

<https://doi.org/10.3176/oil.1997.2.06>

EXTRACTION OF NATURAL BITUMEN FROM BITUMINOUS CARBONATE ROCKS

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРИРОДНОГО БИТУМА ИЗ БИТУМОНОСНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

M. STARSHOV
I. STARSHOV
Yu. RAKUTIN

М. И. СТАРШОВ
И. М. СТАРШОВ
Ю. В. РАКУТИН

The Krylov All-Russian Oil
and Gas Research Institute,
Bugulma Branch
Tatarstan, Russia

Всероссийский нефтегазовый
научно-исследовательский институт
им. академика А. П. Крылова,
Бугульминский филиал
г. Бугульма, Республика Татарстан,
Россия

A new method for extraction of natural bitumen from bituminous carbonate rocks has been developed. The rock is preliminary treated with an acid, and gasoline and kerosine fractions, various petroleum distillates and condensates, wastes and by-products of the production of aromatic and halogeno-hydrocarbonic chemicals may be used as solvents for bitumen extraction.

В последние три десятилетия возможности освоения и использования природных битумов Татарстана стали предметом пристального внимания. Геологически эти битумы приурочены к отложениям пермской системы и залегают на глубине до 400 м. Ассельский ярус нижней перми сложен битумоносными карбонатными породами мощностью порядка 60–80 м. Выше залегают отложения сакмарского яруса, которые представлены толщей карбонатно-сульфатных пород. Мощность отложений сакмарского яруса сильно варьирует, доходя до 100 м. В верхней перми природный битум присутствует в казанских и уфимских отложениях. Мощность отложений шешминского горизонта уфимского яруса составляет 50–60 м. Отложения казанского яруса — это мощная толща (более 100 м) карбонатных и терригенных битумоносных пород.

Таким образом, два основных битумосодержащих комплекса — это казанский и уфимский [1]. В настоящее время наиболее

изучены природные битумы уфимского комплекса, они же и были первыми введены в опытно-промышленную разработку. Однако 60–70 % запасов природных битумов сосредоточены в карбонатных коллекторах, и такие природные битумы изучены меньше.

Цель статьи – обобщить данные о физико-химических свойствах природных битумов карбонатных пород и способах их переработки и о возможных путях освоения таких месторождений.

Наиболее типичные месторождения с карбонатными коллекторами – это Горское и Аканское, а с терригенными – Ашальчинское, Подлесное и Мордово-Кармальское. Сравнению методов разработки месторождений природных битумов и их физико-химических свойств и посвящена данная статья.

Таблица 1. Физико-химические свойства природных битумов Татарстана
Table 1. Physical and Chemical Properties of Natural Bitumens of Tatarstan
(mass %)

Показатель	Месторождение		
	Горское		Подлесное
	Скв. 107	Скв. 109	Скв. 58
Глубина отбора керна, м	293–300	281–286	182–187
Битумонасыщенность, % к массе породы	5,9–11,8	4,4–13,1	2,2–13,4
Элементный состав, %:			
С	80,78	82,56	82,50
Н	11,30	11,00	12,40
S	7,05	5,92	1,17
O	0,18	0,12	0,25
N	0,69	0,40	0,68
Относительная плотность ρ^{20}	1,0372	0,9951	0,9722
Молекулярная масса а.е.м.	453	415	331
Выход фракции до 350 °С, %	5,7	11,9	13,8
Кинематическая вязкость, мм ² /с:			
ν_{50}	21500	5100	202
ν_{80}	1350	550	65
ν_{100}	325	195	31
Температура, °С:			
Начала кипения	205	185	185
Застывания*	+35	+17	–9
Вспышки**	227	218	186
Зольность %	0,582	0,449	0,235
Содержание, %:			
Парафина	0,82	0,96	0,30
Силикагелевых смол	35,6	32,1	28,1
Асфальтенов	31,7	30,1	12,6
Коксуемость	21,7	17,7	12,7

* С термообработкой до 50 °С.

** В закрытом тигле.

Характеристики физико-химических свойств извлеченных из терригенных и карбонатных пород природных битумов [2–5] сведены в табл. 1. Налицо существенные различия этих объектов и по плотности, и по вязкости, и по другим показателям. Природные битумы, выделенные из карбонатных пород, более тяжелые и вязкие. Поэтому способы разработки и освоения месторождений с карбонатными коллекторами должны существенно отличаться от способов разработки месторождений с песчаными коллекторами.

