

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Ануфриев Роман Викторович

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ**

02.00.13 - нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
канд. хим. наук, ст. науч. сотр.
Волкова Г.И.

Томск - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ	10
1.1 Нефть как структурированная дисперсная система	10
1.2 Образование и свойства адсорбционно-сольватных слоев на частицах дисперсной фазы. Модели структуры ассоциатов	12
1.3 Реологические свойства нефтяных дисперсных систем	13
1.4 Агрегативная устойчивость нефтяных дисперсных систем	15
1.5 Современные физические методы улучшения вязкостно-температурных свойств нефтей	17
1.5.1 Воздействие электрических полей на углеводородные и нефтяные системы	17
1.5.2 Поведение нефтяных систем в магнитных полях	20
1.5.3 Виброобработка нефтяных дисперсных систем	22
1.5.4 Воздействие ультразвуковых полей на дисперсные системы различного состава	23
1.5.4.1 Понятие кавитации	23
1.5.4.2 Виды кавитации	25
1.5.4.3 Физико-химическое воздействие ультразвуковых волн на макромолекулы	25
1.5.4.4 Влияние ультразвуковой обработки на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем	27
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Объекты исследования	34
2.2 Методы исследования	34
2.2.1 Определение количества асфальтосмолопарафиновых отложений методом «холодного стержня»	36
2.2.2 Определение компонентного состава нефтей	37
2.2.3 Метод определения элементного состава	37
2.2.4 Метод инфракрасной спектроскопии	37

2.2.5	Метод протонного магнитного резонанса	37
2.2.6	Метод хроматомасс-спектрометрии	38
2.2.7	Структурно-групповой анализ смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяных образцов	39
2.2.8	Метод определения величины гидродинамического сопротивления	39
2.2.9	Определение молекулярной массы методом криоскопии	40
2.2.10	Определение температуры застывания и температуры помутнения НДС методом экспресс-анализа	42
2.2.11	Определение кислотного числа образцов	42
2.2.12	Определение межфазного натяжения образцов	42
2.2.13	Определение реологических характеристик исследуемых нефтей	43
2.2.14	Методика проведения ультразвуковой обработки	45
2.2.15	Расчет интенсивности ультразвука	47
2.2.16	Методика проведения микроскопических исследований	49
3	ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ НЕФТЕЙ	50
3.1	Влияние ультразвука на свойства и состав высокопарафинистой малосмолистой нефти и ее осадков	50
3.1.1	Групповой и индивидуальный состав масляной фракции нефти и ее осадков	55
3.1.2	Спектральные характеристики компонентов в осадках нефти	63
3.2	Структурно-механические свойства высокопарафинистых смолистых нефтей	66
3.2.1	Вязкостно-температурные свойства нефти Фестивального месторождения	66
3.2.2	Структурно-механические свойства и состав нефти Арчинского месторождения	67
3.2.2.1	Вязкостно-температурные свойства нефти	67
3.2.2.2	Групповой и индивидуальный состав масляной фракции нефти и ее осадков	70
3.2.2.3	Спектральные характеристики масляной фракции нефти и ее осадков	86

3.3 Структурно-механические свойства парафинистых смолистых нефтей	88
3.3.1 Структурно-механические свойства и состав нефти Боровского месторождения	88
3.3.1.1 Спектральные характеристики компонентов нефти	89
3.3.1.2 Структурно-групповые характеристики молекул асфальтенов	92
3.3.1.2 Индивидуальный состав масляной фракции нефти	94
3.3.2 Вязкостно-температурные свойства и фракционный состав нефти Альметьевского месторождения	102
3.3.3 Вязкостно-температурные свойства нефти Северо-Покурского месторождения	105
4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ И КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СОСТАВ НЕФТЕЙ ТЕГУССКОГО И ОНДАТРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ	111
4.1 Влияние условий ультразвуковой обработки на свойства нефти Тегусского месторождения	111
4.1.1 Структурно-механические свойства нефти	111
4.1.2 Физико-химические и спектральные характеристики образцов нефти	114
4.2 Кинетика релаксационных процессов в нефтесодержащих системах в зависимости от их состава, температуры и интенсивности воздействия акустического поля	118
4.3 Влияние комплексного воздействия ультразвука и полимерной присадки Difron 3004 на структурно-механические свойства нефти Ондатрового м-я	121
4.4 Влияние комплексного воздействия ультразвука и полимерной присадки К-210 на структурно-механические свойства нефти Ондатрового месторождения	126
4.4.1 Индивидуальный состав масляной фракции осадков	128
4.4.2 Спектральные характеристики масляной фракции осадков нефти	136
5 ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ	138
5.1 Влияние ультразвуковой обработки на структурно-реологические свойства растворов полимеров	138

5.1.1 Вязкостные свойства раствора полиакриламида в воде	138
5.1.2 Структурно-реологические свойства раствора полигексена-1 в толуоле	139
5.1.3 Структурно-реологические свойства раствора полиэтилена в о-ксилоле	140
5.2 Влияние ультразвука, введения полимерной присадки и комплексного воздействия на структурно-механические свойства и состав модельных растворов нефтяного парафина	142
5.2.1 Структурно-механические свойства и состав растворов нефтяного парафина в декане и авиационном керосине ТС-1	143
5.2.1.1 Индивидуальный состав масляной фракции осадков	145
5.2.1.2 Спектральные характеристики осадков	147
5.2.2 Влияние комплексного воздействия на свойства и состав осадков нефтяного парафина в декане	148
5.2.2.1 Структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина	148
5.2.2.2 Индивидуальный состав осадков	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	154
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	156
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	158
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	160

ВВЕДЕНИЕ

В связи с выработкой запасов легких нефтей в эксплуатацию все чаще вводятся месторождения нефтей с повышенным содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтовых компонентов. Такие нефти характеризуются высокими значениями вязкости, температуры застывания и плотности. В процессе добычи, транспортировки и хранения высокопарафинистых и парафинистых нефтей нередко образуются асфальтосмолопарафиновые отложения на поверхности нефтяного оборудования, для борьбы с которыми необходимы дополнительные капиталовложения.

В последние годы значительно возрос интерес к возможности применения физических методов обработки, в частности ультразвуковых технологий, которые предлагается использовать для интенсификации процессов добычи и транспорта нефти, очистки нефтяного оборудования от асфальтосмолопарафиновых отложений. Преимущество ультразвуковой обработки перед многочисленными способами улучшения структурно-механических свойств тяжелых нефтей и методами борьбы с отложениями является его низкая энергозатратность, высокий коэффициент полезного действия, техническая и экологическая безопасность.

Обзор научных работ показал, что структурно-реологические свойства нефтей близкого компонентного состава после обработки в ультразвуковом поле с частотой 22 кГц изменяются не однозначно. Кроме этого, в литературе отсутствует информация, касающаяся механизма действия ультразвука, объясняющего поведение нефтяных систем в условиях акустического воздействия. В связи с этим научный и практический интерес представляет сравнительное исследование нефтяных дисперсных систем до и после ультразвуковой обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ – проект 15-13-00032 (2015 г.) и госконтракта № 02.740.11.0645 от 29.03.2010 г. (ФЦП «Кадры», Мероприятие 1.1.)

Цель настоящего исследования: изучение влияния ультразвукового поля на структурно-механические свойства и групповой состав нефтяных дисперсных систем.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующую **научную задачу:** установить закономерности изменения свойств и состава нефтяных дисперсных систем с различным содержанием основных структурообразующих

компонентов – парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ при акустическом воздействии.

Для решения научной задачи определены следующие основные **этапы исследования:**

- изучить влияние ультразвуковой обработки на вязкостно-температурные и энергетические характеристики нефтяных дисперсных систем различной природы и установить характер изменения их состава;

- исследовать влияние условий (интенсивность, время, температура, давление) ультразвукового воздействия на структурно-механические свойства и релаксацию нефтяных дисперсных систем;

- выявить влияние акустической обработки на агрегативную и седиментационную устойчивость высокопарафинистых нефтяных систем;

- на основе экспериментальных и литературных данных предложить механизм действия ультразвука на парафинистые и высокопарафинистые нефтяные дисперсные системы.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- изменения структурно-механических свойств нефтяных дисперсных систем зависят от их состава и условий ультразвукового воздействия;
- закономерности изменения структурно-групповых характеристик нефтяных дисперсных систем, обработанных в ультразвуковом поле, и их осадков;
- возможность применения ультразвуковой обработки нефтяных дисперсных систем, исходя из соотношения структурообразующих компонентов – парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ.

Научная новизна работы заключается в получении новых данных о составе и свойствах нефтяных дисперсных систем различной природы до и после акустической обработки.

Впервые установлено:

– наличие связи между депрессорной способностью ультразвуковой обработки и групповым составом нефтяных дисперсных систем;

– максимальное снижение вязкостно-температурных характеристик нефтяных дисперсных систем достигается при термоультразвуковой обработке с интенсивностью поля 10 Вт/см²;

– наличие синергетического эффекта при комплексном воздействии, включающем ультразвуковую обработку охлажденной высокопарафинистой нефти и последующее введение полимерной присадки;

– снижение агрегативной и седиментационной устойчивости высокопарафинистых нефтяных дисперсных систем после акустического воздействия. В составе осадков, выделенных из высокопарафинистых смолистых нефтей и раствора нефтяного парафина в авиационном керосине марки ТС-1, концентрируются ароматические компоненты;

– увеличение времени обработки (до 30 мин) высокопарафинистых нефтей и растворов нефтяного парафина в декане интенсифицирует процесс осадкообразования, приводит к росту в составе осадков высокомолекулярных *n*-алканов.

Практическая значимость.

Полученные экспериментальные данные имеют значение для прогнозирования вязкостно-температурных характеристик нефтей, добываемых с использованием ультразвука, и количества образующихся в них асфальтосмолопарафиновых отложений.

Результаты исследований использованы в деятельности ООО «Виатех» при разработке оборудования, позволяющего оценить влияние ультразвука на реологические характеристики нефтей, и при разработке инновационных технологий повышения проницаемости призабойной зоны пластов и транспортировке нефтей различного компонентного состава (акт внедрения от 15.08.2016 г).

Достоверность результатов. Подтверждается дополняющими друг друга экспериментальными данными, полученными автором различными методами на сертифицированном оборудовании, а также независимыми исследованиями, выполненными другими авторами в аналогичных экспериментальных условиях.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, планировании и проведении экспериментальных работ, обработке данных физико-химических методов исследования, обсуждении полученных результатов и формулировке выводов. Личный вклад автора составляет более 80 %.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: VIII, IX, X, XI, XII, XIII Международных конференциях студентов и молодых ученых

«Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2011 – 2016 гг.), Всероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 80-летию химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, 2012 г.), VIII и IX Международных конференциях «Химия нефти и газа» (г. Томск, 2012, 2015 г.), VI и VII Всероссийских научно-практических конференциях «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (г. Томск, 2013, 2016 гг.), XVIII и XIX Международных симпозиумах имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоение недр» (г. Томск, 2014, 2015 гг.), 27 Симпозиуме по реологии (г. Тверь, 2014 г.), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2015 г.), XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 2015 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей, из них статей в журналах, включенных в список ВАК – 8, и материалы 13 устных докладов на научных конференциях международного уровня.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, общих выводов, списка литературы из 121 наименований. Работа изложена на 170 страницах, содержит 53 таблицы и 90 рисунков.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему руководителю – канд. хим. наук Волковой Галине Ивановне, всем сотрудникам лаборатории реологии нефти ИХН СО РАН, д-ру хим. наук Татьяне Анатольевне Сагаченко, а также д-ру хим. наук Владимиру Родионовичу Антипенко за ценные советы и помощь на всех этапах подготовки данной работы.

1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

1.1 Нефть как структурированная дисперсная система

Как известно, нефть и продукты ее переработки относят к нефтяным дисперсным системам (НДС). НДС характеризуются наличием частиц дисперсной фазы, дисперсионной среды и межфазной границей раздела фаз, а, следовательно, коллоидно-химическими и структурно-механическими свойствами. Для нефтяных систем характерно наличие дисперсной фазы, причинами образования которой являются межмолекулярные связи и фазовые превращения.

Углеводородные и неуглеводородные компоненты нефтяных дисперсных систем склонны к ассоциации за счет сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Образование частиц дисперсной фазы происходит при протекании фазовых переходов плавление - кристаллизация, испарение-конденсация. По теории фазовых переходов [1] образование новой фазы происходит через стадии зарождения частиц критических размеров и их последующего роста. Важнейшими признаками дисперсного состояния для нефтяных систем являются их гетерогенность, дисперсность и лиофильность [2].

НДС являются типичными неньютоновскими жидкостями. Реологические свойства, а также форма, размер и структура частиц дисперсной фазы НДС существенно зависят от их состава и, в первую очередь, от наличия и строения основных структурообразующих компонентов, к которым относят парафины, смолы и асфальтены. Как показали многочисленные исследования, нефти, отличающиеся большим содержанием асфальтенов, смол и парафинов, обладают структурно-механическими свойствами [3].

Нефти классифицируют: по массовому содержанию твердых углеводородов (парафинов, П, %) на малопарафинистые ($P \leq 1,5$), парафинистые ($1,5 < P \leq 6$) и высокопарафинистые ($P > 6$), по содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) на малосмолистые ($САК \leq 18$), смолистые ($18 < САК \leq 35$), высокосмолистые ($САК > 35$) [4].

Твердые углеводороды – это алканы с числом углеродных атомов в молекуле более C_{17} (температура плавления выше $22\text{ }^\circ\text{C}$), естественную смесь которых называют парафином, и церезины – смесь высокомолекулярных аренов и в меньшем количестве алканов. Деление твердых углеводородов на парафины и церезины

основано на различии структуры этих соединений, их химических и физических свойств. При одинаковой температуре плавления церезины отличаются от парафинов большими молекулярными массами, вязкостью и плотностью [5].

САК представляют собой неуглеводородные высокомолекулярные гетероциклические соединения, которые включают в себя смолы и асфальтены, и содержат до 88 % мас. углерода, до 10 % мас. водорода и до 14 % мас. гетероатомов [6].

В состав смол входит от 70 до 90 % мас. всех гетероорганических соединений нефти. Качественный состав и суммарное содержание гетероатомов, отношение Н/С в смолах зависят от химической природы нефтей. Смолы богаче водородом, чем асфальтены, на 1-2 %. Большую часть смол составляют нейтральные вещества. Небольшое количество смол имеет кислый характер и образует асфальтогеновые кислоты. Нефтяные смолы в основном состоят из соединений, содержащих конденсированные ароматические, нафтеновые и гетероциклические фрагменты. Наиболее характерные заместители в циклах - алкильные, алкенильные (C_7-C_{12}), карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, сульфидные, меркапто- и аминогруппы [7]. При увеличении ароматичности в смолах снижается доля алифатического и нафтенового углерода [8]. Благодаря полидисперсности, широкому интервалу молекулярных масс от 400 до 1600 а.е.м, небольшому размеру и малой степени ароматичности межмолекулярные взаимодействия у них не приобретают решающего значения.

В отличие от смол, для асфальтенов характерна высокая ароматичность и полидисперсность. Асфальтены – это гетероциклические соединения НДС, для которых характерны значения молекулярных масс (ММ) от 1600 до 6000 а. е. м., высокая степень ароматичности и существенные ММВ, приводящих к образованию надмолекулярных структур [9]. Асфальтены играют первостепенную роль в структурировании НДС и обуславливают стабильность коллоидной структуры нефтей, поэтому они представляют собой важнейший класс компонентов нефти. Предложено несколько гипотетических моделей асфальтеновых молекул и молекул смол, но единого мнения исследователей по этому вопросу до сих пор не выработано [10-15].

Результаты, приведенные в работе [16], показывают, что молекулы асфальтенов представлены центральным ароматическим ядром, окруженным боковыми алкильными фрагментами, т. е. имеется единственный ароматический центр с периферийными алкильными цепями (модель «остров»).

1.2 Образование и свойства адсорбционно-сольватных слоев на частицах дисперсной фазы. Модели структуры ассоциатов

Согласно теории поверхностных явлений [17], для того чтобы произошло образование новых поверхностей раздела фаз каждая частица дисперсной фазы должна обладать некоторым избытком свободной энергии. Применительно к НДС такое представление развито в работах З.И. Сюняева [18, 19]. З.И. Сюняевым введено понятие сложной структурной единицы (ССЕ), позволяющей описывать такие макроскопические свойства, как структурно-механическая прочность, склонность к расслоению на фазы и др. ССЕ состоит из внутренней более ориентированной области (ядра), образованной высокомолекулярными насыщенными алифатическими и полиареновыми углеводородами, а также САК, и сольватной оболочки. Окружающая ядро сольватная оболочка образована соединениями, которые менее склонны к ММВ [20].

В работе [21] показано, что ССЕ нефтяных остатков имеют преимущественно сферическую форму. Ядро ССЕ содержит парамагнитные радикалы с высокой потенциальной энергией взаимодействия. Сольватная оболочка состоит из диамагнитных молекул, которые располагаются от внутренней области (или ядра) к периферии исходя из значений их потенциалов. Вокруг парамагнитного ядра послойно группируются ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды. Гетероатомные соединения как ароматического, так и не ароматического рядов могут располагаться в различных слоях, начиная с первого, поскольку гетероатомные молекулы обладают наименьшей энергией перехода в возбужденное состояние и легко вступают в гомолитические реакции.

При температурах, близких к температуре кристаллизации, в нефтяных системах сосуществуют ССЕ смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных *n*-алканов. В результате понижения температуры из нефти выделяются кристаллы *n*-алканов, число которых увеличивается постепенно в силу значительной разности температур плавления отдельных углеводородов. При этом

изменяются как размеры ССЕ, так и их число в единице объема в зависимости от условий кристаллизации [18].

ССЕ, образованная из молекул *n*-алканов за счет дисперсионных взаимодействий в условиях кристаллизации, представляет собой ассоциат с параллельной укладкой молекул. При переходе к высокомолекулярным *n*-алканам возрастает склонность молекул к взаимодействию и ассоциации. Низкомолекулярные *n*-алканы обладают высокой подвижностью и меньшим поверхностным натяжением, за счет чего происходит их концентрация в сольватном слое ССЕ.

1.3 Реологические свойства нефтяных дисперсных систем

В работе [22] показано, что для НДС при понижении температуры характерен переход от ньютоновских к неньютоновским свойствам. Согласно современным представлениям при повышенной температуре (выше температуры плавления) молекулы парафина, содержащиеся в НДС, находятся в растворенном состоянии и нефть представляет собой свободнодисперсную или псевдопластичную жидкость. При понижении температуры нефти изменяется пространственное положение молекул *n*-алканов, уменьшается энергия их теплового движения и снижается растворяющая способность легких фракции нефтяной системы. В дальнейшем из-за насыщения и пересыщения раствора парафина происходит образование первичных центров кристаллизации и их рост. При температуре, близкой к температуре кристаллизации парафина нефти, увеличиваются размеры и число кристаллических структур, что приводит к образованию пространственной трехмерной сетки по всему объему НДС, сильно разветвленные алканы при этом образуют аморфную фазу [23]. Формирование структурной сетки характеризуется возникновением связнодисперсной системы, обладающей вязкопластичными свойствами.

Структурно-механические свойства парафинсодержащих НДС исследовались в работе [24]. Авторами проверялась гипотеза, согласно которой парафины в рассматриваемой системе могут находиться в трех состояниях: молекулярном (в этом случае они являются компонентом дисперсионной среды), агрегированном и в виде сплошной объемной сетки (парафины входят в состав дисперсной фазы). Показано, что при увеличении содержания парафина в нефтяной системе сначала происходит образование локализованных пространственных структур, а в дальнейшем формируется сплошная структура в виде трехмерной сетки. Полученные авторами

результаты подтвердили выдвинутую ими гипотезу о резком изменении свойств системы при переходе парафинов из растворенного в агрегированное состояние.

Природа и особенности структурообразования и реологическое поведение высоковязких парафинистых нефтей и природных битумов подробно изучались в работах Ратова А.Н. [25-28]. Авторы считают, что основной причиной структурообразования в высоковязких нефтях и природных битумах, обуславливающих их высокие вязкости и проявление структурно-механической прочности, являются ММВ высокомолекулярных фрагментов САК, которые связаны сильным парамагнетизмом имеющих в их составе полиароматических структур. Отмечено, что резкие изменения реологических свойств наблюдались на фоне плавного изменения химического состава НДС, выражающегося в постепенном возрастании концентрации САК, что обусловлено единой физико-химической природой структурообразования в высоковязких нефтях и природных битумах и соответствует их генетической общности. Известно, что высокопарафинистые нефти являются тиксотропными дисперсными системами. Явление тиксотропии выражается в гистерезисе реологических кривых течения «напряжение – скорость сдвига», получаемых при повышении и снижении скорости сдвига ($\dot{\gamma}$), а также в уменьшении эффективной вязкости (μ) при увеличении $\dot{\gamma}$. Зависимость μ от величины $\dot{\gamma}$ связывают с процессом разрушения структуры при повышении скорости и ее восстановления при снижении $\dot{\gamma}$. Авторы [29] считают, что явление гистерезиса обусловлено запаздыванием процесса восстановления или недостаточным разрушением нативной структуры.

В работах [30, 31] показано, что реологическая модель Кэссона, в первом приближении, позволяет адекватно описывать течение тиксотропных систем, в частности, высокопарафинистой нефти. Гистерезис реологических кривых течения и отклонения от прямых по модели Кэссона в области низких $\dot{\gamma}$ объясняется с помощью функции распределения частиц по величинам осевого отношения агрегатов.

В статье [32] исследовались структурно-механические свойства 18 нефтей Северного моря различного компонентного состава. Показано, что модель Кэссона адекватно описывает реологическое поведение всех исследуемых нефтяных систем.

Авторами [33] изучены способы снижения вязкости высокопарафинистой нефти Лойдминстерского месторождения. Было установлено, что смешение тяжелой

нефти с более легкой приводит к улучшению реологических параметров и является наиболее подходящим методом снижения вязкости (на 96 %). Проведены исследования с добавкой этилового спирта, которая при той же температуре снизила вязкость на 90 % от первоначального значения. При использовании смеси воды с этиловым спиртом наблюдается уменьшение вязкости на 35 %.

1.4 Агрегативная устойчивость нефтяных дисперсных систем

Суспензии, в частности парафина в нефти, характеризуются такими параметрами как кинетическая и агрегативная устойчивость [34]. Агрегативная устойчивость – способность суспензии сохранять степень дисперсности взвешенных в жидкой фазе частиц во времени. Стремление систем к уменьшению их свободной поверхностной энергии может быть реализовано, в какой-то степени, за счет агрегации частиц друг с другом при их контакте. Частицы сближаются друг с другом как в результате броуновского движения, так и в связи с неравномерной скоростью движения частиц в жидкой фазе. Столкновение частиц друг с другом может сопровождаться их слипанием. Процесс агрегации частиц протекает с тем большей скоростью, чем больше величина свободной поверхностной энергии на границе раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда. Форма и размер кристаллических образований определяются условиями кристаллизации, в частности концентрацией и скоростью охлаждения дисперсной системы. В маловязких системах подвижность молекул достаточно высока, поэтому возможность образования регулярных надмолекулярных образований мала. Гораздо чаще кристаллизация развивается в условиях малой подвижности молекул: из концентрированных растворов, при низкой температуре. В таких условиях скорость укладки молекул в кристалл значительно превышает скорость диффузии, поэтому кристаллы будут иметь иной размер и форму. Установлено, что алифатические углеводороды способны к образованию цепных молекул большой длины. Связь между молекулами в этом случае осуществляется за счет дисперсионных сил Ван-Дер-Ваальса между метиленовыми группами или концевыми метильными группами. Молекулы углеводородов в растворах могут существовать не только в виде прямолинейных цепей, но и иметь сетку зацеплений, тогда и кристаллическая структура будет разнообразной. Это могут быть пластинчатые монокристаллы, фибриллы и кольцевые или сферические сферолиты.

В более ранней работе [35] микрофотографическое изучение индивидуальных углеводородов показало, что скорость охлаждения не влияет на форму кристаллов *n*-алканов, однако дисперсность кристаллов, образовавшихся при быстром охлаждении растворов, значительно выше дисперсности кристаллов, выросших в медленно охлаждаемых растворах. Исследования свидетельствовали о том, что индивидуальные ПУ в широком интервале концентраций, а также растворителях различной природы кристаллизуются только в виде пластинок, а игольчатые кристаллы не образуются. Если твердая фаза состоит из углеводородов различных гомологических рядов, то она обычно представлена смешанными кристаллами, либо не имеет четко выраженной кристаллической формы.

В работах [36, 37] изучен процесс изотермической кристаллизации и образующиеся при этом структуры в трех различных образцах парафинистой нефти. Преобразование золь – гель изучали методом малоамплитудной реометрии, с помощью которой отслеживали развитие трехмерной сетки, включающее первоначальный рост кристаллов, их объединение и взаимодействие друг с другом. Кинетика кристаллизации, вызванная процессом гелеобразования, была проанализирована при помощи феноменологической модели Аврами. Анализ проводился при температуре около 15 °С. Оба показателя Аврами, π и константа скорости (k), зависят от температуры кристаллизации, то есть механизмы зарождения и темп роста кристаллов зависят от степени переохлаждения. Высокие значения для констант Аврами и низкие значения для коэффициентов Аврами наблюдаются в условиях более сильного переохлаждения. Полученные результаты позволили определить механизм зарождения и роста кристаллов, как функцию температуры (например, от степени переохлаждения) и состава парафинистой нефти.

Исследование кинетики кристаллизации парафина является актуальным как с теоретической, так и с практической точек зрения. Теоретически важным является знание механизма формирования гелей коллоидного типа и структурной организации взаимодействующих частиц кристаллита. Практическая значимость заключается в прогнозировании процессов осадкообразования в высокопарафинистых нефтях при их добыче и транспортировке.

В работе [38] на модельных растворах парафина с числом атомов углерода C_{35} и C_{36} , растворенных в минеральном масле, исследовался процесс зарождения

кристаллов и изучалась кинетика кристаллизации методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Отмечено, что переход золь–гель зависит от морфологии поверхности кристаллов парафина. Для одиночных кристаллов парафина характерны слабые взаимодействия, а для полидисперсных кристаллов наблюдаются более сильные взаимодействия между частицами твердой фазы, что способно вызывать гелеобразование при достаточно низких температурах.

1.5 Современные физические методы улучшения вязкостно-температурных свойств нефтей

В последние годы велик интерес исследователей к низкоэнергосзатратным или малоэнергетическим воздействиям на системы с целью изменения их свойств. Исследовалась возможность применения физических методов для воздействия на отложение неорганических солей [39, 40], коррозионную активность промышленных сред [41-43], водонефтяные эмульсии и АСПО [44-46]. При правильном выборе объекта и характера воздействия возможно снизить до минимума энергетические затраты или, используя внутренний потенциал, изменять его структуру в необходимом направлении.

В качестве воздействий, управляющих структурой вещества, обычно используются различные варианты электрических, электромагнитных, магнитных, ультразвуковых, пульсационных, вибрационных полей или их различные комбинации. При этом довольно легко протекают процессы, приводящие как к увеличению, так и снижению степени упорядоченности структуры НДС.

1.5.1 Воздействие электрических полей на углеводородные и нефтяные системы

В литературе широко обсуждаются вопросы, затрагивающие механизмы процессов структурообразования в НДС под воздействием внешних факторов и их взаимосвязь с реологическими свойствами. Большой интерес исследователей к данной теме связан с тем, что знание о свойствах НДС позволяет создать физические и химические основы для регулирования структурно-механических свойств высокозастывающих нефтей в условиях как добычи, так и транспорта.

Работы [47, 48] посвящены взаимодействию электрических полей с углеводородами. В работе [48] исследовалось воздействие электрических полей высоких напряженностей на индивидуальные углеводороды. Авторы считают, что

результатом воздействия переменных электрических полей является нарушение гомогенности структуры слабопроводящих жидкостей. Полученный эффект, возможно, связан с вводом электрического заряда в приэлектродный слой и, как следствие, формированием заряда по всему объему исследуемой слабопроводящей жидкости. По мнению авторов, в такой жидкости образуются иономолекулярные комплексные соединения, которые приводят к изменениям в структуре слабопроводящей среды, а именно заметному снижению вязкости. Изменение частоты электрического поля оказывает на вязкость большее влияние, чем изменение амплитуды напряженности поля. При низких частотах переменного электрического поля наблюдалось максимальное изменение вязкости. Авторы предполагают, что экстремум на реологических кривых вязкости объясняется достижением критической частоты переменного электрического поля при скапливании заряда в двойном электрическом слое. Инжекция заряда отсутствует, если частота электрического поля превышает критическую.

Предложен следующий механизм, объясняющий взаимодействие переменных электрических полей с молекулами углеводов:

1. Под действием внешнего электрического поля электронные орбитали С–С- и С–Н-связей молекул углеводов, которые можно представить как упругие связи, обладающие различной жесткостью, вытягиваются вдоль вектора напряженности поля, за счет чего поляризуются не только молекулы в целом, но и отдельные межатомные связи, которые под действием переменного электрического поля приобретают периодические деформации. В этих деформациях участвуют как отдельные атомные группы С–С и С–Н, так и более обширные атомные группировки и молекулы в целом. В результате интерференции всех деформационных колебаний могут возникать низкочастотные моды колебаний. В связи с этим может возникнуть стохастический резонанс между низкочастотным электрическим полем и низкочастотными модами деформационных колебаний молекул или их частей, в результате которого может происходить деструкция углеводородных молекул.

2. Под воздействием переменного электрического поля могут разрываться водородные связи молекулярных комплексов в результате чего высвобождается энергия их связи, уменьшается вязкость нефтяных систем. Наиболее вероятно воздействие на углеводороды обоих процессов – разрушение полем как

молекулярных комплексов, так и отдельных молекул. Увеличение концентрации ароматических и насыщенных углеводородов, которое наблюдается после обработки углеводородного сырья электрическим полем, может объясняться распадом молекул более тяжелых насыщенных углеводородов, находящихся в возбужденном метастабильном состоянии. Кроме того, после прекращения действия поля возможна рекомбинация некоторой части образовавшихся радикалов.

Сюняев Р. З. в работе [18] отмечает, что за счет пространственного разделения зарядов в нефтяной системе на поверхности ССЕ образуется двойной электрический слой. Под влиянием внешних воздействий в НДС происходит изменение размеров и геометрии ССЕ и, как следствие, разрушение двойного электрического слоя и перераспределение баланса зарядов. Процесс поляризации в нефтяной системе связан с ориентацией и структурообразованием, спонтанным вращением частичек дисперсной фазы и диэлектрофорезом. Поэтому в электрическом поле агрегаты *n*-алканов в растворе направляются к отрицательно заряженному электроду и формируют на нем отложения.

Работы [49, 50] посвящены изучению влияния однородного и переменного электрического поля на структурно-механические свойства НДС. Авторами показано, что при движении нефтяной системы по трубопроводу имеют место электрокинетические явления.

Напротив, в работе [51] отмечается, что электризация потока нефти по пути его движения не оказывает значительного воздействия на парафинизацию нефтяного оборудования. При действии электрического поля на поток нефти снижается степень запарифивания поверхности трубопровода за счет формирования дополнительного заряда на заряженной частице. На такую частицу, находящуюся в электрическом поле, действует сила, которая отклоняет ее в область зарядов, где впоследствии происходит взаимодействие этих заряженных частиц.

По мнению авторов работы [52] энергия электрического поля приводит к разрушению межмолекулярных связей трехмерной структуры НДС. Асфальтены в данном случае представляют собой полярные электрически восприимчивые компоненты, входящие в состав структуры. Под действием электрического поля в НДС появляются возбужденные молекулы, радикалы САК нефти и атомарный водород, образующийся при деструкции углеводородных молекул, которые

уменьшают энергию активации окисления. Эти процессы приводят к укорачиванию углеродных скелетов и уменьшению разветвленности цепей окисленных молекул и, как следствие, снижению структурно-реологических характеристик нефтяных систем.

1.5.2 Поведение нефтяных систем в магнитных полях

В настоящее время широко исследуется поведение НДС в магнитных полях. В работе [53] изучено влияние магнитной обработки нефтей на электрокинетические свойства ее основных компонентов. Изменение физико-химических свойств основано на различной электрической поляризуемости и магнитной восприимчивости структурообразующих компонентов НДС. В электрическом поле в НДС изменяется внутренняя структура ССЕ, разрушается адсорбционно-сольватная оболочка и образуется в объеме нефтяного потока большое число первичных центров кристаллизации. Движение потока нефти в изменяющихся термодинамических условиях приводит к кристаллизации АСПО в объеме, а не на поверхности трубопровода. В таких условиях в объеме поддерживается высокая концентрация САК и наблюдается снижение температуры начала кристаллизации.

Авторы [54] объясняют механизм действия магнитного поля на НДС в потоке нефти образованием на твердой границе двойного электрического слоя. Движение нефти приводит к установлению постоянного тока, при этом заряд локализуется в диффузионном слое около поверхности трубопровода. Внутри нефтяного потока напряженность электрического поля крайне незначительна из-за низкой плотности образующихся зарядов. При обработке нефти в постоянном магнитном поле происходит ориентация диполей и изменение условий осаждения АСПО на поверхности трубопровода [55]. Эффективность магнитного воздействия зависит от содержания в нефти САК, примесей газа, воды и любых других включений, формирующих границу раздела фаз с нефтью.

Однако в статье [56] отмечается, что углеводороды по своей природе мало восприимчивы к магнитному полю и в условиях слабого магнитного воздействия (104-105 А/м) невозможно повлиять на внутреннюю структуру кристаллов парафина или изменить условия равновесия нефть–парафин. С другой стороны, показано значительное влияние САК нефти на характеристики выпадающих кристаллов парафинов в постоянном и переменном электрических полях.

В работе [57] отмечается, что при прохождении нефтяной системы между стенкой трубопровода и поверхностью магнитного устройства за счет металлосодержащих примесей формируется большое количество дополнительных центров кристаллизации АСПО, которые представляют собой газовые пузырьки, образованные на коллоидных микропримесях.

В работе [58] использовался квантово-химический подход о сферически-симметричном строении нефтяного ассоциата, согласно которому парамагнитные частицы НДС в жидкой дисперсионной среде имеют незначительную контактную зону с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами, которые ориентируются касательно парамагнитного центра в форме «игл ежа». В НДС, находящейся в пластовых условиях, для всех спинов характерно определенное направление. При попадании нефтяной системы в трубу растет скорость слипания ассоциатов из-за увеличения вероятности их столкновения за счет увеличения скорости потока в определенном направлении. Скорость слипания коллоидных частиц замедляется, если в трубопровод помещено достаточно интенсивное магнитное поле, ориентирующее спины в одном направлении. Энергетические свойства омагниченной нефтяной системы сохраняются до того момента, пока броуновское движение вновь не изменит направление спинов всех молекул, поэтому вне действия ориентирующего магнитного поля начинается коалесценция частиц. Предотвратить обратный процесс можно, если вновь обработать нефтяную систему в магнитном поле.

Согласно данным ЯМР-спектров нефтей и их фракций установлено, что физико-химические характеристики нефтяных систем зависят от природы САК [59, 60]. При формировании отложений САК выступают в качестве основных центров, на которых происходит адсорбция кристаллизующихся *n*-алканов. САК нефти являются основными компонентами, имеющими свободные поверхностные заряды, взаимодействующие с магнитным полем. При обработке магнитным полем изменяется поверхностная активность САК, а молекулы углеводородов формируют на них упорядоченную и более плотную упаковку. Результатом магнитной обработки является снижение энергии взаимодействия САК с *n*-алканами и возникновение более подходящих условия для обмена молекулами между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

1.5.3 Виброобработка нефтяных дисперсных систем

Любой вид физического воздействия на структурированную нефтяную систему, дисперсная фаза которой представлена молекулярными кристаллами нефтяных ПУ и ассоциатами САК, приводит к трансформации этих образований, и, как следствие, к сильному изменению структурно-реологических свойств [19]. Вибрация увеличивает массо- и теплообмен, снижает механическое сопротивление, ускоряет химические реакции, позволяет достигать очень низких значений μ [61]. При виброобработке (ВО) основные процессы структурообразования протекают в надмолекулярной структуре НДС и характеризуются разрушением и/или образованием кристаллической решетки ПУ [62, 63]. При этом важную роль в нефтяной системе играет соотношение компонентов дисперсной фазы (ПУ и САК) и дисперсионной среды [64, 65]. В начальный период ВО происходит разрушение кристаллической структуры ПУ за счет разрыва слабых дисперсионных связей и, возможно, частичное растворение ПУ, что вызывает значительное снижение напряжения сдвига и вязкости. С увеличением времени ВО существенно повышается вязкость, что может быть связано как с появлением инерционной коагуляции, так и с «эффектом вибрационного упрочнения структуры» [66].

Метод виброструйной магнитной активации успешно применяется для подготовки высоковязких нефтей к транспорту, очистке резервуаров от донных осадков, при приготовлении буровых и цементных растворов, полимерных составов и водонефтяных эмульсий. В процессе виброструйной обработки нефть, нефтепродукты или нефтяной осадок прокачиваются через воздушный зазор электромагнита и одновременно подвергаются воздействию электромагнитного поля, вибрации, сдвиговым напряжениям и периодической декомпрессии. Воздействие осуществляется на частоте собственных колебаний механической системы, зависящей, в том числе, и от механических свойств среды: плотности, вязкости, статического напряжения сдвига. Данная технология воздействия физическим полем в резонансном режиме работы является довольно эффективной даже при относительно низкой частоте обработки ($f=50$ Гц). ВО разрушает существующую в НДС коллоидно-дисперсную нефтяную структуру, что приводит к значительному изменению реологических свойств [67, 68].

1.5.4 Воздействие ультразвуковых полей на дисперсные системы различного состава

Ультразвук нашел широкое применение в различных областях науки и техники. Ультразвуковое воздействие приводит к деструкции молекул полимеров, оказывает диспергирующее и коллоидно-химическое действие, ускоряет протекание химических процессов.

До 60-х годов большая часть исследователей считала, что сонохимические реакции протекают только в водных системах. Первые успешные работы по звукохимии неводных систем проведены в 1963 г. Было показано, что для неводных систем также характерно значительное увеличение скорости и повышение селективности звукохимических реакций. В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения УЗО для нужд нефтяной отрасли: УЗО скважин и пластов; повышение коэффициента нефтеотдачи; предотвращение образования АСПО; очистка емкостей, резервуаров, деталей нефтяного оборудования от отложений; разработан ряд приборов, применяемых при транспортировке нефти. Ультразвуковое воздействие направлено на изменение как физических, так и химических свойств нефтей, что позволяет проводить более глубокую ее переработку, увеличивать извлечение легких фракций.

Акустические колебания ($f > 20$ кГц) называют ультразвуковыми [69, 70]. При воздействии ультразвуковых колебаний различного частотного диапазона происходит изменение состояния обрабатываемой среды и перенос энергии, причем без переноса вещества. Возникающие физико-химические явления при распространении акустических волн вызваны нелинейными эффектами, в том числе кавитацией. Важной особенностью кавитации является локальное концентрирование энергии ультразвукового поля в малых объемах, за счет чего создаются высокие плотности энергии.

1.5.4.1 Понятие кавитации

Под кавитацией подразумевают разрыв жидкой среды при возникновении в ней отрицательных давлений. Как жидкость, так и твердое тело подвержены растяжению и при создании определенного напряжения их структура разрывается и образуются полости, в которые проникают пары жидкости и растворенные в ней газы. Для жидкостей характерна высокая прочность в условиях растягивающих напряжений. Примером является образование в водной среде полостей с радиусом близким к

кинетическому радиусу молекулы воды (10^{-8} см). В теории для формирования такой полости необходимо сформировать отрицательное давление около $1,5 \cdot 10^9$ Па. По представлениям Я. Б. Зельдовича в однородной жидкости образование флуктуаций вызывает ее разрыв в «слабых» местах, причем прочность на разрыв снижается на порядок по сравнению с предельной прочностью. Многочисленные исследования показали, что устойчивость реальных жидкостей на разрыв в 30-40 раз ниже теоретически рассчитанной. В некоторых случаях кавитация возникала при амплитуде звукового давления 10 кПа. Для специальных образцов воды достигалась кавитационная прочность 28 МПа [70].

Присутствие в жидкостях различных микронеоднородностей, которые нарушают сплошную структуру среды, значительно снижают ее прочность на разрыв. Зародышами кавитации также являются твердые частицы, присутствующие в реальных жидкостях и содержащие на своей поверхности адсорбированные газы. Образование кавитационных пузырьков происходит даже при наличии только одного микрзародыша в исследуемой жидкости. Прочность жидкости на разрыв или кавитационная прочность зависят от природы содержащихся в ней веществ, объема и концентрации газа. Жидкость, подвергнутая значительным статическим давлениям, является более однородной из-за растворения в ней большей доли микропузырьков.

Однако в результате проведенных исследований ученые сталкиваются с парадоксом, а именно, при создании кавитации разрыва жидкости практически не происходит. В большинстве случаев осуществляется рост уже присутствующих в жидкости пузырьков микрзародышей, в следствие чего резко увеличивается поверхность раздела между исследуемой жидкостью и кавитационными пузырьками. При невысоких интенсивностях ультразвукового поля в жидкости формируются многочисленные кавитационные пузырьки.

Таким образом, первоначальное определение кавитации практически не отражает физическую сущность явления, наблюдаемого в большинстве экспериментов. Блином Г. было предложено понимать под кавитацией комплекс явлений, связанных с движением образующихся микропузырьков в акустическом поле и вызывающих различные физико-химические эффекты, такие как эрозия и сонолюминесценция. Такое определение безусловно основано на исследовании некоторого ряда эффектов, которые протекают при различных условиях и независимо

друг от друга, и оно в большей мере отражает реально наблюдаемые процессы, чем предположения о разрыве однородной структуры жидкостей [70].

Отличием кавитационных пузырьков от обычных пузырьков, которые образуются при кипении и барботировании газа, является возможность их расширения, когда давление внутри них превышает давление в жидкости. При создании в жидкости акустического поля обычные пузырьки с размером, близким к резонансному, начинают пульсировать синфазно с полем и приобретают свойства кавитационных.

1.5.4.2 Виды кавитации

Снижение давления, приводящее к образованию кавитации, может создаваться различными методами: при обтекании препятствий потоком жидкости, движением твердых тел с большой скоростью относительно исследуемой жидкости, резким отрывом поршня, передачей ударных нагрузок, а также при распространении ультразвуковых волн. Кавитацию классифицируют на гидродинамическую и ультразвуковую. В процессе создания гидродинамической кавитации образующиеся пузырьки часто называют кавернами и они могут достигать существенных размеров (до нескольких сантиметров) [70]. В отличие от выше описанной кавитации, при прохождении ультразвуковых колебаний через жидкости давление изменяет знак с удвоенной частотой создаваемого поля, поэтому размеры таких пузырьков очень малы ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-1} см).

1.5.4.3 Физико-химическое воздействие ультразвуковых волн на макромолекулы

С начала 30-х годов открыто действие акустических волн на полимеры и инициирование процесса полимеризации мономеров [71]. На примере различных полимеров (каучук, агар-агар, крахмал и др.) было показано, что при воздействии ультразвуковых волн на такие системы снижается их вязкость. Для подобных природных полимеров характерно тиксотропное оживление при прохождении акустических волн. Вязкость после снятия ультразвуковой нагрузки частично релаксировала. Помимо разрыва слабых связей Ван-Дер-Ваальса, приводящих к изменению вязкости, действие ультразвуковых колебаний сопровождается деструкцией макромолекул [72]. Снижение структурной вязкости также наблюдалось для растворов синтетических полимеров (полиакрилаты, полистирол,

поливинилацетат, нитроцеллюлоза). На примере полистирола было показано, что при разных исходных значениях ММ, значение последней после длительной обработки в ультразвуковом поле приближается к минимальному значению 30000 а. е. м. Считается, что главным фактором кавитации, оказывающим действие на эффективность деструкции макромолекул полимеров, является интенсивность ультразвукового поля. Чем она выше, тем выше число образующихся кавитационных пузырьков и выше скорость деструкции [70].

Длина макромолекулярной цепи также влияет на скорость деструкции полимеров [73]. В результате проведенных исследований было показано, что скорость разрушения макромолекул линейно связана с ММ и с увеличением интенсивности ультразвукового поля снижается достигаемый предел деструкции.

В работах [74, 75] авторы отмечают, что прохождение акустических колебаний через жидкость происходит через ряд последовательных стадий сжатия и растяжения и сопровождается возникновением кавитационных пузырьков, центрами формирования которых служат молекулы растворенного газа. Молекулы, которые находятся вблизи или на поверхности кавитационных пузырьков, испытывают существенные деформации, приводящие к разрыву связей. Для жесткоцепных полимеров характерен разрыв связей, находящихся в центре макромолекулы. По мнению авторов, наблюдаемая деструкция вызвана действием сил сдвига высокой интенсивности, а не термическим и электрическим эффектом процесса кавитации.

В работе [76] изучалось влияние УЗО на депрессорные свойства растворов полимеров. Показано существенное улучшение депрессорных свойств растворов полимера в олефиновом растворителе после акустической обработки, связанное с деструкцией ассоциатов полимера, приводящей к более равномерному их распределению в растворе. Отмечено, что с увеличением продолжительности ультразвукового воздействия повышается время релаксации полимера в растворе, снижаются значения вязкости и плотности раствора.

Таким образом, развитие химических реакций в ультразвуковом поле тесно связано с возникновением явления кавитации, которое представляет собой процесс образования под действием ультразвуковых волн в жидкой среде пузырьков и их исчезновения, сопровождаемое гидравлическими интенсивными ударами. Воздействие акустической энергии поля на исследуемые растворы полимеров

приводит к снижению вязкости и ММ в результате фрагментации цепей на активные частицы.

1.5.4.4 Влияние ультразвуковой обработки на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем

Первые успешные работы по звукохимии неводных систем [70] дали толчок для большого количества новых исследований, в которых наблюдали значительное увеличение скорости и повышение селективности звукохимических реакций. Локальное высвобождение энергии ультразвукового поля в малых областях обрабатываемой системы и последующее резкое охлаждение сопровождается повышением скорости химической реакции. Вследствие того, что происходит обработка холодной жидкости, разрушение целевых продуктов не происходит, поэтому повышается селективность процесса.

Нефть, ее фракции и остатки в обычных условиях представляют собой не молекулярные растворы, а коллоидно-дисперсные системы. Для нефтей с высоким содержанием САК характерны аномалии вязкости, электрофизических и других свойств в одних и тех же температурных диапазонах.

В работе [77] исследовалось воздействие ультразвука на нефти различной химической природы и на остатки перегонки этих нефтей с разной глубиной отбора фракций. Авторами отмечено, что в работах [70, 78] при воздействии акустических колебаний происходит деструкция высокомолекулярных молекул линейного и разветвленного строения, а также алкилароматических углеводородов с длинными боковыми заместителями. Разрушение молекул осуществляется в местах, где энергия валентной связи меньше действующей на нее силы. В молекулах нормальных алканов это характерно для С-С связи, расположенной ближе к центру, для ароматических углеводородов с алкильным заместителем - β -связь боковой цепи. Результатом такой деструкции является формирование свободных радикалов разной ММ массы и строения. Данные радикалы, образующиеся после УЗО, имеют повышенную активность и могут вступать в реакции инициирования и рекомбинации с молекулами и радикалами различных углеводородов. При протекании таких реакции в исследуемой системе могут образовываться высокомолекулярные углеводороды, которые могут образовать новые центры ССЕ. При взаимодействии свободных радикалов возможно образование углеводородов с меньшей ММ, по сравнению с

исходными. После снятия ультразвуковой нагрузки сформированные новые молекулы углеводородов могут входить в состав как дисперсионной среды, так и сольватной оболочки ССЕ.

В работе [79] на примере нефтей различного компонентного состава исследовано влияние УЗО на их вязкостно-температурные характеристики. Максимальный депрессорный эффект наблюдался для парафинистых смолистых нефтей.

Применение технологии повышения нефтеотдачи, основанной на использовании ультразвукового воздействия на пласты-коллекторы, позволяет восстановить их продуктивность и приемистость, если в процессе эксплуатации произошло формирование скин-слоев в призабойной зоне. Ультразвуковая обработка проводилась при интенсивности поля до 10 кВт/м^2 с помощью погружаемого скважинного прибора, спускаемого в зону перфорации на стандартном каротажном кабеле. Интенсивность акустического поля вблизи стенок скважины около 1 кВт/м^2 , а на расстоянии 1 м порядка $0,2 \text{ кВт/м}^2$ [80]. В процессе добычи глубина залегания нефтей может достигать от несколько сотен до тысяч метров, поэтому УЗО проводится поточечно с интервалом до 1 м по вертикали. Существует большой набор ультразвуковых излучателей разного диаметра, что позволяет проводить акустическую обработку как в стволе скважины, так и через насосно-компрессорные трубы. При использовании ультразвукового метода воздействия положительный эффект от его применения сохраняется от нескольких суток до двух и более недель в зависимости от состава нефти. Преимущество данного метода заключается в его экологической и технической безопасности. Рентабельность применения УЗО намного выше по сравнению с использованием ингибирующих присадок или теплового метода. Увеличение дебита скважин связано с разрушением скин-слоев, представляющих собой различные органические и неорганические структуры кольтирующие зону перфорации.

Сотрудниками Московского инженерно-физического института изучался процесс интенсификации нефтедобычи под действием акустического поля на пласт из скважины [81]. Авторами было показано, что при использовании данного метода скорость прогрева зависит от количества диссипируемой энергии акустического поля вблизи стенок скважины. Выявлено, что при УЗО температура в околоскважинном

пространстве повышается на 10-13 °С, что на практике приводит к увеличению дебита скважины в среднем на 5-12 %. Отмечается, что в отличие от традиционного теплового метода обработки использование акустического воздействия оказывается более эффективным, за счет более ровного и глубокого прогрева среды.

Под руководством Абрамова О.В. сотрудниками Института общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН) [82-84] разработано ультразвуковое оборудование и технологии для интенсификации добычи нефти на месторождениях Западной Сибири и Самарской области. Показано, что ультразвуковая обработка приводит к увеличению коэффициента продуктивности нефтяных скважин в среднем на 33 %. Кроме того, наблюдалось снижение обводненности скважинной жидкости в среднем на 4 %.

В работах [85, 86], показана возможность использования акустической обработки для предотвращения образования солеотложений на нефтяном оборудовании при добыче, хранении и транспорте углеводородов. Отмечено, что под воздействием акустического поля на пластовые воды происходит объемная кристаллизация неорганических солей за счет увеличения флуктуации плотности, повышения коэффициента диффузии и других физико-химических факторов. Образовавшиеся кристаллы меньше оседают на металлических деталях и гораздо больше выносятся с потоками воды.

Проведены исследования воздействия ультразвука и химических реагентов на реологические свойства нефти Лузановского месторождения [87, 88]. Показано, что УЗО приводит к разрушению надмолекулярной структуры НДС за счет нелинейных акустических эффектов. При совместном использовании химические реагенты равномерно доставляются по всему объему и препятствуют восстановлению разрушенных надмолекулярных образований.

Плиссом и сотр. [89] исследовалось влияние ультразвука на физико-химические свойства нефти Голубевского месторождения Самарской области. Показано, что вязкость нефти уже после 5 мин акустической обработки снизилась в 3 раза. Авторы объясняют это тем, что под действием ультразвука происходит разрушение структурной решетки, образованной молекулами парафинов, смол и асфальтенов. Отмечается, что после прекращения воздействия система восстанавливается благодаря беспорядочному броуновскому движению. Изменение

вязкости нефти Голубевского месторождения при воздействии акустическим полем, происходит за счет разрушения слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых связей. Авторы считают, что необратимое снижение вязкости нефти имеет место при интенсивности ультразвуковых колебаний 10 Вт/см^2 и более.

Влияние ультразвукового облучения на поведение асфальтенов в нефти исследовалось в работах [90, 91]. Изменяли концентрацию растворителя, температуру и время УЗО. Результаты показали, что в нефтяных системах под действием ультразвука уменьшается размер асфальтеновых кластеров. Отмечено, что после 10 мин акустического воздействия наблюдалась тенденция к снижению осадка асфальтенов. Также было показано, что увеличение времени УЗО и частоты поля позволяет существенно улучшить проницаемость карбонатных пластов. Предложен механизм действия УЗО на асфальтены. По мнению авторов, под действием ультразвука происходит распад асфальтеновых агрегатов и последующая рекомбинация образующихся радикалов, что приводит к образованию новой асфальтеновой частицы.

Исследование изменения реологических свойств высокопарафинистой нефти Харьгинского месторождения проводилось в работе [92]. Показано, что при УЗО с добавлением воды можно существенно улучшить реологические свойства нефти и значительно продлить период релаксации этих свойств. Автор предполагает, что длительный период восстановления структурно-механических свойств нефти вызван блокированием водородом и гидроксонием воды активных частей молекул парафина, разрушенных в ультразвуковом поле.

В работе Промтова М. А. [93] показано, что воздействовать на кинетику процессов перегонки и крекинга, которые являются основными технологиями переработки нефти и нефтепродуктов, возможно различными химическими и физическими методами, в результате чего происходит перестройка НДС, изменяется радиус ядра и толщина адсорбционно-сольватной оболочки ССЕ.

В технологии интенсивного разделения углеводородного сырья (ТИРУС) применяется УЗО в условиях кавитации, при действии которой происходит термомеханическое воздействие на нефть, инициирующее низкотемпературное разрушение ее компонентов без использования катализаторов [94].

В работе [95] описана технология «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ», в основу которой положен мягкий термический крекинг, интенсифицированный акустической обработкой исследуемой жидкости. При этом осуществляется закачка энергии ультразвукового поля в жидкость, вследствие чего изменяется гидродинамика и дисперсионная устойчивость жидких сред. В результате применение кавитационного метода существенно подавляются процессы коксообразования и интенсифицируются процессы деструкции, также значительно снижается температура крекинга до 410 °С, давление с 2,5 до 0,2 Мпа, в несколько раз снижается металлоемкость оборудования.

В технологии «SonoCracking» компании SulphCo используется мощный ультразвук для обработки смеси сырой нефти и воды с целью изменения молекулярной структуры воды и углеводородов [96]. В технологии применяют катализаторы, разработанные компанией SulphCo. В результате происходит снижение содержания серы в нефти, разрыв связей высокомолекулярных компонентов и увеличение содержания светлых фракций.

Превращение нефтяных остатков под действием УЗО исследовалось авторами [97]. Отмечено, что в результате акустической обработки происходит изменение химического состава нефтяного остатка, а именно, увеличивается содержание асфальтенов и снижается содержание парафинонафтеновых углеводородов. Также показано, что при увеличении частоты ультразвука снижается степень конверсии, а при увеличении интенсивности обработки наблюдается быстрый перегрев исследуемого образца.

