., Outzourhit A. Pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales under microwave irradiation. *Fuel*, 2000, vol. 79, issue 7, pp. 733–742.
  14. *Bitumnye ustanovki* [Bitumen plants], Available at: <http://www.ufa-term.ru/> (accessed 09 November 2007).
  15. Leite L.F., Borschiver S., Canongia C., Antunes A. M. S. Survey of microwave technology potential application in heavy crude oil upgrading. ENPROMER-2 Mercosur Congress on Chemical Engineering 4 Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, Angardos Reis RJ. ENPROMER 2005. Rio de Janeiro: e-papers, 2005.
  16. Yakupov A.A., Ekimova A.M., Ziyatdinov A.Sh., Gil'manov Kh.Kh., Liakumovich A.G., Akhmed'yanova R.A., Yarullin R.S., Mustafin Kh.V., Myuller R.F. *Intensifikatsiya protsessov termicheskogo piroliza uglevodorodov s ispol'zovaniem mikrovolnovogo izlucheniya* [Intensification of thermal pyrolysis of hydrocarbons using microwave radiation]. *Nefteprodukt i neftekhimiya*, 2008, issue 6, pp. 22–24.
  17. Goryachikh D.V., Kayukova G.P., Nigmedzhanova L.Z., Kiyamova A.M., Ganeeva Yu.M. *Vliyanie mikrovolnovogo nagreva na vykhod i sostav prirodnogo bituma iz peschanikov Shugurovskogo mestorozhdeniya* [Effect of microwave heating on the yield and composition of natural bitumen from the Shugurovskiy field sands]. *Povyshenie nefteotdachi plastov na pozdney stadii razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy i kompleksnoe osvoenie vysokovyazkikh neftey i prirodnykh bitumov. Materialy Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konf.* (Proc. Int. Sci.-Techn. Conf. "Increasing of oil recovery in the late period of development of oil fields and the comprehensive development of high-viscosity oils and natural bitumens") Kazan, 4–6 September 2007. Kazan: *FEN* (Tatarstan Academy of Sciences), 2007, pp. 178–183.
  18. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. *Gidrotermal'nye prevrashcheniya asfal'tenov* [Hydrothermal conversion of asphaltenes]. *Neftekhimiya*, 2012, vol. 52, pp. 7–16.
  19. Safieva R.Z. *Neftyanye dispersnye sistemy: sostav i svoystva (chast' 1). Uchebnoe posobie* [Oil dispersed systems: structure and properties (part 1). Textbook]. Moscow: *Gubkin Russian State University of Oil and Gas*, 2004, 112 p.
  20. Tumanyan B.P. *Nauchnye i prikladnye aspekty teorii neftyanykh dispersnykh sistem* [Scientific and applied aspects of the theory of oil dispersed systems]. Moscow: *Tekhnika*, 2000, 136 p.



# Нефть. Газ Экология. Энерго-2013

При поддержке Правительства Республики САХА (Якутия)

12-14 ноября 2013 г.  
г. Якутск

тел: (383) 3356350  
e-mail: ses@avmail.ru  
www.ses.net.ru

Организаторы:



Торгово-промышленная  
палата Республики САХА  
(Якутия)

САХАЭКСПОСЕРВИС

Выставочная компания  
ООО "СахаЭкспоСервис"  
г. Якутск

СИБЭКСЕРВИС

Выставочная компания  
ООО "СибЭкспоСервис-Н"  
г. Новосибирск