Для выбора способов разработки Горского месторождения (карбонатные коллекторы) в ТатНИПИнефти [6] были проведены лабораторные опыты по вытеснению битума из породы теплоносителями. При этом был использован керн скв. 152, отобранный из интервала 255–264 м. Общая длина составленной из керна модели пласта – 7,5 м. В неё вошли как образцы, отобранные из интервала залежи с битумосодержанием от 6 до 11 % (на породу), так и образцы из интервала переходной зоны с неравномерной пропиткой битумом (от 1 до 4 %), то есть отобранные ниже поверхности водобитумного контакта. Поэтому модель пласта имела неравномерную пропитку битумом. Кроме того, керн не имел специальной упаковки и длительное время пролежал на открытом воздухе при перепадах температур в 10–30 °С, в результате чего вязкость содержащегося в нем битума составила 700 тыс. мПа·с.

Опыты по паротепловому воздействию проводили на модели пласта диаметром 9,4 см и длиной 100 см. Перед укладкой в модель торцы образцов обрабатывали так, чтобы обеспечить плотный контакт между ними. Поскольку диаметр керна составлял 7,2 см, оставшееся внешнее кольцевое пространство модели заполняли кварцевым песком с проницаемостью 120–130 мкм², который моделировал высокопроницаемую зону. Поровое пространство этой зоны было насыщено водой. Источником пара служил лабораторный парогенератор производительностью 0,5 кг/ч. Для контроля за перемещением фронта вытеснения вдоль наружной поверхности модели были равномерно размещены термодатчики. Поверхность модели была изолирована асбестовой тканью.

По результатам серии опытов сделано заключение, что высокая вязкость битума и сравнительно низкая проницаемость карбонатов обуславливают высокое гидродинамическое сопротивление течению жидкостей. Лучший результат получен при последовательном нагнетании растворителя и пара. Однако опыты завершались прорывом пара к выходной части модели. Таким образом, в лабораторных условиях паротепловое воздействие на образцы породы Горского месторождения с целью вытеснения из них битума не дало удовлетворительных результатов. Горногео-

логические условия [1] и коллекторские свойства [2] битумоносного пласта этого месторождения свидетельствуют о том, что внутрипластовые методы его разработки могут оказаться малоэффективными.

Одним из перспективных способов наиболее полного извлечения нефти из недр является разработка нефтяных и битумных месторождений рудничными методами. В наших работах [7, 8] изучены возможности освоения Горского месторождения шахтным способом – выемкой битумоносного доломита и последующей экстракцией из него природного битума на наземных установках, а также рассмотрены возможности реализации экстрагированной породы. Расчеты показали перспективность рассматриваемого метода разработки для Горского месторождения природного битума. Извлеченную на поверхность карбонатную битумосодержащую породу предполагается перерабатывать комплексно, с получением как углеводородной массы, так и минеральной части, которая тоже найдет практическое применение [3, 4, 9]. Исследованы различные варианты извлечения органической части из карбонатных и терригенных пород [10–17].

В Татарстане имеются месторождения природных битумов, которые можно разрабатывать как внутрипластовыми, так и рудничными способами – в соответствии с геологическими условиями залегания, мощностью и коллекторскими свойствами пласта и технико-экономическими показателями с учетом всех затрат. Месторождения битумоносных пород Татарстана имеют разнообразные характеристики, поэтому необходимо совершенствовать все методы извлечения природных битумов с использованием органических растворителей, нефтяных фракций, водных растворов ПАВ, а также термических и комбинированных способов. Методы извлечения природных битумов водными растворами необходимо совершенствовать в следующих направлениях:

- Совмещение технологических процессов
- Уменьшение количества аппаратов
- Упрощение аппаратов
- Подбор оптимальных режимов и соответствующих реагентов.