Бесовым А.С. и сотр. на примере *n*-декана и *n*-октана показана принципиальная возможность протекания процессов химической деструкции углеводородов в кавитационной области при дополнительном воздействии электрическим полем [98]. Возникающий внутри кавитационного пузырька электрический разряд приводит к образованию свободных радикалов. Показано, что при указанном методе воздействия на *n*-декан и *n*-октан образуются около 2 % непредельных углеводородов (этилен и 1-алкены) и ароматические соединения, преимущественно бензол. Также на примере *n*-декана в работе [99] было показано, что ультразвуковое воздействие приводит к разрыву межмолекулярных связей с последующей рекомбинацией разнообразных радикалов и образованию новых веществ.

Считалось, что кавитация оказывает негативное влияние на стенки трубопровода, а именно увеличивает износ рабочих органов, что может существенно сократить срок их службы. В связи с этим, исследовалось влияние ультразвуковой кавитации на состояние нефтепровода. Авторами [100] при помощи комплекса дистанционной электромагнитной диагностики было показано, что процесс кавитации не является столь разрушительным, как предполагали многие исследователи. Процесс изменения структуры трубопровода имеет место, но серьезного разрушения внутренней поверхности трубопровода не наблюдается. Эти изменения лишь характеризуются небольшим увеличением напряженного состояния нефтепровода.

В работе [101] исследовано влияние и эффективность использования ультразвукового воздействия на процесс разделения устойчивых эмульсий на составляющие компоненты. При УЗО на частоте 44 кГц и интенсивности излучения 4 Вт/см² наблюдалось укрупнение капель воды, их выпадение и скопление у дна сосуда. Следует отметить, что чем продолжительнее было время воздействия (30 мин), тем в большей степени происходило разделение эмульсий. Авторами выявлена прямая зависимость интенсивности разделения от площади излучения ультразвуковых колебаний. В отсутствии УЗО разделение прекращалось.

В статье [102] определялись оптимальные условия УЗО высоковязких и неньютоновских жидких сред. По результатам проведенных исследований была предложена модель формирования кавитационной области, позволившая выявить распределение кавитационных зон в различных по размерам и форме технологических объемах.

В монографии [103] описываются результаты исследований и разработок, направленных на решение проблем повышения эффективности процессов химических и смежных технологий за счет оптимизации ультразвукового воздействия на различные среды. Рассматривается создание специализированных колебательных систем, способных устанавливать и поддерживать режим ультразвукового воздействия с максимальной эффективностью, даются рекомендации по использованию ультразвукового оборудования в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве.

Таким образом, многие нефти, добываемые в настоящее время, характеризуются повышенным содержанием парафинов, что ухудшает их низкотемпературные свойства и создает определенные трудности при транспортировке и хранении. Для улучшения вязкостно-температурных свойств нефтей применяют различные физические методы воздействия. Одним из наиболее перспективных способов обработки нефти является ультразвуковое воздействие. Акустическое воздействие направлено на изменение как физических, так и химических свойств нефти. В результате УЗО нефтей интенсивным акустическим полем может происходить разрыв межмолекулярных связей, что объясняется возникновением кавитационных процессов в НДС. Обработка парафинистых нефтей с высоким содержанием САК приводит к улучшению структурно-механических параметров при оптимальном времени, температуре и давлении.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовались нефти месторождений Томской, Тюменской, Самарской областей, Республики Коми и Татарстана.

Выбранные нефти характеризуются различным содержанием САК и ПУ. Характеристики исследуемых образцов нефтей приведены в таблице 2.1.

В качестве модельных систем были использованы: полиакриламид (ПАА), полученный методом радикальной полимеризации акриламида в воде с персульфатом калия в качестве инициатора; полигексен (ПГ) ($M_n = 6 \cdot 10^6$ г/моль), синтезированный в Институте катализа СО РАН; полиэтилен (ПЭ) (ТУ 2211-014-54155590-2003); нефтяной парафин (НП) (ГОСТ 23683-89).

В качестве растворителей использовали: декан (ГОСТ 6034-74), бензол (ГОСТ 5955-75), толуол (ГОСТ 5789-78), о-ксилол (ГОСТ 5789-75), гексан (ТУ 2631-003-05807999-98), метиловый спирт (ГОСТ 2222-95).

В качестве модифицирующих добавок использовали полимерные присадки: Difron 3004 (Россия, г. Москва), К-210 (Россия, г. Дзержинск).

2.2 Методы исследования

Изучен компонентный состав выбранных нефтей и определены их основные физико-химические свойства: молекулярная масса, температура застывания (T_3). Для исследуемых систем рассчитаны реологические параметры: характеристическая вязкость полимерных растворов ($[\eta]$) динамическая вязкость (η), удельная энергия разрушения надмолекулярных структур (ΔW), энергия активации вязкого течения (ΔE_a). Методом «холодного стержня» оценивали количество образующегося осадка в нефтяных и модельных углеводородных дисперсных системах.

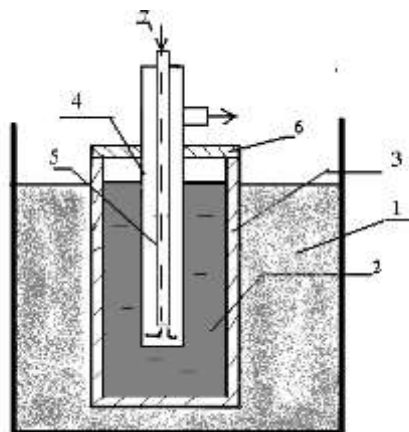
Для изучения структуры и состава исследуемых образцов использовали инструментальные методы (Лаборатория физико-химических методов исследования ИХН СО РАН). Наиболее информативным методом структурного анализа являлась хроматомасс-спектрометрия, позволившая определить содержания индивидуальных компонентов в составе исследуемых образцов.

Таблица 2.1 – Характеристика исследуемых образцов НДС

Месторождение	Обозначение нефти	Эффективная вязкость (при 9 с ⁻¹ , 20 °С), мПа·с	Т _з , °С	Содержание, % мас.		
				Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены
Альметьевское	АЛ	78	-28	81,3 (2,2)	15,4	3,3
Боровское	БР	110	-19	76,8 (4,0)	16,1	7,1
Тегусское	ТГ	239	-5	71,1 (4,5)	25,7	3,2
Северо-Покурское	СП	26	-8	77,7 (5,9)	15,5	6,8
Верхне-Салатское	ВС	70	+8	98,6 (10,1)	1,4	следы
Ондатровое	ОД	50	-4	92,0 (6,1)	8,0	отс.
Арчинское	АР	145	+5	80,0 (12,1)	17,5	2,5
Фестивальное	ФС	850	+18	72,0 (20,0)	25,9	2,1

2.2.1 Определение количества асфальтосмолопарафиновых отложений методом «холодного стержня»

Для количественной оценки процесса осадкообразования использовали установку, разработанную на основе метода «холодного стержня» [104]. С помощью криостата проводили охлаждение металлического стержня (рисунок 2.1) до заданной температуры. Температуру исследуемого образца регулировали при помощи жидкостного термостата. В качестве теплоносителя использовали дистиллированную воду. Отработан оптимальный режим процесса осадкообразования: время эксперимента 1 ч, навеска образца – 40 г. Количество осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически и полученные значения пересчитывали на 100 г осадка.



1 – теплоноситель; 2 – образец; 3 – стакан металлический; 4 – стержень металлический; 5 – трубка металлическая; 6 – пробка корковая; 7 – охлаждающая жидкость.

Рисунок 2.1 – Схема установки по определению количества отложений методом «холодного стержня»

Ингибирующую способность ультразвукового поля рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{(W_0 - W_1) \cdot 100}{W_0}, \quad (1)$$

где I – ингибирующая способность, %; W_0 – выход осадка для исходной образца, г; W_1 – выход осадка для образца после обработки, г.

2.2.2 Определение компонентного состава нефтей

Массовую долю асфальтенов в нефти и нефтяных осадках определяли «холодным» способом Гольде [105]. Используя метод жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, проводили разделение мальтенов на масла и смолы. Масла элюировали смешанным растворителем гексан-толуол (70:30 по объему), смолы – смесью этанол-толуол (50:50 по объему).

2.2.3 Метод определения элементного состава

Элементный анализ асфальтенов проводили на CHNS – анализаторе Vario el cube (Германия) [105].

2.2.4 Метод инфракрасной спектроскопии

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400-4000 см^{-1} . Растворы исследуемых образцов нефтей и асфальтенов наносили на пластины из KBr. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation. Для определения относительного содержания структурных фрагментов использовали следующие характеристические полосы поглощения (п. п.): 1380 см^{-1} - CH_3 -группы, 1030 см^{-1} - S=O-группы, 720 см^{-1} – p-CH_2 -группы в алифатических структурах с $n>4$ [40]. Относительное содержание структурного фрагмента оценивали по спектральному коэффициенту, рассчитанному из отношения интегральной оптической плотности соответствующей характеристической п. п. к интегральной оптической плотности п. п. 1600 см^{-1} , использованной как внутренний стандарт [106]. Для оценки степени ароматичности образцов использовано отношение оптических плотностей п. п. 1600 см^{-1} ароматических C=C-связей и п. п. 1460 см^{-1} алифатических C-H-связей. Значения отношения интенсивностей полос 1380/2921 использовали для оценки ММ асфальтенов [107].

2.2.5 Метод протонного магнитного резонанса

Анализ распределения протонов в асфальтенах, выделенных из нефти до и после УЗО, проводили согласно спектрам, полученным на ^1H ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE AV 300 фирмы Bruker (Германия). Спектры записывали в растворах CDCl_3 , химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана

при комнатной температуре. Площади областей H_{ar} , H_{α} , H_{β} , H_{γ} , пропорциональные количеству протонов, дающих эти сигналы, определяли по значениям интегральной кривой полученного спектра [108].

2.2.6 Метод хроматомасс-спектрометрии

Масляную фракцию НДС анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-DFS “Termo Scientific” MIM (multiple ion monitoring). Сканирование масс-хроматограмм проводили по характеристичным ионам в режиме программирования температуры: начальная температура 80 °С, конечная 300 °С, скорость 4 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре [109]. Для разделения использовали капиллярную кварцевую колонку длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой DB-5MS (толщина пленки 0,35 мкм). Газ носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне ММ до 500 а. е. м. В качестве стандарта был использован дейтероаценафтен. Для обработки полученных данных пользовались программой Xcalibur. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных данных (таблица 2.2) и компьютерной библиотеки спектров NIST 0.2.

Таблица 2.2 – Перечень идентифицированных соединений во фракциях масел исследуемых образцов и отношение масса/заряд (m/z) характеристических ионов

Типы соединений	m/z характеристических ионов
<i>n</i> -Алканы, изопреноиды	57
Алкилциклогексаны	83
Алкилбензолы	91, 105, 199, 133
Нафталины	128, 142, 156, 170, 184
Фенантрены	178, 192, 206, 220
Флуорены	166, 180, 194, 208
Бифенилы	154, 168, 182, 190, 210
Бензотиофены	134, 147, 148, 161, 175

2.2.7 Структурно-групповой анализ смолисто-асфальтеновых компонентов нефтяных образцов

Для асфальтенов, выделенных из исходных и обработанных в ультразвуковом поле образцов, проводили структурно-групповой анализ (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН [110].

СГА на основе данных ПМР-спектроскопии, элементного анализа и сведений о ММ позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул высокомолекулярных соединений нефти. Такое распределение дает информацию о строении молекул, составе и количестве различных структурных групп. Обозначения структурных параметров идентичны применявшимся в работах [110, 111]:

- f_a , f_n и f_n - доли углеродных атомов в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах;
- K_o – общее число колец, K_a и K_n – количества ароматических и нафтеновых циклов;
- m_a – среднее число структурных блоков в молекуле;
- σ_a – степень замещенности периферических атомов углерода в ароматических ядрах.

Параметры для средних структурных блоков помечены надстрочными звездочками: K_o^* , K_a^* , K_n^* , C^* , C_a^* , C_n^* , C_p^* , C_a^* , C_γ^* .

2.2.8 Метод определения величины гидродинамического сопротивления

Растворы полигексена (ПГ) в гептане тестировали на реометре в турбулентном потоке (числа Рейнольдса 4600 и 6800) [112]. Величину снижения гидродинамического сопротивления (DR, %) рассчитывали по формуле:

$$DR = \left(\tau_s^2 - \frac{\tau_p^2}{\tau_s^2} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

где τ_s^2 – время истечения фиксированного объема растворителя через капилляр под давлением; τ_p^2 – время истечения того же объема раствора полимера через капилляр при том же давлении.

Лабораторный турбореометр представленный на рисунке 2.2 подобен капиллярному вискозиметру, но позволяет проводить исследования в большом

диапазоне чисел Рейнольдса, охватывающем как ламинарную, так и турбулентную области течения.

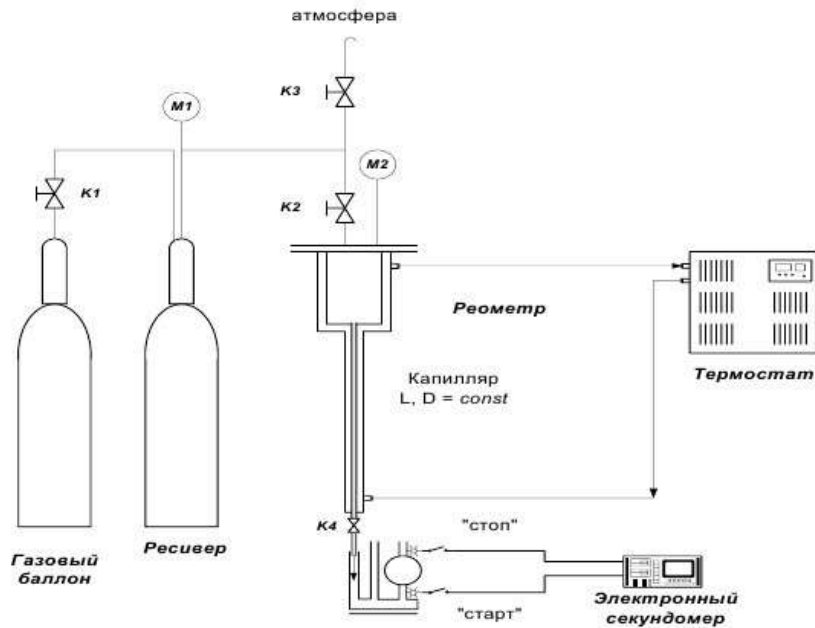


Рисунок 2.2 – Лабораторный турбореометр

Основным рабочим элементом турбореометра является легко заменяемая толстостенная стеклянная трубка с определенной длиной и радиусом. Верхний конец трубки сообщен с рабочей камерой реометра, куда заливается исследуемая жидкость. Через другой конец, снабженный краном К4, жидкость имеет выход во внешнюю среду и далее попадает в приемник. С помощью газовой системы в реометре задаются различные перепады давления, следовательно, и различные скорости течения жидкости через сменные цилиндрические каналы. Электронным секундомером фиксируется время истечения постоянного объема жидкости, затем рассчитывают объемный расход, а также напряжение сдвига на стенке канала, число Рейнольдса и другие параметры течения. Для предохранения от механических повреждений стеклянная трубка помещена в металлический кожух, находящийся в термостатируемой рубашке, в которую от термостата (криостата) подается теплоноситель.

2.2.9 Определение молекулярной массы методом криоскопии

Для определения ММ использовали криоскопический метод в бензоле. Схема установки изображена на рисунке 2.3. Бензол высокой частоты получали дробной кристаллизацией из этанола с последующей перегонкой.

В работе использовался дифференциальный термометр Бекмана, который предварительно был настроен на используемый интервал температур. Для точных измерений необходимо, чтобы охлаждение исследуемой жидкости происходило как можно медленнее. При проведении опыта исследуемую жидкость постоянно перемешивали для ее равномерного охлаждения. При определении температуры застывания чистого бензола, сначала температура бензола понижается, а затем, после начала кристаллизации, повышается. Наивысшая температура, которую показывал термометр после начала выделения кристаллов, – точка застывания жидкости. Отсчитывали деление термометра с погрешностью до 0,001 °С.

Затем приступали к определению температуры застывания растворов исследуемых образцов в бензоле. Готовили растворы различных концентраций – от 0,2 до 1 % мас. Для каждого исследуемого раствора определяли температуру застывания точно так же, как и температуру застывания чистого растворителя.

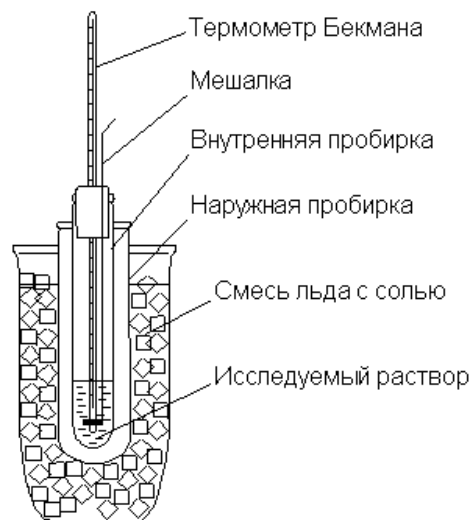


Рисунок 2.3 – схема установки для криоскопических измерений

Относительная молекулярная масса

$$M = 5,12 \cdot \frac{1000 \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta t}, \quad (3)$$

где g_2 – навеска исследуемого образца, г; g_1 – масса бензола, г; 5,12 – криоскопическая постоянная бензола; Δt – разность между температурами застывания чистого бензола и исследуемого раствора в бензоле (депрессия).

Результатом определения является среднее из двух полученных значений молекулярной массы. Для светлых нефтепродуктов между двумя параллельными

определениями допускается расхождение $\pm 1,5 \%$, для масел и других высокомолекулярных соединений – до $\pm 3 \%$.

2.2.10 Определение температуры застывания и температуры помутнения НДС методом экспресс-анализа

Температуру застывания (T_3) температуру помутнения (T_n) образцов определяли на приборе ИНПН «Кристалл» (рисунок 2.4).

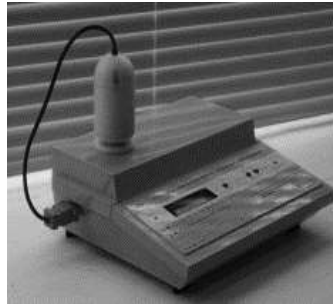


Рисунок 2.4 – измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов «Кристалл» (ИХН СО РАН)

Принцип работы основывается на просвечивании исследуемой пробы инфракрасным светом в ближнем диапазоне волн. Текущая информация отображалась на жидкокристаллическом дисплее. Криостат создан на базе элементов Пельтье. Охлаждение радиатора батареи Пельтье – водяное. Точность измерения температуры пробы составляет $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.11 Определение кислотного числа образцов

Определение кислотного числа в нефтях проводили методом потенциометрического титрования по ГОСТ 11362-96.

2.2.12 Определение межфазного натяжения образцов

Межфазное натяжение нефти на границе с водой (σ) при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ определяли методом измерения объема капель, выдавливаемых микрометрическим датчиком. Рассчитывали значения σ по формуле:

$$\sigma = 50,85 \frac{V_n(1-\rho_n)}{V_1(1-0.6838)}, \quad (4)$$

где $50,85$ – поверхностное натяжение гептана, н/м²; V_n – объем капли нефти, м³; плотность нефти, кг/м³; V_1 – объем капли гептана, м³; $0,6838$ – плотность гептана, кг/м³.

Объем капли определяется площадью поперечного сечения поршня шприца сталагмометра и длиной его хода:

$$V = \pi R^2 l, \quad (5)$$

где V - объем капли, м³; R – радиус поршня, м; l – длина хода стержня, м.

2.2.13 Определение реологических характеристик исследуемых нефтей

Для определения реологических характеристик исследуемых объектов снимали зависимости вязкости в широком диапазоне скоростей сдвига, изотермические кривые течение прямого и обратного хода (петли гистерезиса) при скорости сдвига 1 с^{-1} на вискозиметре Brookfield DV-III ULTRA при температурах $0 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Обработка измерений осуществлялась с помощью программного обеспечения Rheocalc.

Температуры фазовых переходов объектов исследования оценивали с помощью реологического метода. Для этого снимали температурные зависимости вязкости при скорости сдвига 1 с^{-1} при снижении температуры со скоростью $0,4$ %/мин.

1) *определение характеристической вязкости*

Для измерения характеристической вязкости жидкостей использовали капиллярный вискозиметр типа Уббелоде, с диаметром капилляра $0,0006$ м. Измеряли время истечения определенного объема исследуемой жидкости под действием силы тяжести (ГОСТ 33-82).

Подготовленный для работы вискозиметр Уббелоде помещали вертикально в термостат, в котором поддерживали заданную температуру. Далее с помощью секундомера, с точность до $0,1$ с, измеряли время истечения растворителя (t_s) от верхней до нижней метки на вискозиметре. Время истечения определяли 5-7 раз. Разница в отсчетах не должна была превышать $0,2 - 0,4$ с [113].

Для определения характеристической вязкости $[\eta]$ измерение времени истечения проводились для 5 различных концентраций полимера (t_p), полученных непосредственным разбавлением исходного раствора в вискозиметре.

По формулам (6) и (7) находили значения удельной ($\eta_{уд}$) и приведенной вязкости ($\eta_{пр}$).

$$\eta_{уд} = \left(\frac{t_p}{t_s}\right) - 1, \quad (6)$$

$$\eta_{пр} = \left(\frac{t_p - t_s}{t_s}\right) / C, \quad (7)$$

где C – концентрация полимера в г/100 см³.

Далее строили график зависимости $\eta_{уд}/C$ от C , по которому определяли численное значение характеристической вязкости, путем экстраполяции концентрационной зависимости вязкости к нулевой концентрации.

2) Удельная энергия разрушения дисперсных систем

Изотермические кривые течения исследуемых образцов снимали при возрастании и снижении скорости сдвига. В результате были получены петли гистерезиса, характерные для тиксотропных жидкостей. По площадям петель гистерезиса рассчитывали удельную энергию разрушения структурированных систем под действием механического сдвига [114].

3) Определение энергии активации вязкого течения

Элементарный акт процесса течения состоит в том, что молекулярно-кинетическая единица преодолевает потенциальный барьер при переходе из одного положения в другое [115].

Общие методы теории абсолютных скоростей реакции приводят к следующему выражению для вязкости жидкости (Уравнение Аррениуса – Френкеля – Эйринга):

$$\eta = A \cdot \exp^{E_a/RT}, \quad (8)$$

где η – динамическая вязкость; A – предэкспоненциальный коэффициент, включающий в скрытом виде зависимость вязкости от других параметров структуры, в частности молекулярной массы; E_a – энергетический барьер процесса флуктуационного перехода (энергия активации процесса вязкого течения); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

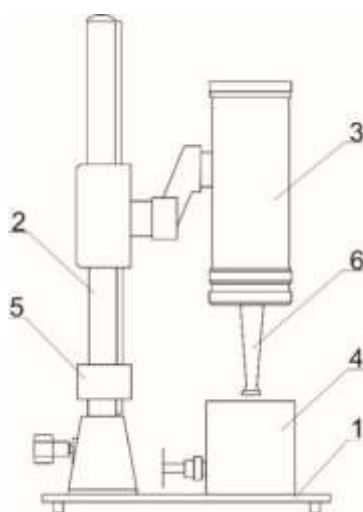
Исходя из уравнения (8), энергию активации вязкого течения определяли как угловой коэффициент прямой, которая представляет собой зависимость эффективной вязкости от температуры в координатах $\ln \mu = f(T^{-1})$. Так как для

нефтей эта зависимость нелинейная, определяли «эффективную» (кажущуюся) энергию активации вязкого течения. E_a нелинейной зависимости $\ln \eta = f(T^{-1})$ определяли по тангенсу угла наклона выделенных линейных участков или по касательной к кривой.

2.2.14 Методика проведения ультразвуковой обработки

Акустическую обработку нефтяных проводили на двух установках: ультразвуковом дезинтеграторе UD-20 (Techrap, Польша) и TS-4000M (Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН) при частоте поля 22 кГц, интенсивности от 2 до 10 Вт/см². Принцип действия таких установок заключается в генерации ультразвуковой энергии и ввода ее в жидкость. В такой жидкости возникают ударные волны, вызывающие значительные давления и механические силы. Количество энергии, выработанной генератором, зависит от величины акустической нагрузки колеблющегося концентратора.

Дезинтегратор UD-20 состоит из генератора мощности и рабочего комплекта преобразователя с концентратором (рисунок 2.5).



1 – основание; 2 – штатив; 3 – концентратор; 4 – сосуд; 5 – упорное кольцо; 6 – рабочий наконечник.

Рисунок 2.5 – Ультразвуковой дезинтегратор UD-20

Система генератора построена на полупроводниковых кремневых элементах. Каскад мощности генератора работает в системе моста с высоким энергетическим

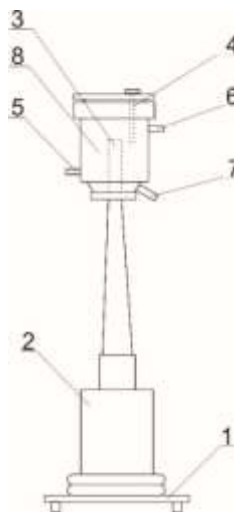
коэффициентом полезного действия. Керамический преобразователь типа «сэндвич» обеспечивает высокую степень преобразования энергии генератора в механические колебания. Основные технические характеристики ультразвуковой установки UD-20 представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные технические данные ультразвукового дезинтегратора UD-20

Рабочая частота	$22 \pm 1,65$ кГц
Амплитуда колебания на конце концентратора	8, 10, 12, 14, 16 мкм
Рабочий объем сосуда	40 см ³
Диапазон термостатирования сосуда	10–50 °С
Допускаемая температура преобразователя	100 °С
Потребление мощности	80–260 Вт

Вторая установка TS-4000M, используемая для акустической обработки исследуемых образцов, отличалась более высокой мощностью и интенсивностью ультразвуковых колебаний. Работа генератора основана на преобразовании трехфазного электрического напряжения питающей сети в однофазное напряжение ультразвуковой частоты и имеет следующие технические характеристики (таблица 2.4).

Ультразвуковая установка TS-4000M состоит из генератора мощности и преобразователя с концентратором (рисунок 2.6).



1 – основание; 2 – концентратор; 3 – рабочий наконечник; 4 – термопара; 5 – штуцер (вход); 6 – штуцер (выход); 7 – штуцер для слива образца; 8 – реактор.

Рисунок 2.2 – Ультразвуковая установка TS-4000M

Таблица 2.4 – Основные технические данные ультразвуковой установки TS-4000M

Рабочая частота	22 ± 1,65 кГц
Рабочий объем сосуда	300 см ³
Диапазон термостатирования сосуда	10–80 °С
Максимальная мощность на выходе	4 кВт
Напряжение на выходе	200–400 В

Отбирали определенное количество образца (в зависимости от используемой установки) и обрабатывали в течение заданного времени. Длительность обработки варьировалась в интервале от 30 с до 30 мин. При воздействии более 5 мин исследуемый образец начинал разогреваться и его температура становилась выше 30 °С. Чтобы исключить влияние температурного фактора, ячейки приборов термостатировали.

2.2.15 Расчет интенсивности ультразвука

1) Ультразвуковой дезинтегратор UD-20

Энергию, вносимую в среду, а значит и соответствующую ей мощность ультразвука при амплитуде колебаний торца волновода 8, 10, 12, 14 и 16 мкм, определяли методом калориметрии. Измеряли температуру дистиллированной воды после того, как она выдерживалась в помещении до тех пор, пока не приходила в тепловое равновесие с окружающей средой. Рабочий объем воды 40 см³ наливали в сосуд и обрабатывали трижды последовательно в течение 60, 180 и 300 с при каждой амплитуде. В течение всей серии измерений трижды измеряли температуру необработанной ультразвуком воды, после чего показания усредняли (таблица 2.5). Проводили усреднение показаний термометра при каждом времени обработки:

$$\bar{t}_i = \frac{\sum_{k=1}^n t_i^k}{n} \quad (8)$$

где n – число последовательных измерений для i -й продолжительности обработки ультразвуком.

Далее вычисляли энергию, затраченную на нагрев воды для каждого значения i :

$$Q_i = mc(\bar{t}_i - \bar{t}_{\text{воды}}) \quad (9)$$

где m – масса нагретой воды, c – удельная теплоемкость воды, $4183 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Мощность ультразвукового воздействия рассчитывали по формуле (10):

$$\bar{N} = \frac{\frac{Q_{60}}{60} + \frac{Q_{180}}{180} + \frac{Q_{300}}{300}}{3} \quad (10)$$

Таблица 2.5 – Расчет интенсивности ультразвука дезинтегратора UD-20 при амплитуде колебаний торца волновода 14 мкм

Время УЗО, с	$\bar{t}_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	$\bar{t}_i, ^\circ\text{C}$
60	23,40	29,97
180	23,40	40,61
300	23,40	49,90

$$Q_{60} = 1099,29 \text{ (Дж);}$$

$$Q_{180} = 2879,58 \text{ (Дж);}$$

$$Q_{300} = 4433,98 \text{ (Дж);}$$

Подставляем рассчитанные значения Q_{60} , Q_{180} , Q_{300} в уравнение 10 получаем $\bar{N} = 16.37$.

$$I = \frac{16,37}{3,23} = 5,07 \text{ (Вт/см}^2\text{)},$$

где 3,23 площадь излучателя, см^2 .

Интенсивность для амплитуды 8, 10, 12 и 16 мкм равна 2,3, 4,1, 4,3 и 6,2 Вт/см^2 соответственно.

2) Ультразвуковая установка TS-4000M

Аналогичным способом определяли интенсивность акустических колебаний для установки TS-4000M (таблица 2.6). Рабочий объем воды 300 см^3 наливали в реактор ультразвуковой установки и обрабатывали при тех же условиях.

Таблица 2.6 – Расчет интенсивности ультразвуковой установки TS-4000M

Время УЗО, с	$T_{\text{исх}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{конеч}}, ^\circ\text{C}$
60	20,40	23,90
180	20,40	28,93
300	20,40	31,83

Энергия (Дж), затраченная на нагрев $0,3 \text{ см}^3$ воды в течение 60, 180 и 300 с:

$$Q_{60\text{с}} = 4392,15 \text{ (Дж)};$$

$$Q_{180\text{с}} = 9913,71 \text{ (Дж)};$$

$$Q_{300\text{с}} = 14305,86 \text{ (Дж)};$$

Подставляем рассчитанные значения Q_{60} , Q_{180} , Q_{300} в уравнение 10 получаем $\bar{N} = 16.37$.

Интенсивность ультразвука при радиусе торца 1,35 см:

$$I = \frac{58,66}{5,72} = 10,25 \text{ (Вт/см}^2\text{)}$$

2.2.16 Методика проведения микроскопических исследований

Исследование кристаллизации исходных и обработанных в акустическом поле растворов нефтяного парафина проводили с использованием метода микроскопии в проходящем свете на микроскопе AXIO LAB.A1 Carl Zeiss. Раствор нефтяного парафина наносили на предметное стекло и после испарения растворителя наблюдали за изменением кристаллической картины. Полученные микрофотографии обрабатывали с помощью программы «Zen» от Zeiss.

Выводы по разделу 2:

1. На основании полученных данных о физико-химических свойствах нефтей проведен подбор объектов и методов исследования;
2. Отработана основная схема проведения эксперимента.

3 ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ НЕФТЕЙ

В данной работе изучение влияния ультразвуковой обработки проводилось на нефтях различного состава. Из таблицы 3.1 видно, что эффективность акустической обработки определяется групповым составом нефтей. Для НДС с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (САК > 18 % мас.) и достаточно низким ПУ (до 6 % мас.) наблюдалось максимальное снижения вязкости и температуры застывания после воздействия ультразвуком.

Поведение высокопарафинистых нефтей в акустическом поле, независимо от содержания в них смол и асфальтенов, характеризовалось ухудшением их вязкостно-температурных свойств.

Таблица 3.1 – Характеристики исследуемых НДС

Месторождение	Эффективная вязкость (при 9 с^{-1} , $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$), мПа·с	Содержание, % мас.					
		Масла (ПУ)	Смолы	АСФ	T_3 (исх), $^{\circ}\text{C}$	T_3 (УЗО), $^{\circ}\text{C}$	ПУ/САК
Парафинистые смолистые нефти							
Альметьевское	78	81,3 (2,2)	15,4	3,3	-28	-44	0,12
Боровское	110	76,8 (4,0)	16,1	7,1	-19	-40	0,17
Тегусское	439	71,1 (4,5)	25,7	3,2	-5	-38	0,16
Северо-Покурское	26	77,7 (2,9)	15,5	6,8	-8	-11	0,13
Высокопарафинистые малосмолистые нефти							
Верхне-Салатское	70	98,6 (10,1)	1,4	следы	+8	+17	7,21
Ондатровое	50	92,0 (6,1)	8,0	отс.	-4	+1	0,76
Высокопарафинистые смолистые нефти							
Арчинское	145	80,0 (12,1)	17,5	2,5	+5	+9	0,61
Фестивальное	850	72,0 (20,0)	25,9	2,1	+18	+20	0,71

3.1 Влияние ультразвука на свойства и состав высокопарафинистой малосмолистой нефти и ее осадков

Исследовали поведение высокопарафинистой малосмолистой нефти Верхне-Салатского месторождения (ВС) в ультразвуковом поле.

Для данной нефти характерно высокое содержание в маслах ПУ (10,1 % мас.) и низкое содержание САК (1,4 % мас.), температура застывания составляет +8

°С. Асфальтеновые компоненты в составе исследуемой нефти практически отсутствуют.

Обработка ВС нефти в ультразвуковом поле приводит к росту динамической вязкости и предельного напряжения сдвига (τ) во всем интервале скоростей сдвига, рассчитанных с использованием двухпараметрического уравнения Кессона (таблица 3.2). При увеличении продолжительности воздействия растет также температура застывания. После 15 мин обработки, температуры застывания повышается на 9 °С. Значения ΔW возрастают при увеличении времени УЗО, что может быть связано с формированием более прочных структур, которые под действием сдвигового напряжения разрушаются, а процессы восстановления структуры обработанной нефти протекают медленнее (таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Влияние времени УЗО на структурно-механические параметры ВС нефти

Время УЗО, мин	μ , мПа·с*	τ , Па	T_z , °С	ΔW при различной температуре (°С), кДж/м ³		
				20	25	30
0	610	0,47	+8	3,2	0,7	0,07
5	1770	1,37	+11	17,8	2,3	0,01
10	2489	1,58	+16	24,6	3,6	0,01
15	3579	1,84	+17	44,0	13,9	0,01

* μ – эффективная вязкость при скорости сдвига 1 с⁻¹ и температуре 20 °С,

По вязкостно-температурным кривым (рисунок 3.1) видно, что при увеличении времени воздействия повышается температура фазовых переходов: T_1 - начало кристаллизации, T_2 - переход золь-гель. Уже после пяти минут воздействия температура начала кристаллизации увеличивается на 1,6 °С, и при более длительном воздействии этот эффект лишь усиливается (таблица 3.3). Как видно из рисунка 3.2, обработка ВС нефти, в которой отсутствуют асфальтены и мало смол, приводит к росту динамической вязкости при увеличении времени воздействия.

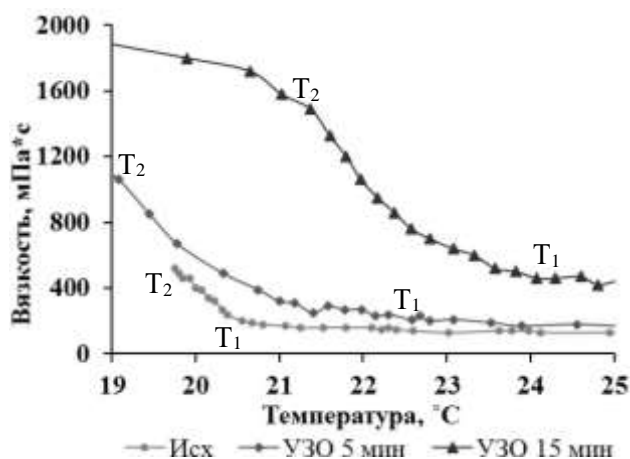


Рисунок 3.1 - Влияние времени УЗО на температуры фазовых переходов при охлаждении ВС нефти

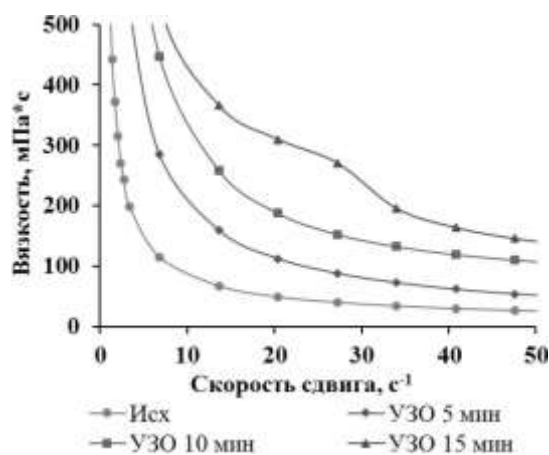
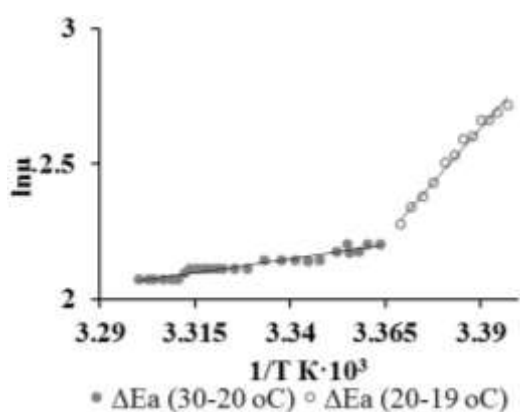
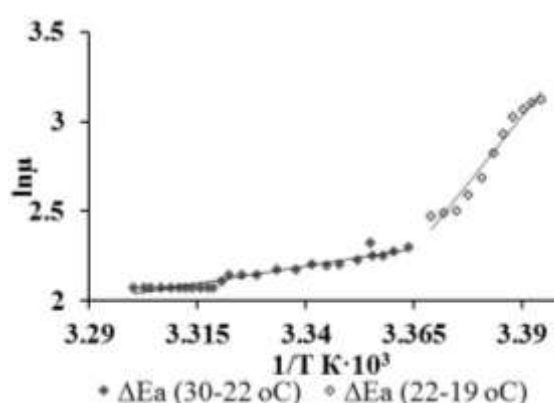


Рисунок 3.2 - Зависимость динамической вязкости ВС нефти от скорости сдвига; температура 20 °C

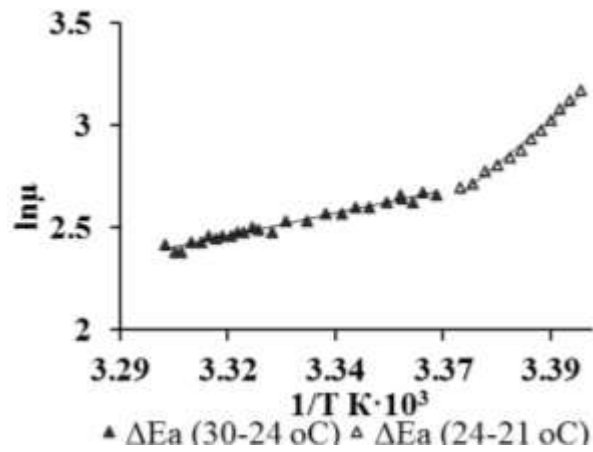
Для характеристики прочности образующихся структур в области температур фазовых переходов, рассчитывали ΔE_a , используя уравнение Аррениуса-Френкеля-Эйринга. Строили полулогарифмические зависимости вязкости от обратной температуры и по тангенсу угла наклона прямолинейного участка определяли значения ΔE_a (рисунок 3.3). Величины ΔE_a нефти в области зарождения кристаллов парафинов растут при увеличении времени УЗО, что свидетельствует об образовании более прочных структур после снятия ультразвуковой нагрузки (таблица 3.3).



а



б



в

Рисунок 3.3 - Зависимость логарифма эффективной вязкости ВС нефти от обратной температуры: а – исх; б – УЗО 5 мин; в – УЗО 15 мин

Таблица 3.3 - Влияние УЗО на температуры фазовых переходов и энергию активации вязкого течения для ВС нефти

Время УЗО, мин	Температура фазовых переходов, °C		ΔE _a в области температур фазовых переходов, кДж/моль	
	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂
0	20,7	19,8	8,5	66,9
5	22,1	19,1	16,3	126,6
15	24,1	21,4	18,6	113,8

Кривые течения, снятые при возрастании (прямой ход - п) и снижении (обратный ход - о) скорости вращения шпинделя ротационного вискозиметра, для структурированных систем дают петлю гистерезиса (рисунок 3.4), по площади которой можно оценить силу межмолекулярных связей, которые разрушаются под действием сдвигового напряжения, а затем релаксируют во времени.

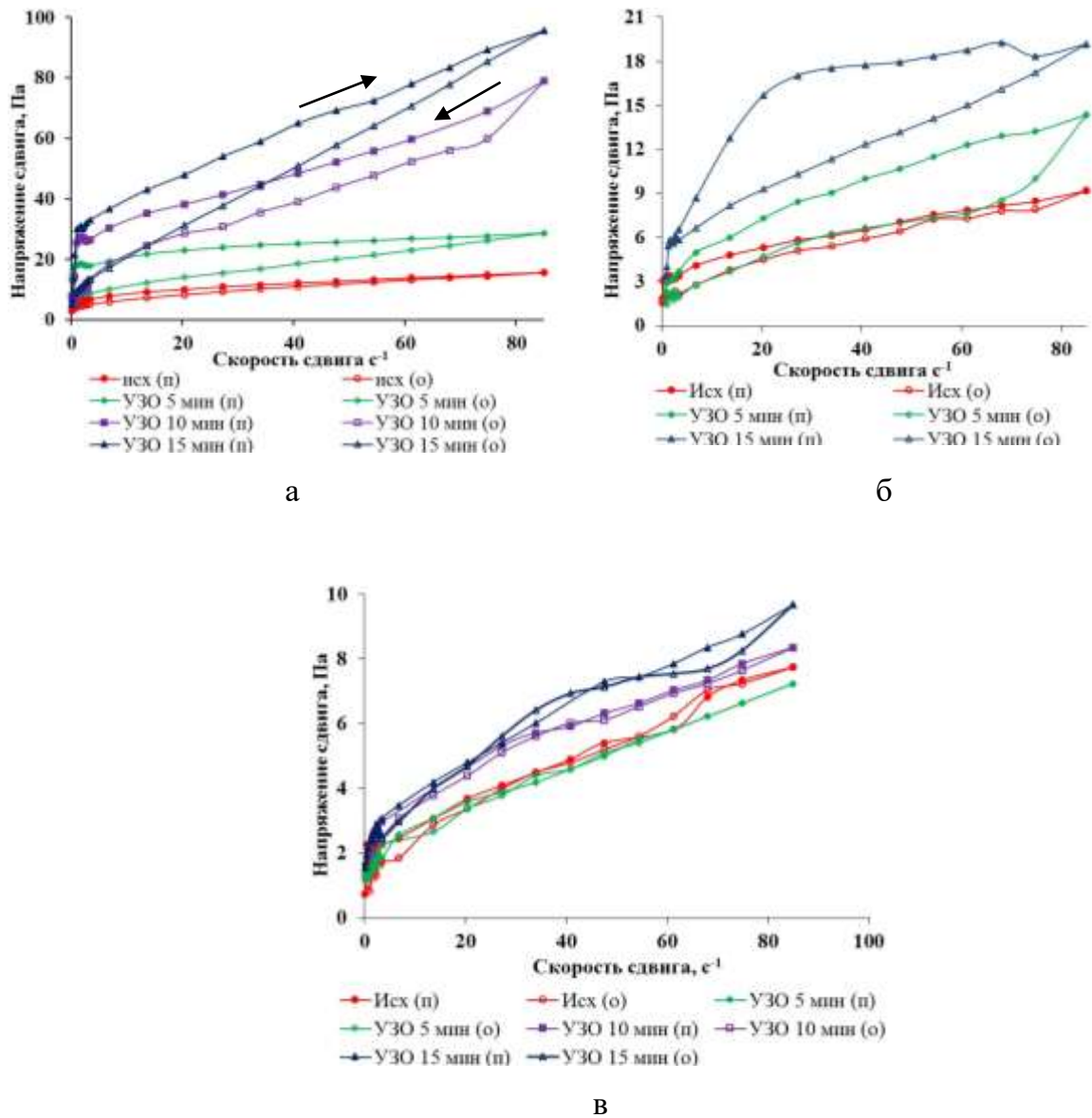


Рисунок 3.4 - Изотермические кривые течения прямого и обратного хода ВС нефти при различном времени УЗО (а - температура 20 °С; б - 25 °С; в - 30 °С)

УЗО ВС нефти в течение 5-15 мин, приводит к структурированию системы, о чем свидетельствует увеличение площади петель гистерезиса, образованных кривыми течения прямого и обратного хода (рисунок 3.4) и рассчитанных значений ΔW . Наиболее существенно влияние УЗО на степень структурирования системы при температуре 20 °С, которая близка к температуре застывания ВС нефти: значение ΔW для нефти, обработанной в течение 15 мин, возрастает в 14 раз (таблица 3.2). Влияние обработки ослабевает при повышении температуры и при 30 °С практически нивелируется.

Отмеченные изменения структурно-механических свойств, повышение температуры формирования дисперсной фазы после обработки сказываются на седиментационной устойчивости ВС нефти. УЗО усиливает процесс образования осадков и влияет на их физико-химические свойства. При увеличении времени воздействия существенно возрастает масса осадков (после 15 мин обработки количество осадка увеличивается в 2 раза) по сравнению с исходной ВС нефтью, а их молекулярная масса и температура застывания, в отличие от нефти, снижаются (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Влияние УЗО на массу и характеристики осадков ВС нефти

Время УЗО, мин	Масса осадка/ 100 г нефти	Т _з , °С		ММ осадка, а.е.м.
		нефти	осадка	
0	17,0	7	17	297
5	29,7	11	15	270
10	34,2	16	14	266
15	34,5	17	14	264

3.1.1 Групповой и индивидуальный состав масляной фракции нефти и ее осадков

Исследовано влияние УЗО на групповой состав осадков ВС нефти (таблица 3.5). Содержание масел и смол в составе выделенных осадков изменяется в пределах 1 % мас. после 15 мин УЗО. Асфальтены в составе осадков отсутствуют. Из полученных данных следует, что акустическое воздействие не оказывает существенного влияния на групповой состав осадков ВС нефти.

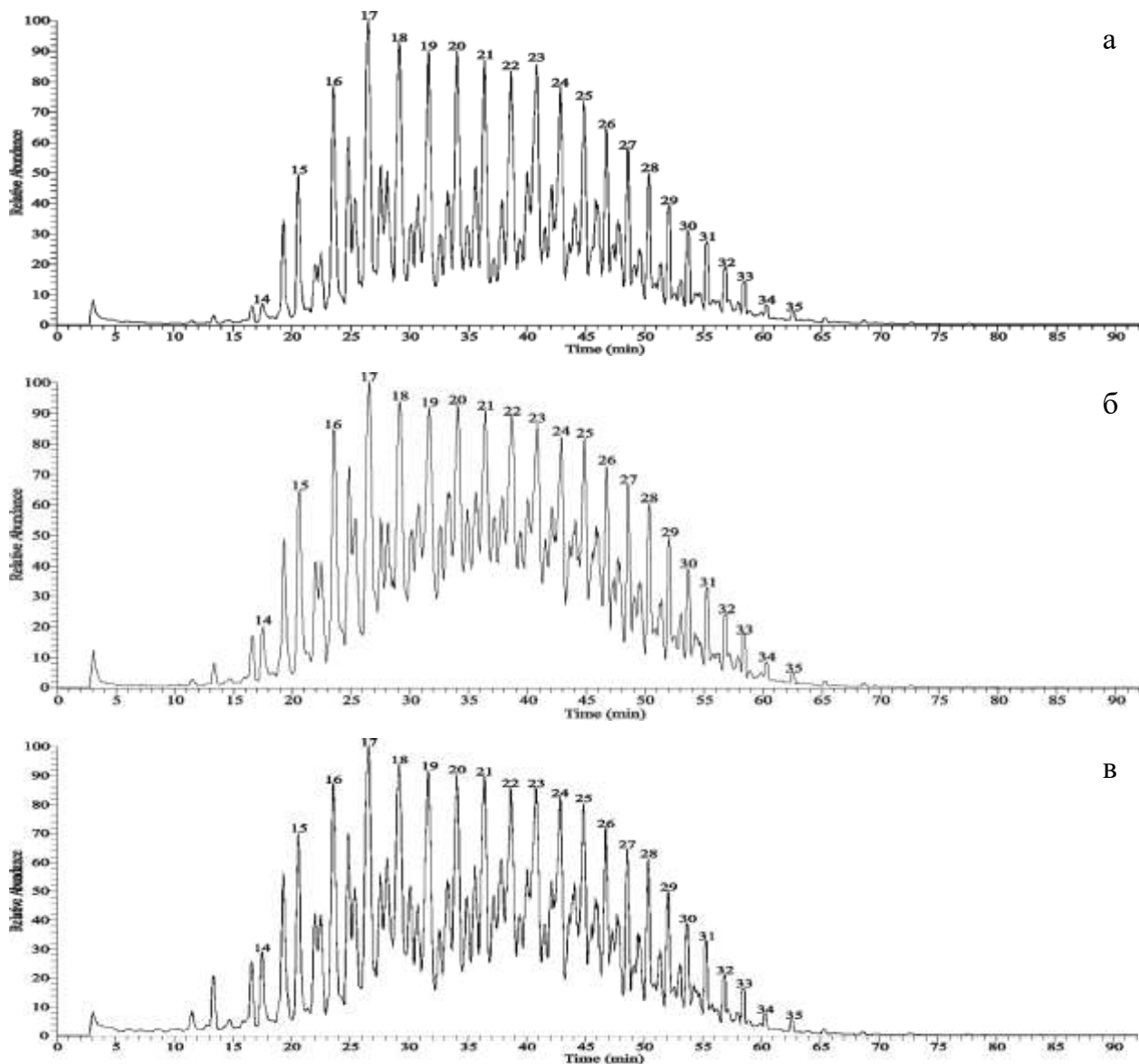
Таблица 3.5 - Влияние времени УЗО на групповой состав осадков ВС нефти

Время УЗО, мин	Содержание, % мас.		
	Масла	Смолы	Асфальтены
0	93,0	7,0	Следы
5	92,7	7,3	Следы
10	92,9	7,1	Следы
15	92,4	7,6	Следы

Методом хроматомасс-спектрометрии исследован индивидуальный состав масляной фракции осадков ВС нефти. В образцах масел обнаружено присутствие

n-алканов состава C₁₄–C₃₅; максимум распределения в гомологическом ряду приходится на *n*-алкан состава C₁₇ (рисунок 3.6).

Согласно полученным данным, с увеличением времени акустического воздействия в масляной фракции осадков положение максимума молекулярно-массового распределения (ММР) *n*-алканов не меняется, характер распределения – мономодальный (рисунок 3.7).



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 3.6 - Масс-хроматограммы масляной фракции осадка ВС нефти по иону с $m/z = 57$: а – исх; б - УЗО 5 мин; в – УЗО 15 мин

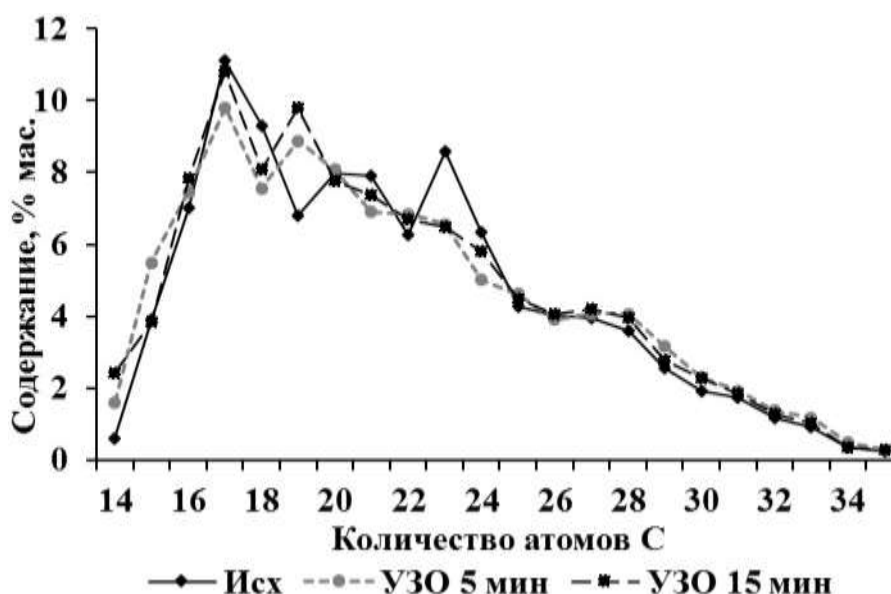


Рисунок 3.7 - ММР *n*-алканов в масляной фракции осадков ВС нефти

В таблице 3.8 показано, что с увеличением времени УЗО возрастает суммарное содержание жидких углеводородов $C_{14}-C_{16}$. Наибольшее количество жидких *n*-алканов приходится на образец после 5 мин УЗО.

Таблица 3.8 - Влияние УЗО на содержание *n*-алканов в масляной фракции осадков ВС нефти

Время УЗО, мин	Содержание, % отн.	
	$C_{14}-C_{16}$	$C_{17}-C_{35}$
0	11,5	89,1
5	16,5	83,5
10	14,5	85,5
15	14,1	85,9

Исследован индивидуальный состав ароматических углеводородов масляных фракций осадков ВС нефти до и после УЗО.