Извлечение природных битумов органическими растворителями более рационально, хотя и этот метод и не лишен недостатков. Способы экстракции природных битумов органическими растворителями и нефтяными фракциями следует совершенствовать в следующих направлениях:

- Создание противоточных аппаратов большой единичной мощности

- Выбор оптимального режима экстрагирования
- Сокращение потерь растворителя

Наши первые исследования [12, 16] экстракции природного битума показали следующее. Извлечение природного битума бензином из карбонатных пород составило, в зависимости от температуры, всего 60–70 % от его потенциального содержания в породе. Тoluол и четыреххлористый углерод извлекают 80–85 % битума. В эксперименте были использованы битумоносные доломиты Аксубаевской площади и Южного оценочного профиля с содержанием природного битума соответственного 7 и 12 %. Выход природного битума из битумоносных доломитов несколько ниже, чем из битумоносных песчаников. Это объясняется тем, что при экстракции углеводородов, которые цементируют частицы битумоносного песчаника, его куски рассыпаются, вследствие чего увеличивается поверхность контакта растворителя с песчаником. А при экстракции природного битума из битумоносных доломитов куски породы практически не изменяются.

В наших работах [3, 4, 10–17] по экстракции природных битумов органическими растворителями и нефтяными фракциями разработаны технологические основы процесса и предложены растворители, обеспечивающие максимальное извлечение органической части из терригенных пород коллекторов.

При использовании водных растворов различных ПАВ и химических реагентов извлечение органической фазы из карбонатных пород невысокое [11, 16]. Так, 1 %-ный раствор силиката натрия при 100 °C извлекает из горского битумоносного доломита всего 30–35 % природного битума [16]. Это обусловлено хорошей адгезией природного битума к карбонатным породам. При 70 °C и соотношении бензина и породы от 2 : 1 до 5 : 1 бензин извлекает из горского битумоносного доломита (содержание органической фазы 10 %) 60–70 % природного битума (от его потенциального содержания). Термическая переработка горского битумоносного доломита при 520 °C дает 60–65 %-ный выход жидких углеводородов [16].

В патентной литературе известен способ [18] сольвентно-кислотной обработки крупных кусков битумосодержащих пород. В сосуд помещают определённое количество кислотного растворителя, который содержит, % (по объёму): водный модифицированный амином кислотный компонент ($\text{pH} < 1$) – 15–30, плавиковую кислоту – 1–20, соединение, уменьшающее трение, – 4–20 и углеводородный растворитель – 30–80. Водный модифицированный амином кислотный компонент готовят следующим образом: 45–80 частей (по объёму) соляной кислоты смешивают с 20–55 частями фосфорной кислоты, в результате чего

получается гомогенная кислотная смесь. В нее добавляют воду, а затем примешивают 2–20 % оксикарбоновой кислоты и 0–20 % дикарбоновой кислоты, а затем небольшое количество полиамина. Далее кислотный растворитель перемешивают до образования однородной суспензии кислотного компонента, соединения, уменьшающего трение, и углеводородного растворителя, которой воздействуют на куски битумоносной породы после её суспендирования в кислотном растворителе.

Этот способ [18] применим для обработки комков битумоносных песчаников, так как действующим началом кислотного растворителя является плавиковая кислота. Остальные кислоты служат для предварительной обработки породы, облегчая взаимодействие плавиковой кислоты (свежей) с уже чистым битумоносным песчаником. Недостаток этого способа в том, что состав его кислотного растворителя очень сложен. В него входят девять компонентов, причём их определенные пропорции должны быть строго выдержаны, чтобы обеспечить агрегативную устойчивость суспензии. Кроме того, этот кислотный растворитель сложно готовить в промышленных условиях.

Нами разработан способ [19], который позволяет на 10–45 % повысить извлечение битума из карбонатных битумоносных пород за счёт использования дешевых нефтяных фракций. Согласно этому способу, природный битум экстрагируют органическими растворителями или нефтяными фракциями из породы, предварительно обработанной кислотой, которая образует водорастворимые соли с карбонатными компонентами и берётся в количестве, необходимом для разложения 15–20 % карбонатной породы. Такой метод позволяет увеличить степень извлечения природного битума и сохранить основную часть породы, которую можно использовать в качестве дорожно-строительного материала, например, образующиеся кальциево-магниевые соли уксусной кислоты – для борьбы с гололедицей на дорогах.