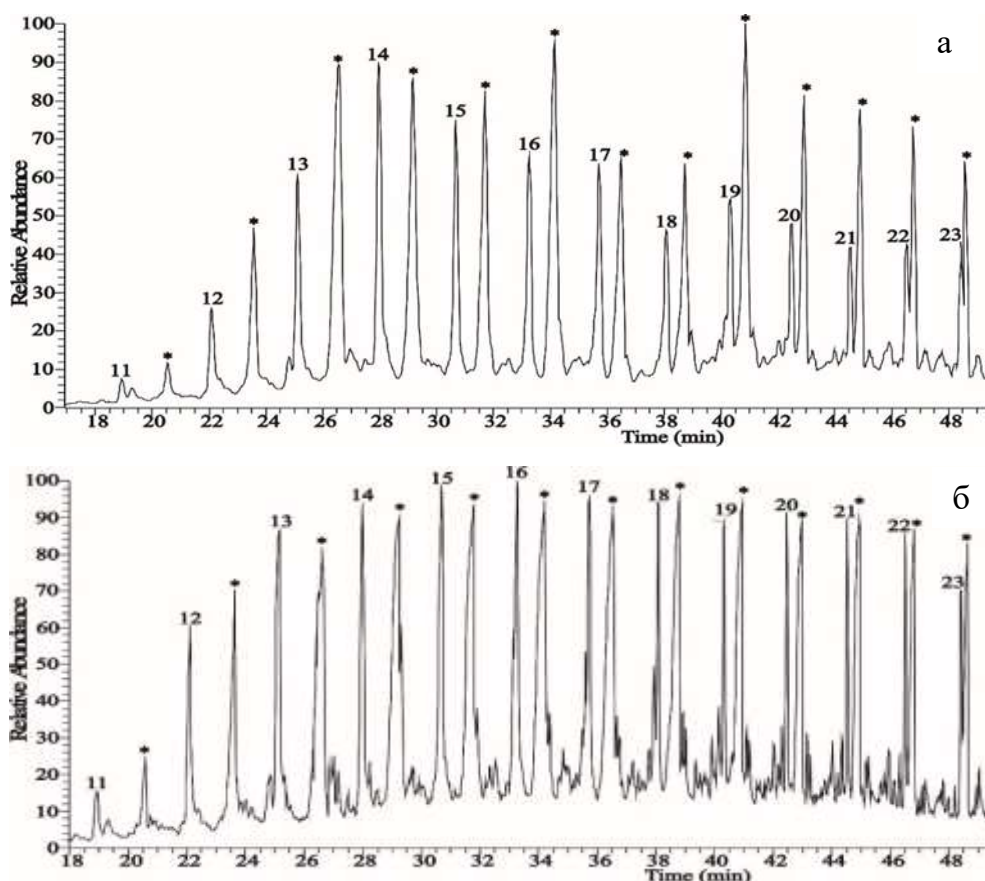
Для состава осадков ВС нефти после 5, 10 и 15 мин УЗО характерно уменьшение концентрации *n*-алканов и повышение доли алкилциклогексанов и бифенилов. Суммарное содержание нафталинов, алкилбензолов и фенантронов в составе осадков после УЗО 5, 10 и 15 мин увеличивается незначительно на 0,1, 0,4, 0,6 % отн. соответственно (таблица 3.9). Максимальное влияние УЗО на состав осадков ВС нефти наблюдалось после 5 мин воздействия.

Таблица 3.9 - Состав масляной фракции осадков ВС нефти до и после УЗО

Образец	Содержание, % отн.					
	<i>n</i> -алканы	АЦГ	АБ	Н	БФ	ФН
Исходный осадок ВС нефти	82,6	14,0	1,0	0,9	0,7	0,8
УЗО 5 мин	75,7	18,8	1,4	1,0	1,7	1,4
УЗО 10 мин	77,8	17,9	1,2	1,1	1,2	0,8
УЗО 15 мин	77,0	18,0	1,3	1,1	1,6	1,0

АЦГ – алкилциклогексаны, АБ – алкилбензолы, Н – нафталины, БФ – бифенилы, ФН – фенантрены

АЦГ, идентифицированные в исследуемых образцах, представлены метилпроизводными циклогексана. Масс-хроматограммы по иону m/z 83 имеют схожий характер для всех исследуемых образцов, поэтому в качестве примера на рисунке 3.8 приведены масс-хроматограммы осадка ВС нефти до и после 5 мин УЗО.



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле, * - пики *n*-алканов)

Рисунок 3.8 - Масс-хроматограммы масляной фракции осадка ВС нефти до и после 5 мин УЗО по иону с $m/z = 83$: а – исходный, б - УЗО 5 мин

Обработка акустическим полем приводит к увеличению концентрации гомологов бифенила в составе осадков ВС нефти, а именно три- и тетраметилбифенилов (таблица 3.9, рисунок 3.9).

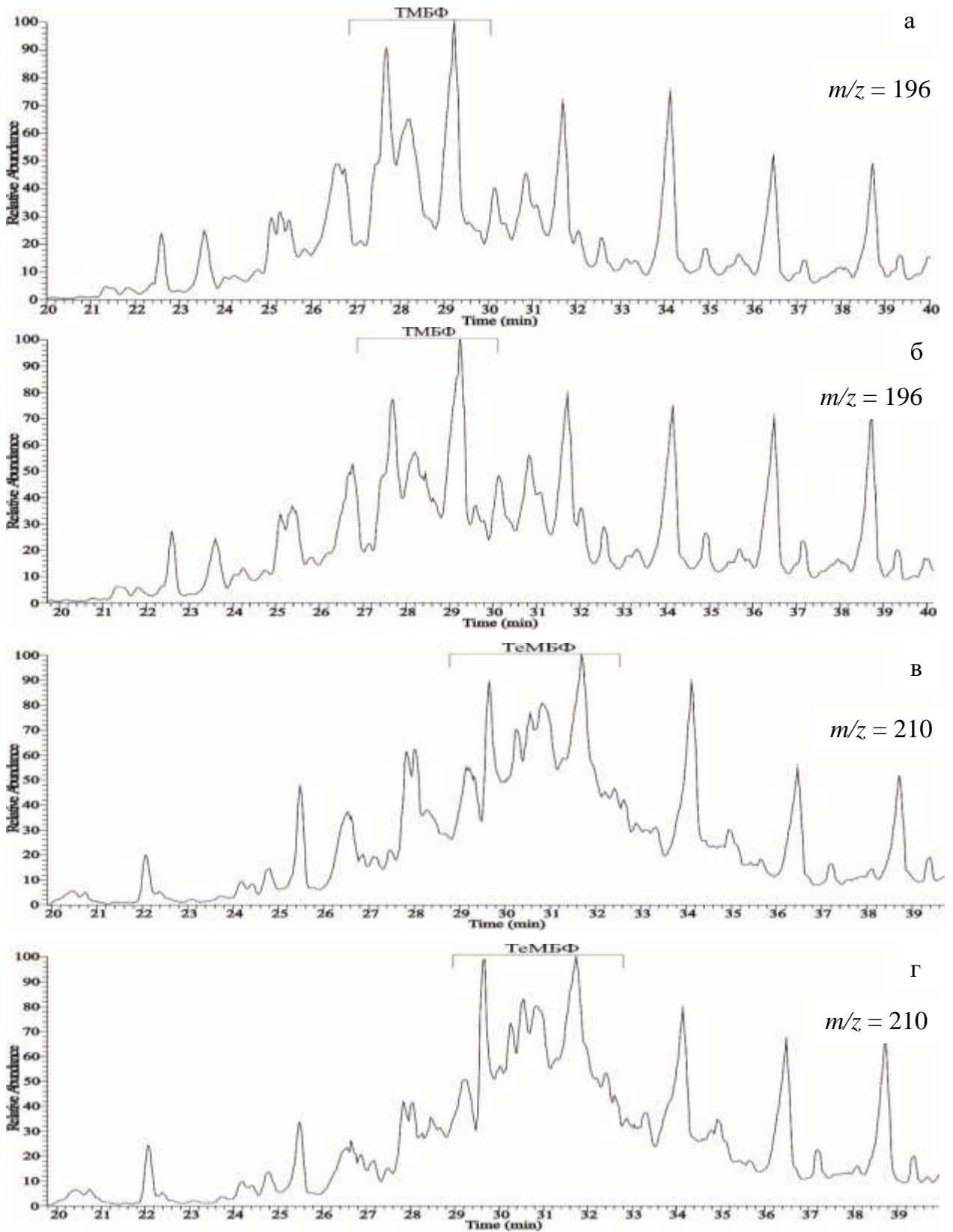


Рисунок 3.9 – Масс-хроматограммы гомологов бифенила в осадках ВС нефти: а, в – исходный; б, г – УЗО 5 мин

Анализ полученных данных показал, что в составе ароматических углеводородов масляной фракции осадков обработанной ВС нефти наблюдается увеличение суммарного содержания незамещенных, алкил- и полиалкилпроизводных ароматических углеводородов (таблица 3.9).

Для всех исследуемых образцов определяли относительное содержание гомологов нафталина, которые в ВС нефти представлены тетраметилнафталином (рисунок 3.10). Нафталин и его ди- и триметилпроизводные в составе масляной фракции осадков ВС нефти не обнаружены.

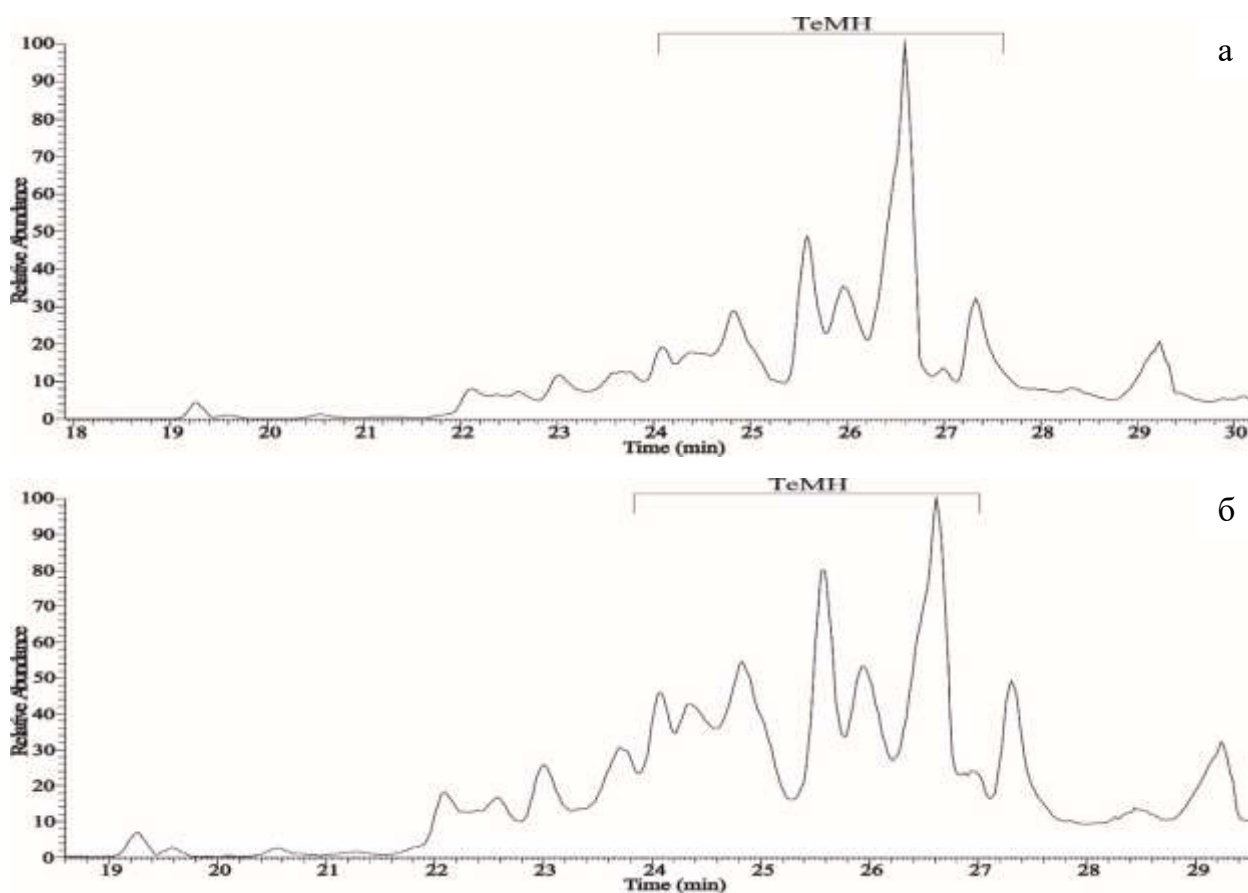
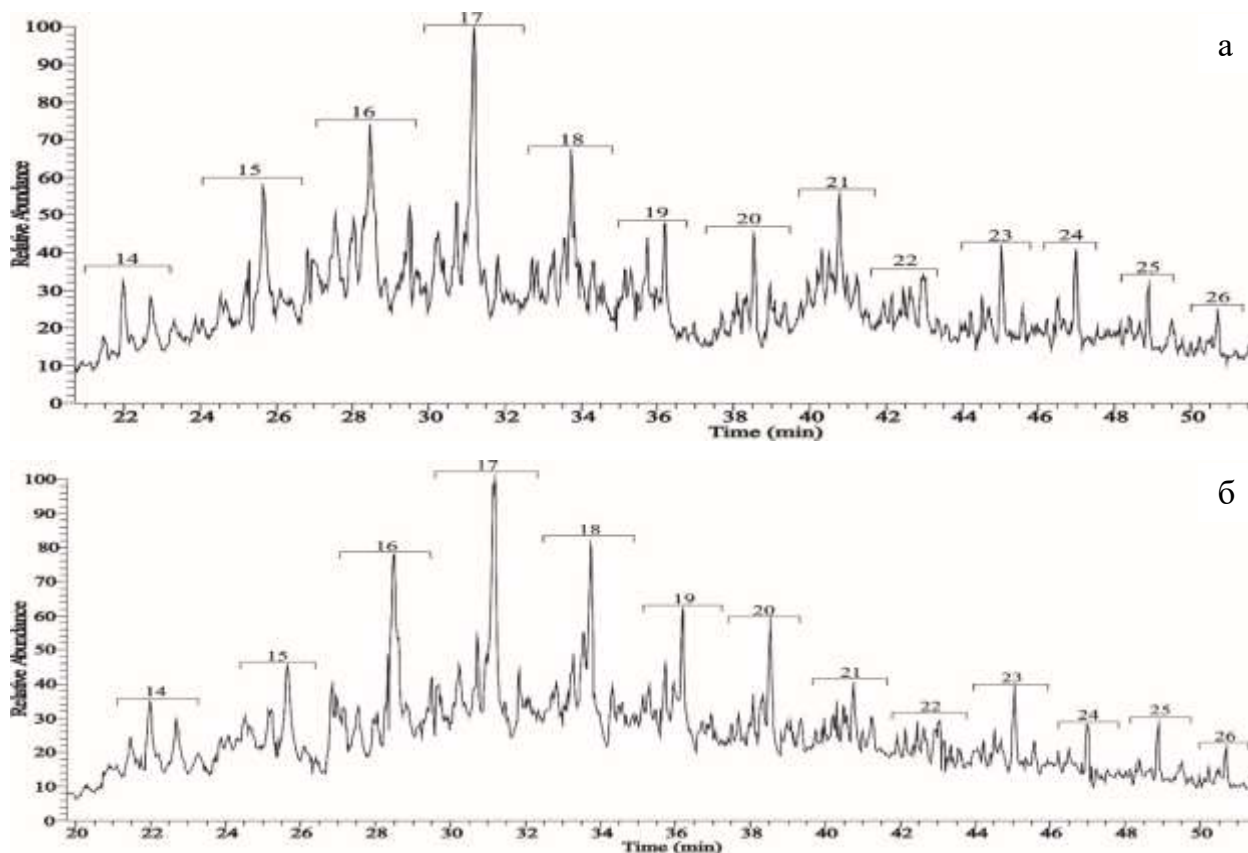


Рисунок 3.10 – Масс-хроматограммы масляной фракции осадков ВС нефти по иону с $m/z = 184$ (тетраметилнафталин): а – исходный, б – УЗО 5 мин

Рассчитано содержание гомологов алкилбензола (моно-, метил-, этил-, диметил- и триметилалкилбензолы) в составе масляной фракции осадков ВС нефти до и после акустического воздействия. Анализ полученных данных показал, что с увеличением УЗО незначительно возрастает количество гомологов алкилбензола: после 5 мин УЗО их концентрация увеличивается на 0,4 % отн.

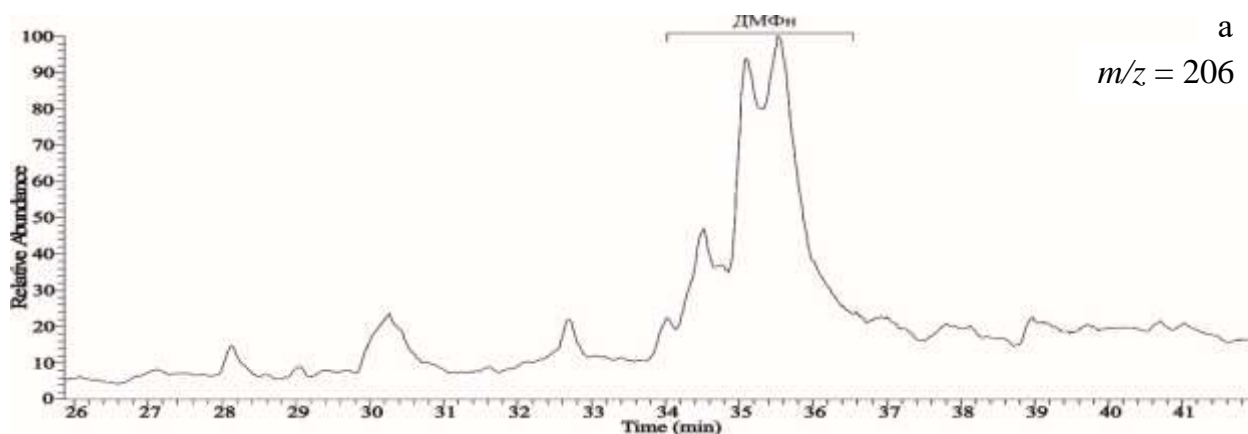
На рисунке 3.11 представлены масс-хроматограммы гомологов алкилбензола по иону с $m/z = 91+105+119+133$ для масляной фракции осадка ВС нефти исходного образца и после 5 мин УЗО.



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 3.11 – Масс-хроматограммы масляной фракции осадков ВС нефти по иону с $m/z = 91+105+119+133$: а – исходный, б – УЗО 5 мин

Среди фенантронов, идентифицированных в масляной фракции осадков ВС нефти по набору характеристических молекулярных ионов ($m/z = 178, 192, 206, 220$), преобладают ди- и триметилфенантроны (рисунок 3.12).



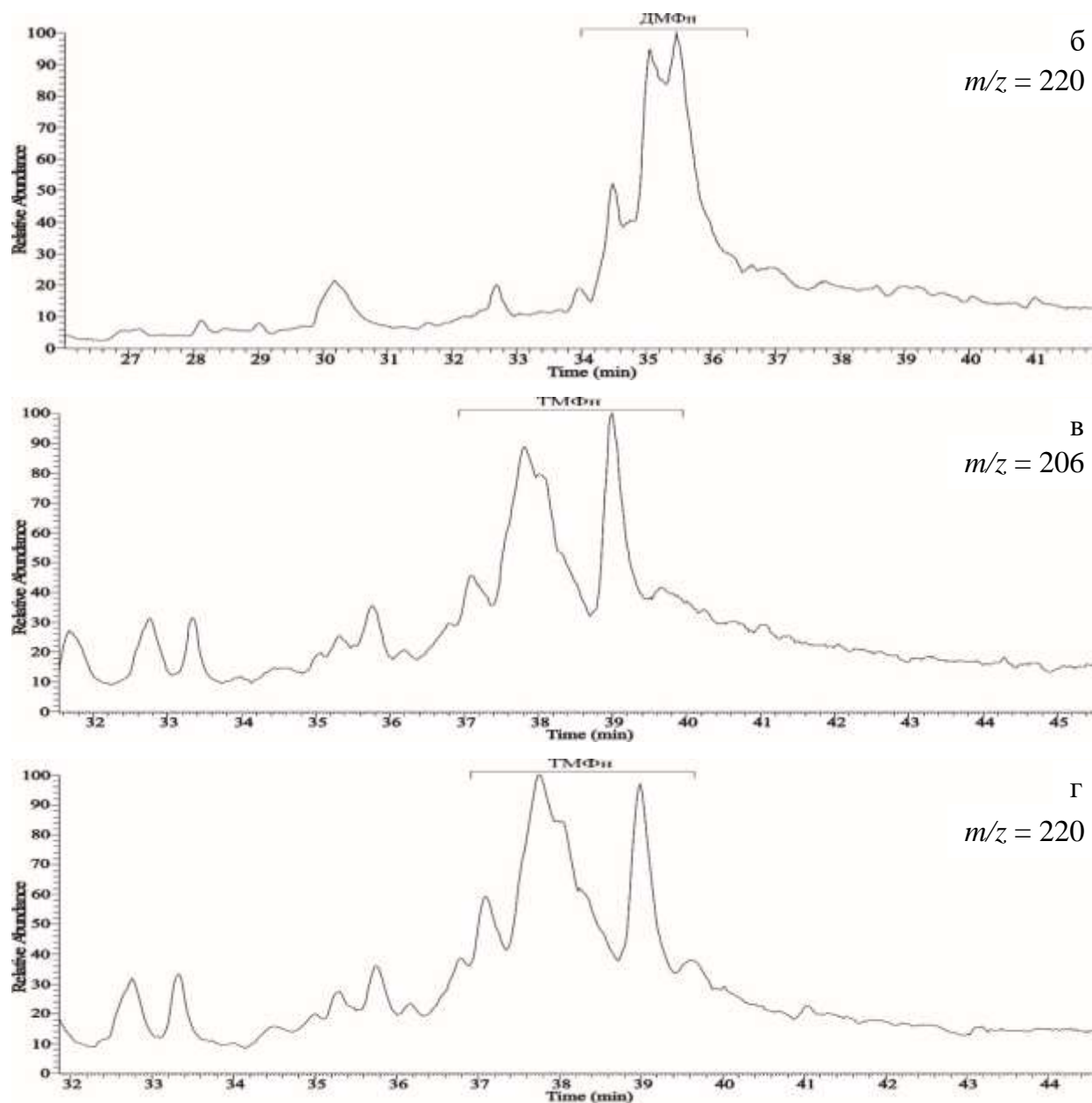


Рисунок 3.12 – Масс-хроматограммы гомологов фенантрена (ДМФн и ТМФн) в масляной фракции осадков ВС нефти: а, в – исходный; б, г – УЗО 5 мин

Таким образом, основываясь на полученных данных хроматомасс-спектрометрии можно отметить, что УЗО приводит к увеличению доли жидких *n*-алканов C_{14} - C_{16} в маслах, выделенных из осадков ВС нефти. Максимальное влияние акустического воздействия на состав осадков ВС нефти наблюдалось после 5 мин обработки. Показано, что при этом времени УЗО суммарное содержание ароматических углеводородов, а также доля производных алкилциклогексана в осадке ВС нефти максимальна, что вероятнее всего связано с перестройкой ССЕ и выходом этих компонентов из состава дисперсной фазы в дисперсионную среду и в дальнейшем в состав осадка.

3.1.2 Спектральные характеристики компонентов в осадках нефти

ИК-спектры образцов масляной и смолистой фракции осадков ВС нефти и рассчитанные по ним нормированные оптические плотности представлены на рисунках 3.13, 3.14 и в таблице 3.10.

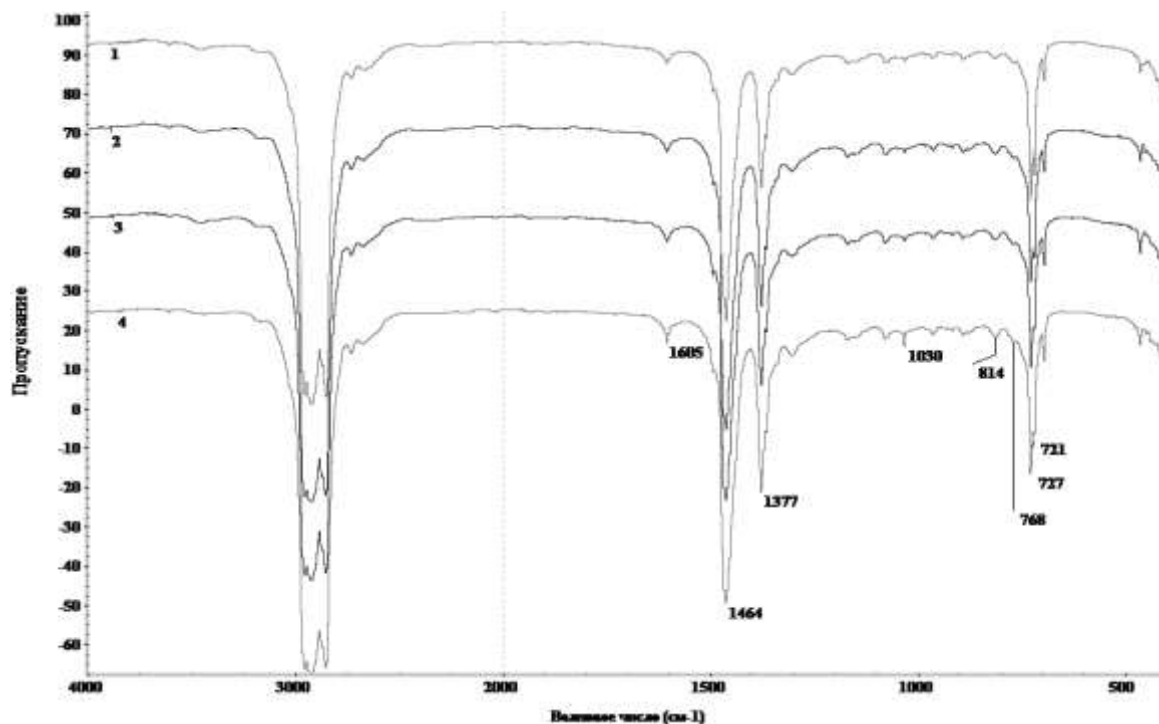


Рисунок 3.13 - ИК-спектр масляной фракции осадков ВС нефти: 1 – исходный; 2 – УЗО 5 мин; 3 – УЗО 10 мин; 4 – УЗО 15 мин

Для определения относительного содержания структурных фрагментов в исследуемых образцах рассчитывали спектральные коэффициенты с использованием в качестве реперов п. п. 1465 и 1600 см^{-1} . Ароматичность масляной и смолистой фракции определяли по отношению интенсивностей п. п. всех ароматических $\text{C}=\text{C}$ -связей (1600 см^{-1}) и алифатических $\text{C}-\text{H}$ -связей (1465 см^{-1}). Структуру углеводородной части компонентов нефти оценивали по показателям алифатичность, характеризующую долю парафиновых фрагментов по отношению к ароматическим, и разветвленность – строение парафиновых структур.

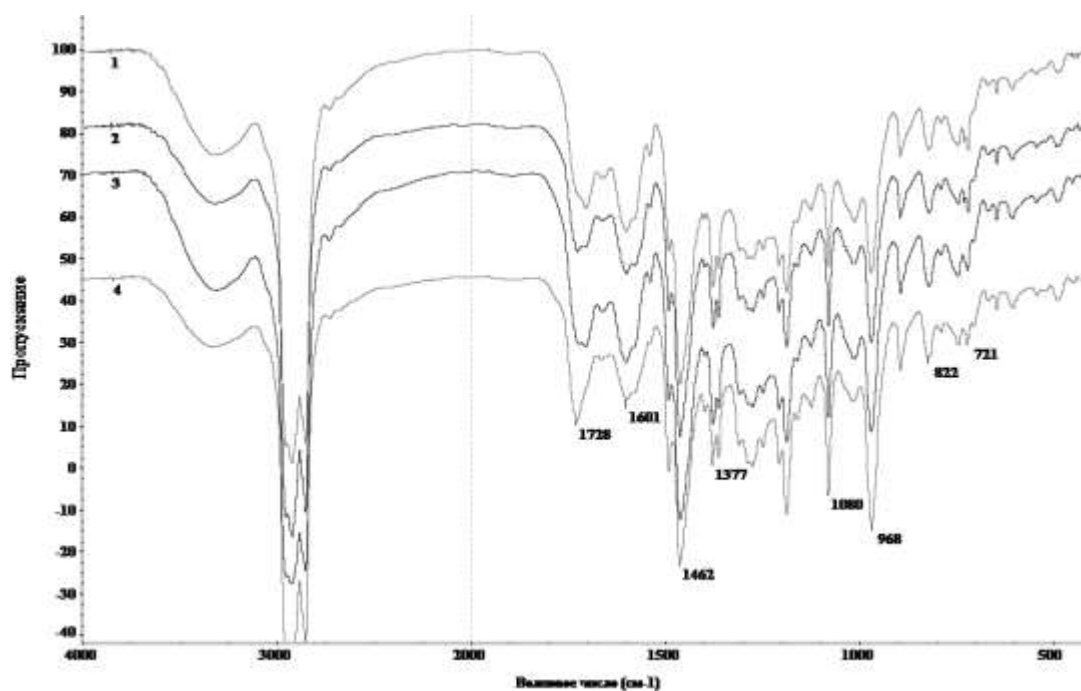


Рисунок 3.14 - ИК-спектр смолистой фракции осадка ВС нефти: 1 – исх; 2 – УЗО 5 мин; 3 – УЗО 10 мин; 4 – УЗО 15 мин

Степень алифатичности рассчитывали по соотношению суммарной интенсивности п. п. метиленовых групп в парафиновых цепях с числом атомов углерода >4 (720 см^{-1}) и метильных групп (1380 см^{-1}) относительно ароматических $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ -связей (1600 см^{-1}) ($\sum \text{CH}_2 + \text{CH}_3 / \text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); разветвленность – из отношения интенсивностей п. п. 1380 к 1465 см^{-1} . Содержание гетероатомных заместителей рассчитывали по п. п. гетероатомных групп, включающих атом кислорода. По п. п. 1030 см^{-1} оценено содержание сульфоксидных заместителей (SO), 1650 см^{-1} – карбонильных групп (CO) в амидах.

Как видно из представленных результатов, УЗО не приводит к заметным изменениям в ИК-спектрах как фракции масел, так и фракции смол, выделенных из осадков ВС нефти (таблица 3.10). Однако, в маслах ВС нефти с увеличением времени УЗО наблюдается тенденция к росту нормированной оптической плотности п. п.: 1600 , 850 , 805 , 760 см^{-1} , что свидетельствует об увеличении содержания ароматических структур. Также следует отметить некоторое повышение нормированной оптической плотности полос в области 1380 см^{-1} . О снижении ММ масляной фракции после УЗО можно судить по уменьшению относительной интенсивности п. п. D_{725}/D_{1465} . Уменьшение содержания сульфоксидов в маслах, выделенных из осадков ВС нефти после УЗО, отражается

на снижении нормированной оптической плотности полос в области 1030 см^{-1} . Степень алифатичности обработанных в ультразвуковом поле образцов масел снижается на 10 % после 15 мин УЗО. В области 1650 см^{-1} в маслах, в отличие от смол, отсутствует п. п. карбонильных групп СО в амидах.

В смолистой фракции осадков ВС нефти наблюдается некоторое снижение нормированной оптической плотности в области п. п. 1600 и 850 см^{-1} и нелинейное повышение степени алифатичности после обработки ультразвуком.

Таблица 3.10 - Нормированные оптические плотности полос в ИК-спектрах фракции масел и смол в осадках ВС нефти

Образец/ время УЗО, мин	Степень алифатичности, $D_{720}+D_{1380}/D_{1600}$, о.е.	Положение полосы поглощения, см^{-1}							
		1650	1600	1380	1030	850	805	760	725
		Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см^{-1} , о. е.*							
Масла/0	15,18	-	0,04	0,35	0,04	0,02	0,03	0,04	0,39
Масла/5	15,60	-	0,04	0,40	0,04	0,03	0,04	0,05	0,33
Масла/10	14,65	-	0,05	0,42	0,05	0,03	0,05	0,05	0,36
Масла/15	13,69	-	0,05	0,43	0,05	0,03	0,05	0,06	0,36
Смолы/0	1,92	0,23	0,36	0,52	0,29	0,13	0,12	0,16	0,17
Смолы/5	2,00	0,20	0,32	0,48	0,26	0,12	0,12	0,16	0,17
Смолы/10	1,96	0,23	0,34	0,52	0,29	0,12	0,12	0,16	0,15
Смолы/15	2,05	0,20	0,31	0,49	0,27	0,11	0,12	0,16	0,15

* - относительные единицы

Для смолистой фракции отмечается тенденция к увеличению соотношения условного содержания нафтеновых структур и степени алифатичности. Условное содержание ароматических и парафиновых структур в смолах осадков после УЗО снижается.

3.2 Структурно-механические свойства высокопарафинистых смолистых нефтей

Исследованные высокопарафинистые смолистые нефти Арчинского и Фестивального месторождений характеризуются высоким содержанием ПУ > 12 % мас. и САК > 20 % мас. Температура застывания для обеих нефтей положительна.

3.2.1 Вязкостно-температурные свойства нефти Фестивального месторождения

Высокопарафинистая смолистая нефть месторождения Фестивальное (ФС) характеризуется высокой $T_z = +18$ °С, поэтому являются проблемной при транспорте даже в условиях нежаркого лета. УЗО ФС нефти проводили в течение 1-10 мин. Видно, что вязкость ФС нефти после обработки ультразвуком повышается (рисунок 3.15). Температура застывания уже после 1 мин УЗО повышается на 2 °С.

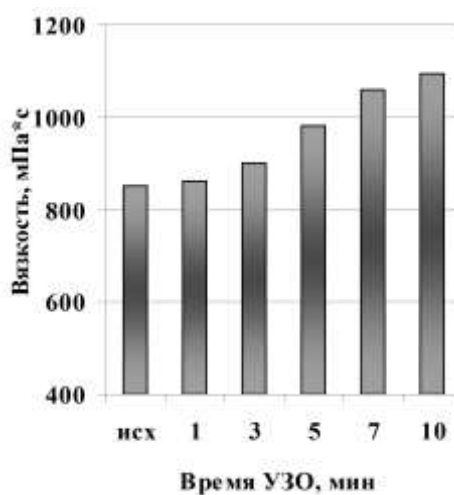


Рисунок 3.15 – Влияние продолжительности УЗО на эффективную вязкость ФС нефти; скорость сдвига 9 с^{-1} , температура 20 °С

Таким образом, основываясь на полученных отрицательных результатах, дальнейшее исследование поведения ФС нефти в акустическом поле не проводилось.

3.2.2 Структурно-механические свойства и состав нефти Арчинского месторождения

Исследовано поведение высокопарафинистой смолистой нефти АР месторождения (АР) после УЗО. Исследованы вязкостно-температурные характеристики, процесс образования АСПО и состав масляной фракции осадков для исходной и обработанной нефти.

3.2.2.1 Вязкостно-температурные свойства нефти

Кривые течения для АР нефти, представленные на рисунке 3.16, показывают, что степень структурирования исследуемой НДС существенно возрастает при приближении к температуре застывания. Ярко выражено температурное влияние на реологические параметры АР нефти: при скорости сдвига $5,6 \text{ c}^{-1}$ напряжение сдвига растет с 3 до 38 Па, эффективная вязкость – с 63 до 680 мПа·с при температурах 50 и 20 °С соответственно.

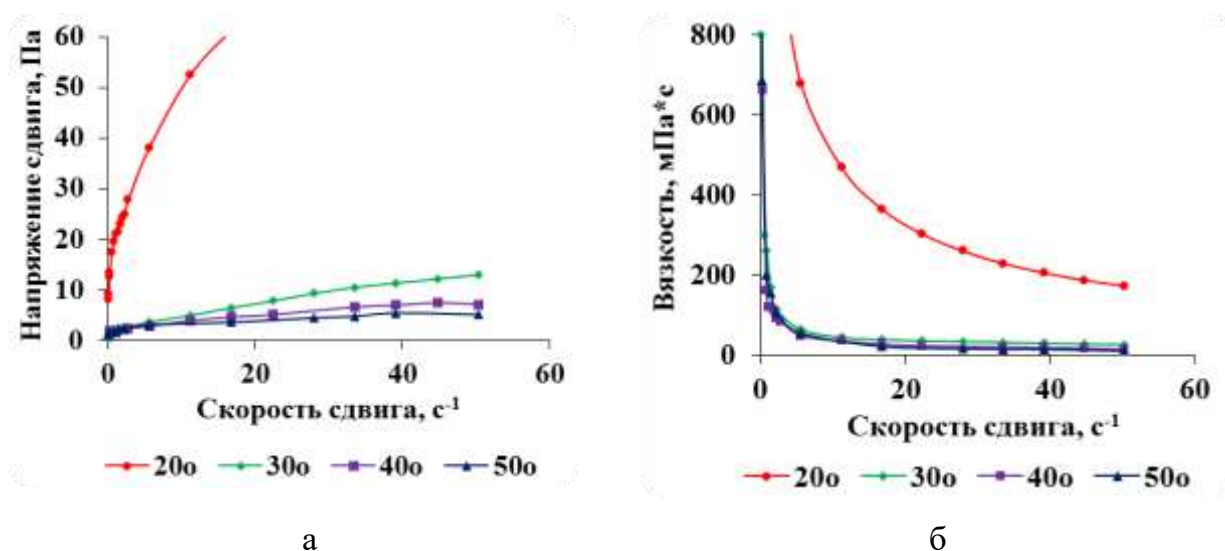


Рисунок 3.16 - Зависимости напряжения сдвига (а) и вязкости (б) от скорости сдвига нефти АР при различных температурах

Обработка нефти АР приводит к ухудшению ее вязкостно-температурных характеристик: повышаются значения напряжения сдвига, вязкости и температуры застывания (таблица 3.11). Температура застывания нефти после УЗО возрастает и составляет 5, 9, 9 и 10 °С для исходной нефти и 5, 10 и 15 мин УЗО соответственно. Дальнейшее увеличение продолжительности УЗО вплоть до 30 мин не приводит к изменению температуры застывания.

Таблица 3.11 - Влияние времени УЗО на структурно-механические свойства нефти АР

Время УЗО, мин	μ , мПа·с*	τ , Па*	T_z , °С	ΔW , кДж/м ³
Исх	145	12,3	5	1
5	522	44,3	9	36
10	320	27,5	9	9
15	330	28,0	10	2

* при 20 °С и скорости сдвига 9 с⁻¹

Зависимости эффективной вязкости нефти АР от температуры имеют точки перегиба при температурах, приближенных к точке начала кристаллизации парафинов в нефти. При температуре ниже 30 °С для нефти АР наблюдается скачкообразное увеличение вязкости, связанное с фазовым переходом в НДС, поэтому вязкостно-температурная зависимость выражается двумя линейными функциями с точкой перегиба, а реологические свойства нефти характеризуются двумя значениями ΔE_a (рисунок 3.17). Величина ΔE_a высокопарафинистой нефти АР в температурном интервале от 20 до 30 °С составляет 31 кДж/моль, а после 5 и 15 мин УЗО значения ΔE_a увеличиваются до 47 и 59 кДж/моль соответственно. Полученные значения ΔE_a , отражающие усредненные эффекты ММВ различного типа, значительно превышают силы ван-дер-ваальсового взаимодействия (10 кДж/моль) и выше в высокопарафинистой нефти при температурах ниже 30 °С.

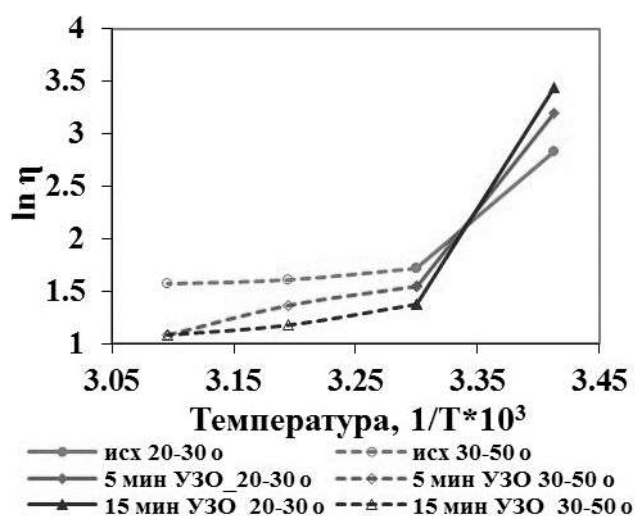


Рисунок 3.17 - Температурная зависимость логарифма эффективной вязкости для нефти АР при скорости сдвига 9 с⁻¹

Для нефти АР сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 20 °С. По площади образованной петли гистерезиса рассчитаны величины удельной энергии разрушения надмолекулярной структуры дисперсной системы. Как видно из рисунка 3.18 и таблицы 3.11, для обработанной в течение 5 мин нефти величина ΔW возрастает в 3,7 раза. При увеличении времени УЗО площадь петли гистерезиса уменьшается, а после 15 мин обработки кривые прямого и обратного хода практически сливаются. Рассчитанные значения ΔW также уменьшаются, но реологические параметры (динамическая вязкость, напряжение сдвига) остаются выше этих величин для исходной нефти. Снижение площади гистерезиса при увеличении времени обработки (и значений ΔW) может быть обусловлено либо ростом скорости тиксотропного восстановления структуры нефти, либо образованием прочных структур дисперсной фазы, которые не разрушаются под действием сдвигового напряжения.

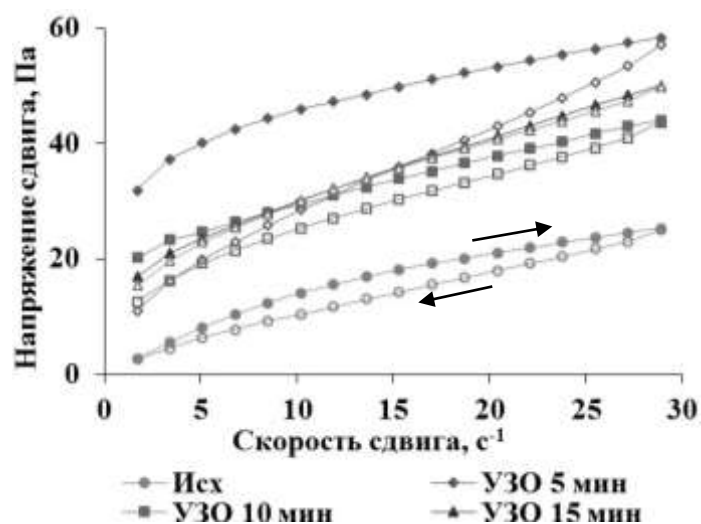


Рисунок 3.18 - Петли гистерезиса нефти АР до и после УЗО; температура 20 °С

Изменение структурно-механических свойств нефти АР после УЗО отражается на процессе образования АСПО в нефти. Методом «холодного стержня», температура которого составляла 12 °С, а температура нефти – 30, 50 и 70 °С, определено количество осадка и рассчитана скорость его образования.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при температуре нефти 30 °С скорость осадкообразования возрастает при увеличении времени УЗО (таблица 3.12). При повышении температуры обработанной нефти до 50 °С приращение скорости снижается, а при 70 °С – практически нивелируется (рисунок 3.19).

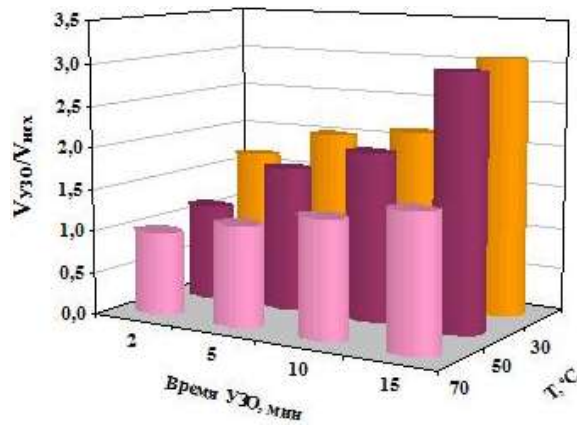


Рисунок 3.19 - Влияние УЗО на скорость образования АСПО в АР нефти

Таблица 3.12 – Влияние продолжительности УЗО нефти АР на скорость образования АСПО

Время УЗО, мин	Скорость осадкообразования, г/мин		
	Температура нефти, °С		
	30	50	70
Исх	0,180	0,067	0,053
5	0,358	0,120	0,062
10	0,383	0,131	0,067
15	0,547	0,162	0,070
Температура «холодного стержня» 12 °С			

3.2.2.2 Групповой и индивидуальный состав масляной фракции нефти и ее осадков

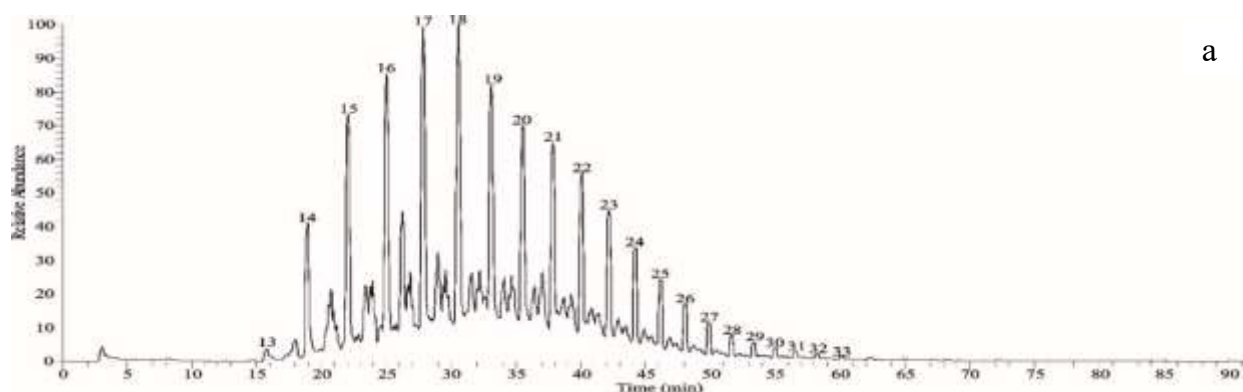
Применение УЗО для высокопарафинистой смолистой нефти АР месторождения влияет не только на количество АСПО, но и на групповой состав образующихся осадков: увеличивается доля масляной фракции и снижается содержание смол и асфальтенов (таблица 3.13). Существенное снижение содержания асфальтенов связано, вероятно, с тем, что в ультразвуковом поле происходит диспергирование асфальтеновых агрегатов, о чем могут свидетельствовать снижение ММ асфальтенов, выделенных из осадков исходной и обработанной нефтей. Средняя ММ асфальтенов, определенная методом криоскопии в бензоле, составляет 825 и 357 а. е. м. для осадков исходной и обработанной нефти соответственно. После УЗО нефти увеличивается степень дисперсности агрегатов асфальтенов и, следовательно, повышается их седиментационная устойчивость в дисперсионной среде.

Таблица 3.13 - Влияние УЗО на групповой состав осадков нефти АР

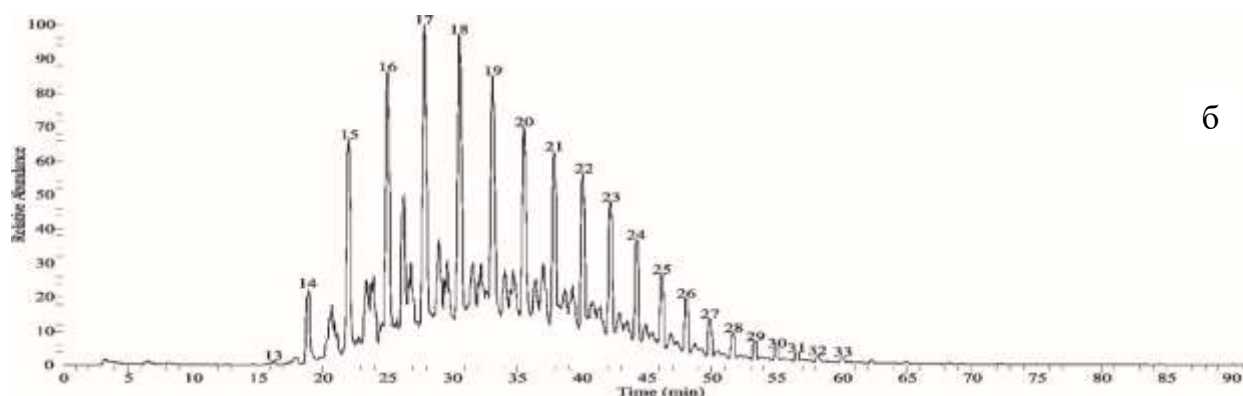
Время УЗО, мин	Содержание, % мас.		
	Масла	Смолы	Асфальтены
Исх	73,8	22,6	3,6
5	76,1	22,2	1,7
10	77,0	21,5	1,5
15	79,7	20,0	1,3
Температура нефти 30 °С, температура «холодного стержня» 12 °С			

Для установления индивидуального состава масляной фракции исходной АР нефти и ее осадков после воздействия ультразвуковым полем использовался метод хроматомасс-спектрометрии.

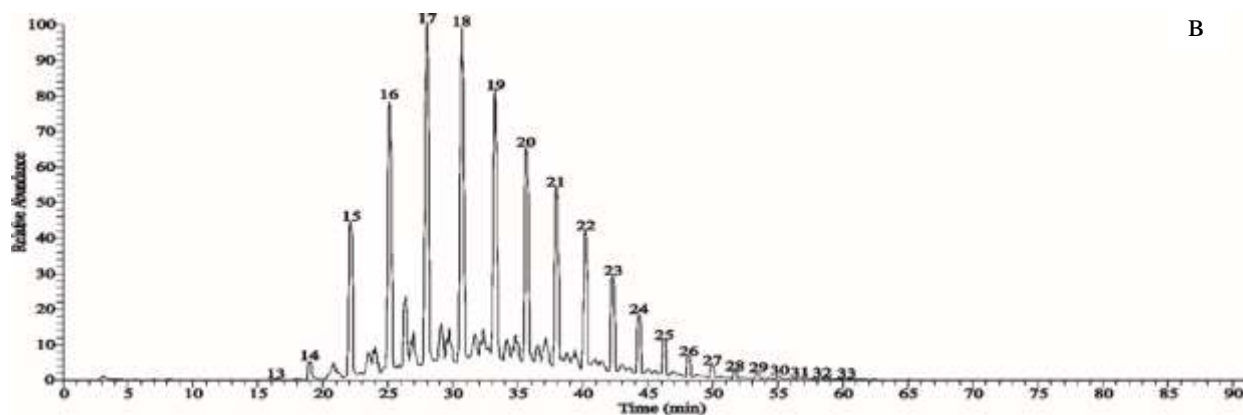
Согласно полученным данным, с увеличением времени акустического воздействия в масляной фракции АР нефти не меняется положение максимума ММР н-алканов (рисунок 3.20, 3.21). Характер распределения – мономодальный.



а



б



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 3.20 - Масс-хроматограммы масляной фракции АР нефти по иону с $m/z = 57$: а – исходная; б - УЗО 5 мин; в – УЗО 15 мин

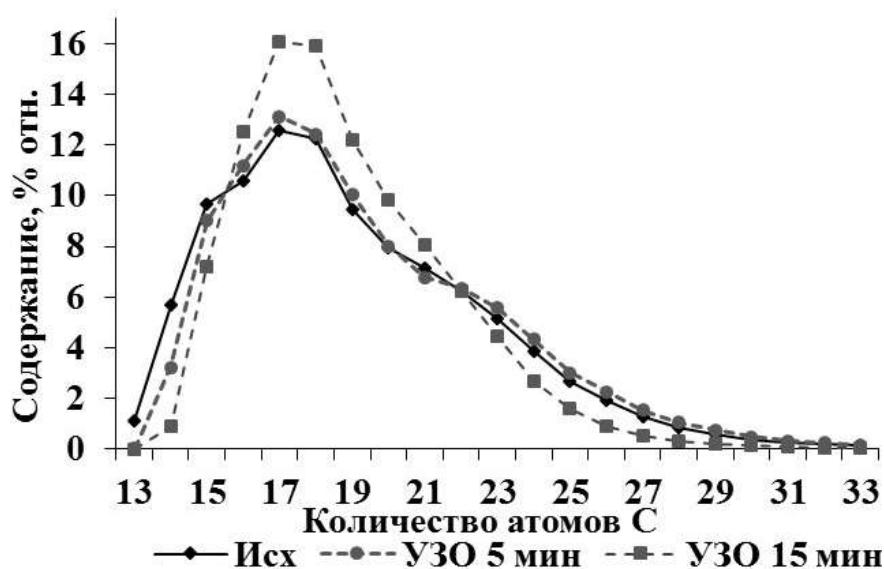


Рисунок 3.21 - ММР *n*-алканов в масляной фракции АР нефти

Следует отметить, что с увеличением времени УЗО снижается содержание углеводородов C_{13} – C_{16} , и увеличивается содержание *n*-алканов C_{17} – C_{33} (таблица 3.14).

По результатам хроматомасс-спектрометрии в составе масляной фракции осадков, выделенных из АР нефти до и после УЗО, не меняется положение максимума ММР *n*-алканов, приходящееся на *n*-алкан C_{17} . Характер распределения – мономодальный.

Таблица 3.14 - Влияние УЗО на содержание *n*-алканов в масляной фракции АР нефти

Время УЗО, мин	Содержание, % мас.	
	C ₁₃ –C ₁₆	C ₁₇ –C ₃₃
0	27,0	73,0
5	23,5	76,5
15	20,6	79,4

Однако, при увеличении времени акустической обработки, в составе масляной фракции осадков исследуемой нефти, наблюдается нелинейное снижения содержания *n*-алканов C₁₃-C₁₆. Максимальное изменение содержания жидкой фракции *n*-алканов в составе осадков АР нефти получено после 5 мин УЗО (таблица 3.15).

Таблица 3.15 - Влияние УЗО на содержание *n*-алканов в масляной фракции осадков АР нефти

Время УЗО, мин	Содержание, % мас.	
	C ₁₃ –C ₁₆	C ₁₇ –C ₃₃
0	35,1	64,9
5	31,7	68,3
15	32,2	67,8

Исследован групповой состав ароматических углеводородов масляной фракции как АР нефти, так и осадков, выделенных до и после УЗО. Необходимо отметить, что содержание *n*-алканов в масляной фракции АР нефти после 5 мин воздействия практически не изменяется, однако после 15 мин УЗО, концентрация *n*-алканов возрастает практически на 8 % отн. по сравнению с исходным образцом (таблица 3.16). При увеличении времени акустической обработки в маслах АР нефти наблюдается закономерное снижение концентрации гомологов нафталина. Для 5 мин УЗО характерно некоторое увеличение содержания АЦГ, а также гомологов алкилбензола, бифенила, фенантрена и флуорена на 0,7, 0,5, 0,3, 0,5, 0,2 % отн. соответственно (таблица 3.16).

Таблица 3.16 - Состав масляной фракции АР нефти до и после УЗО

Образец	Содержание, % отн.						
	<i>n</i> -алканы	АЦГ	АБ	Н	БФ	ФН	ФЛ
Исходная АР нефть	81,7	8,7	2,5	4,0	0,8	1,5	0,8
УЗО 5 мин	80,5	9,4	3,1	3,0	1,1	2,0	1,0
УЗО 15 мин	89,6	5,0	1,4	1,6	0,5	1,3	0,6

Для всех исследуемых образцов определялось относительное содержание гомологов нафталина, которые в АР нефти представлены ди-, три- и тетраметилнафталинами (рисунок 3.22). Нафталин и его монометилпроизводные в составе масляной фракции АР нефти не обнаружены.

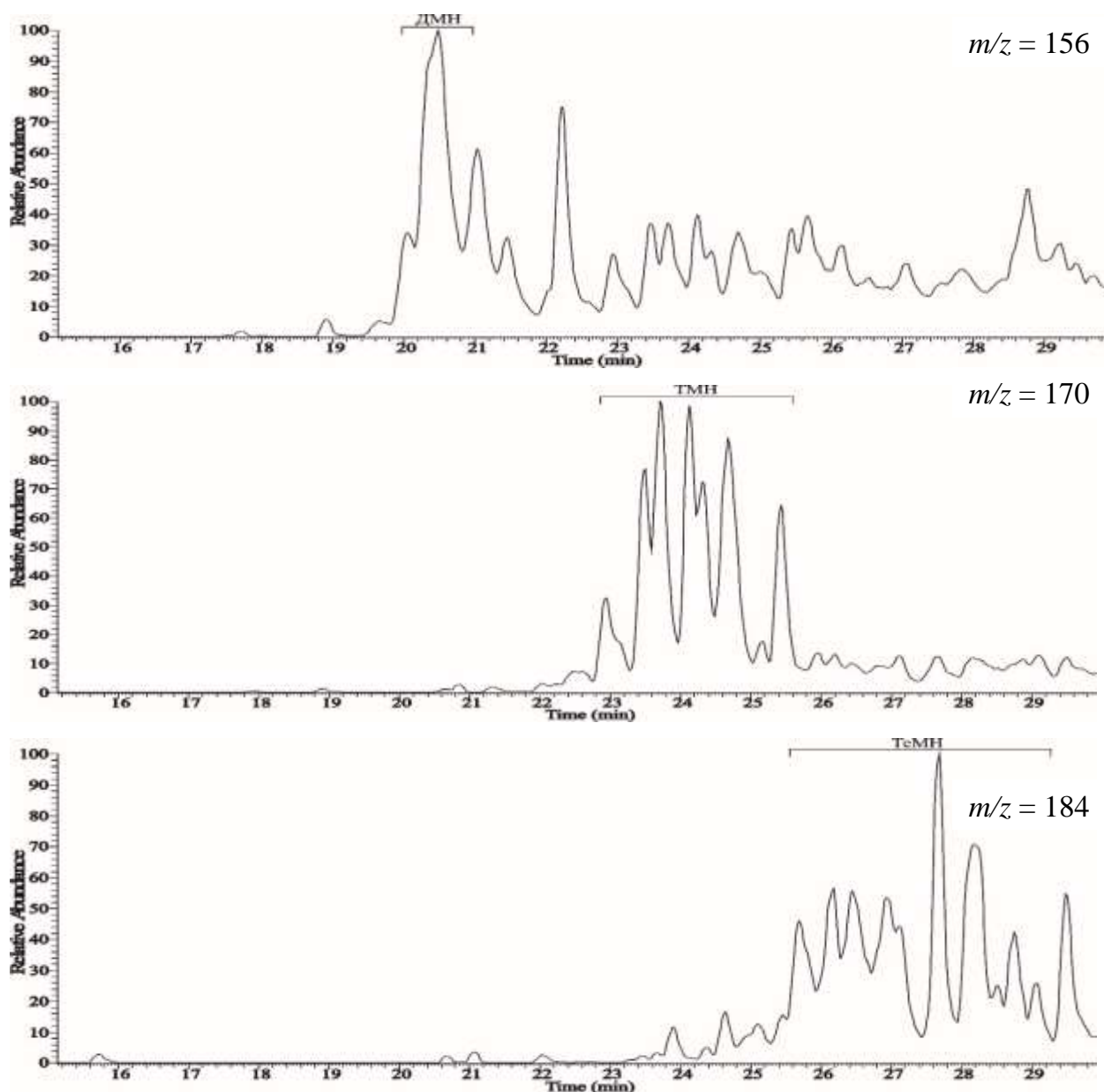
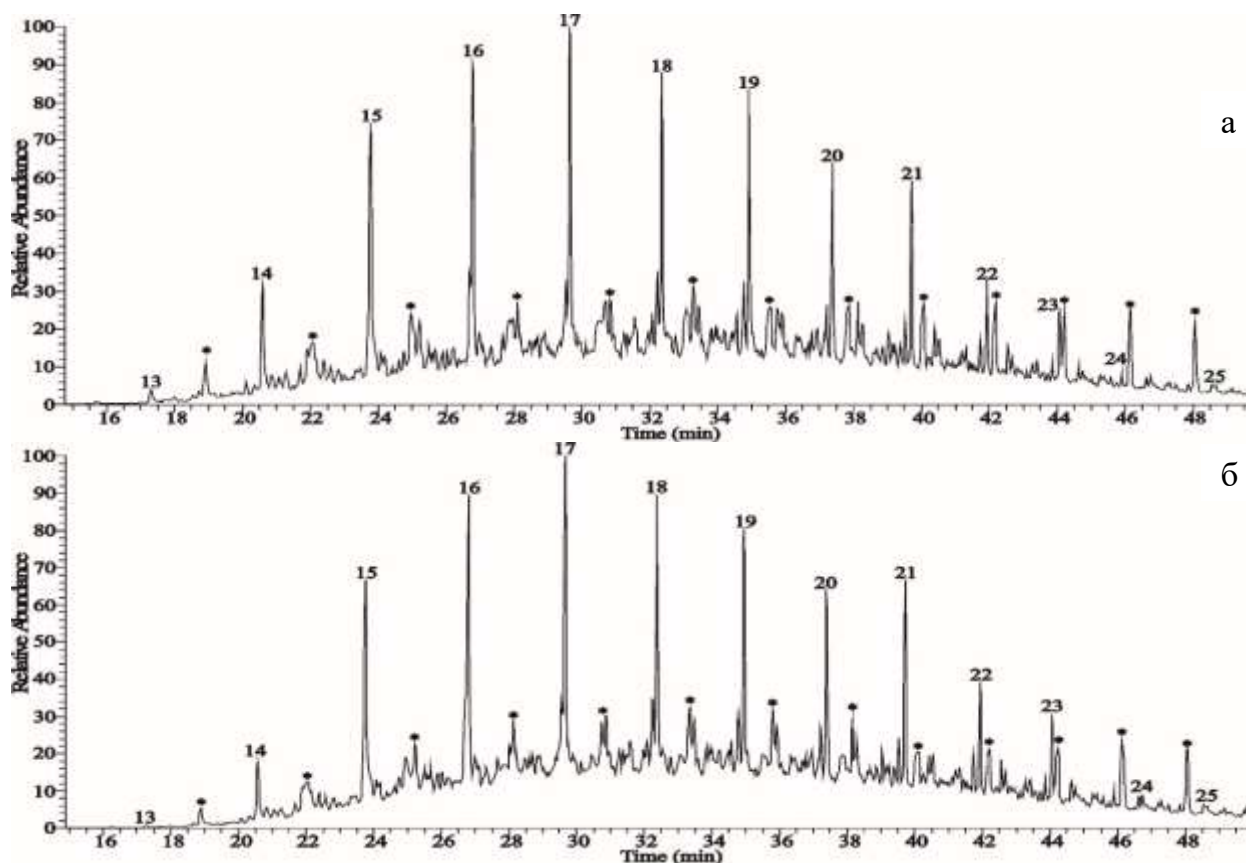


Рисунок 3.22 – Масс-хроматограммы гомологов нафталина масляной фракции исходной АР нефти

В составе масляной фракции исследуемых образцов АР нефти идентифицированы АЦГ, которые представлены метилпроизводными циклогексана преимущественно с заместителями нормального строения. Использование библиотеки масс-спектров позволило определить общие формулы идентифицированных АЦГ, имеющие в своем составе от 13 до 25 атомов углерода.

В качестве примера на рисунке 3.23 приведены масс-хроматограммы по иону m/z 83 для масляной фракции исходной АР нефти и после 5 мин УЗО.

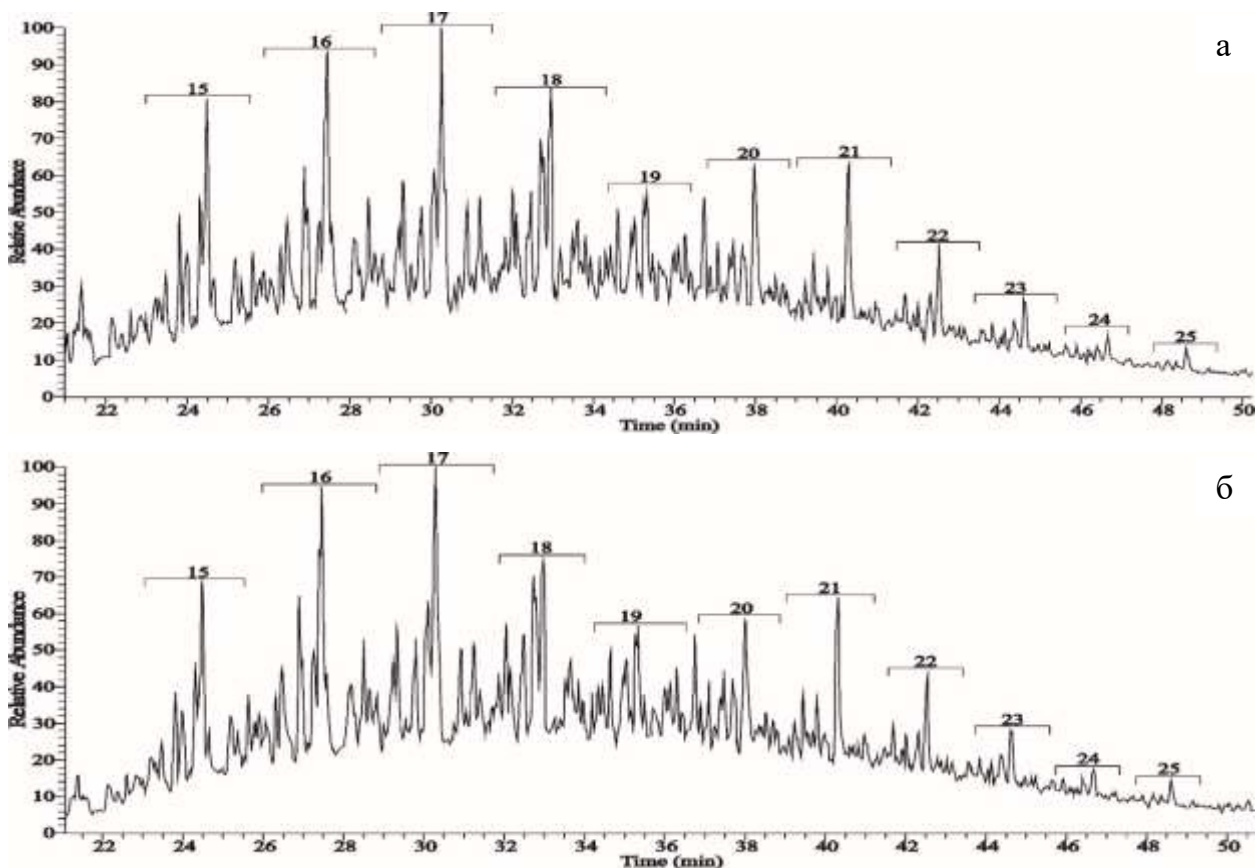


(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле, * - пики *n*-алканов)

Рисунок 3.23 - Масс-хроматограммы масляной фракции АР нефти до и после 5 мин УЗО по иону с $m/z = 83$: а – исходная, б - УЗО 5 мин

Для АР нефти рассчитано содержание гомологов алкилбензола (моно-, метил-, этил-, диметил- и триметилалкилбензолов) в составе масляной фракции исследуемой нефти до и после акустического воздействия. Анализ полученных данных показал, что после 5 мин УЗО концентрация гомологов алкилбензола увеличивается на 0,6 % отн.

На рисунке 3.24 представлены масс-хроматограммы гомологов алкилбензола по иону с $m/z = 91+105+119+133$ для масляной фракции АР нефти исходного образца и после 5 мин УЗО.



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 3.24 – Масс-хроматограммы масляной фракции АР нефти по иону с $m/z = 91+105+119+133$: а – исходная, б – УЗО 5 мин

Среди гомологов бифенила в масляной фракции АР нефти до и после УЗО идентифицированы ди- и триметилбифенилы ($m/z = 182, 196$). В качестве примера на рисунке 3.25 приведены масс-хроматограммы гомологов бифенила исходной АР нефти.

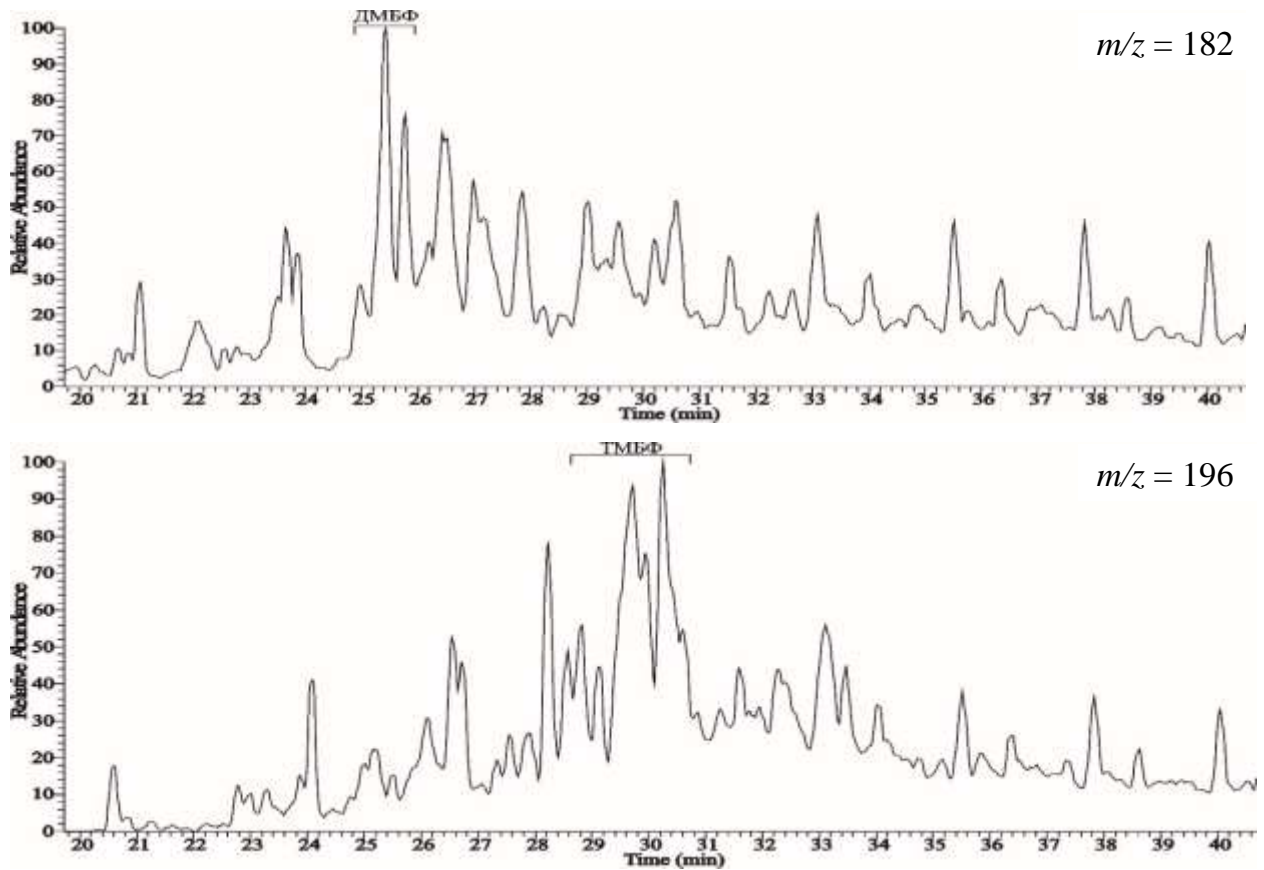
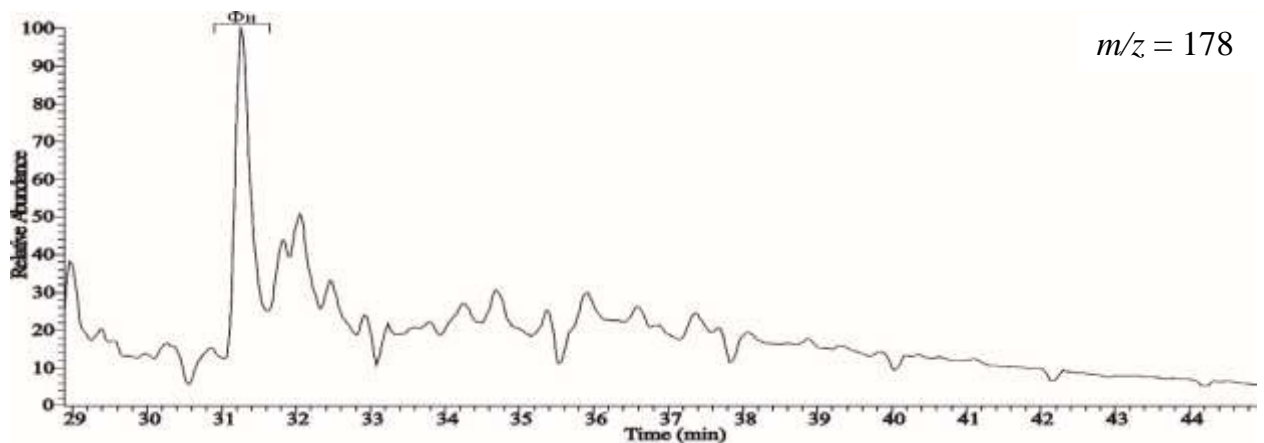


Рисунок 3.25 – Масс-хроматограммы гомологов бифенила масляной фракции исходной АР нефти

Рассчитано содержание гомологов фенантрена в масляной фракции исходной и обработанной АР нефти по набору характеристических молекулярных ионов ($m/z = 178, 192, 206, 220$). Показано, что в исследуемых образцах преобладают алкил- и полиалкилпроизводные фенантрена, а именно моно-, ди- и триметилфенантрены (рисунок 3.26).



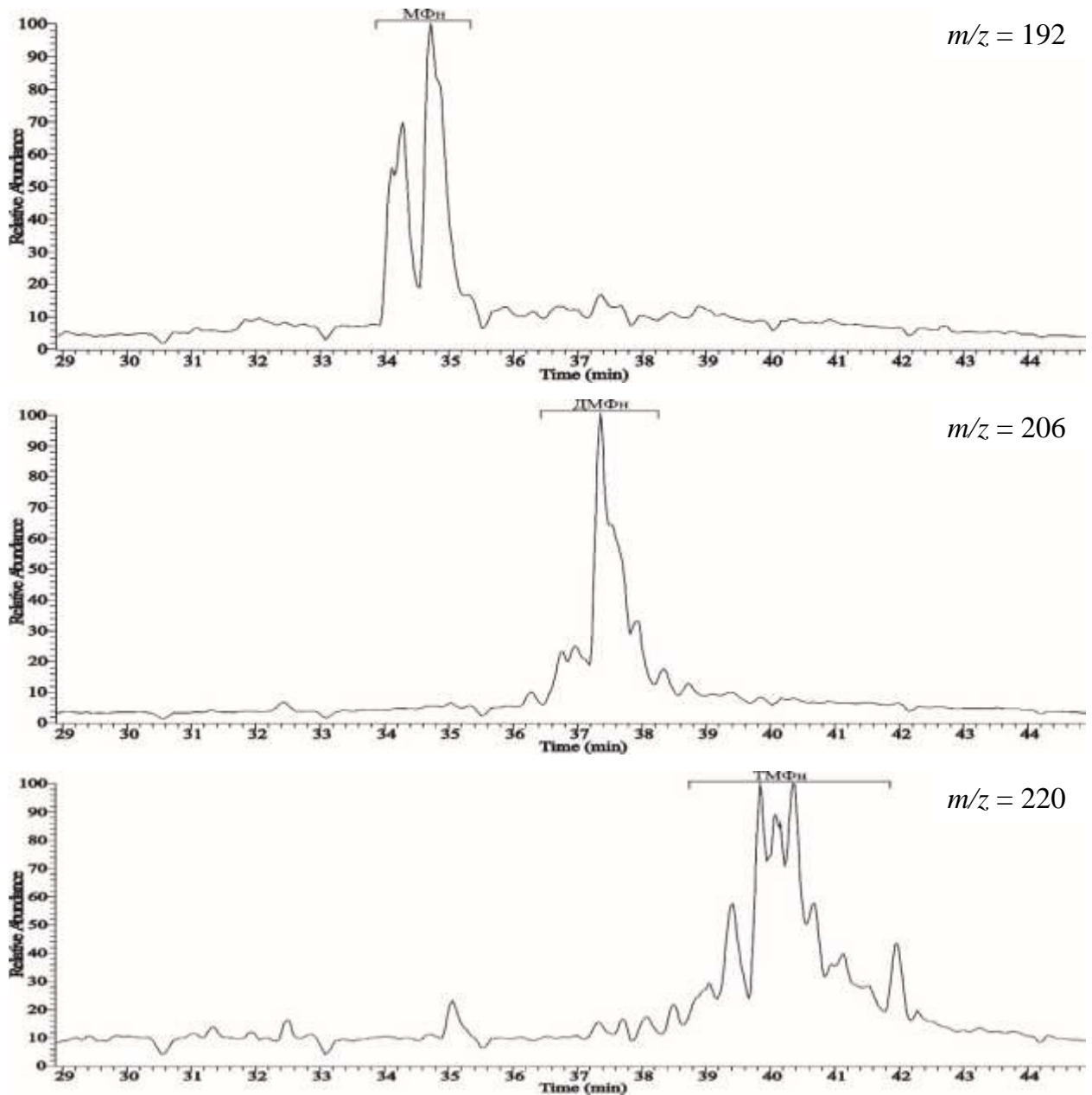


Рисунок 3.26 – Масс-хроматограммы гомологов фенантрена масляной фракции исходной АР нефти

Для состава масляной фракции АР нефти после 5 мин УЗО характерно увеличение доли гомологов флуорена, которые в основном представлены его метилпроизводными (метил-, диметил- и триметилфлуоренами). На рисунке 3.27 представлены масс-хроматограммы гомологов флуорена по ионам с $m/z = 180, 194, 208$ для исходной АР нефти.

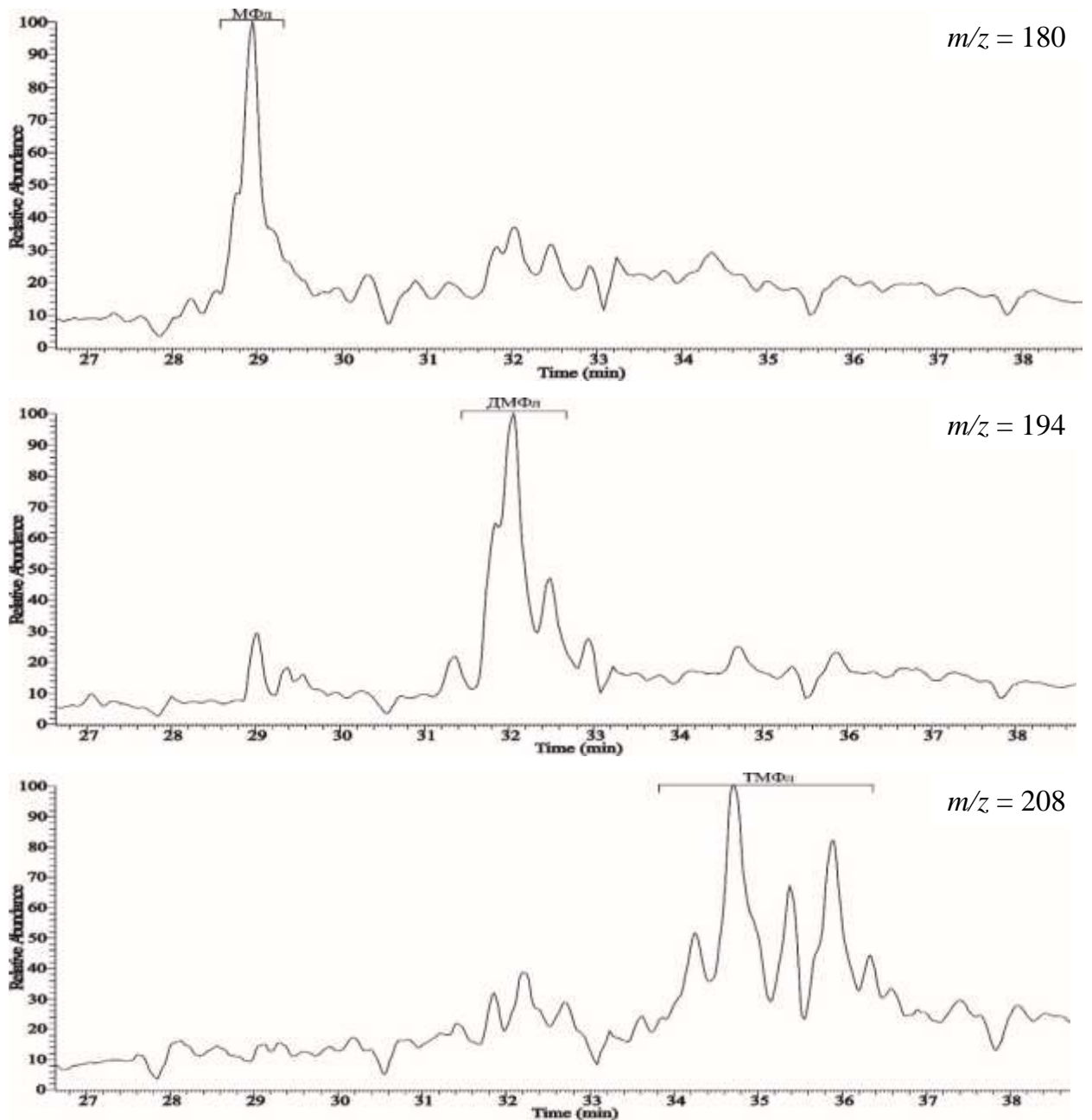


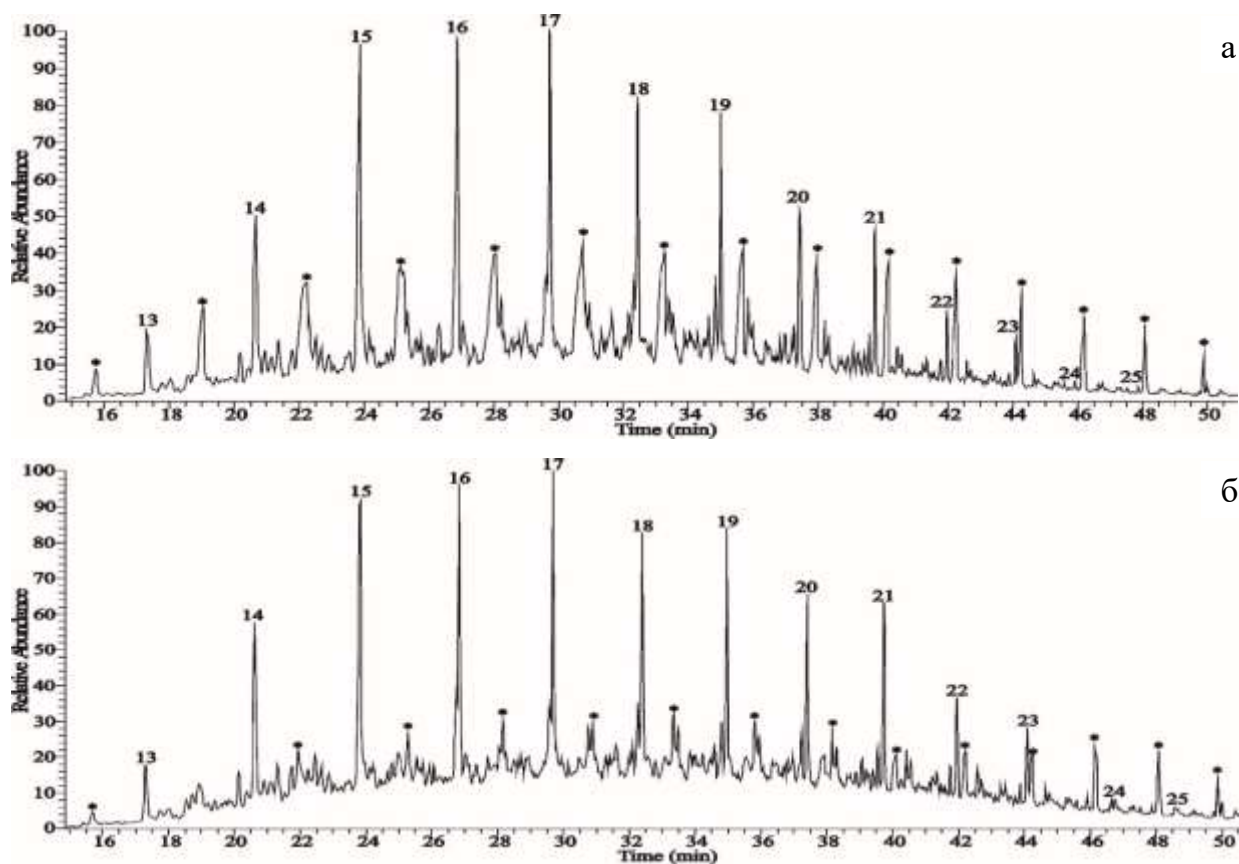
Рисунок 3.27 – Масс-хроматограммы гомологов флуорена масляной фракции исходной АР нефти

Исследован индивидуальный состав ароматических углеводородов масляной фракции осадков АР нефти до и после УЗО. Из таблицы 3.17 видно, что после акустической обработки в течение 5 мин в составе фракции масел, выделенной из осадка АР нефти, наблюдается нелинейное увеличение концентрации АЦГ и гомологов алкилбензола на 3,8 и 1,3 % отн. соответственно. Также можно отметить незначительный рост, менее 1%, гомологов бифенила, флуорена и фенатрена. Концентрация гомологов нафталина в масляной фракции осадков АР нефти с увеличением времени УЗО снижается.

Таблица 3.17 - Состав масляной фракции осадков АР нефти до и после УЗО

Образец	Содержание, % отн.						
	<i>n</i> -алканы	АЦГ	АБ	Н	БФ	ФН	ФЛ
Осадок исх АР нефти	86,7	5,6	1,3	4,2	0,6	1,1	0,5
Осадок УЗО 5 мин	80,3	9,4	2,6	3,9	1,1	1,9	0,8
Осадок УЗО 15 мин	84,1	8,0	2,1	2,7	0,9	1,5	0,6

АЦГ, идентифицированные в составе масляной фракции осадков АР нефти, имеют подобное строение и вид масс-хроматограмм, что и нафтены масляной фракции, выделенной непосредственно из самой нефти (рисунок 3.28).

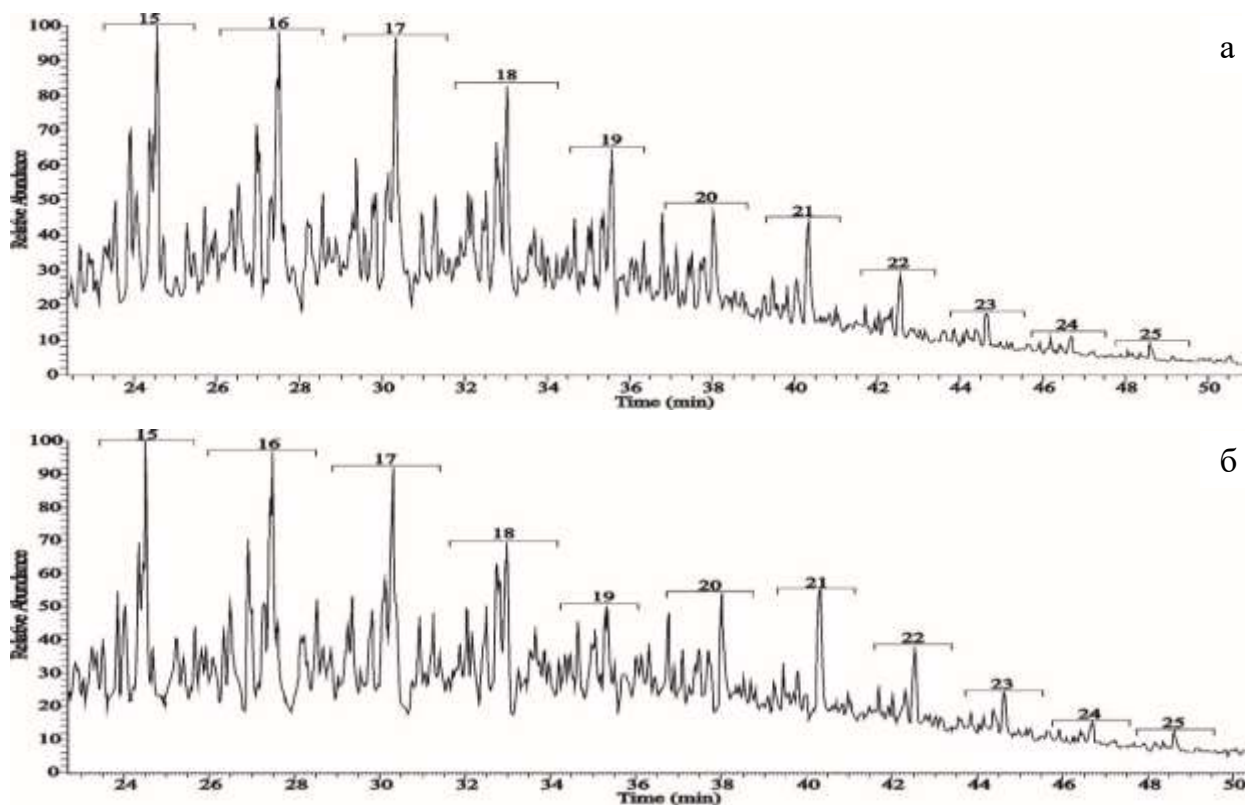


(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле, * - пики *n*-алканов)

Рисунок 3.28 - Масс-хроматограммы масляной фракции осадков АР нефти до и после 5 мин УЗО по иону с $m/z = 83$: а – исходная, б - УЗО 5 мин

Рассчитано содержание гомологов алкилбензола в составе масляной фракции осадков исследуемой нефти до и после акустического воздействия. Анализ полученных данных показал, что после 5 мин УЗО концентрация гомологов алкилбензола увеличивается на 1,3 % отн.

На рисунке 3.29 представлены масс-хроматограммы гомологов алкилбензола по иону с $m/z = 91+105+119+133$ для масляной фракции осадков АР нефти до и после 5 мин УЗО.



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 3.29 – Масс-хроматограммы масляной фракции осадков АР нефти по иону с $m/z = 91+105+119+133$: а – исходная, б – УЗО 5 мин

По иону с $m/z = 182, 196$ в масляной фракции осадков АР нефти идентифицированы гомологи бифенила, ди- и триметилпроизводные. Для примера на рисунке 3.30 приведены масс-хроматограммы гомологов бифенила осадка исходной АР нефти.

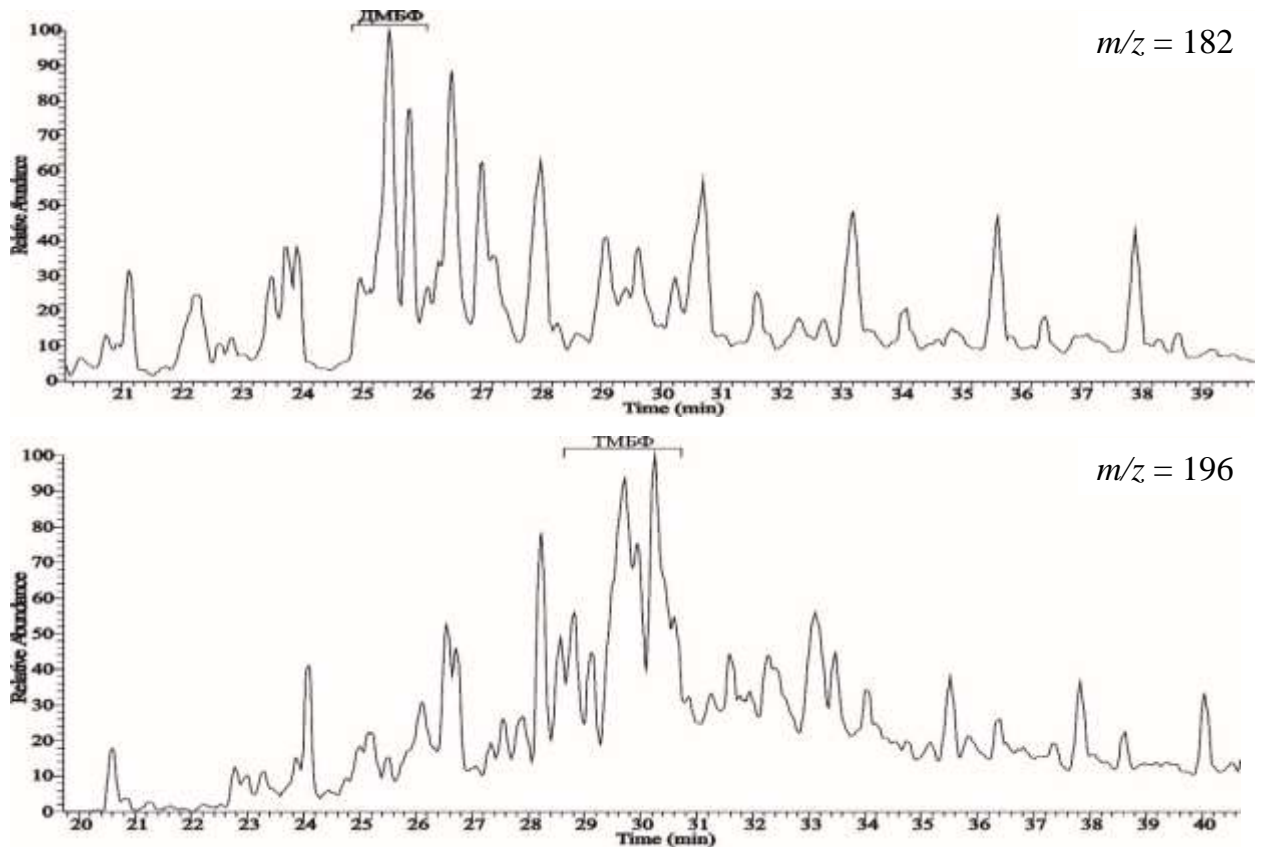
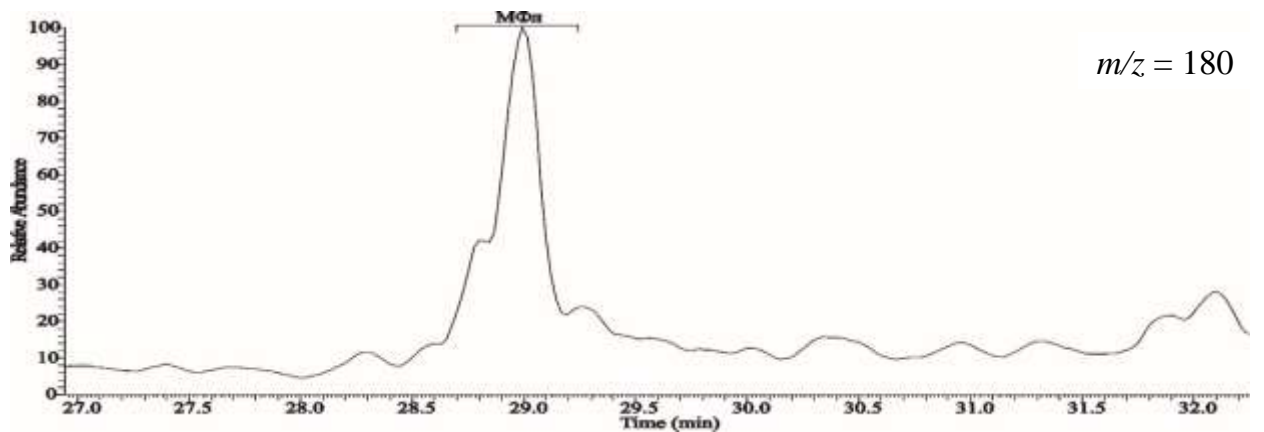


Рисунок 3.30 – Масс-хроматограммы гомологов бифенила масляной фракции осадка исходной АР нефти

В составе масляной фракции осадков АР нефти до и после УЗО характерно увеличение доли гомологов флуорена, которые также, как и в маслах АР нефти, представлены его алкилпроизводными (метил-, диметил- и триметилфлуоренами). На рисунке 3.31 представлены масс-хроматограммы гомологов флуорена по ионам с $m/z = 180, 194, 208$ для осадка исходной АР нефти.



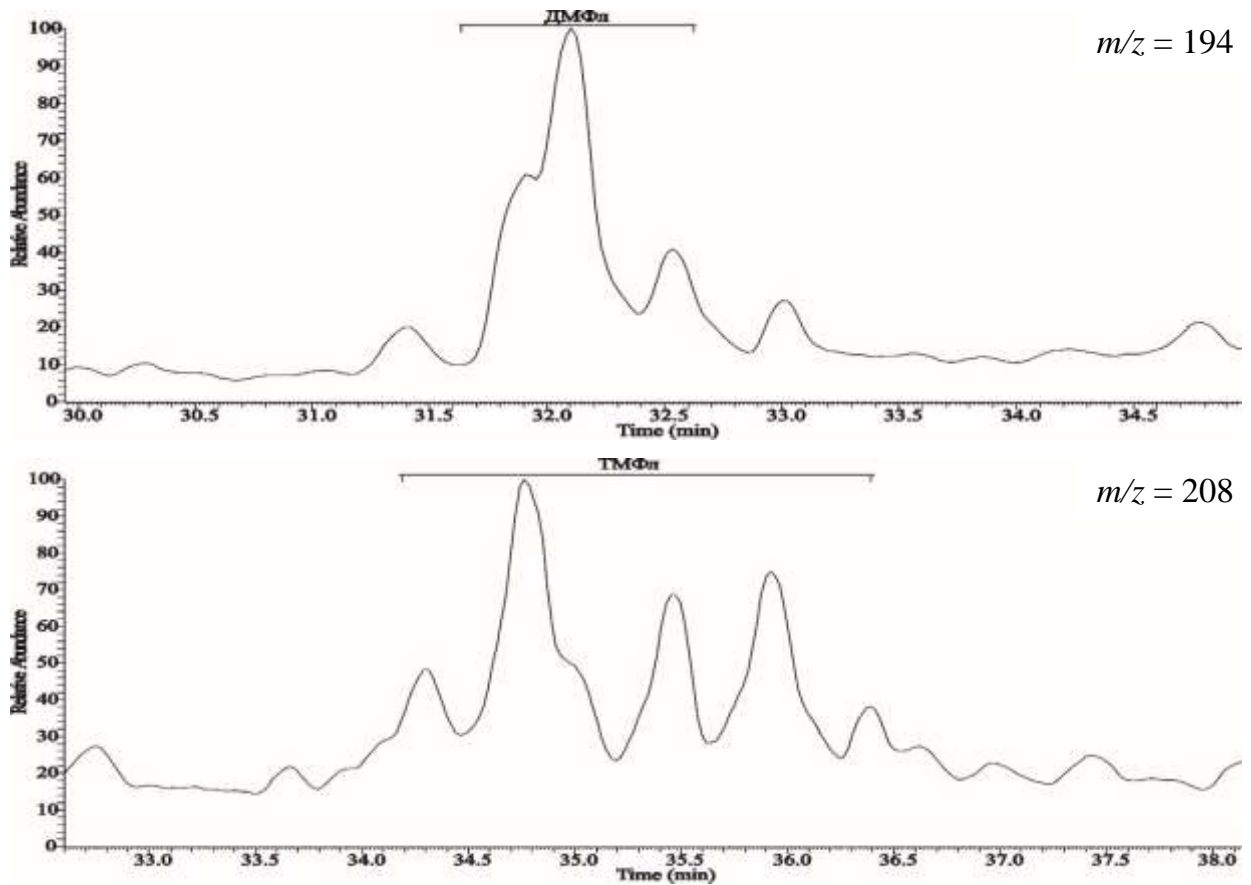
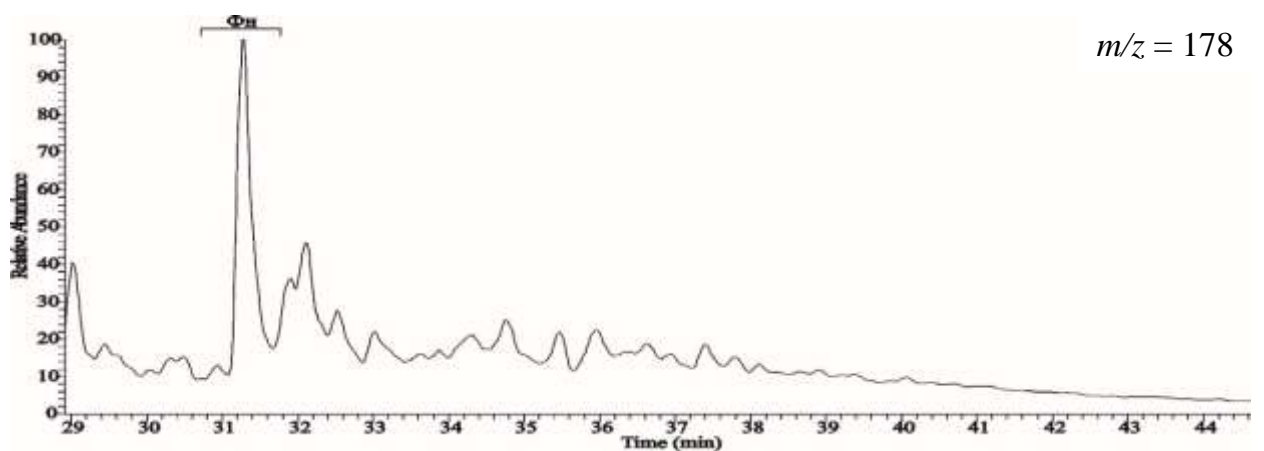


Рисунок 3.31 – Масс-хроматограммы гомологов флуорена масляной фракции осадков исходной АР нефти

Среди гомологов фенантрена в масляной фракции осадков исходной и обработанной в ультразвуковом поле АР нефти преобладают ди- и триметилпроизводные (рисунок 3.32).



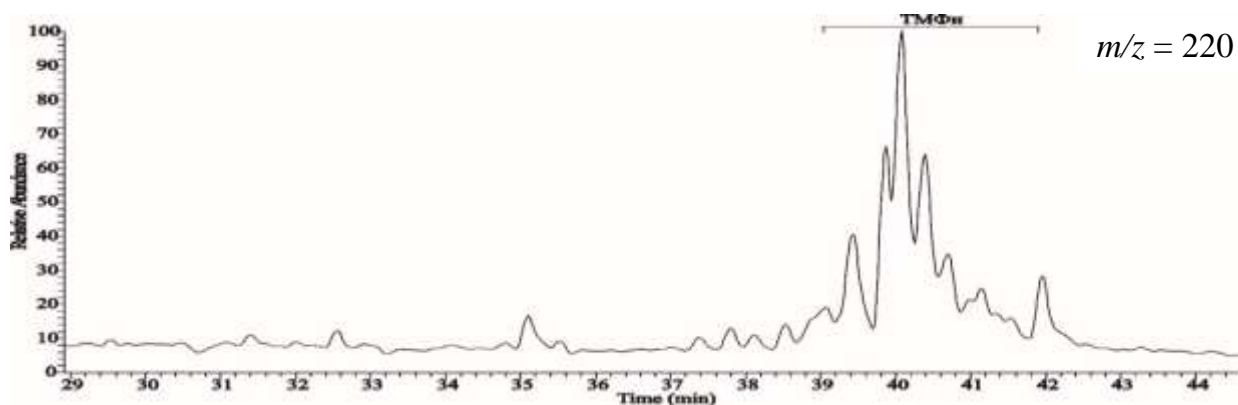
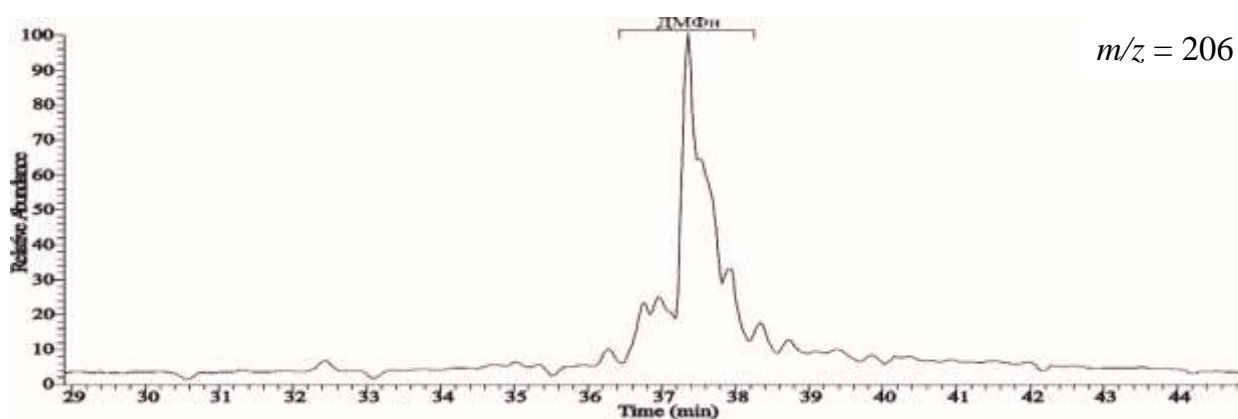
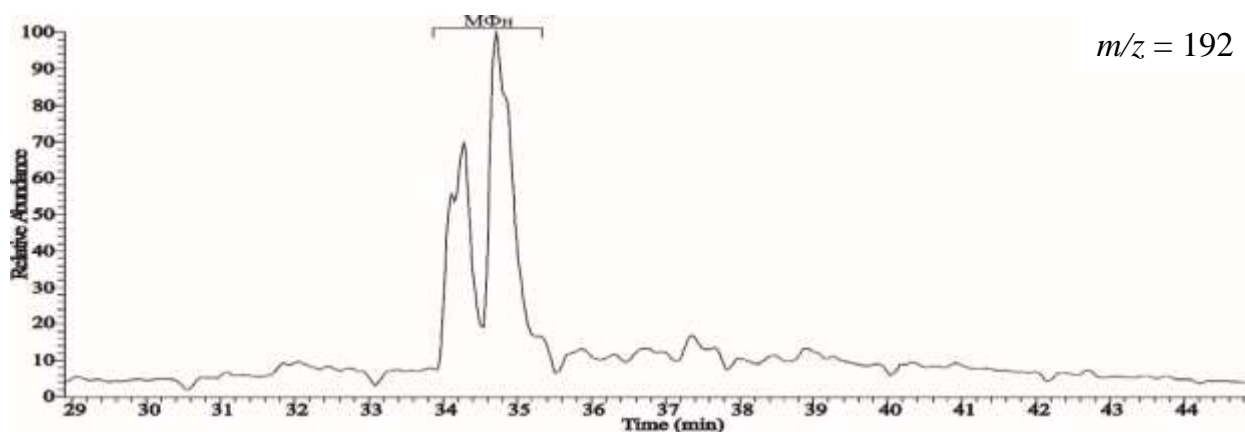


Рисунок 3.32 – Масс-хроматограммы гомологов фенантрена масляной фракции осадков исходной АР нефти

По данным хроматомасс-спектрометрии после УЗО в составе масляной фракции осадков АР нефти наблюдается некоторое снижение доли гомологов нафталина, которые представлены ди- и триметилнафталинами. На рисунке 3.33 приведены масс-хроматограммы гомологов нафталина для фракции масел, выделенной из осадка исходной АР нефти.