Последовательность осуществления этапов этого способа была следующей. Порцию битумоносного доломита (фракция 1–5 см) помещали в емкость, снабженную мешалкой, и заливали раствором кислоты заданной концентрации, так, чтобы он полностью покрывал куски битумоносного доломита. (Можно использовать соляную, плавиковую, азотную или уксусную кислоту, а также кислотные отходы различных производств, которые являются дешевыми и доступными реагентами. Можно, например, взять водные отходы винилацетатного производства – кротоновую фракцию, которая содержит уксусную кислоту, или раствор, остающийся после травления металлов, который содержит соляную кислоту.)

Породу обрабатывали кислотой при перемешивании, до полного взаимодействия кислоты с карбонатами (то есть до прекращения выделения углекислого газа). После этого раствор сливали, отбирали пробу на определение битумосодержания, а оставшуюся породу заливали растворителем. (В качестве растворителя можно брать бензиновые и керосиновые фракции нефти и другие нефтяные дистилляты и конденсаты, отходы и побочные продукты производства ароматических и галогенуглеводородных продуктов, то есть дешевые и доступные растворители.)

Экстракцию проводили при температуре 20–60 °С и нормальном давлении. Смесь битумоносного доломита и растворителя перемешивали со скоростью 400 об/мин в течение 15–20 мин. Экстракт отделяли от породы фильтрацией или центрифугированием. Количество извлеченного природного битума (в процентах от его потенциального содержания) определяли расчетным путем (с учетом потери массы карбонатов после обработки кислотой). Опыты проводили с горским битумоносным доломитом, который содержит 7,2 % природного битума. Результаты экспериментов приведены в табл. 2, где охарактеризована зависимость степени извлечения природного битума от температуры экстракции, типа растворителя и степени разложения карбонатной породы.

Оказалось, что при прочих равных условиях (температура и тип растворителя) максимальное извлечение природного битума достигается в случае разложения 15–20 % карбонатной породы. Абсолютный прирост степени извлечения природного битума варьирует при этом от 10 до 45 % и зависит от типа растворителя и температуры. Разложение большей чем 20 % доли карбонатной породы не дает существенного прироста степени извлечения, а в случае, когда разлагается менее 15 % карбонатной породы, извлечение возрастает незначительно.

Обработка кислотами более чем 20 %-ной концентрации ведёт к изменению свойств природного битума: в случае серной кислоты имеет место сульфирование его углеводородов, в случае азотной кислоты — их нитрование и т. д., тогда как растворы кислот 15–20 %-ной концентрации практически никак не воздействуют на углеводороды природного битума и не изменяют групповой состав извлеченного природного битума.

После экстракции природного битума карбонатную породу можно использовать в качестве дорожно-строительного материала. Таким образом, в рамках разработанной технологии извлечения природного битума битумоносные карбонатные породы могут быть использованы комплексно.

Таблица 2. Зависимость степени извлечения природного битума из карбонатной породы (% от его потенциального содержания в породе) от типа растворителя, температуры экстракции и степени разложения карбонатной породы кислотами

Table 2. Degree of Natural Bitumen Recovery from Carbonate Rocks (% on its potential content basis) Depending on Solvent Type, Extraction Temperature, and Degree of Rock Decomposition with Acids

Растворитель	Температура экстракции, °С	Степень разложения карбонатов, %	Степень извлечения природного битума, %
Обработка породы соляной кислотой			
Бензиновая нефтяная фракция	20	0	25,1
		5	40,2
		10	52,1
		15	61,3
		20	67,5
	60	25	70,8
		0	60,4
		5	69,3
		10	75,6
		15	80,2
Этилбензольная нефтяная фракция	20	20	83,5
		25	85,1
		0	50,3
		5	58,5
		10	66,8
	60	15	72,5
		20	76,9
		25	77,8
		0	70,2
		5	80,3
Четырёххлористый углерод	60	10	85,5
		15	85,1
		20	91,1
		25	92,0
		0	85,0
	60	5	88,6
		10	91,5
		15	92,5
		20	94,1
		25	95,0
Обработка породы азотной кислотой			
Этилбензольная нефтяная фракция	60	0	70,2
		5	79,3
		10	84,2
		15	88,8
		20	90,1
		25	91,4
Обработка породы уксусной кислотой			
Этилбензольная нефтяная фракция	60	0	70,2
		5	80,2
		10	85,2
		15	89,7
		20	91,9
		25	92,1