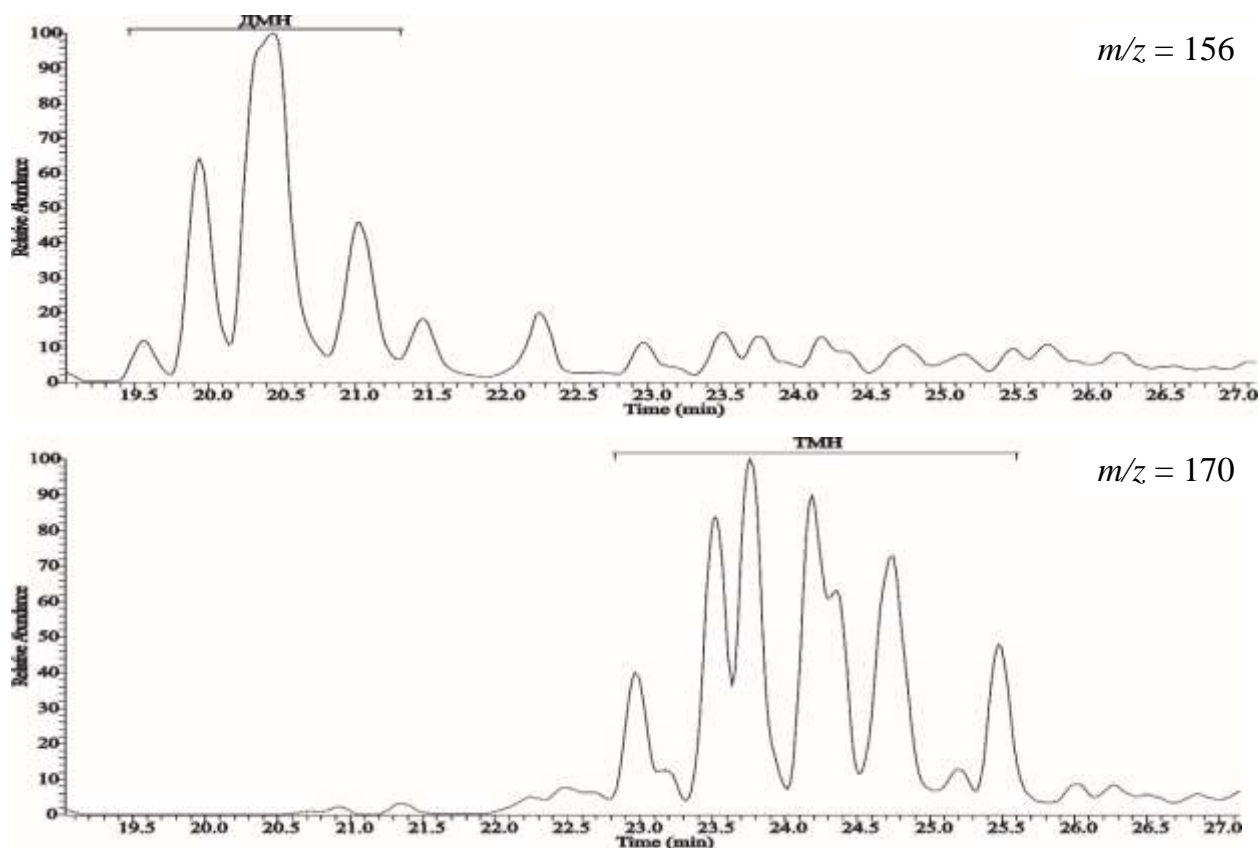


Рисунок 3.33 – Масс-хроматограммы гомологов нафталина масляной фракции осадков исходной АР нефти

Анализ полученных данных показал, что УЗО АР нефти приводит к увеличению доли твердых *n*-алканов C₁₇-C₃₃ как в масляной фракции нефти, так и в фракции масел выделенных из осадков этой нефти. Общая доля *n*-алканов в составе масляной фракции АР нефти изменяется нелинейно с увеличением времени УЗО. Максимальное снижение концентрации алканов нормального строения характерно для всех исследуемых образцов АР нефти, обработанных в ультразвуковом поле в течение 5 мин. Показано, что при этом времени УЗО экстремально возрастает доля алкил- и полиалкилпроизводных ароматических углеводородов, а также содержание производных алкилциклогексана в составе масляной фракции как нефти, так и осадка. Следует отметить, что после УЗО концентрация гомологов нафталина в исследуемых фракциях масел АР нефти снижается.

УЗО высокопарафинистой нефти АР стимулирует процесс формирования дисперсной фазы, что приводит к увеличению вязкости, температуры застывания и количества осадка. В составе осадков возрастает массовая доля масляной фракции и снижается содержание асфальтенов. Переход НДС из возбужденного состояния в

равновесное инициирует рост и агрегацию кристаллов парафинов. В процессе УЗО происходит диспергирование асфальтеновых агрегатов, что повышает их седиментационную устойчивость.

3.2.2.3 Спектральные характеристики масляной фракции нефти и ее осадков

Для характеристики структурных групп, входящих в состав осадков АР нефти, использован метод ИК-спектроскопии. Масляные фракции, выделенные из нефти и осадков (рисунок 3.34-3.35), характеризовали с использованием соотношения полос, приведенных в таблице 3.18. Для описания относительного содержания структурных фрагментов в исследуемых образцах рассчитывали спектральные коэффициенты с использованием в качестве реперов п. п. 1380, 1465 и 1600 см^{-1} .

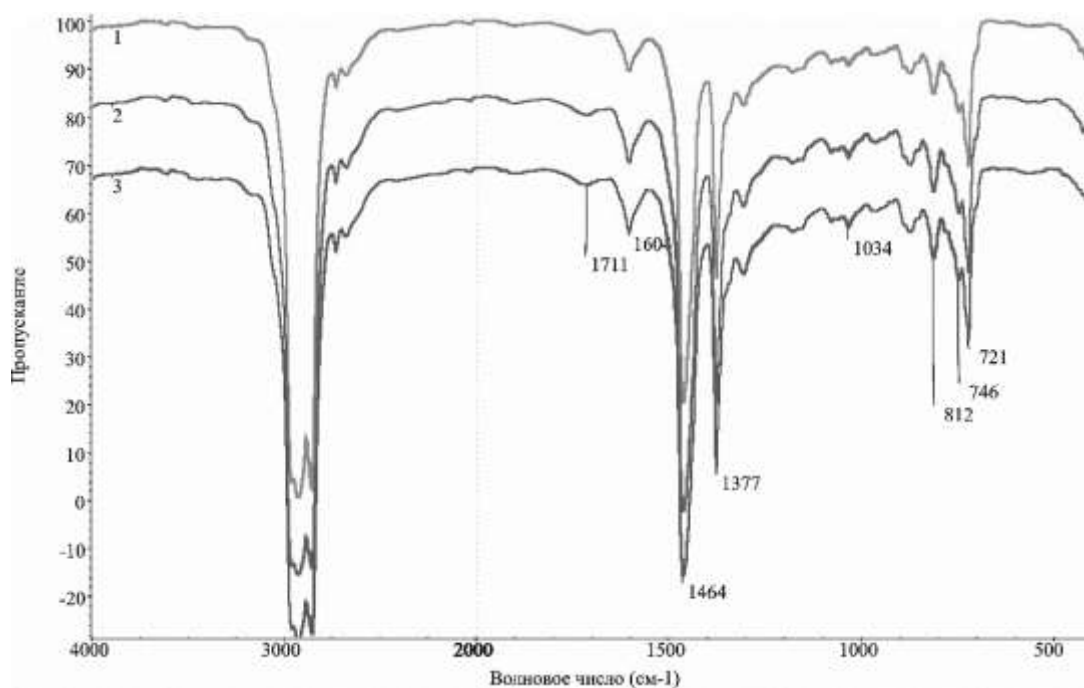


Рисунок 3.34 - ИК-спектр масляной фракции АР нефти: 1 – исходный, 2 – УЗО 5 мин, 3 – УЗО 15 мин

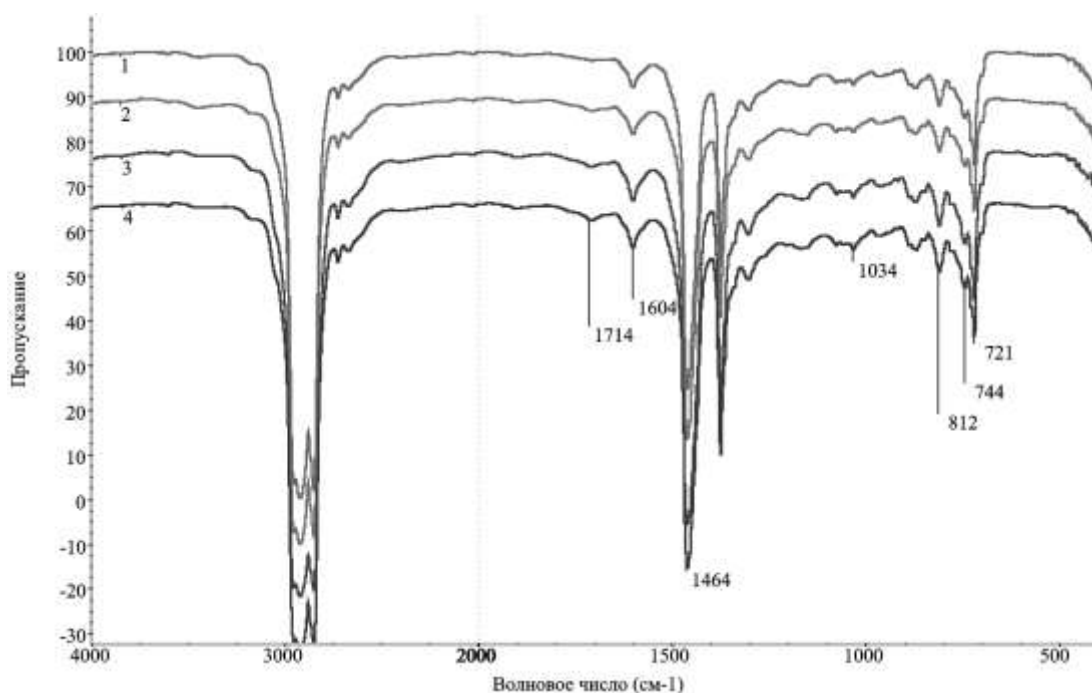


Рисунок 3.35 - ИК-спектр масляной фракции осадка АР нефти: 1 – исходный, 2 – УЗО 5 мин, 3 – УЗО 10 мин, 4 – УЗО 15 мин

Таблица 3.18 - Состав фракции масел нефти АР и осадков по данным ИК-спектроскопии

Образец/время УЗО, мин	Спектральные коэффициенты, о. е.*			
	D_{1600}/D_{1465}	D_{1380}/D_{1465}	D_{725}/D_{1380}	$\sum D_{725}+D_{1380}/D_{1600}$
Нефть/0	0,070	0,493	0,468	10,283
Нефть/5	0,074	0,520	0,448	10,153
Нефть/15	0,075	0,529	0,448	10,143
Осадок/0	0,053	0,458	0,452	11,260
Осадок/5	0,059	0,466	0,435	11,324
Осадок/10	0,066	0,497	0,449	10,986
Осадок/15	0,062	0,484	0,430	11,106

* - относительные единицы

Из таблицы 3.18 видно, что ароматичность и разветвленность масел как нефти, так и осадков растет при увеличении времени обработки, вероятно, за счет миграции ароматических и разветвленных углеводородов из ССЕ в дисперсионную среду.

Отношение интенсивности п. п. CH_2 -групп (маятниковые колебания) при $725\text{-}720\text{ см}^{-1}$ и CH_3 -групп (1380 см^{-1}) используется для оценки средней ММ *n*-алканов. Отношение интенсивностей п. п. D_{725}/D_{1380} для обработанных образцов, по

сравнению с исходными, снижаются (таблица 3.18). Уменьшение средней молекулярной массы масел нефти после УЗО связано, по-видимому, с диффузией низкомолекулярных *n*-алканов из оболочки ССЕ. Что касается осадков, то уменьшение коэффициента D_{725}/D_{1380} , а, следовательно, и средней ММ *n*-алканов, связано с окклюзией низкомолекулярных *n*-алканов высокомолекулярными в процессе кристаллизации.

3.3 Структурно-механические свойства парафинистых смолистых нефтей

Исследовалось поведение парафинистых смолистых нефтей 4 месторождений (таблица 3.1).

Данные нефти характеризуются высоким содержанием в своем составе смол и асфальтенов - больше 18 % мас., температура застывания исходных нефтей изменяется в широком температурном интервале от - 28 до - 5 °С. Для нефтей данного типа получен максимальный положительный эффект, приводящий к улучшению структурно-механических свойств исследуемых НДС при воздействии ультразвуком.

3.3.1 Структурно-механические свойства и состав нефти Боровского месторождения

В разделе 3.1 и 3.2 показано, что изменение структурно-механических свойств НДС, обработанных в ультразвуковом поле, зависит от их исходного группового состава. Максимальная депрессия температуры застывания и вязкости получена на парафинистых смолистых нефтях при соотношении ПУ/САК < 0,2. В парафинистой смолистой нефти БР месторождения это соотношение составляет 0,17. Даже кратковременная обработка этой нефти в течение 1 мин приводит к снижению вязкости в 3 раза (рисунок 3.36а). С увеличением времени воздействия депрессорный эффект усиливается, например, после 15 мин УЗО вязкость в области малых скоростей сдвига падает с 1060 до 60 мПа·с.

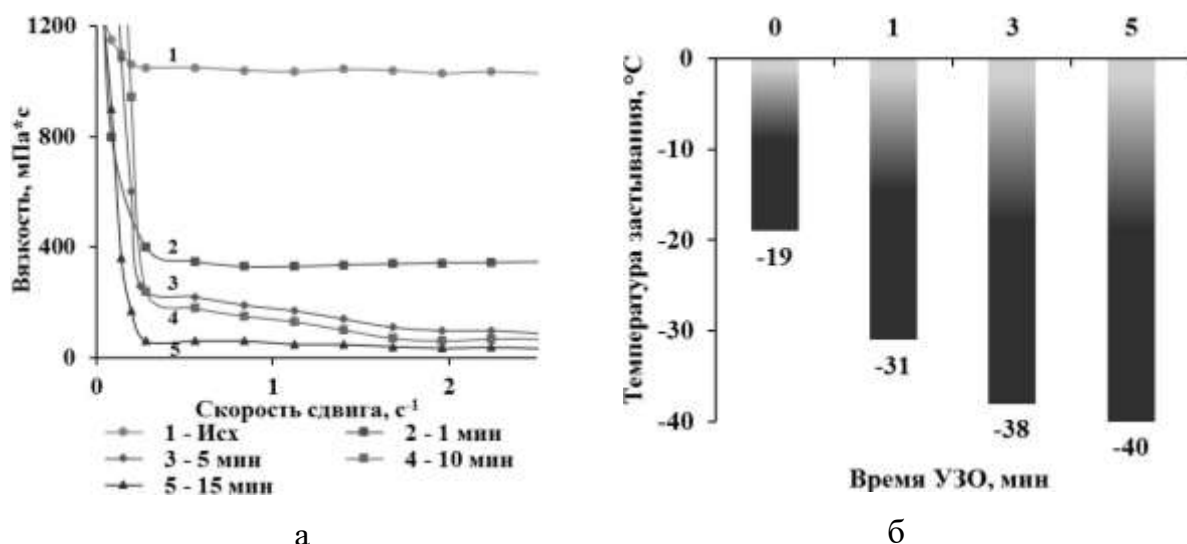


Рисунок 3.36 - Влияние времени УЗО на вязкость (20 °С) (а) и температуру застывания (б) БР нефти

Синхронно с изменением вязкости снижается температура застывания БР нефти: после 1 мин акустического воздействия депрессия температуры застывания составляет 10 °С, а через 5 мин – 20 °С. Дальнейшее увеличение продолжительности воздействия не влияет на изменение температуры застывания (рисунок 3.36б).

3.3.1.1 Спектральные характеристики компонентов нефти

Результаты исследования образцов БР нефти методом ИК-спектроскопии представлены в виде нормированных оптических плотностей полос поглощения на частотах в области 1850-650 см⁻¹.

УЗО не приводит к заметным изменениям в ИК-спектрах как нефти, так и фракции масел (таблица 3.15). Величины нормированной к 1465 см⁻¹ оптической плотности п. п. сульфоксидов (1030 см⁻¹), СН₂-групп алкильных заместителей длиной более 4 атомов углерода, ароматических структур (860, 820), ароматичность (1600 см⁻¹), разветвленность (1380 см⁻¹) образцов нефти и масляных фракций не изменяется после УЗО. По сравнению с нефтью в масляной фракции отсутствуют п. п. 1650 и 805 см⁻¹, соответствующие амидным фрагментам и полизамещенным ароматам.

Таблица 3.19 - Нормированные оптические плотности полос в ИК-спектрах БР нефти, фракции масел, смол и асфальтенов

Образец/время УЗО, мин	Положение полосы поглощения, см ⁻¹								
	1700	1650	1600	1380	1030	850	805	760	725
	Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см ⁻¹ , о. е.*								
Нефть/0	-	0,06	0,10	0,53	0,10	0,08	0,11	0,09	0,14
Нефть/5	-	0,05	0,10	0,53	0,09	0,08	0,10	0,09	0,13
Нефть/15	-	0,06	0,10	0,53	0,09	0,08	0,11	0,09	0,14
Масла/0	-	-	0,06	0,51	0,08	0,07	-	0,11	0,16
Масла/5	-	-	0,06	0,51	0,08	0,07	-	0,11	0,16
Масла/15	-	-	0,06	0,51	0,07	0,07	-	0,11	0,15
Смола/0	0,17	0,14	0,19	0,58	0,26	0,10	0,15	0,13	0,13
Смола/5	0,16	0,13	0,18	0,56	0,24	0,10	0,14	0,12	0,13
Смола/15	0,14	0,11	0,16	0,54	0,21	0,08	0,12	0,11	0,12
Асфальтены/0	-	-	0,44	0,76	0,24	0,22	0,25	0,21	0,19
Асфальтены/2	-	-	0,46	0,75	0,21	0,20	0,22	0,19	0,16
Асфальтены/5	-	-	0,46	0,75	0,24	0,21	0,22	0,19	0,17
Асфальтены/10	-	-	0,46	0,78	0,27	0,21	0,22	0,21	0,19
Асфальтены/15	-	-	0,47	0,78	0,28	0,21	0,22	0,20	0,19
Асфальтены/20	-	-	0,49	0,77	0,23	0,19	0,22	0,20	0,19
Асфальтены/25	-	-	0,48	0,76	0,23	0,20	0,22	0,19	0,17
Асфальтены/30	-	-	0,47	0,80	0,28	0,22	0,26	0,23	0,22

* - относительные единицы

В ИК-спектрах смол, выделенных из обработанной нефти, наблюдается снижение интенсивности следующих п. п.: 1700 см⁻¹ (карбонильные соединения); в областях 1600, 850, 805, 760 см⁻¹, что свидетельствует о снижении содержания ароматических структур (таблица 3.19). Также для смол обработанных образцов снижается интенсивность полос 1380 см⁻¹, отвечающих за разветвленность алкильных цепей. Уменьшение содержания сульфоксидов в смолах обработанных образцов отражается на снижении нормированной оптической плотности полос в области 1030 см⁻¹. Следует отметить, что тенденция к уменьшению нормированной оптической плотности рассмотренных полос достаточно слабо выражена. Степень алифатичности смол увеличивается с ростом продолжительности обработки (таблица 3.20).

Таблица 3.20 - Данные ИК-спектроскопии образцов БР нефти

Образец/время УЗО, мин	Степень алифатичности, $\text{CH}_2+\text{CH}_3/\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$
Масла/0	10,38
Масла/5	10,42
Масла/15	10,55
Смола/0	3,68
Смола/5	3,80
Смола/15	4,08
Асфальтены/0	1,77
Асфальтены/2	1,66
Асфальтены/5	1,68
Асфальтены/10	1,67
Асфальтены/15	1,70
Асфальтены/20	1,57
Асфальтены/25	1,62
Асфальтены/30	1,72

Методом ИК-спектроскопии исследованы асфальтены БР нефти, обработанной в течение 2-30 мин (таблица 3.19). Можно отметить слабую тенденцию к росту условного содержания ароматических структур (1600 см^{-1}). Нормированные плотности полос в «ароматическом триплете» ($850, 805, 760 \text{ см}^{-1}$), содержание алкильных звеньев с длиной цепи более четырех атом углерода (725 см^{-1}), разветвленных алкильных цепей (1380 см^{-1}) практически не меняется. Степень алифатичности асфальтенов, выделенных из обработанной БР нефти, увеличивается (таблица 3.20).

Для характеристики структуры асфальтенов сняты ПМР-спектры и определен их элементный состав. Расчеты ПМР-спектров показывают, что в структуре асфальтенов обработанной БР нефти не изменяется содержание ароматических протонов, но наблюдается некоторое снижение отношения $\text{H}_\beta/\text{H}_\gamma$ (таблица 3.21).

Таблица 3.21 - Влияние УЗО на содержание протонов в асфальтенах БР нефти

Время УЗО, мин	Группы характеристических протонов (отн. ед)				
	H _{ар}	H _α	H _β	H _γ	H _β /H _γ
0	0,931	2,179	4,705	1,225	3,841
2	0,934	2,044	4,317	1,310	3,295
5	0,935	2,112	4,483	1,166	3,845
10	0,935	2,306	4,433	1,273	3,482
15	0,963	2,351	5,055	1,310	3,859
20	0,929	2,203	4,864	1,549	3,140
25	0,935	2,154	4,406	1,354	3,254
30	1,000	2,398	5,328	2,099	2,538

Согласно данным элементного анализа в асфальтенах, выделенных из обработанной нефти, концентрация водорода выше, чем в асфальтенах исходной БР нефти, что свидетельствует о снижении ароматичности (таблица 3.22)

Таблица 3.22 - Элементный состав асфальтенов БР нефти

Время УЗО, мин	Содержание, % мас.					
	C	H	N	S	O (рассч.)	Соотношение H/C
0	78,5	6,1	1,4	7,7	6,3	0,078
5	74,3	6,5	1,3	7,1	10,8	0,087
15	80,2	7,0	1,4	7,9	3,5	0,087
20	71,7	6,2	1,3	6,5	14,3	0,086
30	78,5	6,9	1,4	7,8	5,4	0,088

3.3.1.2 Структурно-групповые характеристики молекул асфальтенов

Структурно-групповые параметры асфальтенов БР нефти рассчитаны на основе данных ММ, элементного анализа и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса. Структурно-групповые характеристики исследуемых асфальтенов БР нефти приведены в таблице 3.23. Из анализа табличных данных следует, что с увеличением времени УЗО снижается средняя молекулярная масса асфальтенов и число гетероатомов в «средней молекуле». Наблюдается тенденция к нелинейному снижению фактора ароматичности (f_{a_s}) молекул асфальтенов, выделенных из обработанной БР нефти. После 30 мин УЗО в составе их молекул увеличивается процент нафтеновых (f_n) и парафиновых (f_n) атомов углерода на 6 и

3 % соответственно. Средние молекулы асфальтенов исходной БР нефти состоят из двух структурных блоков (m_a), число которых снижается до 1,1 после 30 мин воздействия. Общая цикличность структурных блоков (K_0^*), количество ароматических (K_a^*) и нафтеновых (K_n^*) циклов в общем кольцевом составе средних молекул асфальтенов снижается при увеличении продолжительности УЗО. Равенство C_{Π}^* и C_{γ}^* в структурных блоках асфальтенов БР нефти до и после УЗО свидетельствует о наличии в них только метильных заместителей. Малые величины C_{γ}^* , ($C_{\gamma}^*=1,14$), указывают на то, что среди алкильных фрагментов средних молекул асфальтенов исходной и обработанной БР нефти преобладают алкильные заместители линейного строения. Средняя степень замещенности ароматических ядер молекул асфальтенов практически не зависит от времени УЗО (величина σ_a изменяется в пределах 0,64-0,60).

Таблица 3.23 – Общие характеристики и средние структурные параметры асфальтенов БР нефти

Показатели		Время УЗО, мин				
		0	5	15	20	30
Молекулярная масса, а. е. м.		850	720	560	380	320
Элементный состав, % мас.	C	78,47	74,25	80,19	71,71	78,5
	H	6,12	6,51	7,02	6,2	6,91
	N	1,4	1,34	1,44	1,28	1,4
	S	7,73	7,11	7,94	6,51	7,75
	O	6,28	10,79	3,41	14,3	5,44
Вычисляемые величины						
Число атомов в средней молекуле	C	55,58	44,55	37,42	22,71	20,93
	H	51,61	46,50	39,00	23,37	21,94
	N	0,85	0,69	0,58	0,35	0,32
	S	2,05	1,60	1,39	0,77	0,78
	O	3,34	4,86	1,19	3,40	1,09
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C_a	21,08	17,53	13,66	7,27	6,13
	C_n	32,18	24,94	22,01	14,17	13,38
	C_{Π}	2,33	2,08	1,76	1,26	1,42
	C_{α}	9,27	7,35	6,41	3,95	3,61
	C_{γ}	2,33	2,08	1,76	1,26	1,42
Кольцевой состав	K_0	19,34	12,09	11,84	7,34	7,62
	K_a	5,46	4,61	3,36	1,86	1,42
	$K_{нас}$	13,88	7,48	8,48	5,48	6,20
Распределение атомов C, %	f_a	37,92	39,35	36,49	32,04	29,29
	f_n	57,89	55,98	58,81	62,40	63,93
	f_{Π}	4,19	4,67	4,70	5,57	6,77
Число блоков в молекуле	m_a	2,05	1,85	1,58	1,22	1,11

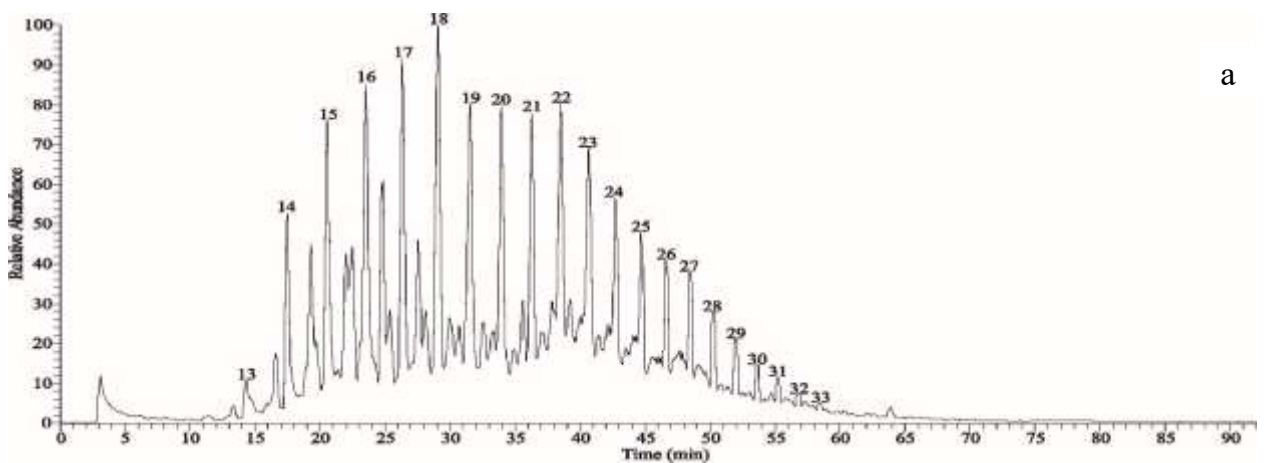
Продолжение таблицы 3.23						
Параметры средних структурных блоков	K_o^*	9,44	6,55	7,49	5,99	6,84
	K_a^*	2,66	2,50	2,12	1,52	1,27
	$K_{нас}^*$	6,77	4,05	5,36	4,48	5,56
	C^*	27,12	24,14	23,67	18,55	18,79
	$C_{п}^*$	1,14	1,13	1,11	1,03	1,27
	C_{α}^*	4,52	3,98	4,05	3,22	3,24
	C_{γ}^*	1,14	1,13	1,11	1,03	1,27
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,64	0,60	0,62	0,63	0,64

3.3.1.2 Индивидуальный состав масляной фракции нефти

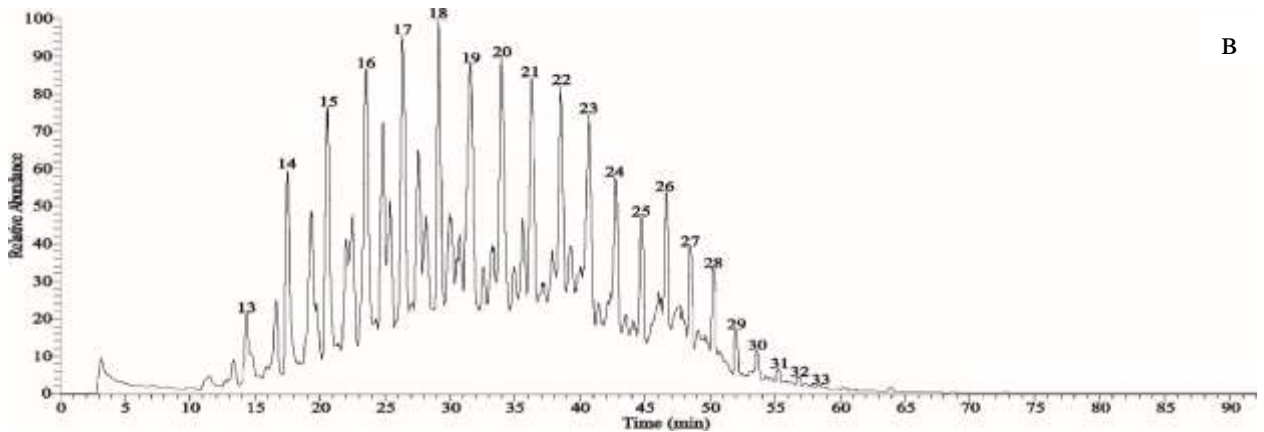
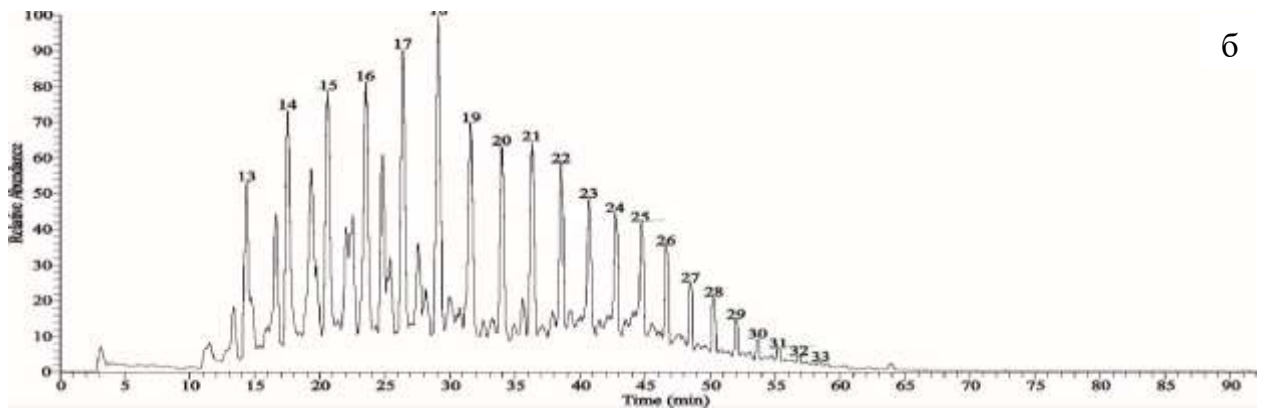
В масляной фракции БР нефти обнаружено присутствие *n*-алканов состава C_{13} – C_{33} ; максимум распределения в гомологическом ряду приходится на *n*-алкан C_{18} (рисунок 3.37). После УЗО исследуемой БР нефти положение максимума распределения *n*-алканов не изменяется, но снижается доля твердых углеводородов C_{17} – C_{33} (таблица 3.24).

Таблица 3.24 - Влияние УЗО на содержание *n*-алканов в масляной фракции БР нефти

Время УЗО, мин	Содержание, % отн.	
	C_{13} – C_{16}	C_{17} – C_{33}
0	23,8	76,2
5	31,7	68,3
15	24,8	75,2



а



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 3.37 - Масс-хроматограммы масляной фракции БР нефти по иону с $m/z = 57$: а – исходная, б - УЗО 5 мин, в – УЗО 15 мин

Общее количество всех идентифицированных компонентов, включая *n*-алканы, в маслах исходной БР нефти, составило около 27 %, поэтому в масляной фракции могут присутствовать другие углеводороды, мигрировавшие из состава ССЕ в дисперсионную среду, что в комплексе с низкомолекулярными *n*-алканами обеспечивает снижение вязкости и температуры застывания исследуемой нефти.

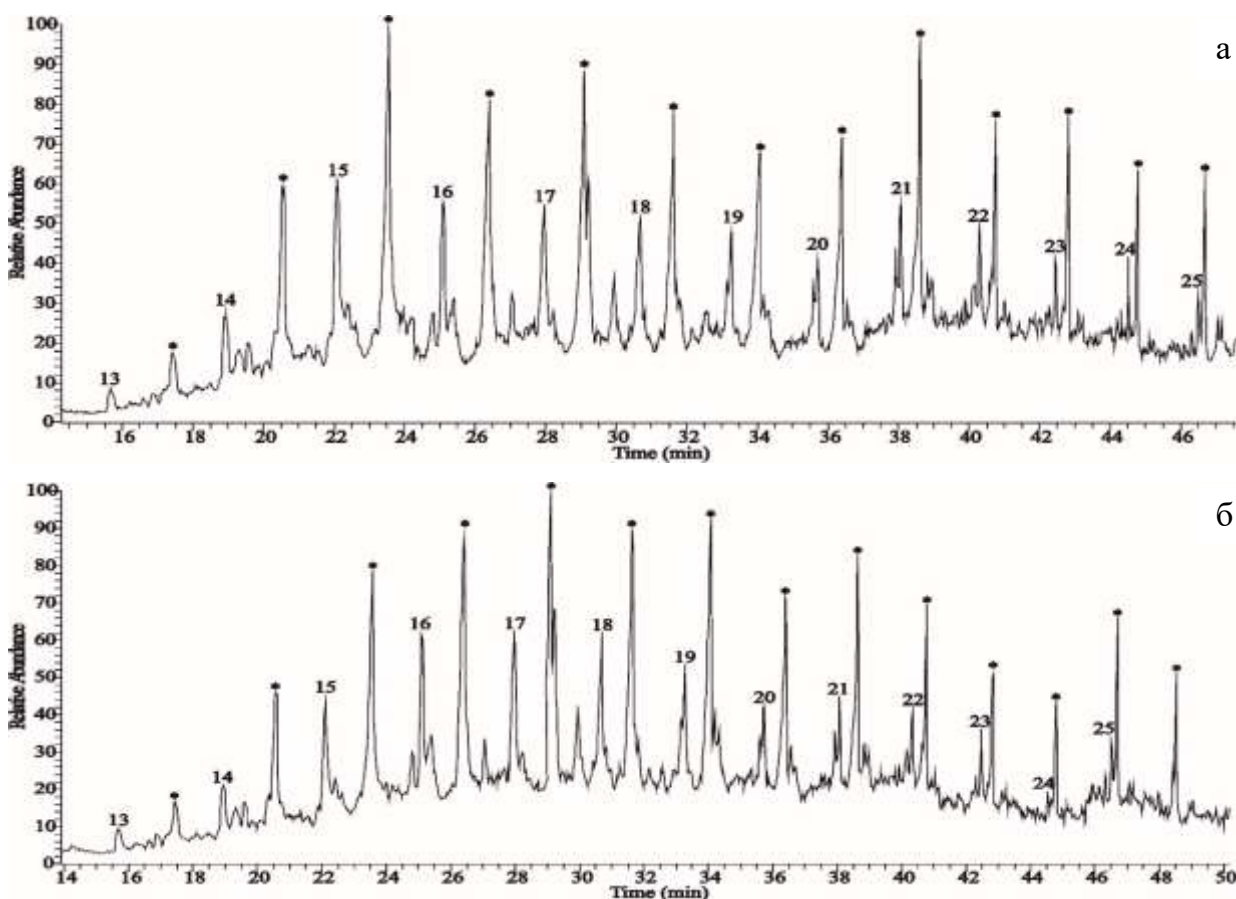
Для подтверждения этого предположения исследован индивидуальный состав ароматических углеводородов масляной фракции БР нефти до и после УЗО. Как видно из таблицы 3.25, при увеличении времени УЗО в составе масляной фракции исследуемой нефти наблюдается тенденция к росту концентрации алкил- и полиалкилпроизводных ароматических углеводородов, а также доли алкилциклогексанов. Необходимо отметить, что концентрация *n*-алканов после 15 мин УЗО снижается практически на 5 % отн. по сравнению с исходным образцом.

Таблица 3.25 - Состав масляной фракции БР нефти до и после УЗО

Образец	Содержание, % отн.						
	Н-алканы	АЦГ	АБ	Н	ФН	ФЛ	БТ
Исходная БР нефть	83,1	4,8	7,0	1,9	0,7	0,4	2,1
УЗО 5 мин	81,6	4,2	6,9	4,1	0,8	0,4	2,0
УЗО 15 мин	78,2	5,9	8,5	3,1	1,4	0,7	2,3

Согласно данным ХМС в составе масляной фракции исследуемой нефти после УЗО наблюдается тенденция к увеличению концентрации алкилциклогексанов, незамещенных, алкил- и полиалкилпроизводных би- и трициклических углеводородов, а также алкил- и полиалкилпроизводных бензола (таблица 3.25).

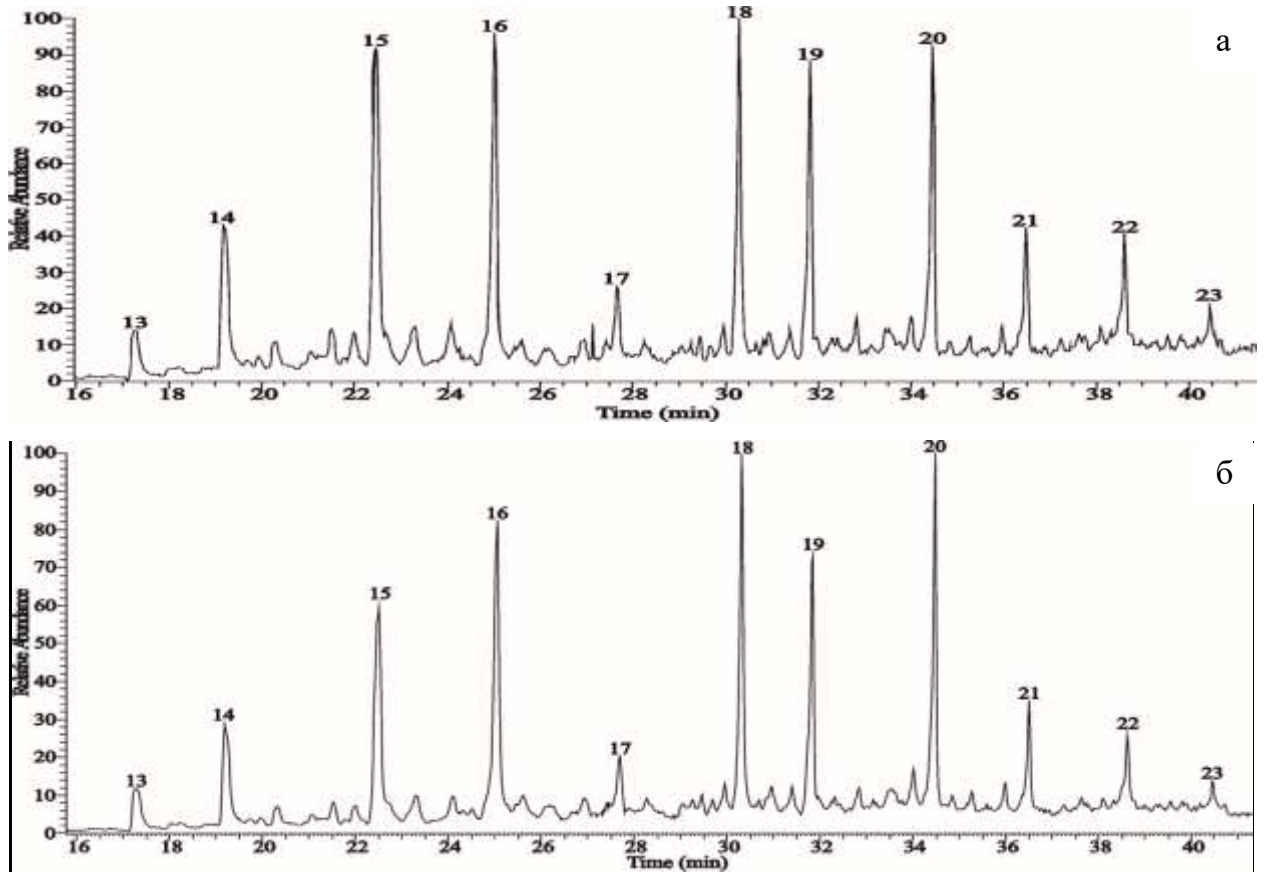
В составе масляной фракции исследуемых образцов БР нефти нафтеновые углеводороды представлены алкилциклогексанами, с числом атомов углерода в молекуле от 13 до 25 (рисунок 3.38).



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле, * - пики *n*-алканов)

Рисунок 3.38 - Масс-хроматограммы масляной фракции БР нефти по иону с $m/z = 83$: а – исходная, б - УЗО 15 мин

В составе алкилбензолов БР нефти явно преобладают тетразамещенные гомологи, алкилтриметилбензолы $m/z = 133$ и после 15 мин акустического воздействия их содержание возрастает на 1,5 % отн. (таблица 3.25, рисунок 3.39).



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 3.39 – Масс-хроматограммы масляной фракции БР нефти по иону с $m/z = 133$: а – исходная, б – УЗО 15 мин

Для всех исследуемых образцов определялось относительное содержание гомологов нафталина, которые в БР нефти представлены ди-, три- и тетраметилнафталинами (рисунок 3.40). Нафталин и его монометилпроизводные в составе масляной фракции БР нефти не обнаружены.

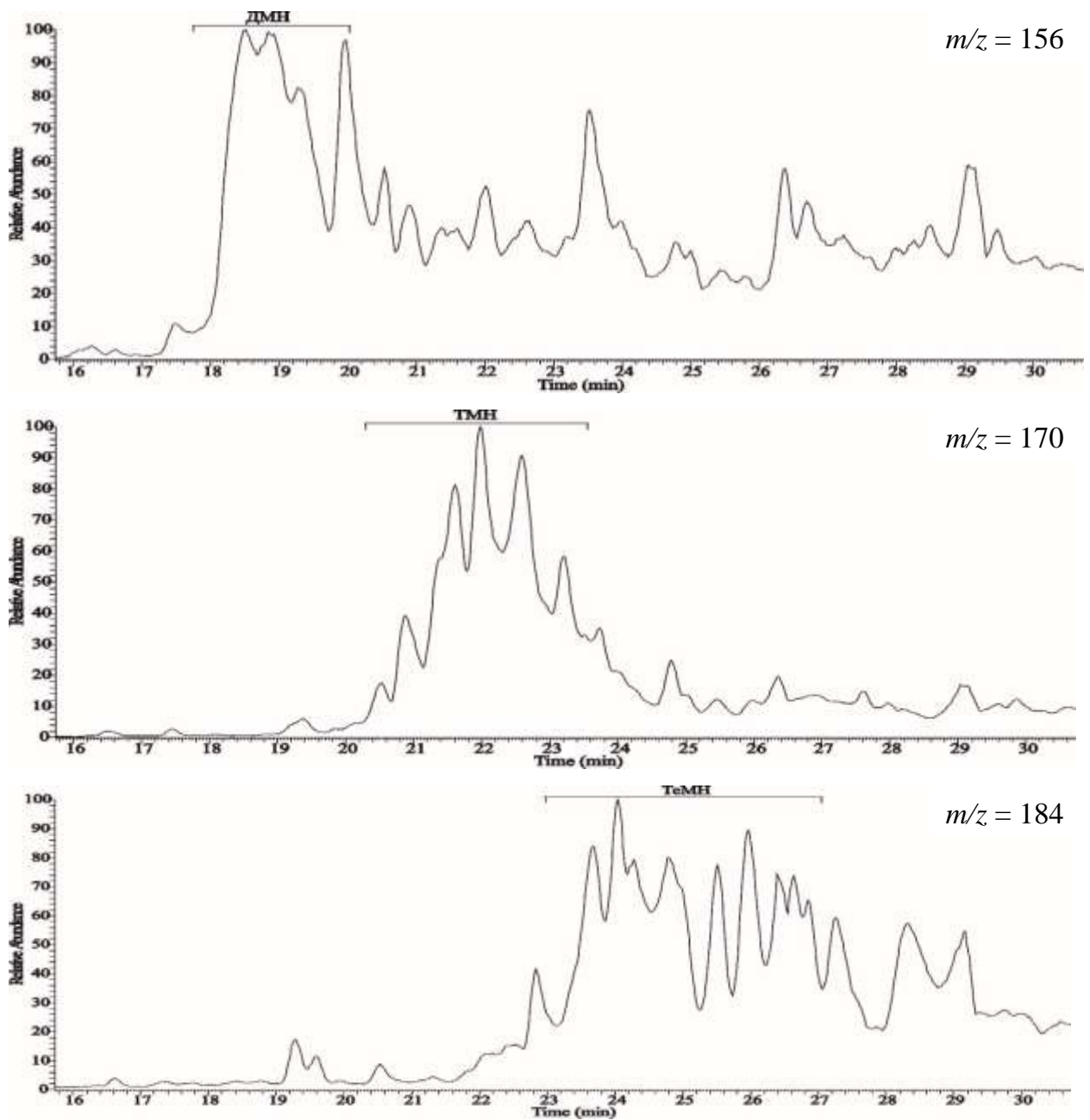


Рисунок 3.40 – Масс-хроматограммы гомологов нафталина масляной фракции исходной БР нефти

В масляной фракции БР нефти идентифицированы гомологи флуорена, которые в основном представлены его метилпроизводными (метил-, диметил- и триметилфлуоренами). На рисунке 3.41 представлены масс-хроматограммы гомологов флуорена по ионам с $m/z = 180, 194, 208$ для исходной БР нефти.

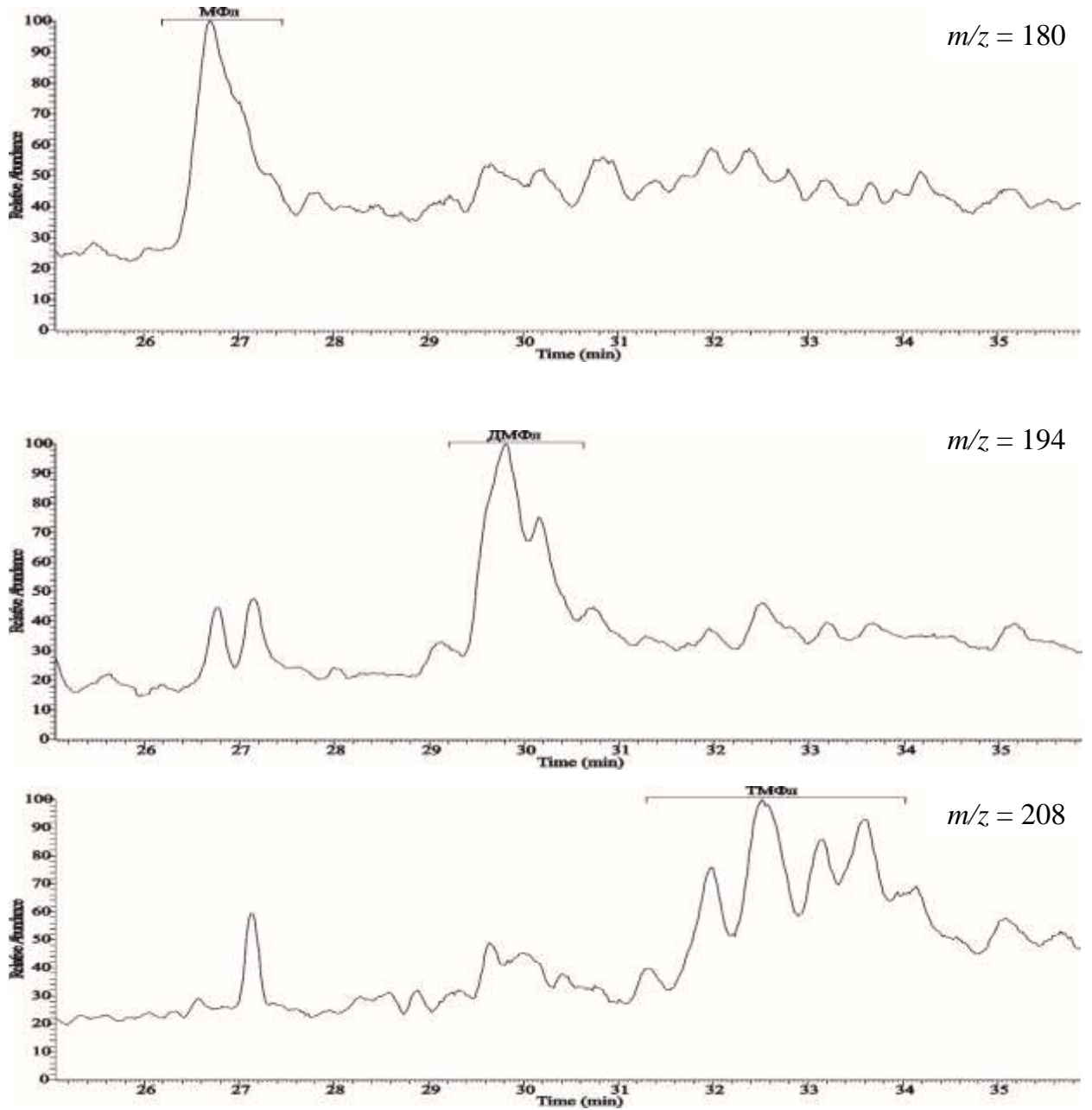


Рисунок 3.41 – Масс-хроматограммы гомологов флуорена масляной фракции исходной БР нефти

Рассчитано содержание гомологов фенантрена в масляной фракции исходной и обработанной в акустическом поле БР нефти по набору характеристических молекулярных ионов ($m/z = 178, 192, 206, 220$). Показано, что в исследуемых образцах после УЗО преобладают алкилпроизводные фенантрена, а именно ди- и триметилфенантрены (рисунок 3.42).

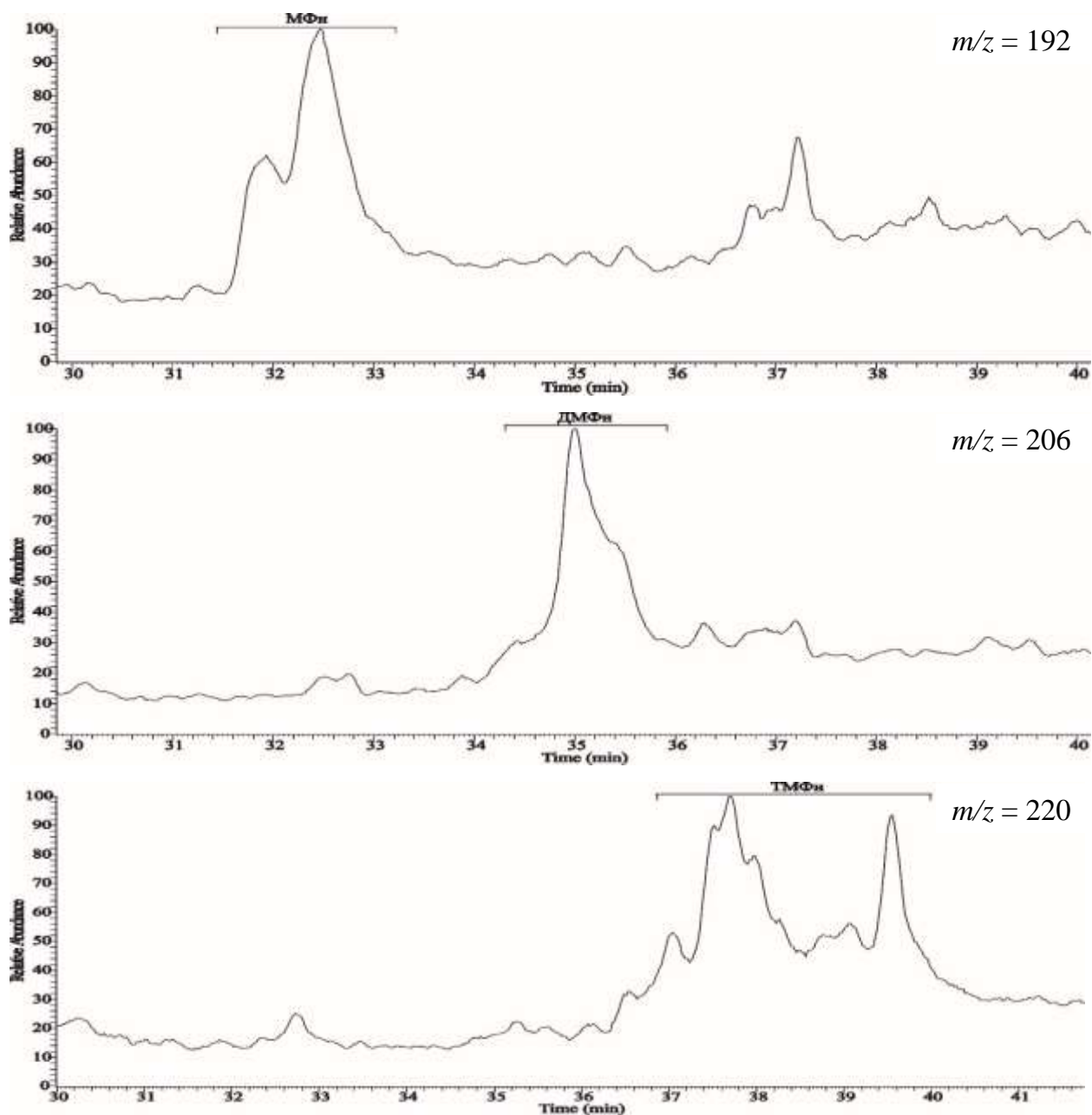
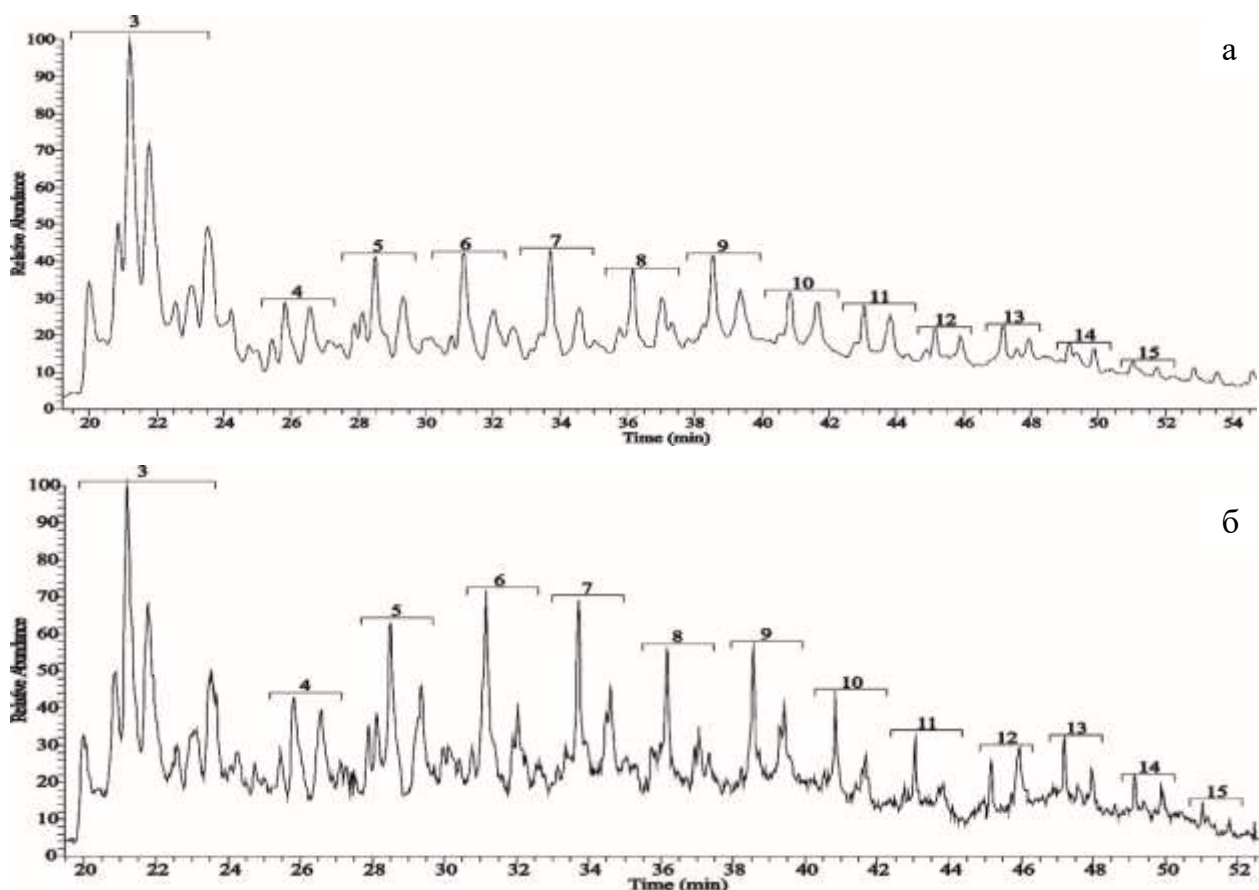


Рисунок 3.42 – Масс-хроматограммы гомологов фенантрена масляной фракции исходной БР нефти

В составе масляной фракции БР нефти по иону с $m/z = 161$ идентифицированы метилалкилбензотиофены с числом атомов углерода в алкильных заместителях от 3 до 15 и рассчитана их доля. На рисунке 3.43 представлены масс-хроматограммы метилалкилбензотиофенов фракции масел выделенной из исходной БР нефти и после 15 мин УЗО.



(Цифры соответствуют суммарному числу атомов углерода в алкильных заместителях бензотиофена)

Рисунок 3.43 – Масс-хроматограммы масляной фракции БР нефти по иону с $m/z = 161$: а – исходная, б – УЗО 15 мин

Основываясь на полученных данных можно отметить следующее, что ультразвуковая обработка БР нефти приводит к увеличению доли жидких *n*-алканов C_{13} - C_{16} в составе масляной фракции, общая доля *n*-алканов снижается с увеличением времени УЗО. Максимальное снижение концентрации алканов нормального строения характерно для образца БР нефти, обработанного в ультразвуковом поле в течение 15 мин. Показано, что после УЗО возрастает относительная доля алкил- и полиалкилпроизводных ароматических углеводородов, а также содержание производных циклогексана в составе масляной фракции БР нефти. Также в составе масел БР нефти рассчитано содержание метилалкилбензотиофенов, концентрация которых составила более 2 % отн.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что УЗО весьма эффективна для улучшения вязкостно-температурных параметров парафинистой

нефти с высоким содержанием САК. Положительный эффект возрастает с увеличением времени обработки.

Результаты инструментальных методов свидетельствуют о том, что УЗО в мягких условиях (комнатная температура, время воздействия не более 30 мин) не приводит к заметному изменению состава компонентов нефти. Улучшение вязкостно-температурных характеристик нефти после УЗО обусловлено, по-видимому, разрушением межмолекулярных связей и перераспределением компонентов нефти между дисперсной фазой и дисперсионной средой нефтяной дисперсной системы.

3.3.2 Вязкостно-температурные свойства и фракционный состав нефти

Альметьевского месторождения

Положительные результаты также получены при УЗО парафинистой смолистой нефти Альметьевского месторождения (АЛ) (рисунок 3.44). После ее обработки в течение 10 мин наблюдается снижение вязкости более чем в 2 раза. Дальнейшее увеличение времени УЗО приводит к дополнительному уменьшению вязкости, достигающей постоянного значения после 15 мин обработки. Депрессорный эффект после УЗО наиболее значительно проявляется при понижении температуры нефти. Например, вязкость обработанной нефти при 20 °С снижается в 3 раза, а при 10 °С – уже в 6 раз; предельное напряжение сдвига при этом снижается в 2 и 3,2 раза соответственно.

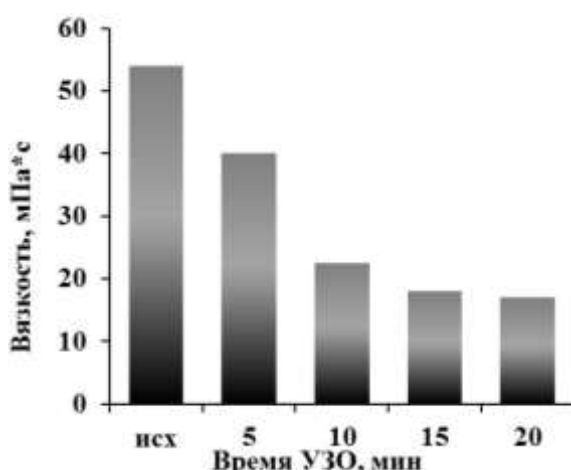


Рисунок 3.44 – Изменение вязкости АЛ нефти после УЗО при скорости сдвига 20 с⁻¹ и температуре 20 °С

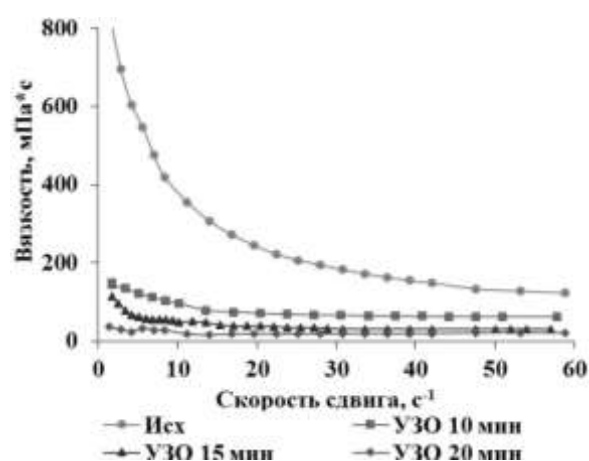


Рисунок 3.45 – Зависимость вязкости АЛ нефти после УЗО от скорости сдвига при температуре 20 °С

УЗО влияет на ход зависимостей вязкости от скорости сдвига: при увеличении времени воздействия уменьшается интервал скоростей сдвига, для которого характерно неньютоновское поведение структурированной НДС (рисунок 3.45).

Различается также и характер температурных зависимостей вязкости исходной и обработанной АЛ нефти (рисунок 3.46). Для исходной нефти, в отличие от обработанной, температурная зависимость не укладывается в плавно изменяющуюся функцию. При температуре ниже 30 °С наблюдается скачкообразное увеличение вязкости, и рассматриваемая зависимость выражается двумя линейными функциями с точкой перегиба, что, очевидно, связано с фазовым переходом в нефти. В связи с этим, реологические свойства нефти характеризуются двумя значениями ΔE_a .

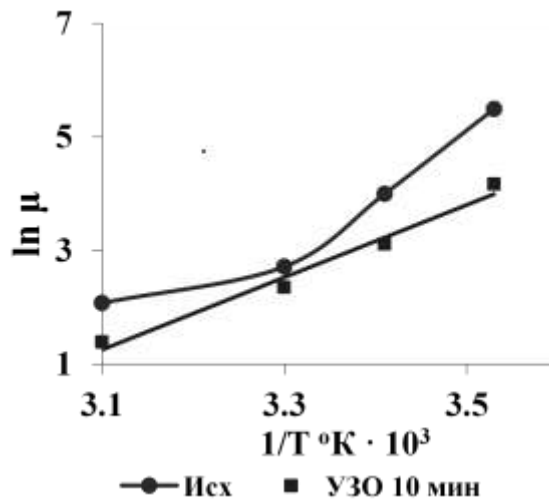


Рисунок 3.46 – Температурная зависимость логарифма эффективной вязкости АЛ нефти при скорости сдвига 9 c^{-1}

Вязкость обработанной АЛ нефти плавно снижается при охлаждении образца; ΔE_a во всем температурном диапазоне практически одинакова и составляет около 53 кДж/моль, что в 1,7 раза ниже, чем ΔE_a исходной нефти.

Наблюдали изменение фракционного состава в обработанной АЛ нефти, а именно увеличение содержание дизельной фракции на 14 % об., что может быть объяснено выходом легких фракций из состава ССЕ, содержащихся во фракциях, выкипающих выше 340 °С. (рисунок 3.47, таблица 3.26). Объем тяжелого остатка снизился на 13 % об.

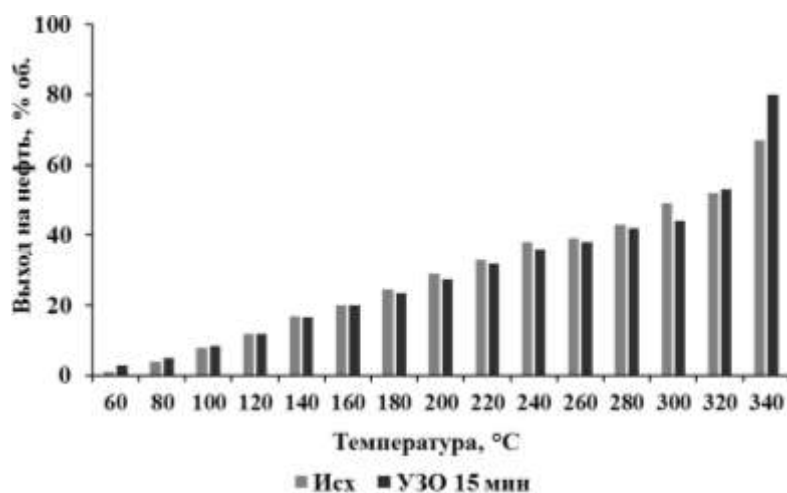


Рисунок 3.47 – Фракционный состав АЛ нефти до и после УЗО в течение 15 мин

Таблица 3.26 – Изменение фракционного состава АЛ нефти после УЗО в течение 15 мин

Целевые фракции	Объем фракций, % об.	
	До УЗО	После УЗО
Риформинг 85-160 °C	28	28
Авиакеросин 120-240 °C	27	26
Дизельное топливо 180-340 °C	35	49
Остаток свыше 340 °C	33	20

УЗО нефти АЛ месторождения способствует также снижению температуры застывания: воздействие в течение 5 мин приводит к снижению температуры застывания на 8 °C (рисунок 3.48). Депрессия температуры застывания этой нефти постепенно возрастает при увеличении времени обработки и достигает 16 °C после 15 мин УЗО.

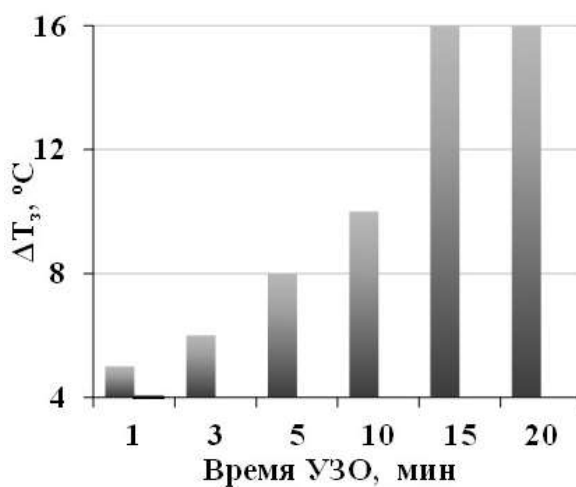


Рисунок 3.48 - Влияние времени УЗО на депрессию температуры застывания нефти АЛ месторождения

Из представленных результатов видно, что УЗО приводит к значительному улучшению структурно-механических свойств АЛ нефти. Необходимо отметить, что депрессорный эффект после УЗО наиболее значимо проявляется при понижении температуры нефти. Энергия активации вязкого течения для АЛ нефти после УЗО снижается, что свидетельствует о наличии менее прочных структур в НДС. Показано, что акустическое воздействие в течение 15 мин приводит к изменению фракционного состава АЛ нефти, увеличивается выход дизельной фракции 180-340 °С на 14 % об.

3.3.3 Вязкостно-температурные свойства нефти Северо-Покурского месторождения

Исследовалось влияние УЗО на коллоидно-химические свойства нефти Северо-Покурского месторождения (СП). УЗО парафинистой смолистой нефти СП способствовала улучшению ее вязкостно-температурных характеристик. Увеличение времени УЗО вплоть до 8 мин привело к снижению вязкости во всем исследованном интервале скоростей сдвига (рисунок 3.49), например, эффективная вязкость при скорости сдвига 9 с^{-1} в точке минимума уменьшилась в 2,8 раза (рисунок 3.50, таблица 3.26).

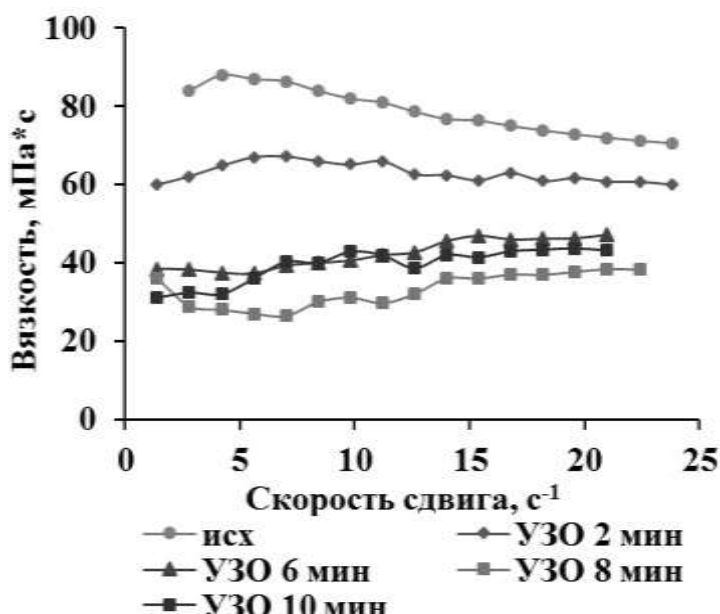


Рисунок 3.49 - Влияние времени УЗО на вязкость нефти СП; температура 10 °С

По температурным зависимостям определены значения ΔE_a для исходной СП нефти и после 8 мин УЗО, которые составляют 93 и 43 кДж/моль соответственно.

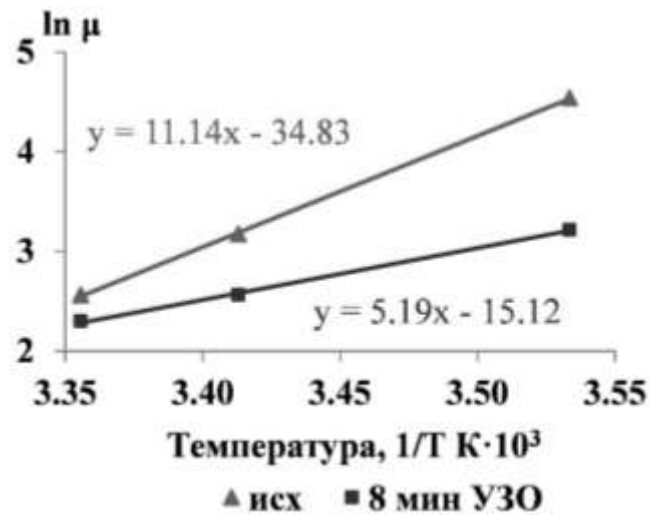


Рисунок 3.50 - Температурная зависимость логарифма эффективной вязкости СП нефти при скорости сдвига 9 с^{-1}

Зависимости температуры застывания и величины удельной энергии разрушения надмолекулярной структуры СП нефти также носят экстремальный характер, минимум этих характеристик приходится на 6-8 мин обработки (рисунок 3.51, таблица 3.27).

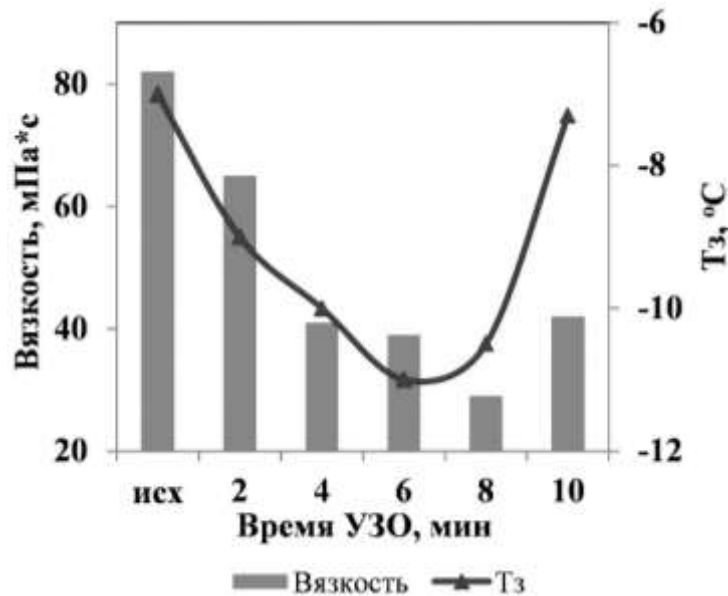


Рисунок 3.51 – Влияние времени УЗО на эффективную вязкость (скорость сдвига 9 с^{-1} , температура 10 °С) и температуру застывания нефти СП

Низкие значения ΔE_a для обработанной нефти свидетельствуют о разрушении межмолекулярных связей в акустическом поле и снижении степени

структурированности нефти, что подтверждает вид реологических кривых, представленных на рисунке 3.49.

Таблица 3.27 - Влияние УЗО на вязкостно-температурные и энергетические параметры нефти СП

Время УЗО, мин	Вязкость, мПа·с*	T _з , °C	ΔW, кДж/м ³
Исходная	82	-7	9,51
2	65	-9	1,71
6	39	-11	0,61
8	29	-11	0,56
10	42	-7	0,51
*скорость сдвига 9 с ⁻¹ , температура 10 °C			

По моделям Casson, Herschel-Bulkley и Power Law, приведенным в таблице 3.28, рассчитаны показатели, характеризующие реологическое поведение нефтей.

Таблица 3.28 – Реологические модели Casson, Herschel-Bulkley и Power Law

Модель <i>Casson</i>	Модель <i>Herschel-Bulkley</i>	Модель <i>Power Law</i>
$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{(\eta \cdot \dot{\gamma})}$	$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n$	$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$
τ – напряжение сдвига; τ ₀ – предельное напряжение сдвига; η – пластическая вязкость; γ̇ – скорость сдвига.	τ – напряжение сдвига; τ ₀ – предельное напряжение сдвига; k – показатель консистенции; γ̇ – скорость сдвига; n – индекс текучести.	τ – напряжение сдвига; k – показатель консистенции; γ̇ – скорость сдвига.

Расчетные данные (значения пластической вязкости по модели *Casson*, показатели консистенции, рассчитанные по 2 моделям *Herschel-Bulkley* и *Power Law*) свидетельствуют о разрушении структуры СП нефти после УЗО (таблица 3.29).

Таблица 3.29 – Значения реологических параметров течения СП нефти при 10 °С

Время УЗО, мин	Casson		Herschel-Bulkley			Power Low	
	τ^0 , Па	η , мПа·с	τ_0 , Па	k , мПа·с	n	k , мПа·с	n
0	0,02	57	0	153	0,77	111	0,86
2	0,01	50	0	90	0,75	65	0,72
6	0,01	43	0	37	1,15	35	1,09
8	0,02	52	0	30	1,04	17	1,27
10	0,01	53	0	46	1,00	24	1,21

Эффективность УЗО растет при понижении температуры нефти: при 20 °С напряжение сдвига и эффективная вязкость (скорость сдвига 8,4 с⁻¹) снижаются в 1,6 раза, а при 10 °С – уже в 2,8 раза после 8 мин обработки (рисунок 3.52).

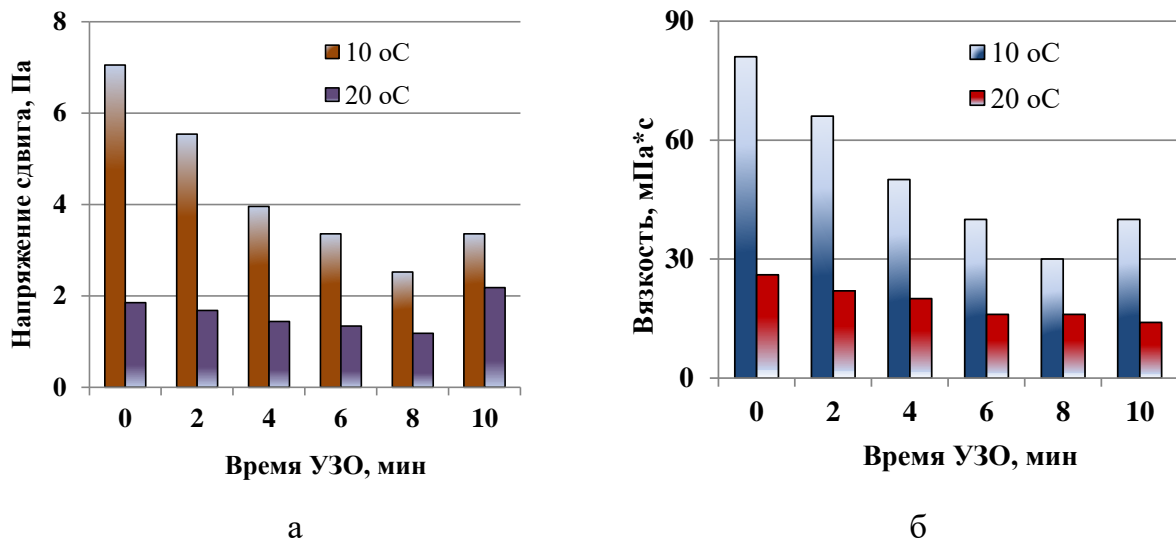
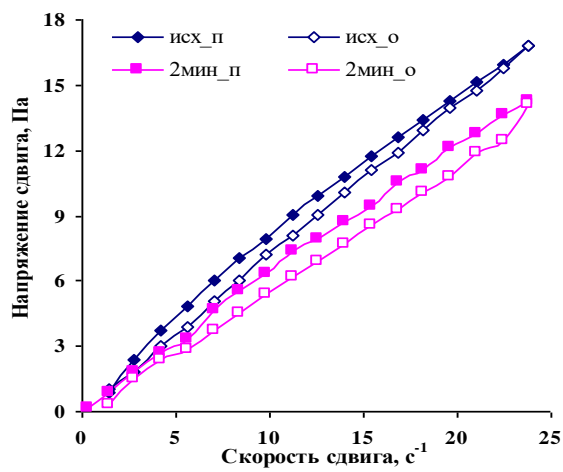
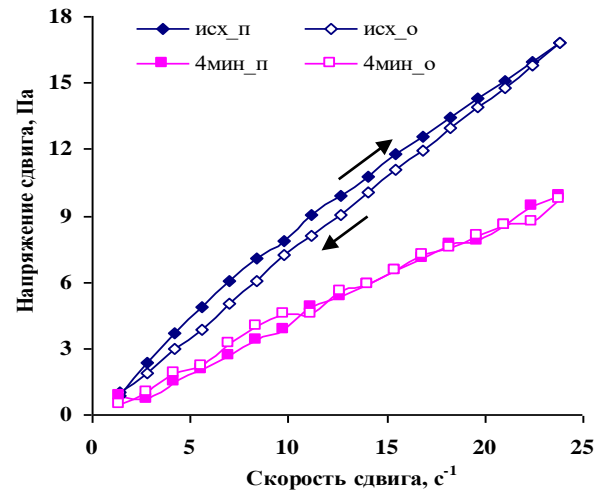


Рисунок 3.52 – Влияние УЗО на напряжение сдвига (а) и эффективную вязкость (б) СП нефти: $\dot{\gamma}=8,4$, температура 10 и 20 °С

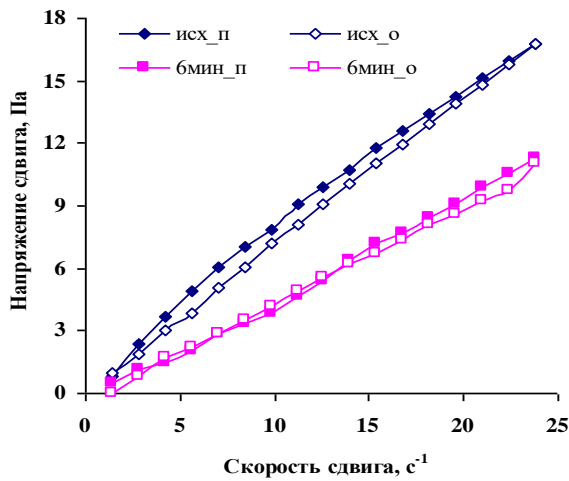
Для оценки влияния УЗО на структурную составляющую вязкости нефти СП сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 10 °С, приближенной к температуре застывания. Как видно из рисунка 3.53 площади петель гистерезиса для СП нефти, обработанной ультразвуком в течение 5 и более минут, уменьшаются. Снижаются и значения ΔW , приведенные в таблице 3.27, что свидетельствует о снижении прочности структуры, формирующейся в нефти после снятия акустической нагрузки.



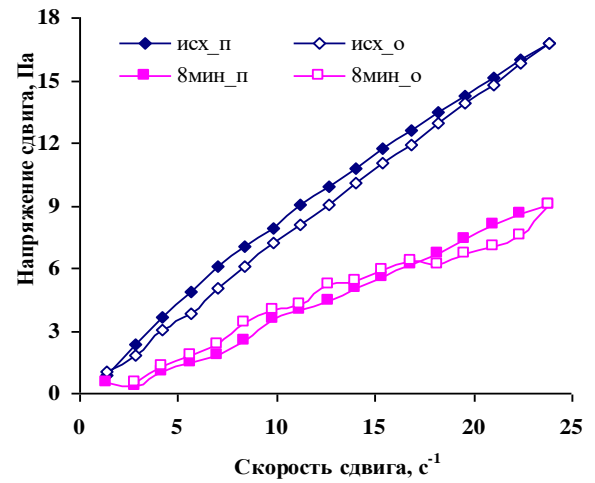
а



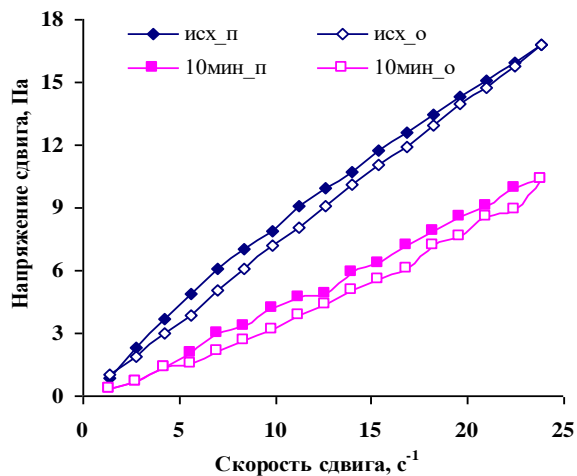
б



в



г



д

Рисунок 3.53 – Кривые течения СП нефти прямого и обратного хода при различном времени УЗО: а – УЗО 2 мин; б – УЗО 4 мин; в – УЗО 6 мин; г – УЗО 8 мин; д – УЗО 10 мин; температура 10 °С

Таким образом, для нефти СП наблюдалось улучшение ее вязкостно-температурных свойств после обработки в ультразвуковом поле. Оптимальное время УЗО для этой нефти составило 8 мин. Эффективная вязкость при этом времени воздействия и скорости сдвига 9 с^{-1} уменьшилась в 2,8 раза. Температура застывания нефти снизилась на $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Энергетические характеристики, ΔW и ΔE_a , для обработанной в ультразвуковом поле СП нефти в течение 8 мин снижаются в 7,5 и 2,2 раза соответственно. Пластическая вязкость (модель Casson), показатель консистенции, рассчитанный с использованием двух моделей (Herschel-Bulkley и Power Law), характеризующие реологическое поведение нефти, снижаются после УЗО. Следует отметить, что эффективность УЗО падает при повышении температуры нефти: при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ напряжение сдвига и эффективная вязкость (скорость сдвига $8,4 \text{ с}^{-1}$) снижаются в 1,6 раза, а при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ – уже в 2,8 раза после 8 мин обработки. Площади петли гистерезиса для СП нефти после УЗО уменьшаются, что свидетельствует об образовании менее прочных надмолекулярных структур в нефтяной системе.

Таким образом, вязкостно-температурные и энергетические характеристики НДС, а также УВ состав осадков, образующихся после их УЗО, зависят от содержания основных структурообразующих компонентов, главным образом парафинов. При акустическом воздействии на парафинистые нефти с различным содержанием САК наблюдается улучшение структурно-механических свойств и увеличение в УВ составе доли ароматических и нафтеновых компонентов за счет перераспределения между дисперсной фазой и дисперсионной средой, вызванное разрушением межмолекулярных связей в ССЕ.

4 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ И КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА И СОСТАВ НЕФТЕЙ ТЕГУССКОГО И ОНДАТРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

4.1 Влияние условий ультразвуковой обработки на свойства нефти Тегусского месторождения

4.1.1 Структурно-механические свойства нефти

В работах [86, 87, 88] показана возможность использования акустического воздействия на пласты-коллекторы в процессе добычи нефти с целью повышения нефтеотдачи и восстановления продуктивности нефтяных скважин. Известно, что глубина залегания объектов воздействия может достигать от несколько сотен до тысячи метров, при этом происходит постоянное изменение температуры и давления. В связи с этим, исследовано влияние УЗО на структурно-механические свойства нефти Тегусского месторождения (ТГ) при различной интенсивности акустического поля, повышенных температурах и давлении.

Исследовано влияние на вязкость ТГ нефти интенсивности УЗО в интервале от 2 до 10 Вт/см² при температуре 25 °С. Вязкость обработанной нефти слабо снижается при увеличении интенсивности поля от 2 до 6 Вт/см². После обработки акустическим полем в этом диапазоне интенсивностей в течение 10 мин вязкость ТГ нефти уменьшается в среднем на 15 % (рисунок 4.1). Увеличение интенсивности поля до 10 Вт/см² позволяет снизить вязкость ТГ нефти еще на 5 %: депрессия вязкости составила 20 %. Исследование влияния условий обработки (время, температура, давление, создаваемое воздухом и гелием) проведено при интенсивности поля 10 Вт/см².

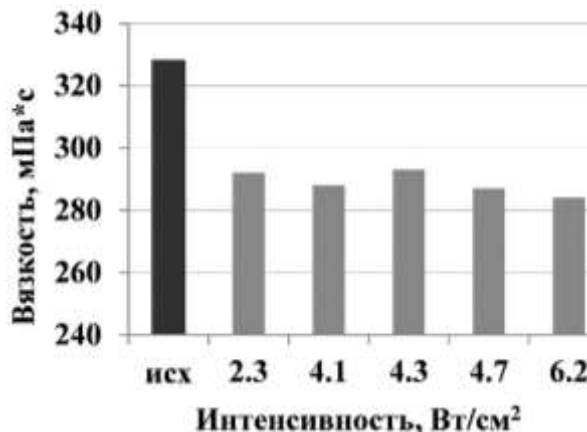


Рисунок 4.1 – Зависимость эффективной вязкости нефти ТГ ($\gamma=3,4 \text{ с}^{-1}$) от интенсивности акустического поля

Результаты определения реологических параметров и температуры застывания ТГ нефти представлены в таблицах 4.1, 4.2 и рисунке 4.2. УЗО исследуемой нефти при атмосферном давлении в среде воздуха приводит к снижению пластической вязкости в 1,7, а предельного напряжения сдвига в 50 раз по сравнению с исходной нефтью (образцы 1, 2 в таблице 4.1). Температура застывания образцов №1 и №2 снижается незначительно, депрессия составляет 2 и 1 °С соответственно. Вязкостно-температурные характеристики образцов №3 – 6, обработанных при 20 °С в течение 2 и 8 мин и давлении 1 и 10 атм, практически одинаковы.

Акустическая обработка нефти при 80 °С в инертной среде гелия не способствовала дополнительному снижению вязкости и предельного напряжения сдвига, однако наблюдали существенное снижение температуры застывания исследуемой нефти (образцы №7-10 в таблице. 4.1). Максимальная депрессия температуры застывания составила 32 °С для образца №10. Следует отметить, что для образцов Исходная (80_2) и Исходная (80_8), которые подвергались только термообработке при 80 °С в течение 2 и 8 мин, депрессия вязкости и температуры застывания существенно ниже (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Влияние условий обработки на реологические параметры и температуру застывания ТГ нефти

№ опыта	Пластическая вязкость, мПа*с	Предельное напряжение сдвига, Па	Температура застывания, °С	Условия обработки
Исходная	363	0,51	-5	Не обработанная
Исходная (80_2)	228	0,00	-27	Термообработка при 80 °С, 2 мин
Исходная (80_8)	243	0,01	-30	Термообработка при 80 °С, 8 мин
1	201	0,00	-8	2 мин УЗО, 20 °С, атм. давление
2	186	0,00	-6	8 мин УЗО, 20 °С, атм. давление
3	195	0,01	-7	2 мин УЗО, 20 °С, 1 атм., гелий
4	197	0,00	-6	2 мин УЗО, 20 °С, 10 атм., гелий
5	197	0,03	-12	8 мин УЗО, 20 °С, 1 атм., гелий
6	199	0,01	-7	8 мин УЗО, 20 °С, 10 атм., гелий

Продолжение таблицы 4.1				
7	207	0,01	-36	2 мин УЗО, 80 °С, 1 атм., гелий
8	213	0,01	-32	2 мин УЗО, 80 °С, 10 атм., гелий
9	197	0,01	-36	8 мин УЗО, 80 °С, 10 атм., гелий
10	208	0,00	-38	8 мин УЗО, 80 °С, 1 атм., гелий

УЗО приводит не только к снижению вязкости и температуры застывания, но и изменяет ход реологических кривых. На рисунке 4.2 приведены реологические кривые, типичные для всех обработанных образцов. Во-первых, для обработанной нефти соблюдается пропорциональность между напряжением сдвига и скоростью сдвига, что не характерно для исходной нефти. Во-вторых, меняется характер кривых вязкость – скорость сдвига: для исходной нефти наблюдается зависимость, характерная для неньютоновских жидкостей, а обработанная нефть только в области малых скоростей сдвига ведет себя как тиксотропная жидкость, а затем, при увеличении скорости сдвига, – как ньютоновская. Как видно из рисунка 4.2 и таблицы 4.2, существенное снижение динамической вязкости (на порядок) наблюдается в области малых скоростей сдвига. При увеличении сдвиговой нагрузки структурная составляющая вязкости снижается, поэтому эффективность УЗО падает.

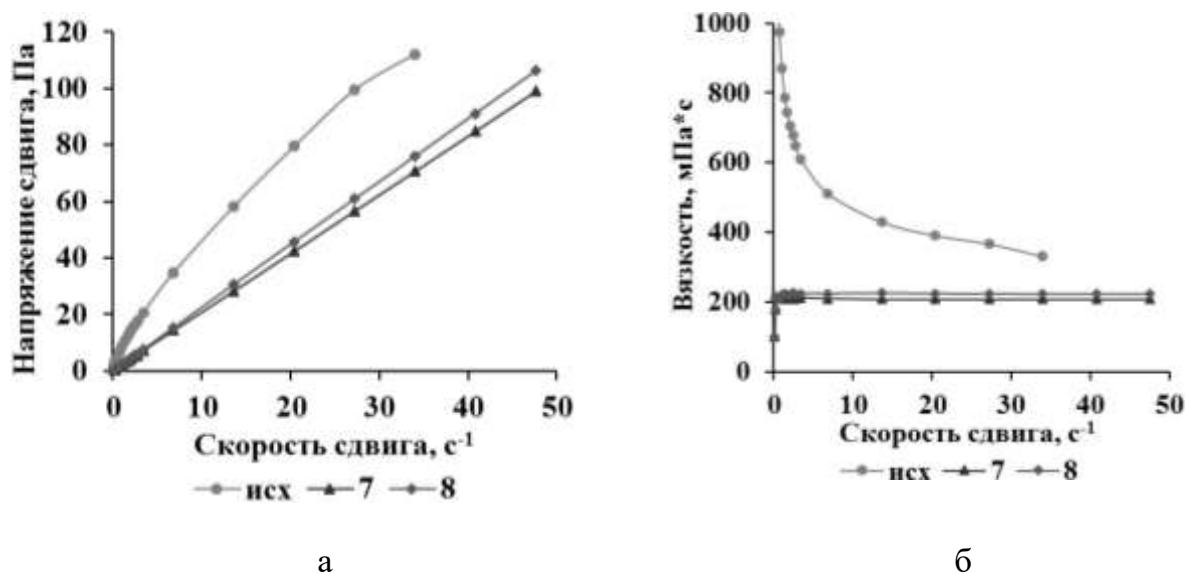


Рисунок 4.2 – Зависимость напряжения сдвига (а) и вязкости (б) от скорости сдвига исходной ТГ нефти и образцов №7 и №8

Таблица 4.2 – Влияние условий обработки на вязкость ТГ нефти

№ опыта	Вязкость, мПа*с		Условия обработки
	Скорость сдвига, с ⁻¹		
	0,1	0,34	
Исходная	2000	1230	Не обработанная
Исходная (80_8)	300	270	Термообработка при 80 °С, 8 мин
2	100	180	8 мин УЗО, 20 °С, атм. давление
3	100	180	2 мин УЗО, 20 °С, 1 атм., гелий
5	100	180	8 мин УЗО, 20 °С, 1 атм., гелий
6	100	210	8 мин УЗО, 20 °С, 10 атм., гелий
7	100	210	2 мин УЗО, 80 °С, 1 атм., гелий
8	100	210	2 мин УЗО, 80 °С, 10 атм., гелий
10	108	180	8 мин УЗО, 80 °С, 10 атм., гелий
Номера образцов соответствуют таблице 4.1			

4.1.2 Физико-химические и спектральные характеристики образцов нефти

Исследовано влияние УЗО на плотность, кислотное число, межфазное натяжение нефти на границе с водой. Выявлено, что плотность исходной ТГ нефти составляет 889 кг/м³ и не изменяется после акустического воздействия. Также не удалось выявить влияние УЗО на содержание кислотных групп и значения межфазного натяжения нефти на границе с водой образцов ТГ нефти (таблица 4.3). Значения кислотного числа исследованных образцов варьируются в пределах ошибки. Что касается межфазного натяжения образцов нефти, то полученные данные не позволяют выявить влияние условий УЗО на определяемый параметр.

Таблица 4.3 - Значения кислотного числа и межфазного натяжения нефти на границе с водой образцов ТГ нефти

Образец, №	Кислотное число, мг NaOH/г нефти	Межфазное натяжение, мДж/м ²
Исходная	0.064	34
3	0.069	35
4	0.070	34
5	0.060	36
6	0.061	36
7	0.069	35
8	0.068	35
9	0.070	35
10	0.073	35
Номера образцов соответствуют таблице 4.1		

Сняты ИК и ПМР-спектры и проведен расчет спектральных коэффициентов исходной ТГ нефти и обработанных образцов. Спектры исходной нефти и обработанных образцов №1-№8, идентичны и значения спектральных коэффициентов практически совпадают (таблица 4.4).

ПМР-спектры также показывают идентичность химического состава исходной ТГ нефти и обработанных ультразвуком образцов независимо от условий воздействия (таблица 4.5, рисунки 4.3, 4.4).

Таблица 4.4 – Спектральные коэффициенты для характеристики ТГ нефти

Спектральные коэффициенты		исх	УЗО 2 мин 10 атм 20 °С	УЗО 8 мин 1 атм 20 °С	УЗО 8 мин 10 атм 20 °С	УЗО 2 мин 1 атм 80 °С	УЗО 2 мин 10 атм 80 °С	УЗО 8 мин 1 атм 80 °С	УЗО 8 мин 10 атм 80 °С
Коэффициент ароматизированности Баттачариа	D_{1610}/D_{725}	0,77	0,73	0,73	0,72	0,73	0,7	0,76	0,71
Условное отношение содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматики	D_{818}/D_{1610}	0,83	0,84	0,87	0,9	0,86	0,9	0,83	0,92
Условное содержание ароматических структур	D_{1610}/D_{1465}	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Условное содержание конденсированной ароматики	D_{750}/D_{720}	0,91	0,88	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Условное соотношение парафиновых структур и дизамещенных производных бензола	D_{818}/D_{750}	0,70	0,69	0,70	0,72	0,7	0,71	0,7	0,72
Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур	D_{975}/D_{725}	0,22	0,22	0,23	0,25	0,2	-	0,23	0,26
Условное содержание нафтеновых структур	D_{975}/D_{1465}	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	-	0,04	0,04
Коэффициент разветвленности – условное содержание CH_3 -групп	D_{1380}/D_{1465}	0,50	0,52	0,54	0,53	0,52	0,53	0,52	0,54
Отношение полос поглощения маятниковых колебаний CH_2 -групп к поглощению симметричных деформационных колебаний CH_3 -групп	D_{725}/D_{1380}	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,31	0,30	0,305

Таблица 4.5 - Влияние УЗО на содержание протонов в образцах ТГ нефти

Время УЗО, мин	Группы характеристических протонов (отн. ед.)				
	H _{ар}	H _α	H _β	H _γ	H _β /H _γ
Исх	0,915	1,788	14,507	5,546	2,616
1	0,909	1,710	13,222	4,361	3,032
2	0,880	1,707	13,641	5,392	2,530
3	0,945	1,817	14,157	5,575	2,539
4	0,967	1,858	14,329	5,601	2,558
5	0,914	1,756	13,814	5,351	2,581
6	0,895	1,710	13,616	5,065	2,688
7	0,905	1,796	13,822	5,002	2,763
8	0,929	1,803	13,223	5,027	2,630

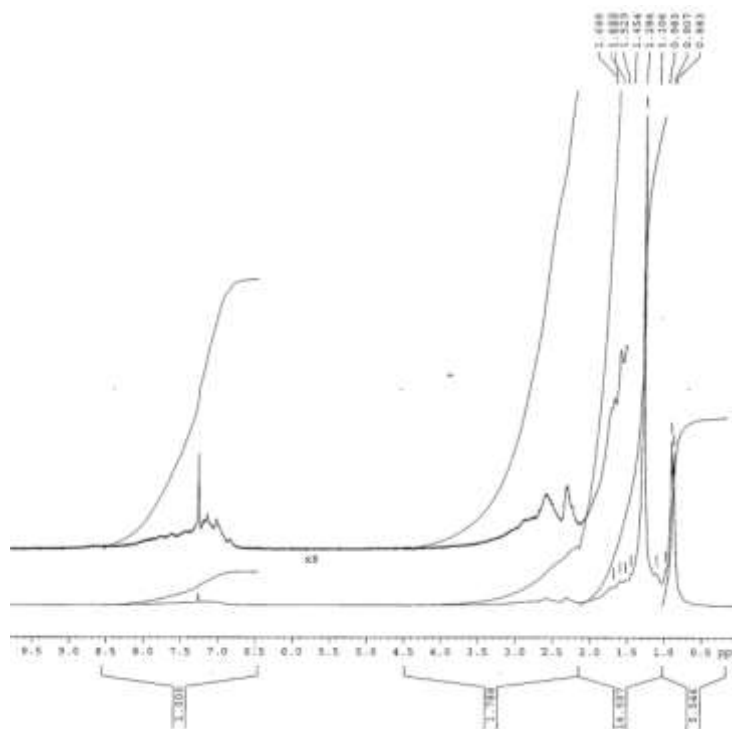


Рисунок 4.3 - ПМР-спектр исходной ТГ нефти

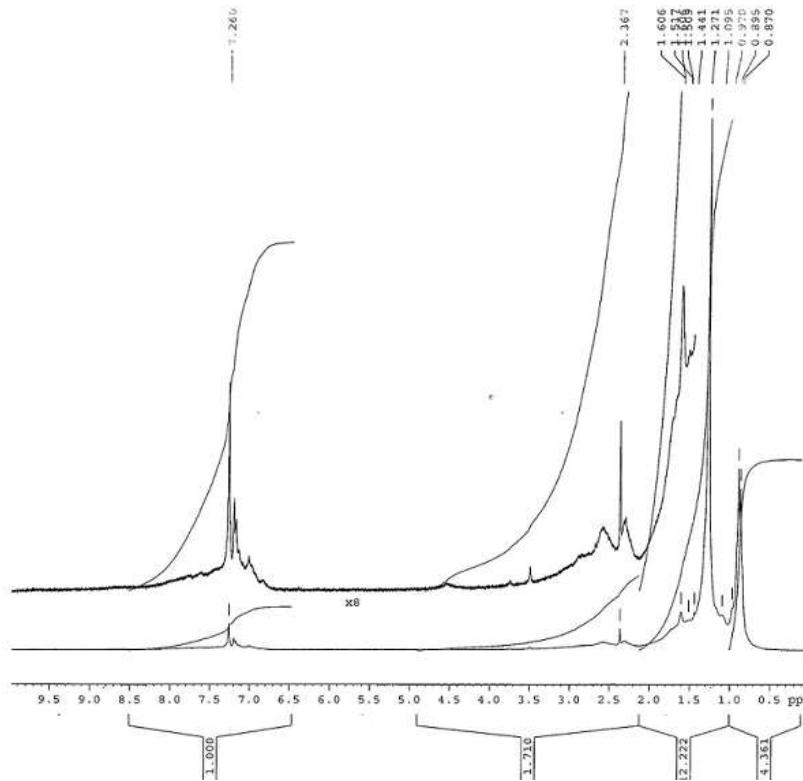


Рисунок 4.4 - ПМР-спектр образца №3

4.2 Кинетика релаксационных процессов в нефтесодержащих системах в зависимости от их состава, температуры и интенсивности воздействия акустического поля

Исследования показали, что результат воздействия определяется содержанием в нефтяных системах ПУ и САК, а точнее их соотношением. Важно выявить оптимальное время и температуру воздействия, и, самое главное, определить время релаксации структурно-реологических параметров нефти после обработки.

Нефти ВС, БР, ТГ, АЛ и СП месторождений обрабатывали в ультразвуковом поле при интенсивности акустического поля 6 и 10 Вт/см². Образцы нефтей ВС и АЛ месторождений обрабатывали ультразвуком течение 10 мин, БР – 15 мин, СП– 8 мин, ТГ – 8 мин. Эти временные интервалы воздействия определены ранее и являются оптимальными.

После УЗО при интенсивности поля 6 Вт/см² в течение 10 мин вязкость высокопарафинистой нефти ВС месторождения увеличивается в 1,5 - 1,8 раз в интервале скоростей сдвига 1-6 с⁻¹. После 30-180 мин релаксации, значения вязкости снижаются и приближаются к исходным (рисунок 4.5 а).

Вязкость парафинистой высокосмолистой нефти БР месторождения, также обработанной в акустическом поле интенсивностью 6 Вт/см^2 при температуре $25\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$, снижается на 25 %. После 30 мин релаксации вязкость нефти достигает исходного значения (рисунок 4.5 б).

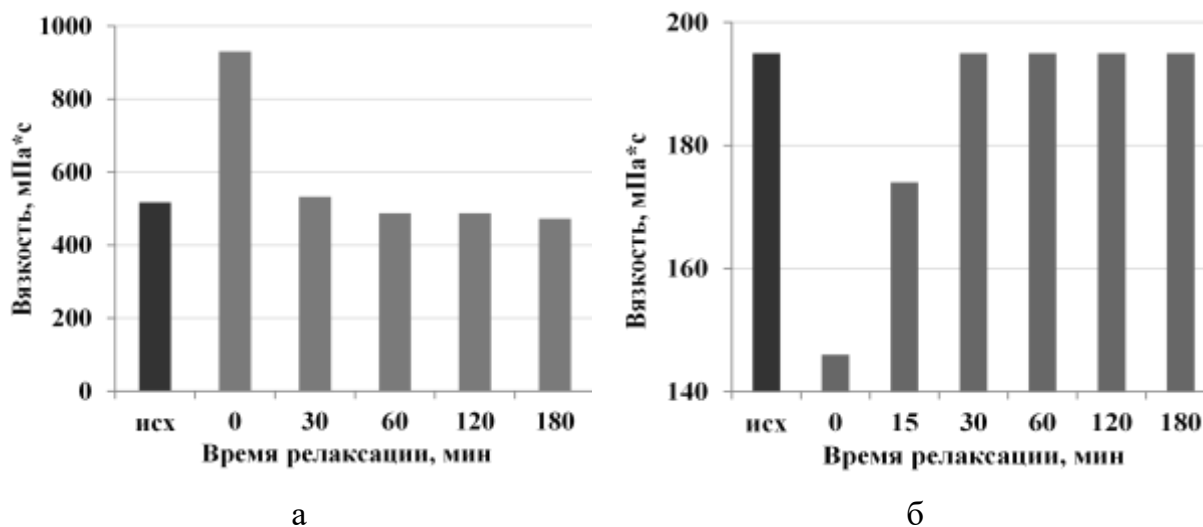


Рисунок 4.5 – Вязкость релаксирующей нефти ВС (а) и БР (б) месторождений (6 Вт/см^2 , скорость сдвига $1,36 \text{ с}^{-1}$, температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Как было показано в разделе 3.3.3, УЗО нефти СП способствовала снижению T_z на $4 \text{ }^\circ\text{C}$, вязкости в 2,8 раза в точке минимума (рисунок 3.51). Этот эффект сохраняется в течение 4 сут (рисунок 4.6).

Переход возбужденной нефти АЛ месторождения после снятия ультразвуковой нагрузки в равновесное состояние также осуществляется в течение длительного времени. Вязкость нефти и величина депрессии температуры застывания через сутки после УЗО остаются практически неизменными, а затем возрастают. Однако даже через 7 сут вязкостно-температурные характеристики нефти не достигают первоначальных значений (рисунок 4.7).

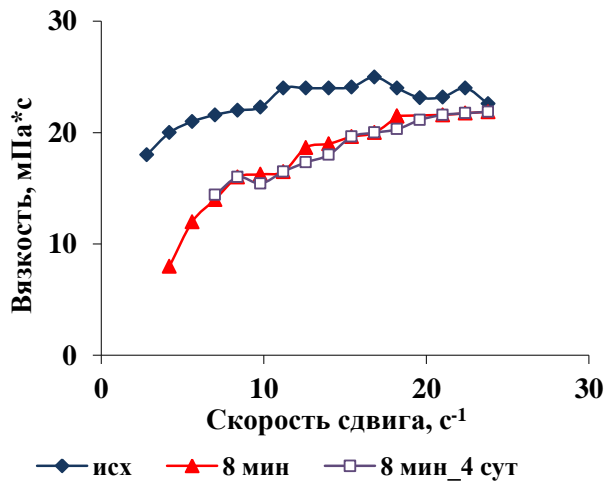


Рисунок 4.6 – Реограммы СП нефти при температуре 20 °C

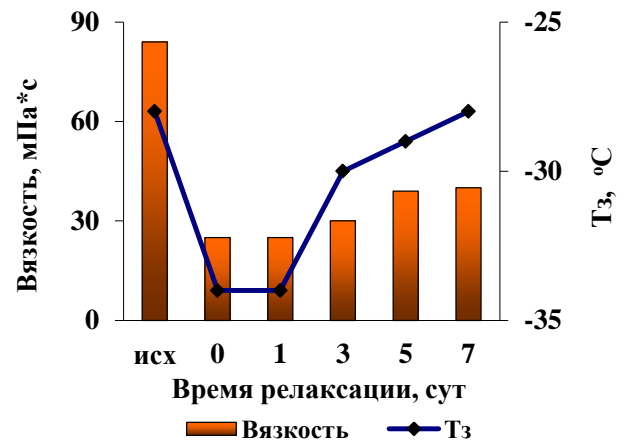


Рисунок 4.7 – Релаксация вязкости (скорость сдвига 1,36 с⁻¹, температура 20 °C) и температуры застывания нефти АЛ месторождения

Исследование влияния интенсивности ультразвука и температуры воздействия на вязкость проведено на примере нефти Тегусского месторождения. После УЗО полем интенсивностью 6 Вт/см² при температуре 25 °C вязкость нефти уменьшается на 15 %. Через 1 сут нефть полностью релаксирует. Увеличение интенсивности поля до 10 Вт/см² позволяет снизить вязкость этой нефти еще на 5 %. После 15 мин релаксации значения вязкости несколько увеличиваются и остаются постоянными в течение 180 мин. Через сутки релаксации вязкость нефти практически достигает исходного значения (рисунок 4.8).

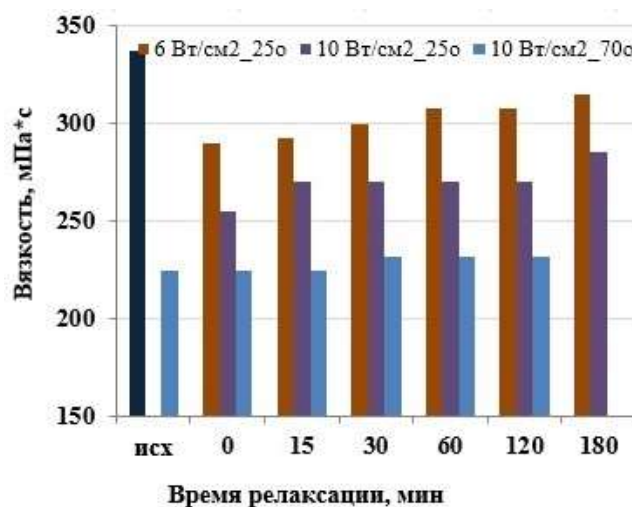


Рисунок 4.8 – Влияние интенсивности поля и температуры обработки на вязкость релаксирующей нефти ТГ месторождения (скорость сдвига 1,36 с⁻¹; температура измерения 20 °C)

Эффективность УЗО возрастает, если на ультразвуковую составляющую накладывается термическая. Образец, обрабатываемый ультразвуком интенсивностью 10 Вт/см^2 в течение 10 мин, разогревается до $65\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$, если ячейку прибора не термостатировать. В результате термоультразвукового воздействия вязкость ТГ нефти снизилась на 30 % (рисунок 4.8). Вязкость возвращается к исходному значению только через двое суток.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что как изменение вязкостно-температурных характеристик после УЗО, так и их релаксация зависят от состава дисперсной системы. Присутствие смол в составе нефти подавляет (или замедляет) процессы кристаллизации *n*-алканов. Релаксация вязкости нефтей, обработанных в ультразвуковом поле большей интенсивности и при повышенной температуре, протекает медленнее.