EXTRACTION OF NATURAL BITUMEN FROM BITUMINOUS CARBONATE ROCKS

In Tatarstan, natural bitumen has become the subject of a thorough investigation for the last three decades in the context of looking for the possibilities of its practical exploitation. Natural bitumen occurs in the Permian system in the depth of 400 m. Kazan and Ufa systems are the two main bitumen-bearing complexes of the Permian system. Natural bitumens of the Ufa complex are currently the most studied and they are the first to be developed. However, 60-70 % of natural bitumen reserves lie in the carbonate reservoirs in the Kazan sediments and they are investigated to a lesser extent.

The most typical fields of carbonate reservoirs are Gorskoye, and Akanskoye and the most typical fields of terrigenous reservoirs – Podlesnoye, Ashalchinskoye, and Mordovo-Karmalskoye. Our observations concerning physical and chemical properties of natural bitumen recovered from carbonate and terrigenous reservoirs have shown significant distinctions between them either in density or viscosity. Natural bitumens extracted from carbonate rocks are heavier and more viscous. Therefore the development and exploitation methods of carbonate reservoir fields differ essentially from that of sandstone fields.

Steam stimulation method for bitumen extraction in the Gorskoye field gave unsatisfactory results. Geological conditions and reservoir properties of natural bitumens testify that *in situ* development methods can be not effective enough.

One of the promising method for a fuller recovery of bitumen is the development of oil and bitumen field using the mining. We have investigated the possibilities of development of the Gorskoye field by mining: removal of the bitumen-bearing dolomit followed by the extraction of natural bitumen from it in overground units. We have also studied possible utilization of treated rock. The calculations have shown good prospects for using this development method for the Gorskoye field. The mined carbonate bitumen-bearing rock is proposed to use for obtaining hydrocarbons and mineral part which also can be used in practice.

Technological concepts for natural bitumen recovery by using aqueous solutions of surfactants, organic solvents, petroleum fractions and thermal methods have been developed in our previous investigations. Aqueous solutions of various surfactants and chemicals provide a low extraction of the organic phase from carbonate rocks. Natural bitumen extraction from the bituminous dolomit with 1 % solution of Na_2SiO_3 at 100 °C gives only 30-35 % of natural bitumen. Natural bitumen extraction with gasoline at 70 °C from the Gorsky dolomite at a gasoline : rock ratio of (2-5) : 1 gives 60-70 % of the potential content. Thermolysis of the Gorsky bituminous dolomit at 520 °C provides 60-65 % of liquid hydrocarbons.

A new method allowing to increase the extraction degree of natural bitumen from carbonate rocks by 10-45 % by using cheap petroleum fractions or organic solvents has been developed. In this case the rock is preliminary treated with an acid which forms water-soluble salts with carbonate components. Acid is taken in a quantity required for decomposition of 15-20 % of carbonate rock. Hydrochloric, nitric, hydrofluoric acids and acid wastes from different production can be used as an acid. Gasoline and kerosine fractions, various petroleum

distillates and condensates, wastes and by-products of the production of aromatic and halogeno-hydrocarbonic chemicals can be used as a solvent. Extraction is performed for 15-20 minutes at 20-60 °C. A preliminary acid treatment does not affect the physical and chemical properties of virgin natural bitumens as only a 15-20 % solution of acid is used in this process. After the natural bitumen extraction carbonate rocks can be used as components in road building.

Thus, the developed natural bitumen extraction technology enables a complex utilization of carbonate rocks.