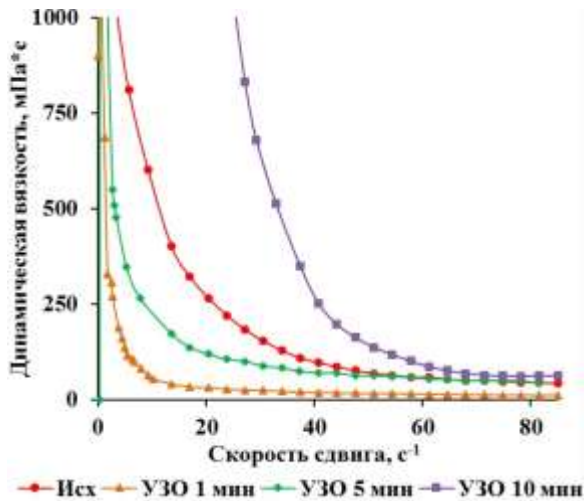
4.3 Влияние комплексного воздействия ультразвука и полимерной присадки Difron 3004 на структурно-механические свойства нефти Ондатрового месторождения

Исследована возможность применения комплексного подхода для улучшения вязкостно-температурных характеристик малосмолистой высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения.

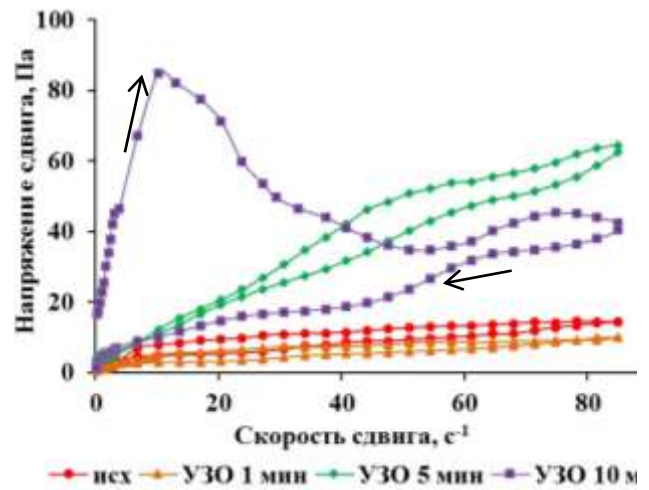
В работе определены структурно-реологические характеристики ОД нефти при комплексном воздействии ультразвуковой обработки и присадки Difron 3004 (D04), полимерная составляющая которой представлена полиалкил(мет)акрилатом.

Промышленные присадки компании Difron являются высокоэффективными ингибирующими присадками, синтез которых ведется с использованием дорогостоящих компонентов. Присадки данной фирмы нашли широкое применение в России даже несмотря на их высокую стоимость.

Для исходной ОД нефти наблюдается высокая степень структурированности системы в диапазоне скоростей сдвига от $0,1$ до 60 с^{-1} (рисунок 4.9). При дальнейшем увеличении скорости сдвига структура разрушается, и система приобретает свойства ньютоновской жидкости.



а



б

Рисунок 4.9 - Влияние времени УЗО на вязкость (а) и напряжение сдвига (б) ОД нефти при 10 °С

Охлажденную до 0 ° исследуемую нефть обрабатывали в акустическом поле в течение от 0,5 до 10 мин. При времени воздействия 10 мин, наблюдалось увеличение вязкости ОД нефти в области скоростей сдвига от 0,1 до 60 с⁻¹ (рисунок 4.9 а). После 5 и 1 мин УЗО вязкость нефти, в области малых скоростей сдвига (9 с⁻¹) снизилась, в 2,4 и 9,5 раз соответственно. При скорости сдвига > 60 с⁻¹ система ведет себя как ньютоновская жидкость.

Для характеристики прочности структур, формирующихся в исследуемых образцах, сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 10 °С. Как видно из рисунка 4.9 б, кривые течения прямого и обратного хода дают петлю гистерезиса. Низкие значения напряжения сдвига кривой прямого и обратного хода во всей исследуемой области скоростей сдвига при температуре 10 °С свидетельствуют о слабой степени структурирования нефти после 1 мин УЗО. Площадь петли существенно возрастает после 10 мин воздействия, что объясняется образованием более прочных структур в ОД нефти после снятия ультразвуковой нагрузки.

Температура застывания обработанной ОД нефти постепенно возрастает при увеличении времени воздействия и составляет +0,3, 2 и 4 °С через 1, 5 и 10 мин соответственно (рисунок 4.10).

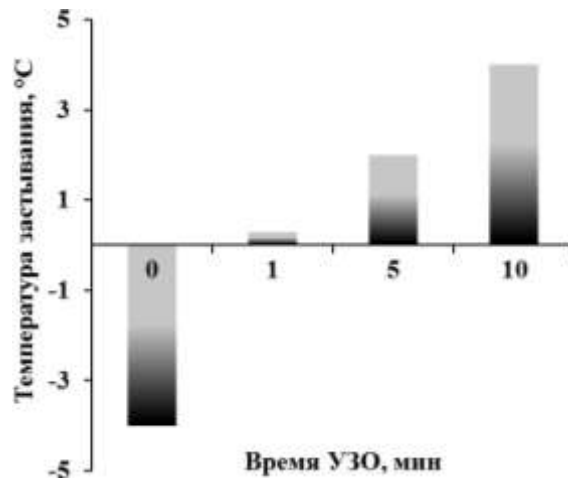


Рисунок 4.10 – Влияние времени УЗО на температуру застывания ОД нефти

В целях улучшения вязкостно-температурных характеристик ОД нефти после УЗО исследовалась возможность применения комплексной обработки, которая включает обработку ультразвуком охлажденной нефти и последующее введение полимерной присадки D04 (рисунок 4.11).

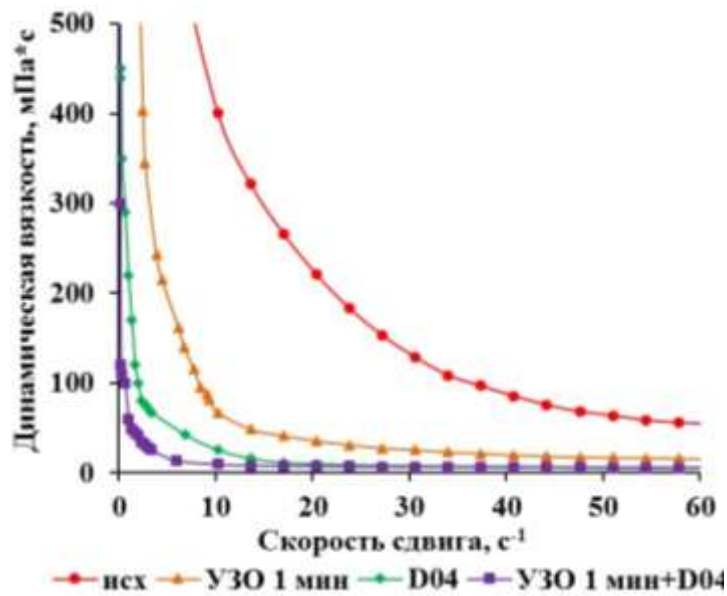


Рисунок 4.11 – Влияние обработки на вязкость нефти ОД

Оптимальная концентрация для присадки D04 определялась экспериментально и составила 0,05 % мас. Добавление полимерной присадки D04 снизило вязкость ОД нефти с 600 до 26 мПа·с, при $\dot{\gamma}=9 \text{ с}^{-1}$, что на 6,2 % ниже, чем при 1 мин УЗО. (рисунок 4.12). Депрессорный эффект возрастает, если непосредственно после УЗО охлажденной нефти, ввести присадку D04. Вязкость, в области малых скоростей сдвига, снижается в 63 раза по сравнению с исходной ОД нефтью.

Поведение исследуемой ОД нефти в области пониженных температур можно проследить, снимая вязкостно-температурные кривые при малой $\dot{\gamma}$, при которой разрушение дисперсной системы минимально. По вязкостно-температурным кривым определены температуры фазовых переходов: температура начала (T_1) и спонтанной кристаллизации (T_2) и температура потери текучести (T_3) (рисунок 4.12). Температура начала кристаллизации для исходной ОД нефть составляет около 10 °С, а при температуре -4,7 °С система теряет текучесть (таблица 4.6).

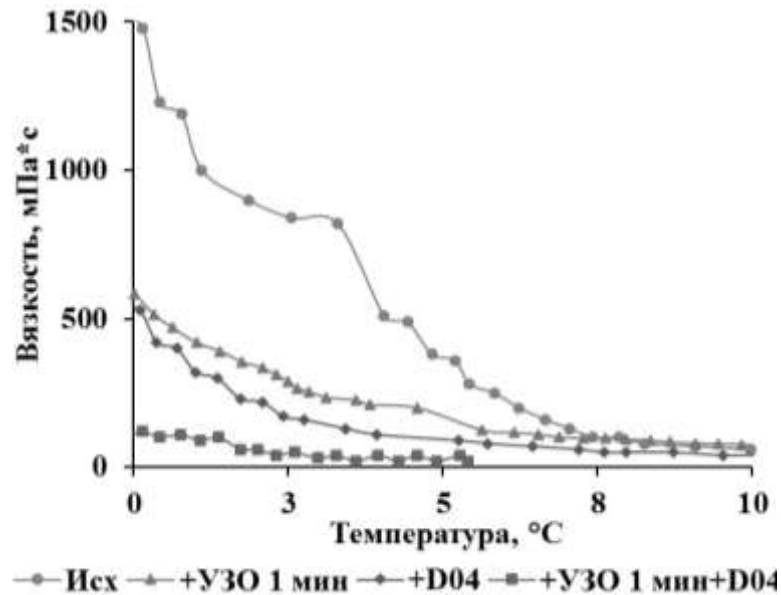


Рисунок 4.12 – Влияние обработки на вязкость ОД нефти

Добавление полимерной присадки D04 в ОД нефть существенно изменило ход кривой: не наблюдается резких изменений вязкости от температуры. Температура начала кристаллизации уменьшилась на 3,0 °С, температура спонтанной кристаллизации – на 1,7 °С, температура потери текучести – на 4,4 °С. Комплексное воздействие УЗО и присадки D04 улучшило результаты: температуры начала кристаллизации, спонтанной кристаллизации и потери текучести снизились на 4,7 °С, 10 °С и 4,8 °С соответственно.

Таблица 4.6 - Температуры фазовых переходов для нефти ОД

Образец	T_1 , °С	T_2 , °С	T_3 , °С
ОД нефть	10,1	2,1	-4,7
D04	7,1	0,4	-9,1
УЗО 1 мин + D04	5,3	-2,6	-14,6

Изотермические кривые течения прямого и обратного хода сняты при температуре 5 °С. Для исходного образца напряжение сдвига обратного хода в 5,3 раза меньше, чем для кривой прямого хода в области малых скоростей (1 с^{-1}) (таблица 4.7). Увеличение $\dot{\gamma}$ до 10 с^{-1} сопровождается ростом разницы между кривыми прямого и обратного хода для ОД нефти. При введении полимерной присадки D04 напряжение сдвига обратного хода уменьшается в 1,3 раза при $1 \dot{\gamma} = \text{с}^{-1}$. Комплексное воздействие еще в большей степени предотвращает структурирование дисперсной системы: кривые прямого и обратного хода совпадают в области малых скоростей сдвига (1 с^{-1}), а при более значительных скоростях (10 с^{-1}) значения напряжения сдвига различаются минимально (таблица 4.7, рисунок 4.14).

Таблица 4.7 – Значения реологических параметров нефти ОД

Образец	η , мПа·с				τ , Па				ΔW , кДж/м ³
	1 с^{-1}		10 с^{-1}		1 с^{-1}		10 с^{-1}		
	п	о	п	о	п	о	п	о	
ОД нефть	1570	320	601	112	16	3	61	11	36
УЗО 1мин	686	160	355	32	2	1	5	3	18
D04	170	140	41	32	1,3	1,3	4,2	3,3	7
УЗО 1мин+D04	130	130	9	9	0,4	0,3	0,9	0,9	0,1
п – прямой ход; о – обратный ход									

Снижение степени структурирования отражают значения ΔW , рассчитанные по площади петель гистерезиса, представленных на рисунке 4.13. Для образца ОД нефти с присадкой D04 значение ΔW уменьшается в 5,1 раза по сравнению с исходной ОД нефтью, то есть в присутствии присадки формируется менее прочная кристаллическая сетка. При комплексном воздействии на ОД нефть формирование сетки полностью подавляется и ΔW близка к нулю (таблица 4.7).

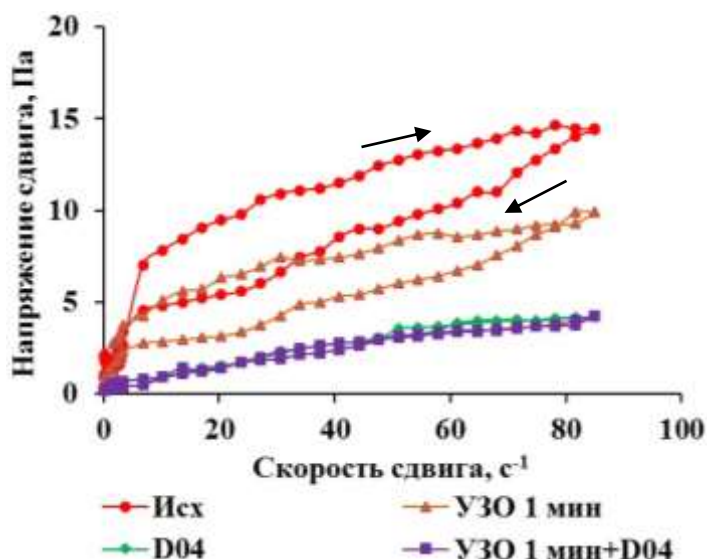


Рисунок 4.13 – Кривые течения обработанной ОД нефти

4.4 Влияние комплексного воздействия ультразвука и полимерной присадки К-210 на структурно-механические свойства нефти Ондатрового месторождения

В настоящее время приоритетным направлением экономики РФ является развитие программы импортозамещения. В связи с этим в данной работе исследовалась возможность применения полимерной присадки К-210 отечественного производства.

Присадка К-210 получена на основе новых упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров с использованием ароматических растворителей [116]. Эффективность этой присадки не только не уступает, но и превышает по эффективности зарубежный аналог Difron 3004, описанный в разделе 4.3. Присадка К-210 получена и предоставлена сотрудниками Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексева.

Охлажденную ОД нефть обрабатывали в акустическом поле в течение 0,5-10 мин. Ультразвуковое воздействие в течение 1 мин приводит к снижению вязкости ОД нефти в области малых скоростей сдвига (рисунок 4.14). Температура застывания обработанной нефти постепенно возрастает при увеличении времени воздействия и составляет +0,3, 2 и 4 °С через 1, 5 и 10 мин соответственно.

В присутствии присадки К-210 при оптимальной концентрации, составляющей 0,05 % мас., эффективная вязкость ОД нефти при скорости сдвига 10 с⁻¹ уменьшается в 12 раз (рисунок 4.14). Депрессорный эффект усиливается после добавления 0,05 % мас. присадки в обработанную ультразвуком охлажденную нефть.

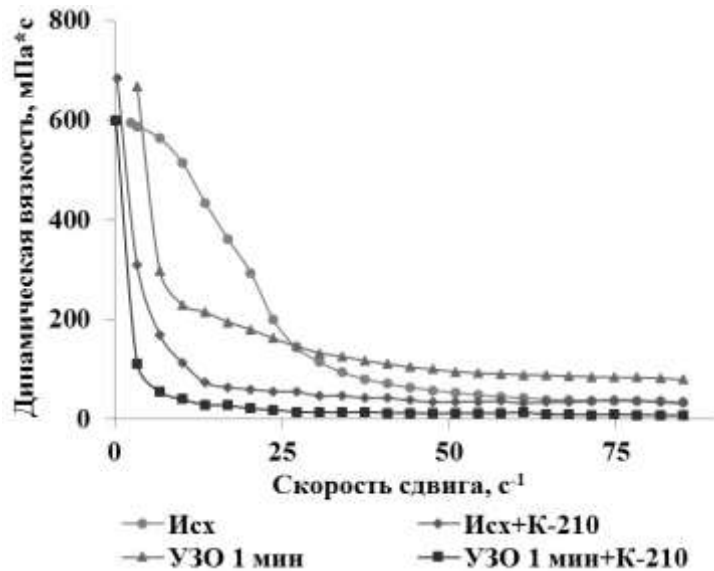


Рисунок 4.14 – Влияние условий обработки на вязкость ОД нефти при 20 °С

Для характеристики прочности структур, формирующихся в исследуемых образцах сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода при температуре 5 °С. Как видно из рисунка 4.15, кривые течения прямого и обратного хода дают петлю гистерезиса. Исходная ОД нефть при 5 °С существенно структурирована, о чем свидетельствуют высокие значения напряжения сдвига кривой прямого хода в области малых скоростей сдвига. При увеличении механической нагрузки исходная структура разрушается и не восстанавливается после снятия нагрузки в условиях эксперимента (рисунок 4.15). Площадь петли несколько снижается после УЗО, а после

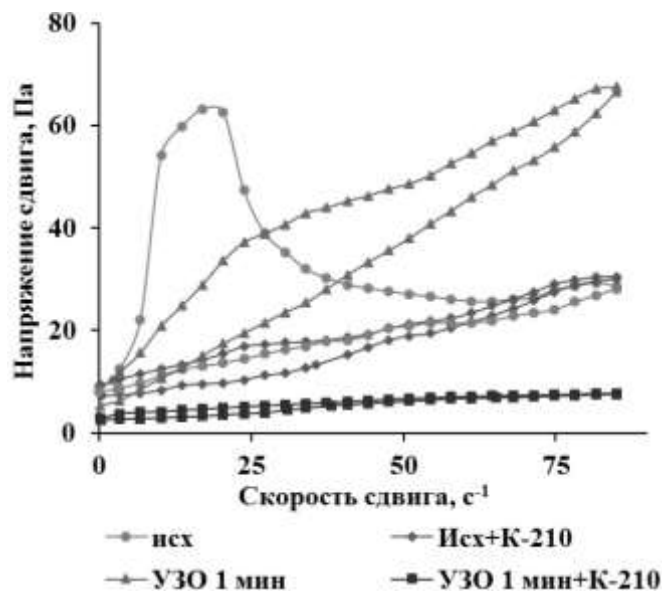


Рисунок 4.15 - Изотермические кривые течения прямого и обратного хода для образцов ОД нефти при 5 °С

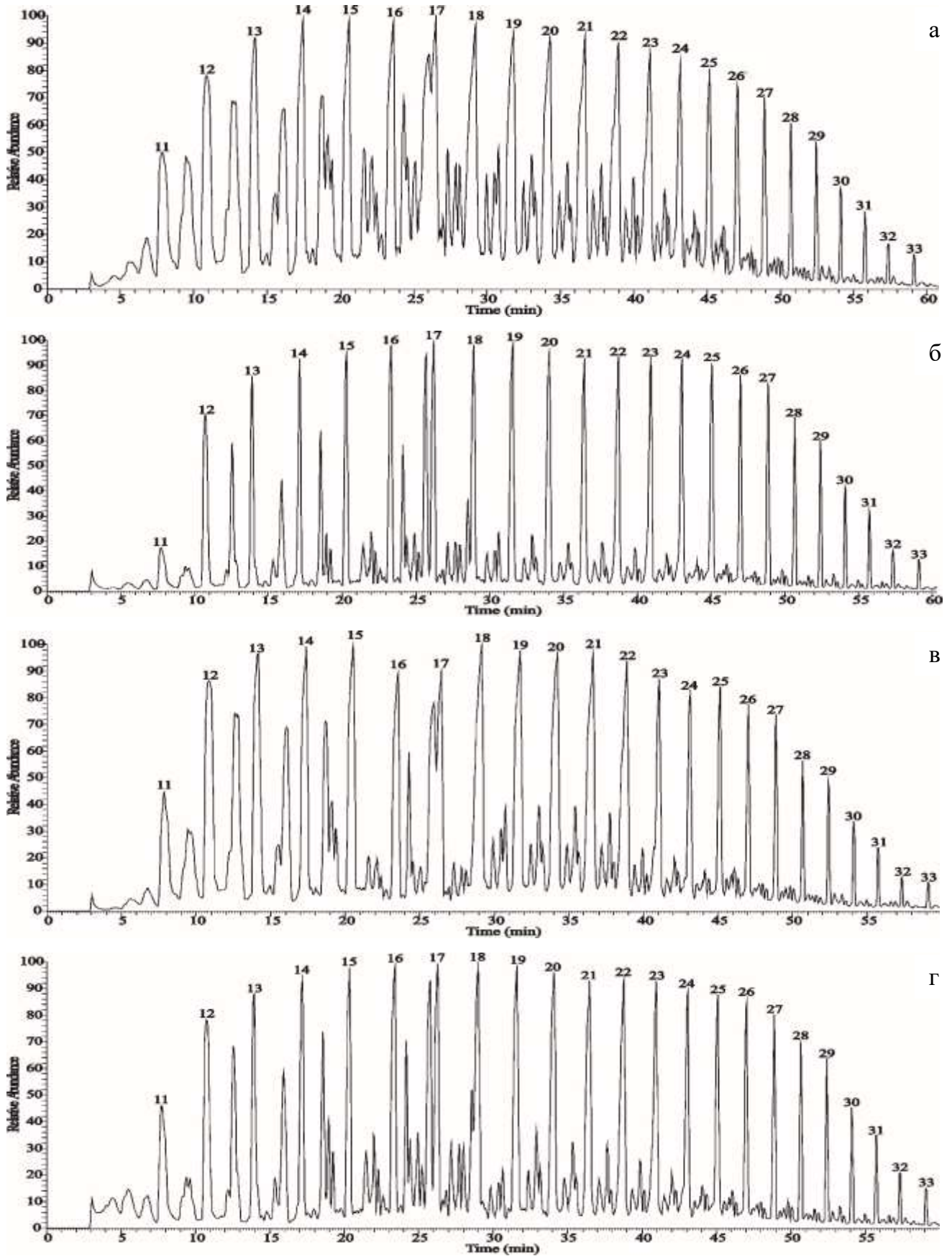
комплексной обработки кривые прямого и обратного хода практически совпадают. Значения ΔW , характеризующие прочность структуры НДС, после внесения присадки снижаются в 6 раз, а при комплексном воздействии – в 66 раз (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Влияние условий УЗО на температуру застывания, удельную энергию разрушения структуры ОД нефти и количество осадка

Образец	$T_z, ^\circ\text{C}$	$\Delta W, \text{кДж/м}^3$	Масса осадка/100 г нефти
ОД нефть	-4,4	132	3,25
УЗО 1 мин	+0,3	116	7,48
К-210	-11,0	21	1,31
УЗО 1 мин+К-210	-12,4	2	0,95

4.4.1 Индивидуальный состав масляной фракции осадков

Согласно полученным данным, ММР *n*-алканов в осадках как исходного, так и обработанных образцов имеет бимодальный характер. Максимумы распределения *n*-алканов в осадке исходной нефти приходятся на C_{13} и C_{18} (рисунки 4.16, 4.17). Внесение полимерной присадки К-210 приводит к увеличению содержания *n*-алканов C_{17} - C_{33} в осадках ОД нефти на 8 % отн. по сравнению с исходным образцом (таблица 4.10).



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 4.16 - Масс-хроматограммы масляной фракции осадка ОД нефти по иону с $m/z = 57$: а – исходная; б – с присадкой К-210; в – УЗО 1 мин; г – УЗО 1 мин + К-210

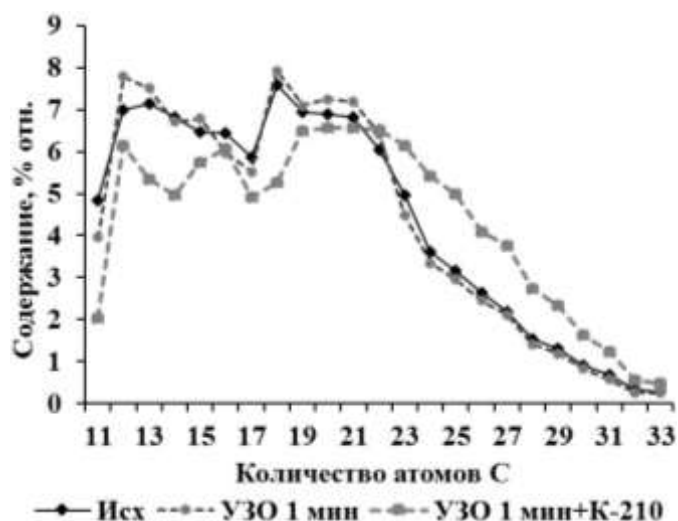


Рисунок 4.17 – ММР *n*-алканов в масляной фракции осадков ОД нефти

Использование комплексного воздействия приводит к перераспределению *n*-алканов в осадках ОД нефти: положение второго максимума сдвигается в область более высокомолекулярных углеводородов (C_{23}) (рисунок 4.17). Суммарное содержание жидких *n*-алканов C_{11} - C_{16} после совместного действия ультразвука и присадки К-210 снижается на 2 % отн. (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Влияние условий УЗО на содержание *n*-алканов в масляной фракции осадков ОД нефти

Образец	Содержание, % отн.	
	C_{11} - C_{16}	C_{17} - C_{33}
ОД нефть	38,7	61,3
УЗО 1 мин	38,5	61,5
К-210	30,3	69,7
УЗО 1 мин+К-210	36,7	58,8

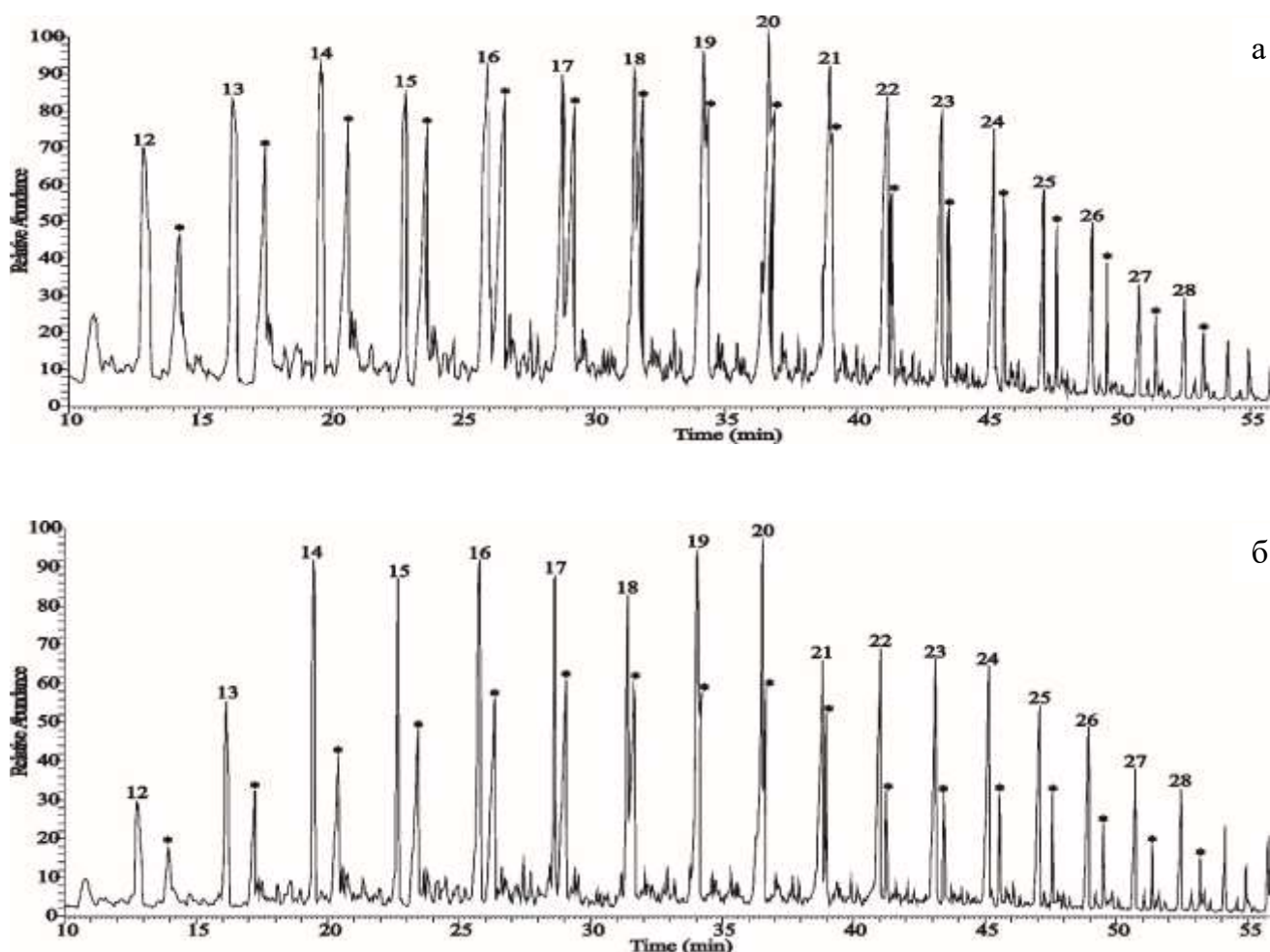
Исследован групповой состав ароматических углеводородов масляной фракции полученных осадков ОД нефти. В составе масляной фракции всех осадков, выделенных из обработанной ОД нефти, наблюдается повышение доли *n*-алканов. После комплексного воздействия концентрация *n*-алканов увеличивается на 6 % отн. по сравнению с исходным образцом (таблица 4.10). Доля АЦГ в составе масляной фракции осадков, выделенных из обработанной нефти, снижается независимо от вида обработки. Концентрация гомологов нафталина, алкил- и полиалкилпроизводных ароматических

углеводородов снижается в пределах 1-2 % отн. по сравнению с исходным осадком ОД нефти (таблица 4.10).

Таблица 4.10 - Состав масляной фракции осадков ОД нефти до и после обработки

Образец	Содержание, % отн.					
	<i>n</i> -алканы	АЦГ	АБ	Н	ФЛ	ФН
Исх осадок ОД нефти	83,4	12,0	0,7	3,3	0,1	0,8
УЗО 1 мин	94,4	4,0	0,4	0,9	0,1	0,2
К-210	93,8	4,3	0,4	1,1	0,1	0,3
УЗО 1 мин + К-210	89,4	8,3	0,5	1,3	0,1	0,4

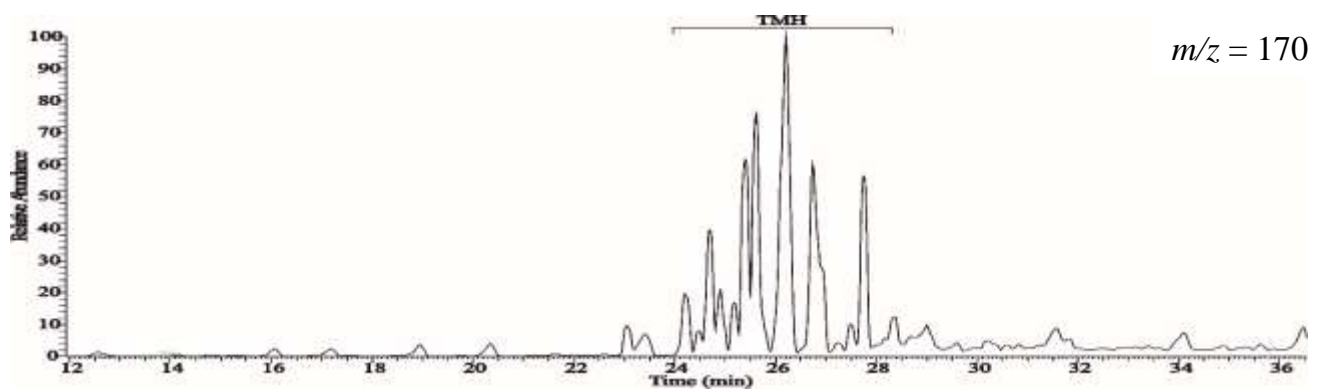
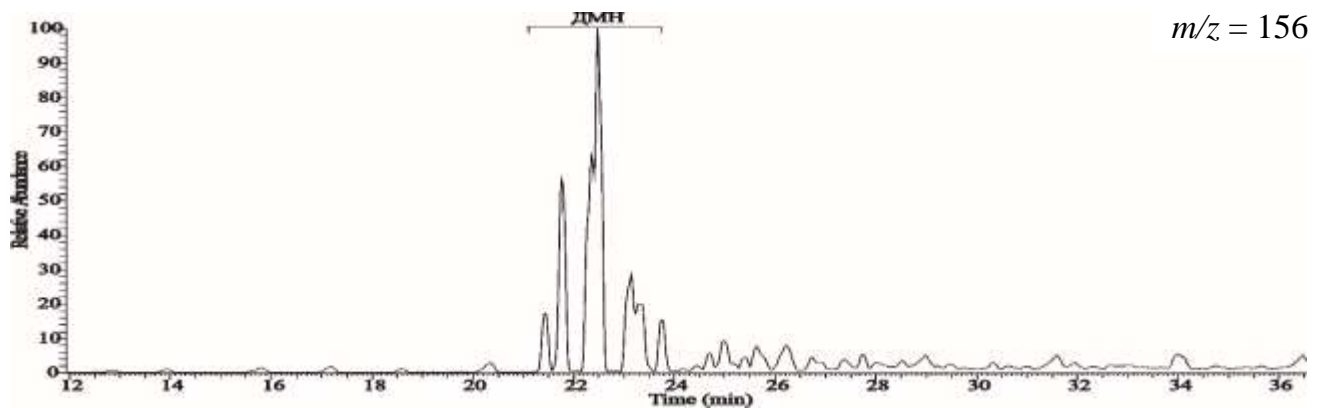
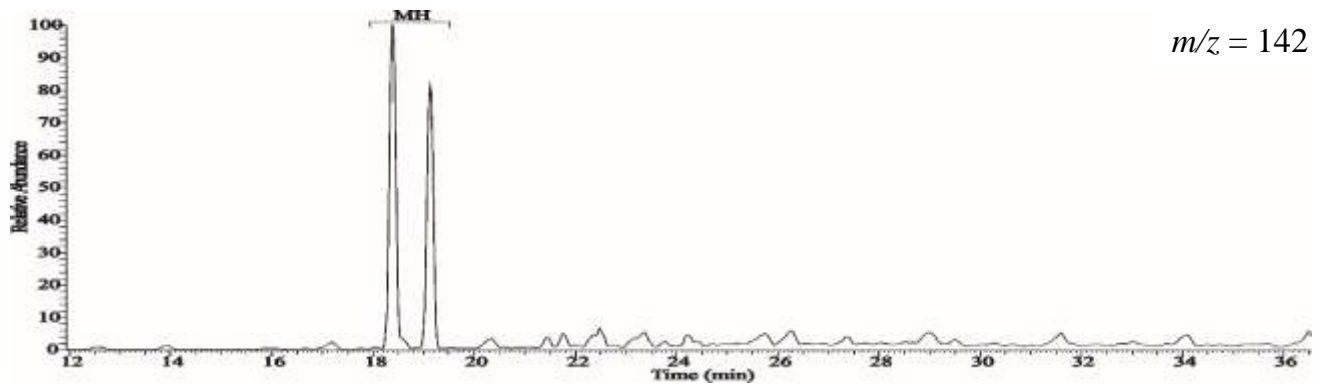
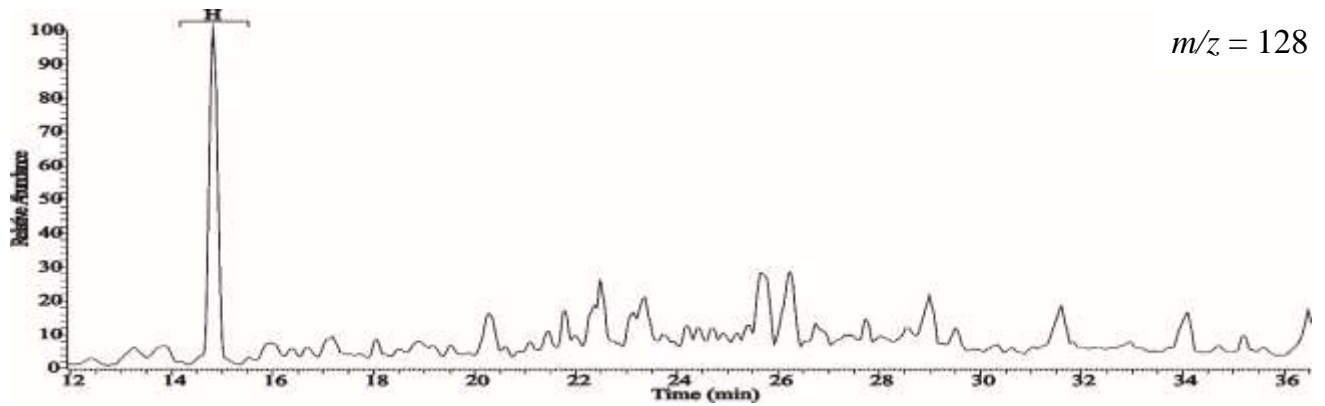
В исследуемых образцах идентифицированы нафтеновые углеводороды, представленные в основном гомологами алкилциклогекса (рисунок 4.18).



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле, * - пики *n*-алканов)

Рисунок 4.18 - Масс-хроматограммы масляной фракции осадков ОД нефти по иону с $m/z = 83$: а – исходный; б - УЗО 1 мин + К-210

Обработка приводит к снижению концентрации гомологов нафталина в составе масляной фракции осадков ОД нефти, а именно моно-, алкил- и полиалкилпроизводных нафталина (рисунок 4.19).



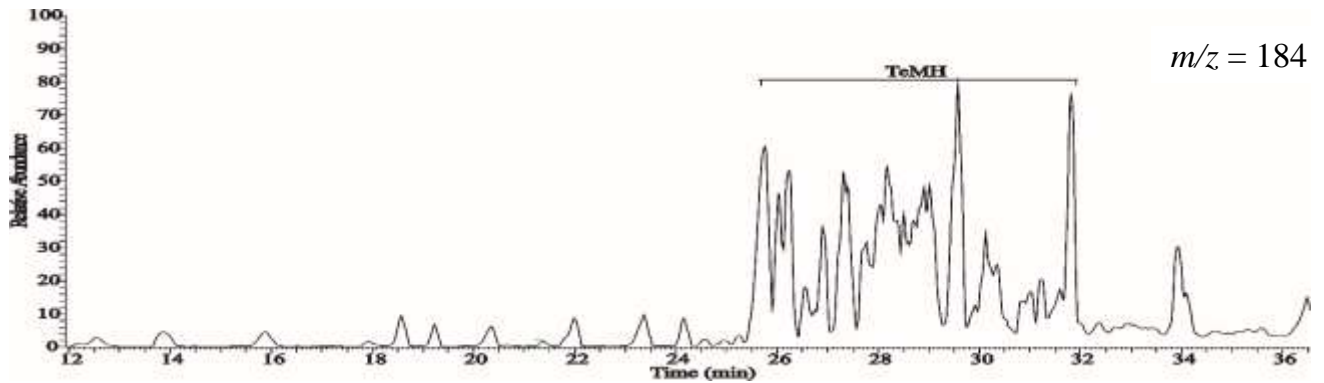
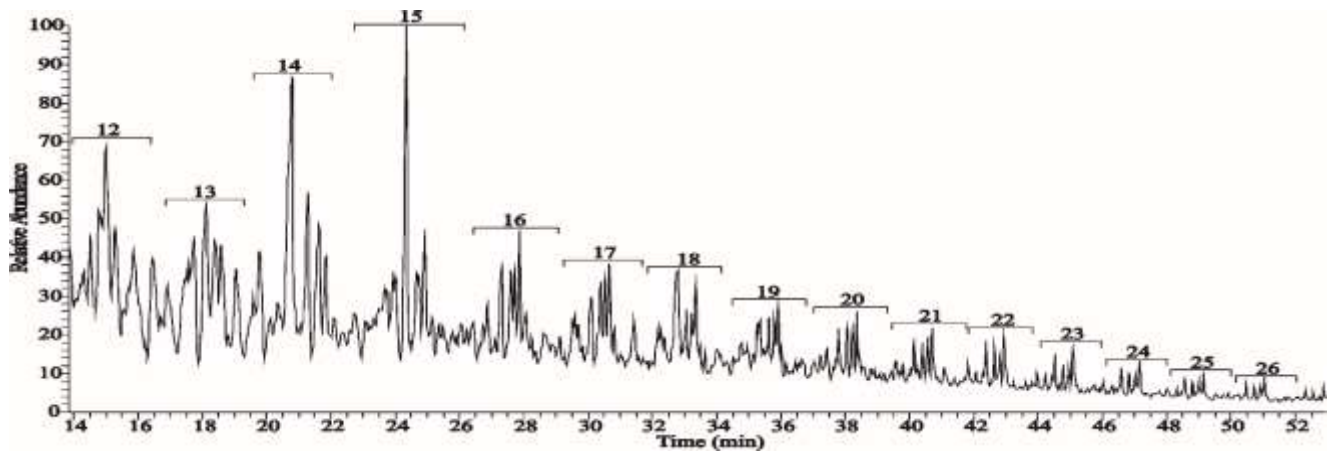


Рисунок 4.19 – Масс-хроматограммы гомологов нафталина масляной фракции ОД нефти после комплексной обработки (УЗО 1 мин + К-210)

Рассчитано содержание гомологов алкилбензола (моно-, метил-, этил-, диметил-, три- и тетраметилалкилбензолов) в составе масляной фракции исследуемой нефти до и после комплексного воздействия. Анализ полученных данных показал, что после 1 мин УЗО с добавлением присадки К-210, концентрация гомологов алкилбензола снижается на 0,3 % отн (рисунок 4.20).



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 4.20 – Масс-хроматограмма масляной фракции осадка ОД нефти после 1 мин УЗО + К-210, по иону с $m/z = 91+105+119+133$

Содержание гомологов фенантрена в масляной фракции осадков всех исследуемых образцов по набору характеристических молекулярных ионов ($m/z = 178, 192, 206, 220$) не изменяется (рисунок 4.21).

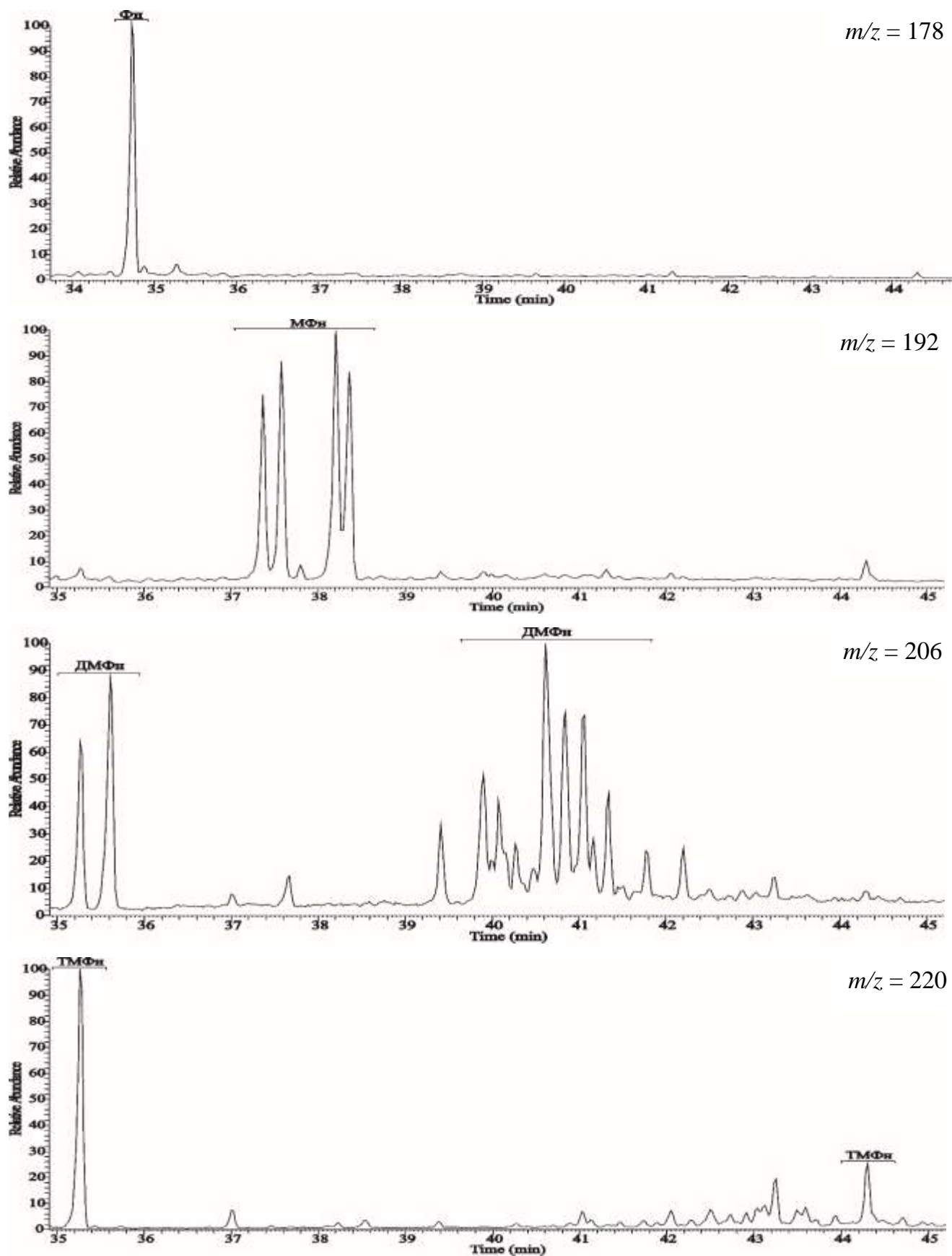


Рисунок 4.21 – Масс-хроматограммы гомологов фенантрена масляной фракции осадка ОД нефти после 1 мин УЗО + К-210

В составе масляной фракции осадков всех исследуемых образцов ОД нефти рассчитано содержание гомологов флуорена (моно-, метил-, диметил- и триметилпроизводные). На рисунке 4.22 представлены масс-хроматограммы гомологов флуорена по ионам с $m/z = 166, 180, 194, 208$ для масляной фракции осадка ОД нефти после комплексной обработки.

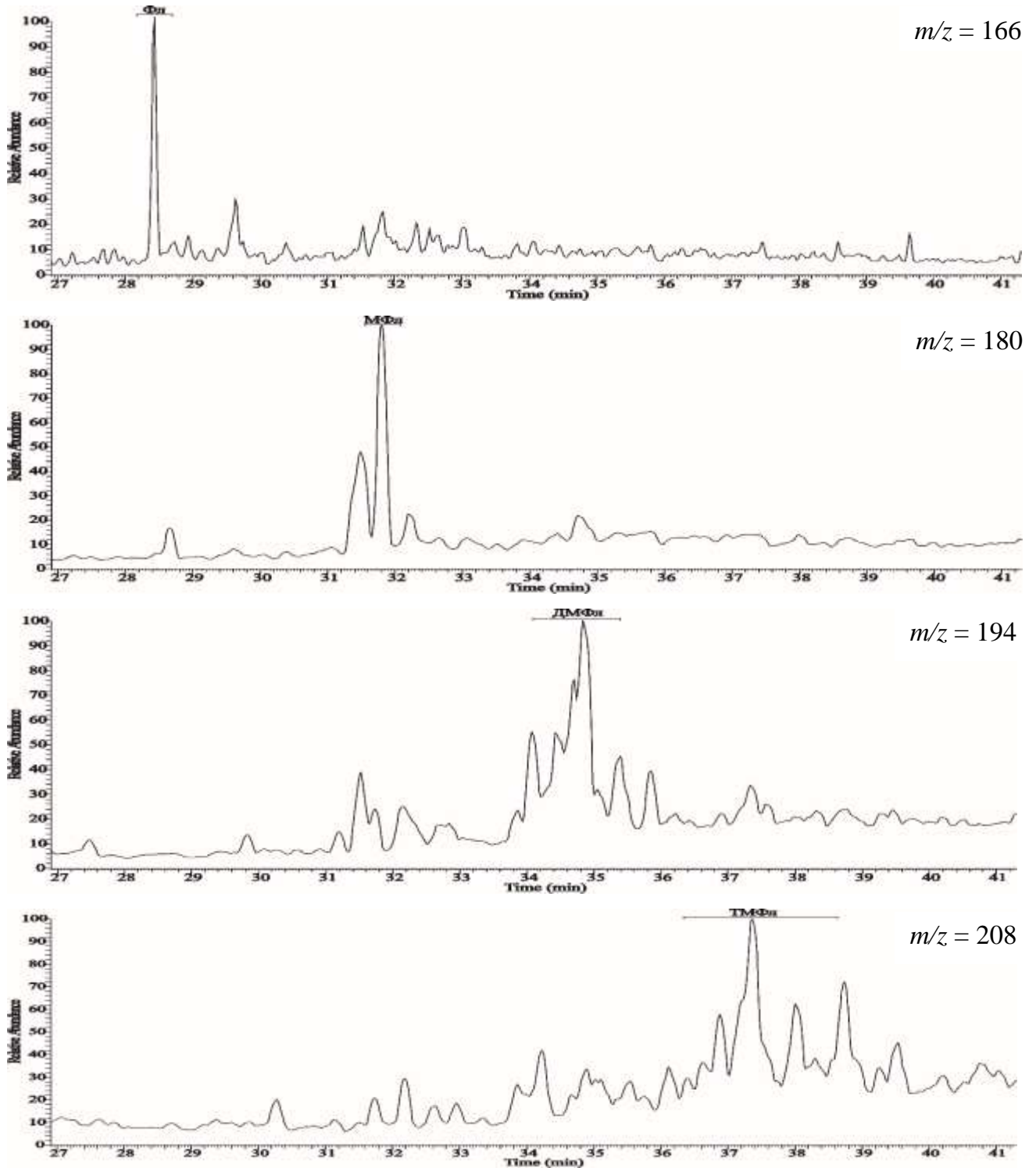


Рисунок 4.22 – Масс-хроматограммы гомологов флуорена масляной фракции осадков ОД нефти после комплексного воздействия

4.4.2 Спектральные характеристики масляной фракции осадков нефти

Согласно спектральным коэффициентам, рассчитанным по ИК-спектрам в образцах масел, выделенных из осадков ОД нефти после 1 мин УЗО, заметных изменений не наблюдается (таблица 4.11, рисунок 4.23). В осадках нефти после внесения присадки снижается разветвленность алканов (D_{1380}/D_{1465}) и растет содержание алкильных звеньев с длиной цепи более четырех атомов (D_{725}/D_{1465}). В масляной фракции осадков, выделенных из нефти, подвергнутой комплексной обработке, растет как разветвленность, так и содержание полиметиленовых цепочек. Степень алифатичности полученных образцов возрастает и составляет 13,5 (исходный), 15,4 (УЗО 1 мин), 16,5 (с К-210), 16,7 (УЗО+К-210), что согласуется с данными хроматомасс-спектрометрии.

Таблица 4.11 – Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах масляной фракции осадков ОД нефти

Образец	Спектральные коэффициенты, о. е.	
	D_{1380}/D_{1465}	D_{725}/D_{1465}
ОД нефть	0,42	0,27
УЗО 1 мин	0,44	0,28
К-210	0,39	0,35
УЗО 1 мин+К-210	0,48	0,39

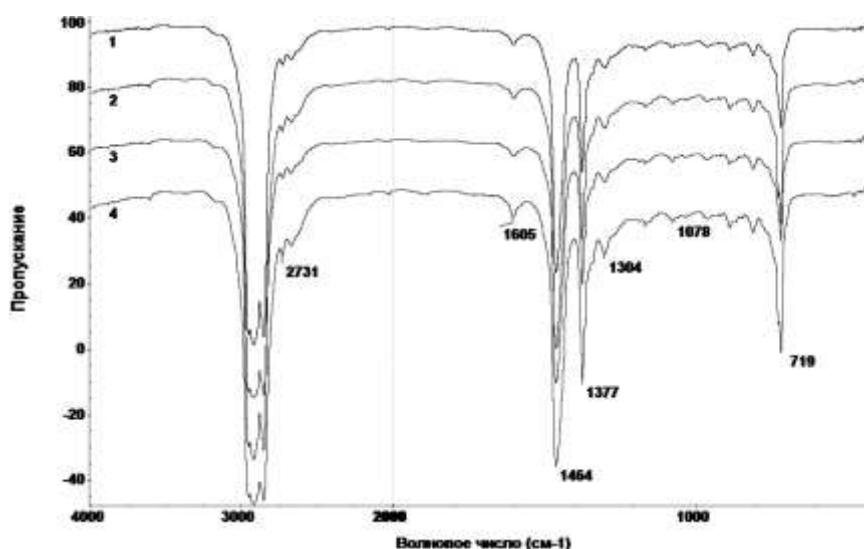


Рисунок 4.23 – ИК-спектры осадков ОД нефти: 1 – ОД нефть; 2 – +К-210; 3 – +УЗО 1 мин; 4 – +УЗО 1 мин+К-210

Таким образом, в ходе исследований выявлено, что повышение как температуры, так и длительности УЗО, способствует снижению вязкостно-температурных параметров парафинистых смолистых нефтей. Увеличение давления в системе с использованием инертного газа не влияет на характеристики нефти. Время релаксации вязкостно-температурных свойств зависит от группового состава НДС: УЗО высокопарафинистых нефтей приводит к кратковременному повышению вязкости, а для обработанных парафинистых смолистых нефтей достигнутый депрессорный эффект сохраняется в течение 2-7 сут. Время релаксации нефтяных систем после термоультразвуковой обработки существенно увеличивается.

Проведенные исследования показывают, что комплексное воздействие, включающее 1 мин УЗО и последующее внесение присадки в количестве 0,05 % мас., приводит к улучшению структурно-механических параметров нефти. Обработка в акустическом поле усиливает депрессорное и ингибирующее действие присадки. УЗО не влияет на распределение *n*-алканов в масляной фракции осадков, выделенных из нефти. Введение присадки К-210 и комплексное воздействие приводит к сдвигу второго максимума распределения *n*-алканов в область более высокомолекулярных компонентов и увеличению содержания *n*-алканов C₁₈–C₃₃ в осадках. Эти результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии.

5 ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТАВ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

5.1 Влияние ультразвуковой обработки на структурно-реологические свойства растворов полимеров

5.1.1 Вязкостные свойства раствора полиакриламида в воде

Известно [75], что наиболее интенсивно протекают звукохимические реакции в водных растворах, поэтому чтобы оценить возможности установки ULTRASONIC TS–4000M обрабатывали водный раствор полиакриламида (ПАА) концентрацией 0,7 г/100 см³. УЗО растворов проводили в течение 5- 45 мин и определяли $[\eta]$ непосредственно после воздействия и через сутки. Молекулярная масса ПАА, рассчитанная по уравнению Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,80}$ (растворитель - вода, температура 25 °С), снижается с 120 000 до 77 000, 51 000 и 28 000 после 5, 15 и 45 мин обработки соответственно, то есть после длительного воздействия достигается предельная величина ММ около 30000 а. е. м. (рисунок 5.1). Эти изменения необратимы, так как через сутки молекулярная масса ПАА не повышалась.