ЛИТЕРАТУРА

1. Продуктивные битуминозные толщи пермских отложений Мелекесской впадины и Татарского свода. — Казань : Из-во Казанс. ун-та, 1982.
2. Физико-химические свойства вязких нефтей и природных битумов Татарии / М. И. Старшов и др. // Нефтегазовая геология и геофизика. 1981. № 3. С. 15–18.
3. Старшов М. И. Комплексная переработка битумоносных пород Татарии : Автореф. дисс. канд. техн. наук : 05.17.07 / Ленинградский технол. ин-т им. Ленсовета — Л., 1983.
4. Старшов М. И. Комплексная переработка битумоносных пород Татарии // Тр. ТатНИПИнефти. 1984. Вып. 54. С. 3–16.
5. Старшов М. И., Старшов И. М. Одно из направлений использования природных битумов // Нефтяное хозяйство. 1986. № 5. С. 61–65.
6. Оценка эффективности вытеснения битумов тепловыми методами из карбонатных пород Горского месторождения в лабораторных условиях : Отчет о НИР, ТатНИПИнефть. — Бугульма, 1978.
7. Старшов М. И., Романов Н. А. Шахтный метод разработки месторождений битумоносных пород // Тр. ТатНИПИнефти. 1982. Вып. 51. С. 70–73.
8. Предпроектная проработка опытной шахтной разработки Горского месторождения битуминозных доломитов : Отчет о НИР, ТатНИПИнефть. — Бугульма, 1980.
9. Старшов М. И., Старшов И. М., Шалин П. И. Перспективы рудничных методов добычи и комплексного использования битумоносных пород Татарии // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 4. С. 386–390.
10. Старшов М. И., Старшов И. М. Селективная экстракция природных битумов // Горючие сланцы. 1991. Т. 8, № 1. С. 46–49.
11. Влияние некоторых реагентов на битумоотдачу битуминозных пород / И. М. Старшов и др. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1980. № 11. С. 36–40.
12. Старшов М. И., Старшов И. М. Извлечение высоковязких нефтей и природных битумов // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. 1980. № 5. С. 50–53.

13. Старшов М. И., Старшов И. М. Оптимизация процесса экстракции природных битумов / Татарс. гос. Научно-иссл. и проект. ин-т нефтяной промышленности. — Бугульма, 1982. Деп. во ВНИИОЭНГе 29.06.82. № 932 нг-Д82.
14. Оценка возможности комплексной переработки битуминозных песчаников месторождений Татарии / И. М. Старшов и др. // Нефтяное хозяйство. 1976. № 11. С. 30–33.
15. Старшов М. И., Старшов И. М. Комплексная переработка битуминозных пород // Нефтебитуминозные породы. Перспективы использования : Мат. Всесоюзн. совещ. по компл. перераб. и исп. нефтебитуминозных пород. Алма-Ата, 1982. С. 123–125.
16. Старшов М. И., Старшов И. М., Половняк В. К. Распределение ванадия и никеля при различных способах переработки битумоносных пород // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1987. № 8. С. 48–50.
17. Сравнительная оценка энергозатрат при извлечении природного битума из нефтебитуминозных пород / И. М. Старшов и др. // Нефтебитуминозные породы; Достижения и перспективы : Мат. 2-го Всесоюзн. совещ. по компл. перераб и исп. нефтебитуминозных пород. Алма-Ата, 1988. С. 172–175.
18. Пат. 4459202 США, МКИ³ С 10 G 1/ 04. Способ извлечения битумов из битумосодержащих песчаников / Сулверию М. Гарсия (США). № 549151. Заявлено 7.11.83; Опубл. 10.07.84; НКИ 208 / 11 Е., 208 / 8 Е.
19. А. с. 1525190 СССР, МКИ⁴ С 10 G 1 / 04. Способ извлечения битума / М. И. Старшов, И. М. Старшов (СССР). № 4305171 / 23 - 04; Заявлено 14.09.87; Опубл. 30.11.89. Бюл. № 44.

Presented by L. Mölder

Received September 27, 1996

Introduction

Blasting as a method of rock loosening and destruction in oil shale surface and underground mining will be applied in future, too, due to the rational use of destructive energy. At the same time some negative impacts on environment are evident: noise, gas, dust, flyrock and ground vibration. The last factor is most important for safety of constructions and buildings in the vicinity of mining area. One of oil shale open pits - *Aida* is located in the western part of the Estonian oil shale deposit and is surrounded by densely settled rural area.

The ground vibration parameters, crucial for safety of constructions have a good correlation with charge weight and distance of blasting as proved by many authors in various countries. There is a problem with vibration medium. The properties of medium impact on the value of these parameters. This study tries to associate the main vibration parameter, particle velocity, with blasting parameters and properties of vibration medium.