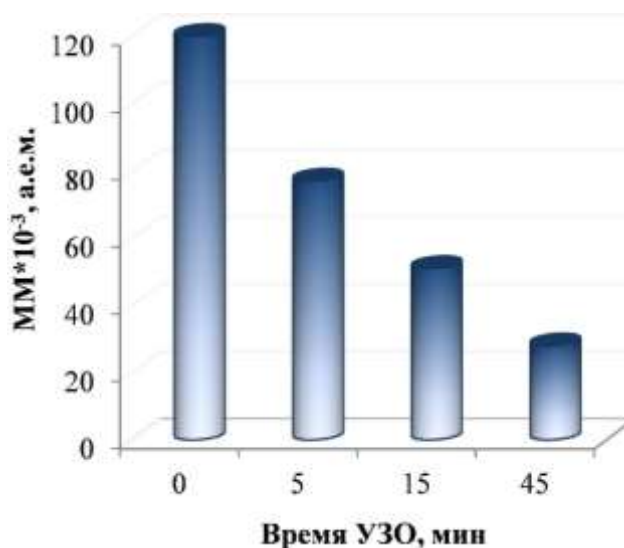


Рисунок 5.1 - Влияние времени УЗО на молекулярную массу раствора ПАА

Рассматривалось поведение углеводородных систем в органических средах после УЗО. Для исследований были взяты образцы высокомолекулярного полигексена и полиэтилена и растворы нефтяного парафина.

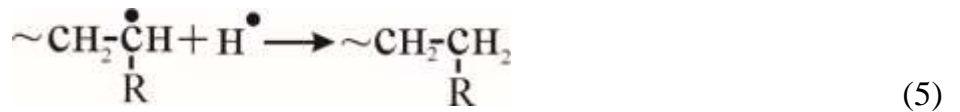
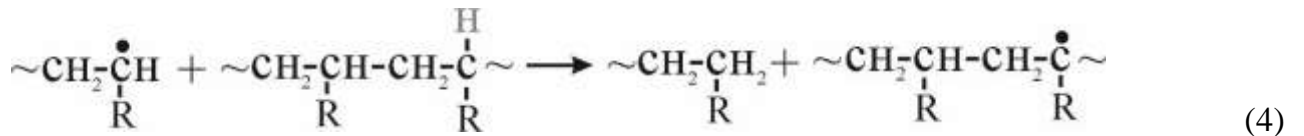
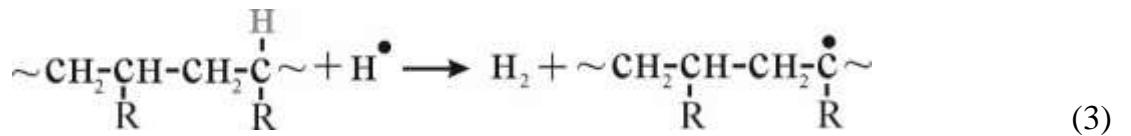
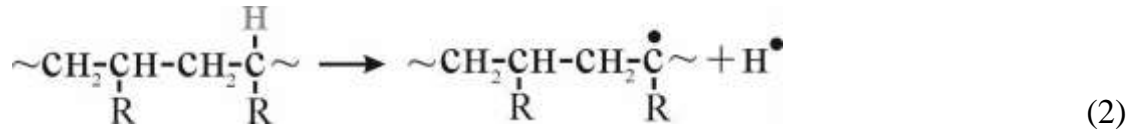
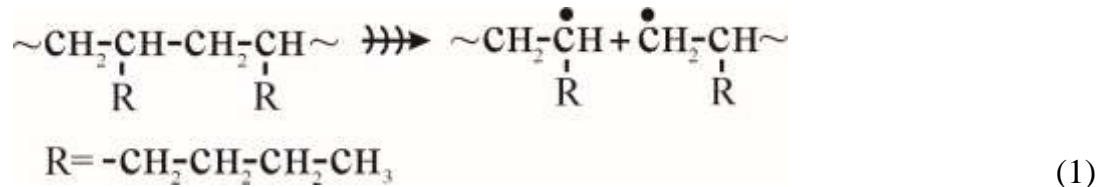
5.1.2 Структурно-реологические свойства раствора полигексена-1 в толуоле

Акустическое воздействие на растворы высокомолекулярного ПГ приводит к снижению характеристической вязкости в 1,6 раз уже после 30 с обработки, а после 30 мин – в 7,2 раза (таблица 5.1). Такие деструктивные последствия УЗО отразились на величине снижения гидродинамического сопротивления (DR) растворов ПГ в турбулентном потоке (эффект Томса): наблюдается уменьшение DR на 6-13 % по сравнению с исходным образцом даже после непродолжительной обработки (30 с) исследуемого раствора (таблица 5.1) [117-119]. После более длительного ультразвукового воздействия время турбулентного течения фиксированного объема полимерного раствора становится равным (при числе Рейнольдса $Re=6830$) или превышает (при $Re=4600$) время истечения чистого растворителя; величина DR при этом стремится к нулю или становится отрицательной. Наблюдаемое снижение $[\eta]$ и DR исследуемых растворов необратимо во времени, что свидетельствует о деструкции макромолекул ПГ в ультразвуковом поле.

Таблица 5.1 – Результаты вискозиметрических и турбореометрических измерений растворов полигексена, обработанных ультразвуком

Образцы	$[\eta]$, см ³ /г	DR, % при Re	
		4600	6830
Исходный	4,3	49	56
УЗО 30 с	2,7	36	50
УЗО 2 мин	1,9	-1	2
УЗО 15 мин	1,0	-5	1
УЗО 30 мин	0,6	-5	1
Концентрация растворов для турбореометрических измерений 0,0115 г/см ³			

Основываясь на литературных данных [75, 120, 102], можно представить следующую схему деструкции ПГ под действием ультразвука по радикальному механизму:



Кроме представленных реакций, возможен отрыв довольно длинных боковых заместителей с образованием макрорадикалов. Что касается обрыва цепи, то более вероятна реакция (5).

5.1.3 Структурно-реологические свойства раствора полиэтилена в о-ксилоле

ПЭ, молекулярная масса которого равна только 49000 а. е. м., деградирует в УЗ поле не столь значительно, как ПГ. Молекулярная масса образца, определенная методом капиллярной вискозиметрии, снижается до 42000 и 29000 а.е.м. после 15 мин и 30 мин УЗО соответственно.

Иное реологическое поведение после УЗО наблюдали для более концентрированных систем ПЭ – о-ксилол. Исходная система (1,8 % мас. ПЭ в о-ксилоле) – типичная тиксотропная гелеобразная жидкость, вязкость которой снижается при увеличении скорости сдвига (рисунок 5.2). Вязкость, измеренная сразу после 15 мин УЗО, снижается в 1,2 – 1,5 раза по сравнению с исходной, а через 2 ч после снятия нагрузки – более, чем в 10 раз, причем вязкость обработанной системы практически не

зависит от скорости сдвига. Наблюдаемое ожидение системы после УЗО обусловлено переходом гель-золь, характерное для некоторых тиксотропных гелей. Через 20 ч вязкость частично повышается, но ее величина не достигает исходных значений. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что помимо преодоления энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий, которые релаксируют во времени, воздействие ультразвуковых волн приводит к разрыву химических связей в макромолекулах ПЭ или процесс релаксации протекает в течение более длительного времени.

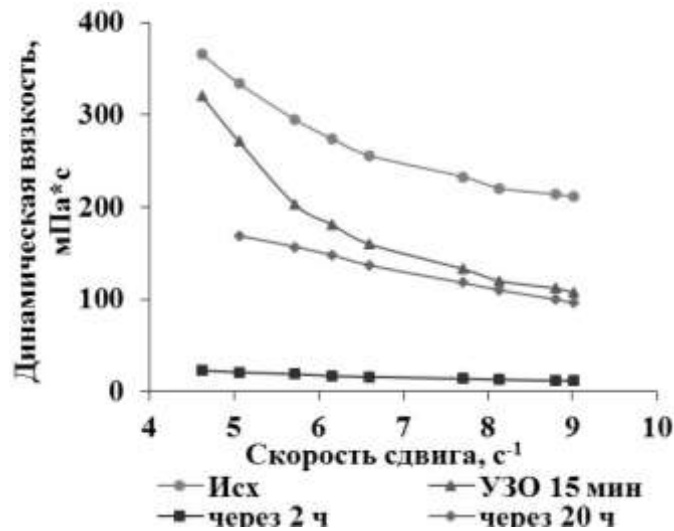
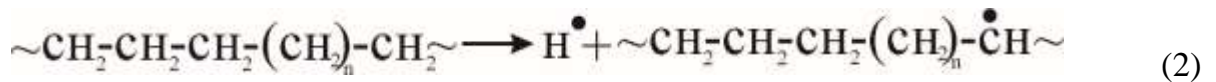
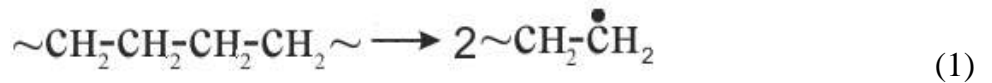


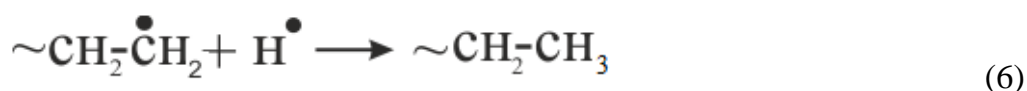
Рисунок 5.2 – Реограммы течения растворов полиэтилена, обработанных 15 мин, при 25 °С

Схему реакций деструкции ПЭ в ультразвуковом поле можно представить следующим образом [37]:



Развитие цепи может включать изомеризацию радикалов (3), отщепление молекул высших олефинов (4), а также передачу цепи на соседние макромолекулы (5):





Таким образом, показано влияние ультразвукового воздействия на структурно-механические характеристики растворов полиакриламида, полигексена и полиэтилена. Обработка растворов высокомолекулярных соединений (полиакриламид и полигексен) приводит к необратимому уменьшению ММ. Деградацией макромолекул полигексена обусловлено снижение эффективности его растворов в качестве агентов снижения гидродинамического сопротивления при турбулентном течении. Реологические характеристики концентрированных растворов полиэтилена, обработанных ультразвуком, меняется во времени: первоначальное значительное снижение вязкости обусловлено ожижением системы, а последующее увеличение – релаксацией разрушенных межмолекулярных связей. Полученные результаты могут быть полезны для объяснения поведения углеводородных дисперсных систем, в частности нефтяных, после высокочастотного акустического воздействия.

5.2 Влияние ультразвука, введения полимерной присадки и комплексного воздействия на структурно-механические свойства и состав модельных растворов нефтяного парафина

Возможность применения исследуемых методов для изменения структурно-механических параметров высокопарафинистых нефтей может быть более детально изучена с помощью модельных растворов нефтяного парафина (НП).

В работе [121] отмечается, что носителями прочности дисперсных структур твердых парафинов являются n-алканы, а примеси изо- и циклоалканов, а также ароматических углеводородов оказывают разупрочняющее и пластифицирующее действие, проявляющееся в снижении температуры плавления, прочности и объемной доли усадки парафинов. Исходя из этого, можно проследить влияние УЗО на свойства парафинсодержащих систем на примере растворов НП в растворителях различной природы. Структурно-механические свойства парафинсодержащих растворов и состав осадков НП исследовали с использованием декана и ТС-1 в качестве растворителей. Углеводородный состав авиационного керосина ТС-1 представлен смесью предельных алифатических углеводородов до C₁₆, циклическими и ароматическими компонентами

(таблица 5.2), что позволяет моделировать поведение высокопарафинистых нефтей ароматического типа в ультразвуковом поле.

Таблица 5.2 – Фракционный состав авиационного керосина ТС-1 до 200 °С

<i>n</i> -алканы	Изоалканы	Ароматические углеводороды	Нафthenовые углеводороды
Содержание, % мас.			
24,1	26,9	28,7	20,3

5.2.1 Структурно-механические свойства и состав растворов нефтяного парафина в декане и авиационном керосине ТС-1

Определены структурно-реологические характеристики модельных растворов НП концентрацией 6 % мас. в декане и ТС-1 после УЗО. Анализ реологических кривых показывает, что вязкость раствора НП в декане растет при увеличении времени обработки (рисунок 5.3а). После 15 мин УЗО вязкость увеличивается в 12 раз по сравнению с исходным раствором. Вязкость дисперсий в ТС-1 изменяется экстремально, проходя через минимум при времени воздействия 10 мин (рисунок 5.3б).

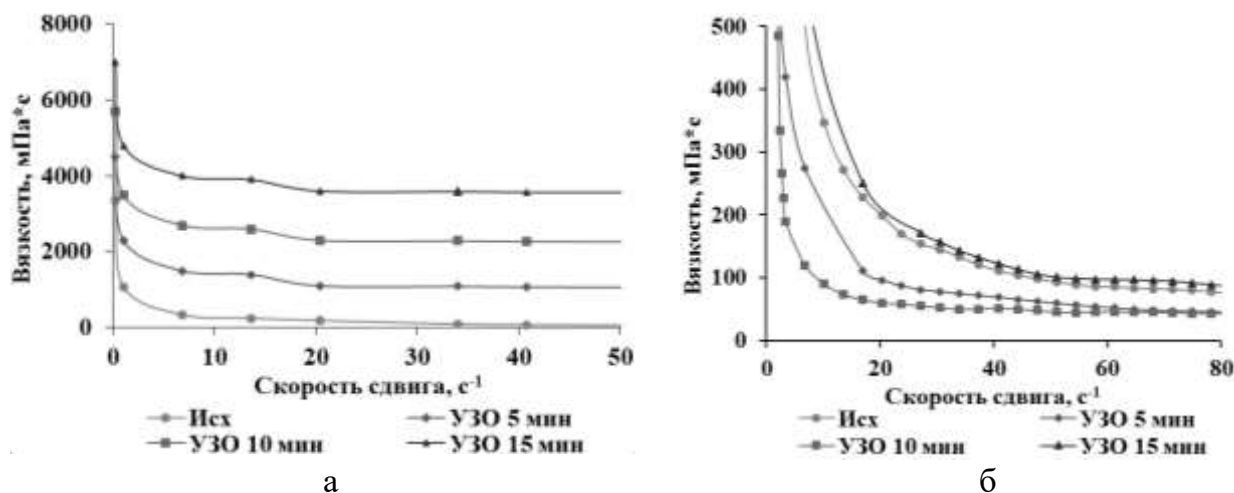


Рисунок 5.3 – Влияние времени УЗО на вязкость растворов НП в декане (а) и ТС-1 (б) при 10 °С

Изотермические кривые течения дисперсий НП в ТС-1 и декане, снятые при возрастании и снижении скорости сдвига, дают петлю гистерезиса, характерную для тиксотропных жидкостей. Значения ΔW для растворов в ТС-1 проходят через минимум для образца, обработанного в течение 10 мин. После более продолжительного воздействия структурно-реологические параметры растворов в ТС-1 возрастают (рисунок 5.4, таблица 5.3).

Отрицательные значения ΔW для растворов в декане можно объяснить суммированием двух релаксационных процессов: восстановление структуры после снятия механической нагрузки (увеличение вязкости) и стремление возбужденной в акустическом поле системы к равновесному состоянию через агрегирование первичных кристаллов (таблица 5.3).

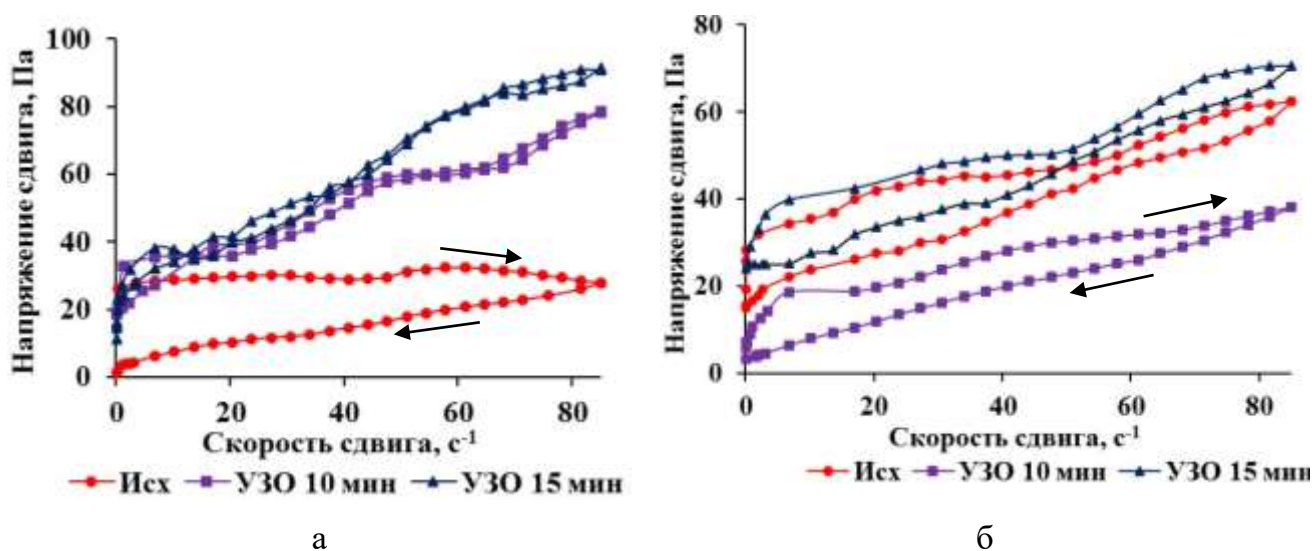


Рисунок 5.4 – Кривые течения растворов НП в декане (а) и ТС-1 (б) при температуре 10 °С

Таблица 5.3 – Влияние обработки на удельную энергию разрушения надмолекулярной структуры и количество осадков растворов НП

Время УЗО, мин	ΔW , кДж/м ³		Масса осадка НП, г/100 г	
	ТС-1	Декан	Декан	ТС-1
0	52	171	2,6	2,0
10	41	-56	7,9	1,6
15	50	-66	9,0	2,1

Важнейшими характеристиками дисперсных систем являются их агрегативная и седиментационная устойчивость. Агрегативную устойчивость растворов НП оценивали по изменению интенсивности пропускания растворов, охлаждаемых со скоростью 0,5 °/мин. Результаты, представленные на рисунке 5.5б, показывают, что температура зарождения первичных кристаллов парафина в ТС-1 снижается на 0,9 и 1,2 °С после 10 и

15 мин обработки соответственно. Для растворов НП в декане получены антибатные зависимости: после 15 мин воздействия температура начала кристаллизации повышается на 0,7 °С (рисунок 5.5а).

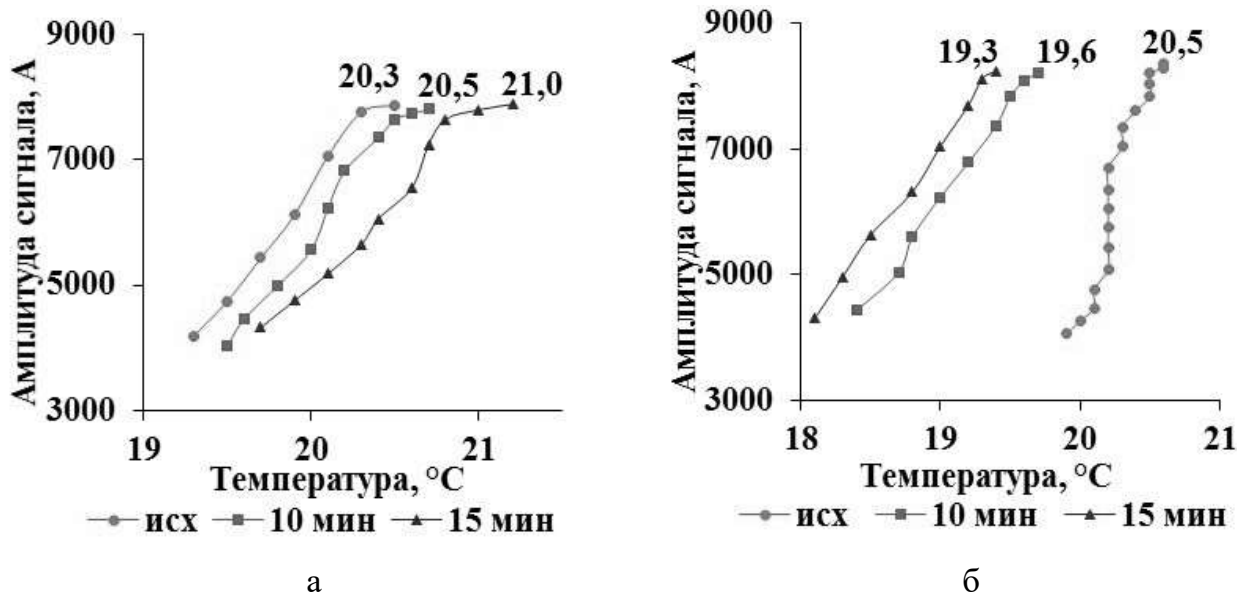


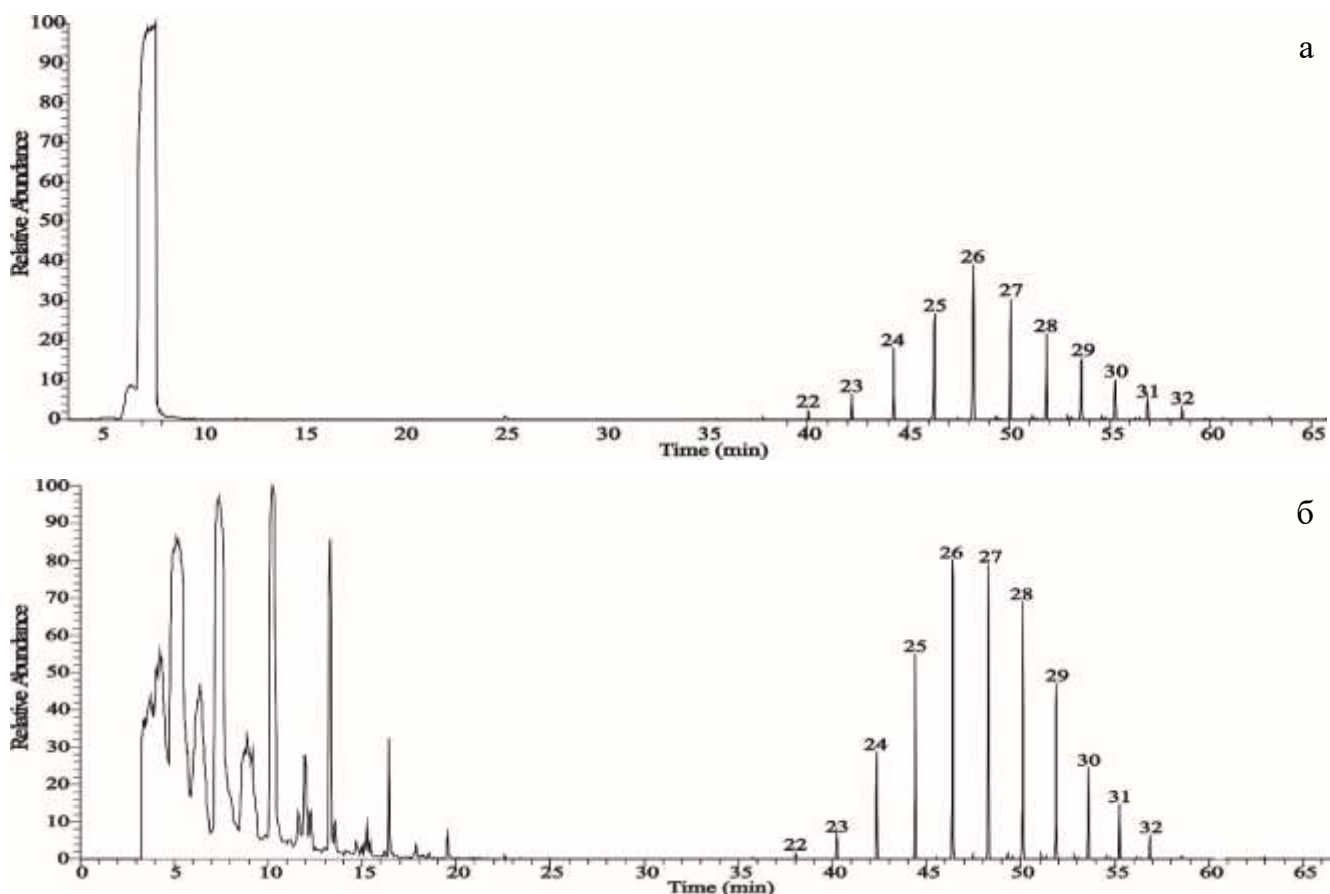
Рисунок 5.5 – Влияние времени УЗО на агрегативную устойчивость растворов НП в декане (а) и ТС-1 (б)

Отмеченные изменения структурно-механических параметров и агрегативной устойчивости растворов НП после УЗО несомненно отразятся на их седиментационной устойчивости. Масса осадков, выделенных из раствора в декане, растет при увеличении времени воздействия. Что касается растворов в ТС-1, то, аналогично изменениям вязкостно-температурных параметров, минимальное количество осадка образуется после 10 мин УЗО. Полученный осадок, в отличие от осадка из раствора в декане, имеет рыхлую структуру (таблицы 5.3).

5.2.1.1 Индивидуальный состав масляной фракции осадков

Анализ данных хроматомасс-спектрометрии показал, что характер ММР *n*-алканов в осадках не зависит от типа дисперсионной среды, а максимум распределения приходится на C_{26} (рисунки 5.6 и 5.7). Однако в осадках с увеличением времени УЗО снижается относительное содержание C_{22} - C_{26} за счет вовлечения в процесс осадкообразования более высокомолекулярных *n*-алканов (таблица 5.4).

В составе осадков, выделенных из раствора НП в ТС-1, идентифицированы алкилциклогексаны и ароматические компоненты, алкилбензолы и нафталины, содержащиеся в составе растворителя и окклюдированные *n*-алканами в процессе осадкообразования. Захват циклических и ароматических углеводородов изменяет структуру осадка по сравнению с осадком из декана (при прочих равных условиях) и понижает их температуру застывания.



(Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле)

Рисунок 5.6 – Масс-хроматограммы осадков НП по иону с $m/z = 57$ из растворов в декане (а) и ТС-1 (б)

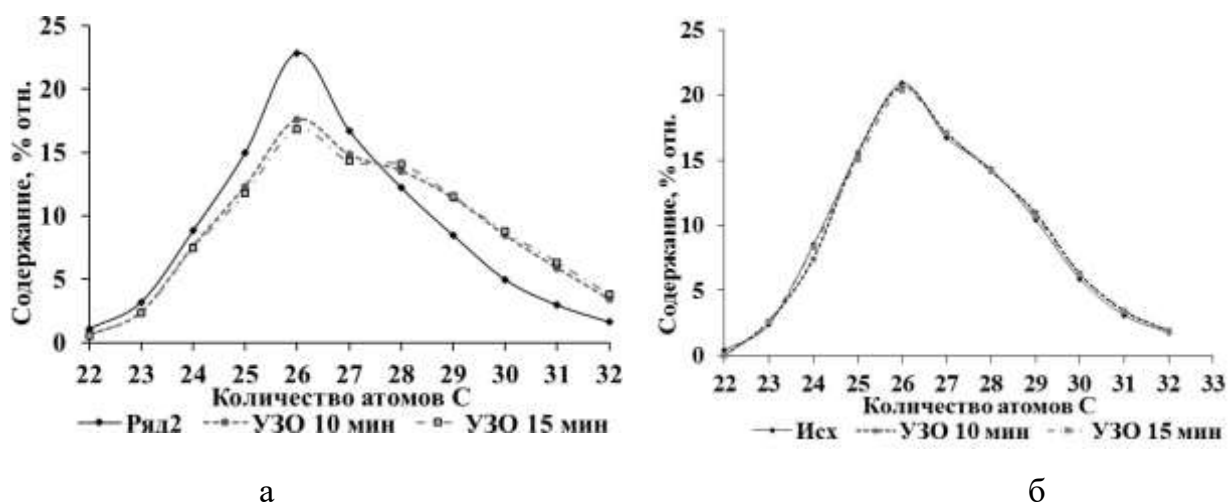


Рисунок 5.7 – ММР *n*-алканов, выделенных из растворов НП в декане (а) и в ТС-1(б)

Таблица 5.4 – Влияние УЗО на содержание *n*-алканов в осадках растворов НП

Время УЗО, мин	Содержание, % отн.			
	Декан		ТС-1	
	C ₂₂ -C ₂₆	C ₂₇ -C ₃₂	C ₂₂ -C ₂₆	C ₂₇ -C ₃₂
0	41,8	58,2	47,3	52,7
10	40,0	60,0	41,0	59,0
15	38,5	61,5	46,0	54,0

5.2.1.2 Спектральные характеристики осадков

По данным ИК-спектроскопии в осадках, выделенных из ТС-1, наблюдается тенденция к увеличению степени алифатичности ($\sum D_{720} + D_{1370} / D_{1610}$), разветвленности (1380 см^{-1}) и интенсивности полос поглощения метиленовых групп в парафиновых цепях с числом атомов углерода >4 (720 см^{-1}) (таблица 5.5). Содержание ароматических компонентов в осадках, выделенных из обработанных растворов, также несколько возрастает ($1600, 850, 805, 760 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 5.5 – Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах осадков НП в ТС-1

Время УЗО, мин	Степень алифатичности, $D_{720}+D_{1380}/D_{1600}$, о.е.	Положение полосы поглощения, см^{-1}					
		1600	1380	850	805	760	725
		Нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см^{-1} , о. е.					
0	10,10	0,057	0,447	0,044	0,075	0,111	0,132
10	10,21	0,057	0,453	0,045	0,078	0,114	0,140
15	10,39	0,059	0,465	0,047	0,081	0,117	0,147

Таким образом, поведение концентрированных растворов НП после УЗО зависит от природы дисперсионной среды. Обработка растворов НП в декане приводит к увеличению реологических и энергетических параметров и интенсификации процесса осадкообразования. В составе осадков, выделенных из растворов НП, возрастает содержание высокомолекулярных *n*-алканов C_{27} - C_{32} . Присутствие ароматических и нефтяных углеводородов в составе ТС-1 приводит к снижению отрицательного влияния УЗО на структурно-механические параметры парафинсодержащих дисперсных систем. Рассчитанные значения энергии разрушения надмолекулярной структуры для образца НП в ТС-1 свидетельствуют о снижении степени структурирования обработанных образцов.

5.2.2 Влияние комплексного воздействия на свойства и состав осадков нефтяного парафина в декане

5.2.2.1 Структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина

Результаты исследований, представленных в разделе 5.2.1 показали, что УЗО растворов НП в декане приводит к увеличению реологических параметров, температуры застывания и количества осадка, причем негативное влияние возрастает при увеличении времени воздействия. Для улучшения вязкостно-температурных характеристик модельного раствора исследована возможность применения комплексного подхода с использованием акустического поля и полимерной присадки К-210.

Обработка раствора НП в декане в течение 10 мин привела к увеличению вязкости в 1,5 раза (скорость сдвига 5 с^{-1}), температуры застывания – на 2°C . Введение в раствор присадки в оптимальном количестве (0.03 % мас.) приводит к снижению вязкости на 2 порядка, а температуры застывания раствора – на 25°C (рисунок 5.8,

таблица 5.6). Предварительная обработка раствора ультразвуком усиливает депрессорное влияние присадки К-210.

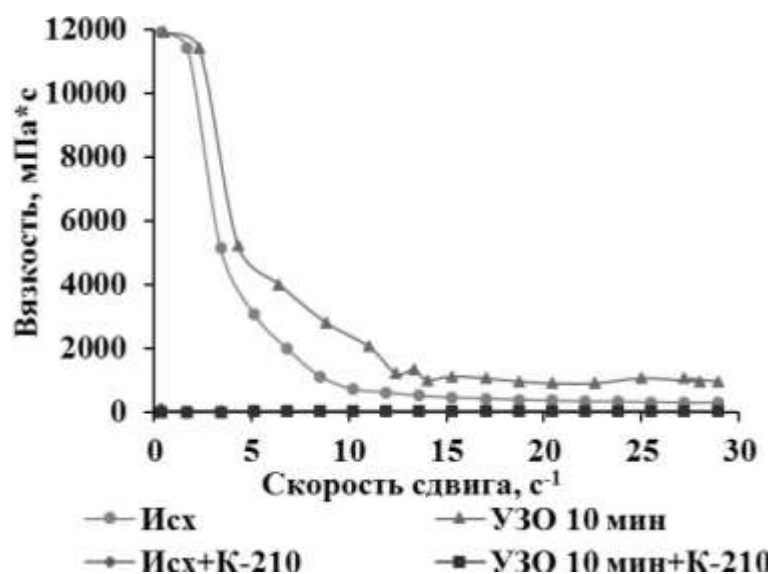


Рисунок 5.8 – Зависимость вязкости раствора НП в декане от скорости сдвига; температура 10 °С

Величина ΔW дисперсных систем после введения присадки и комплексного воздействия снижается практически на 2 порядка (рисунок 5.9, таблица 5.6).

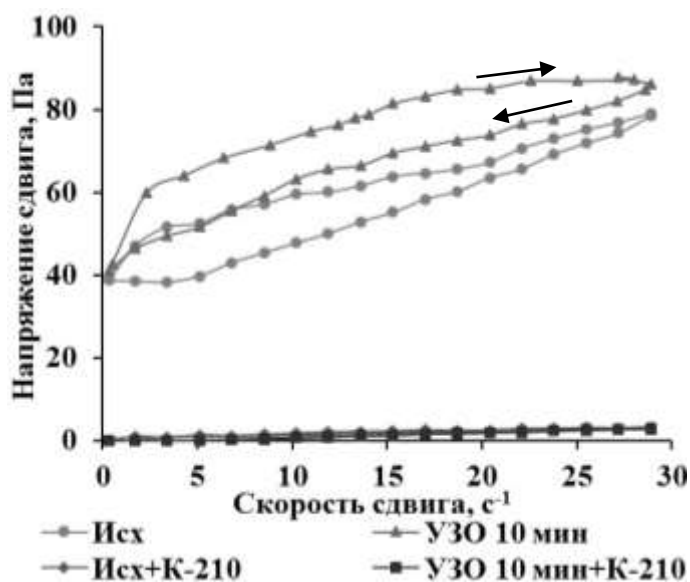


Рисунок 5.9 – Изотермические кривые течения прямого и обратного хода при различных условиях обработки; температура 10 °С

Таблица 5.6 – Влияние условий обработки на структурно-механические свойства растворов НП в декане и степень ингибирования

Условия воздействия	Вязкость, мПа·с (5 с ⁻¹) *	T _з , °С	ΔW, кДж/м ³	Масса осадка, г/100 г	I, %
Исходный	3077	+4	72	7,9	
УЗО 10 мин	4600	+6	98	8,1	-3
+ К-210	22	-21	2	2,7	66
УЗО 10 мин + К-210	4	-23	1	2,5	70
*Температура 10 °С					

Из исследуемых растворов НП в декане были выделены осадки. Масса осадков несколько возрастают после УЗО, а после введения присадки снижается почти в 3 раза. Максимальная степень ингибирования достигается при комплексном воздействии, включающем УЗО и последующее введение присадки (таблица 5.6).

Полученные осадки из НП в декане растворяли в толуоле и измеряли интенсивность пропускания растворами инфракрасного излучения при постепенном снижении температуры (от 35 °С). Интегральные кривые позволяют определить температуру зарождения кристаллов. Температуру максимальной скорости кристаллизации оценивали по максимумам дифференциальных кривых, полученных после обработки кривых «интенсивность пропускания – температура».

Температура начала кристаллизации парафинов, входящих в состав осадков, повышается в ряду: исходный (T_к = 15 °С) → раствор, обработанный в течение 10 мин (T_к = 18 °С) → раствор с присадкой (T_к = 20 °С) → раствор после комплексной обработки (T_к = 22 °С) (рисунок 5.10 а). В таком же порядке располагаются образцы по температуре максимальной скорости кристаллизации (рисунок 5.10 б). Эти результаты могут быть объяснены вовлечением в процесс осадкообразования более высокомолекулярных *n*-алканов.

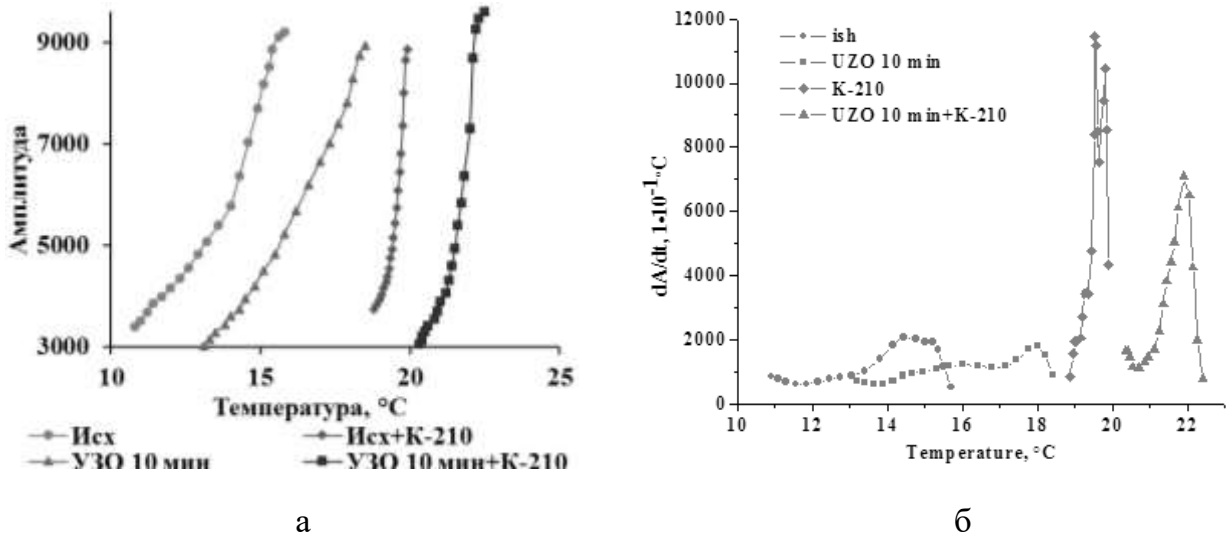


Рисунок 5.10 – Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые пропускания светового потока растворами осадков НП в декане

Методом микроскопии в проходящем свете, рассмотрено влияние УЗО и полимерной присадки К-210 на структуру и размеры кристаллических образований исследуемых образцов. Анализ микрофотографий показал (рисунок 5.11), что исходный образец раствора НП кристаллизуется в двух модификациях: пластинчатые и сферолитные образования. После 10 мин УЗО повышается степень дисперсности образующихся агрегатов. Введение полимерной присадки К-210 сопровождается существенными изменениями в структуре кристаллизующегося НП: полностью разрушается структура исходного НП с формированием более мелких кристаллических образований. После комплексного воздействия УЗО и присадки К-210 наблюдаются только одиночные кристаллиты (рисунок 5.11 г).

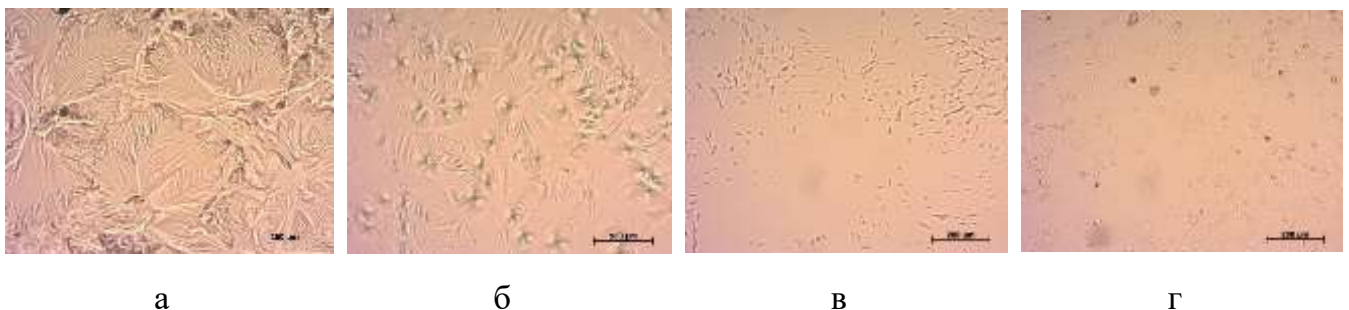


Рисунок 5.11 – Микрофотографии кристаллизации НП из 6 % мас. раствора в декане: а – исходный, б – УЗО 10 мин, в – К-210, г – УЗО 10 мин+К-210

5.2.2.2 Индивидуальный состав осадков

Методом хроматомасс-спектрометрии проведен анализ осадков, полученных из растворов НП в декане. Максимум распределения *n*-алканов в осадках как исходного, так и обработанных растворов приходится на C₂₆ (рисунок 5.12). В осадках, полученных из растворов после УЗО, а также в присутствии присадки и после комплексной обработки увеличивается содержание *n*-алканов C₂₇-C₃₄, по сравнению с исходным осадком (таблица 5.7). Эти результаты объясняют повышение температуры начала кристаллизации и максимальной скорости кристаллизации растворов осадков, выделенных из обработанных растворов.

Таблица 5.7 – Влияние условий обработки на содержание *n*-алканов в осадках НП в декане

Образцы	Содержание, % мас.	
	C ₂₁ -C ₂₆	C ₂₇ -C ₃₄
Исх	40,1	59,9
УЗО 10 мин	35,2	64,8
Исх+К-210	30,7	69,3
УЗО 10 мин+К-210	29,0	71,0

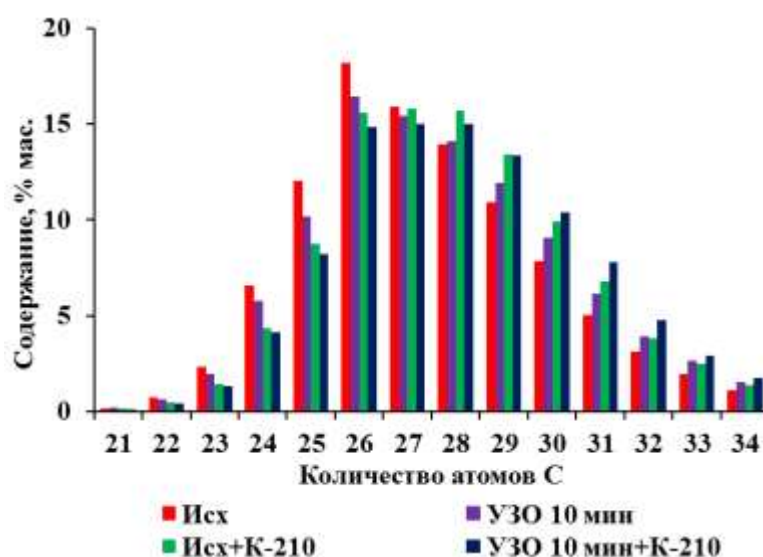


Рисунок 5.12 – ММР *n*-алканов в осадках НП в декане

Таким образом, введение полимерной присадки К-210 в растворы НП в декане существенно улучшает их структурно-механические характеристики: снижается

вязкость, температура застывания и степень структурирования охлажденного раствора НП в декане, замедляется процесс образования осадков. Достигнутые эффекты усиливаются, если предварительно провести обработку растворов в акустическом поле.

Отечественные присадки серии К-210 показали высокую депрессорную активность и могут успешно конкурировать с зарубежными аналогами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать общий вывод о влиянии УЗО на структурно-механические свойства и состав нефтяных дисперсных систем с различным содержанием основных структурообразующих компонентов ПУ и САК. Характер изменения свойств и состава высокопарафинистых нефтей после УЗО в значительной степени определяется содержанием парафинов в исследуемой НДС и слабо зависит от концентрации САК. При переходе от высокопарафинистых к парафинистым смолистым нефтям действие ПУ на состав и структурно-механические свойства ослабевает и возрастает влияние САК, что объясняется увеличением в УВ составе доли ароматических и нафтеновых компонентов.

Основываясь на литературных данных и результатах проведенных исследований, предложен механизм действия ультразвука на парафинистые и высокопарафинистые НДС в рамках модели, разработанной доктором З.И. Сюняевым, в основу которой положена концепция «надмолекулярных структур» и введен термин ССЕ.

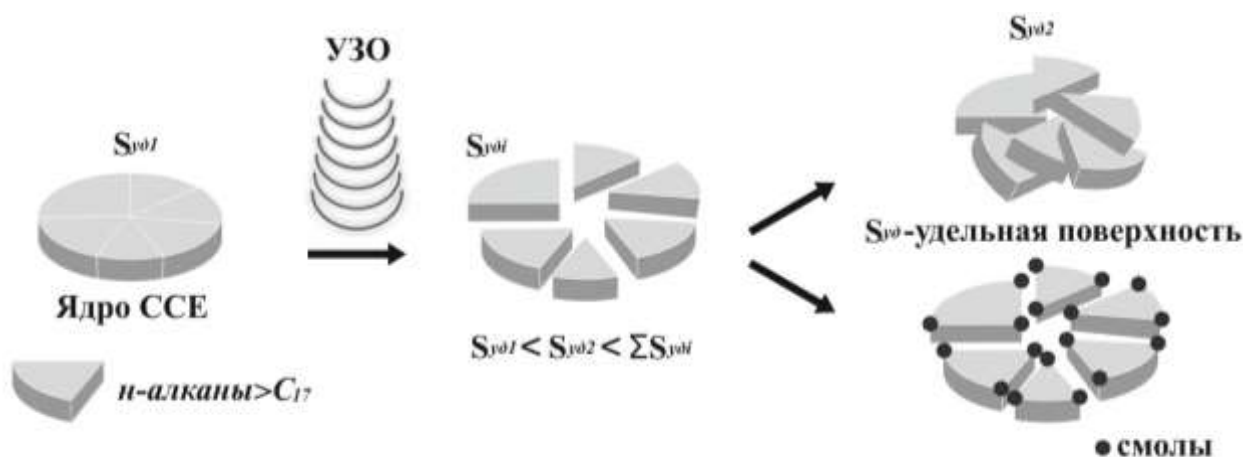


Схема механизма действия ультразвука на парафинистые и высокопарафинистые НДС

Согласно данным представлениям, ядром ССЕ могут быть либо парафины, либо асфальтены в зависимости от состава нефти. В высокопарафинистых нефтях ядро ССЕ формируют парафины, кристаллы которых диспергируют в ультразвуковом поле с увеличением удельной поверхности ($S_{уд}$) и, следовательно, повышением поверхностной энергии. Возбужденная в акустическом поле дисперсная система после снятия нагрузки стремится к понижению избыточной энергии за счет снижения удельной поверхности. Для высокопарафинистых нефтей, в которых содержание САК низкое, снижение

поверхностной энергии происходит в процессе перекристаллизации *n*-алканов с образованием сплошной структурной сетки, что приводит к увеличению структурно-механических параметров дисперсной системы. В нефтях с высоким содержанием САК поверхностное натяжение уменьшается за счет адсорбции смол на кристаллах парафина, что предотвращает их агрегацию, обеспечивая тем самым снижение вязкости, температуры застывания и энергетических параметров.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что
 - свойства и состав НДС, обработанных ультразвуком, зависят от содержания ПУ и САК. Для нефтяных дисперсных систем с высоким содержанием ПУ после УЗО наблюдается увеличение структурно-механические параметров, что объясняется формированием парафинами трехмерной структурной сетки. УЗО парафинистых смолистых нефтей приводит к улучшению свойств и увеличению в УВ составе доли ароматических и нафтеновых компонентов.
 - УЗО нефтей различной химической природы приводит к изменению их УВ состава: увеличивается доля низкомолекулярных *n*-алканов, ароматических и нафтеновых УВ, что, вероятно, связано с перестройкой ССЕ и диффузией этих компонентов из состава дисперсной фазы в дисперсионную среду.
2. Установлено, что интенсивность поля, продолжительность УЗО и температура являются основными параметрами, которые обеспечивают улучшение свойств парафинистых смолистых нефтей.
3. Время релаксации нефтяных систем зависит от группового состава НДС: УЗО высокопарафинистых нефтей приводит к кратковременному повышению вязкости; для парафинистых смолистых нефтей достигнутый депрессорный эффект сохраняется в течение 2-7 сут. Время релаксации нефтяных систем после термоультразвуковой обработки существенно увеличивается.
4. Обнаружено наличие синергетического эффекта при совместном воздействии ультразвука и полимерной присадки на высокопарафинистые дисперсные системы. При оптимальных условиях обработки вязкость ОД нефти снизилась в 20 раз, температура застывания – на 10 °С. В составе масляной фракции осадков уменьшилась суммарная доля нафтеновых и ароматических УВ и увеличилось содержание *n*-алканов C₁₇-C₃₃.
5. Использование модельных растворов НП показало, что агрегативная и седиментационная устойчивость высокопарафинистых дисперсных систем после УЗО зависит от состава дисперсионной среды. Для растворов НП в декане наблюдается снижение агрегативной и седиментационной устойчивости после УЗО и интенсификация процесса осадкообразования. Присутствие в растворах НП в ТС-1 ароматических компонентов ингибирует процесс кристаллизации ПУ и снижает количество осадка в обработанных образцах.

6. Метод ультразвукового воздействия эффективен при обработке парафинистых смолистых нефтей.

7. Впервые предложен механизм действия ультразвука на парафинистые и высокопарафинистые нефтяные дисперсные системы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПУ – парафиновые углеводороды

САК – смолисто-асфальтеновые компоненты

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения

УЗО – ультразвуковая обработка

НДС – нефтяная дисперсная система

ММВ – межмолекулярные взаимодействия

ВО – виброобработка

ПАА – полиакриламид

ПГ – полигексен

ПЭ – полиэтилен

НП – нефтяной парафин

ММ – молекулярная масса

T_z – температура застывания

T_k – температура начала кристаллизации

$[\eta]$ – характеристическая вязкость

η – динамическая вязкость

μ – эффективная вязкость

$\eta_{пл}$ – пластическая вязкость

γ – скорость сдвига

τ – напряжение сдвига

ΔW – удельная энергия разрушения надмолекулярной структуры

ΔE_a – энергия активации вязкого течения

п. п. – полоса поглощения

m/z – масса/заряд

DR – величина снижения гидродинамического сопротивления

D04 – полимерная присадка Difron 3004

Re – число Рейнольдса

АЛ – нефть Альметьевского месторождения

БР – нефть Боровского месторождения

ТГ – нефть Усть-Тегусского месторождения

СП – нефть Северо-Покурского месторождения

ВС – нефть Верхне-Салатского месторождения

ОД – нефть Ондатрового месторождения

АР – нефть Арчинского месторождения

ФС – нефть Фестивального месторождения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М. : Агар, 2003. – 317 с.
2. Сафиева, Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1) : учебное пособие / Р.З. Сафиева. – М. : РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. – 112 с.
3. Рогачев, М. К. Реология нефти и нефтепродуктов : учебное пособие / М. К. Рогачев, Н. К. Кондрашева. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2000. – 89 с.
4. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа : учебное пособие / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицин. – М. : ИНФРА-М, 2007. – 400 с.
5. Богомолов, А. И. Химия нефти и газа : учебное пособие для вузов / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В.В. Громова. – Санкт-Петербург : Химия, 1995. – 448 с.
6. Сергиенко, С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С. Р. Сергиенко, Б. А. Таимова, Е. Н. Талалаев. – М. : Наука, 1979. – 269 с.
7. Koots, J. A. Relation of petroleum resins to asphaltenes / J. A. Koots, J.G. Speight // Fuel. – 1975. – V. 54, № 3. – P. 179–184.
8. Смольянинова, Н. М. Исследование смолисто-асфальтеновых веществ Нижневартовских нефтей / Н. М. Смольянинова, Л. Д. Кригер, Л. А. Игумнова // Известия Томского политехнического института. – 1977. – Т. 300, № 2. – С. 16–22.
9. Батуева, И. Ю. Химия нефти / И. Ю. Батуева, А. А. Гайле, Ю. В. Поконова. – Л. : Химия, 1984. – 360 с.
10. Dickie, J. P. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods / J. P. Dickie, T. F. Yen // Anal Chem. – 1967. – V. 39. – P. 1847–1852.
11. Groezin, H. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources / H. Groezin, O. C. Mullins // Energy & Fuels. – 2000. – V. 14. – P. 677–684.
12. Mostowfi, F. Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation / F. Mostowfi, K. Indo K., O. C. Mullins // Energy & Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 1194–1200.
13. Mullins, O. C. The modified Yen model / O. C. Mullins // Energy & Fuels. – 2010. – V. 24. – P. 2179–2207.

14. Sabbah, S. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes / S. Sabbah, A. L. Morrow, A. D. Pomerantz // *Energy & Fuels*. – 2011. – V. 25. – P. 1597–1604.
15. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1034–1050.
16. Sculer, B. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy / B. Sculer, G. Meyer, D. Pena // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 9870–9876.
17. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1978. – 368 с.
18. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. – М. : Химия, 1990. – 226 с.
19. Сафиева, Р. З. Физикохимия. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р. З. Сафиева. – М. : Химия, 1998. – 448 с.
20. Мухаметзянов И. З. Структурная организация макромолекулярных ассоциатов в нефтяных средах / И. З. Мухаметзянов. – М. : Химия, 2003. – 156 с.
21. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева Л.Н. – Новосибирск : Наука, 1995. – 192 с.
22. Иктисанов В. А. Реологические исследования парафинистой нефти при различных температурах / В. А. Иктисанов, К. Г. Сахабутдинов К.Г. // *Коллоидный журнал*. – 1999. – Т. 61, № 6. – С. 776–779.
23. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Изд-во Моск. Ун-та, 1982. – 445 с.
24. Структурно-механические свойства парафинонаполненных нефтяных дисперсных систем / З. И. Сюняев [и др.] // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 1979. – № 10. – С. 12–14.
25. Особенности структурообразования в высоковязких парафинистых нефтях / А. Н. Ратов [и др.] // *Химия и технология топлив и масел*. – 1995. – № 1. – С. 22–24.

26. Ратов, А. Н. Механизмы структурообразования и аномалии реологических свойств высоковязких нефтей и битумов / А. Н. Ратов // Российский хим. журн. – 1995. – Т. 39, № 5. – С. 106–113.
27. Ратов, А. Н. Физико-химическая природа структурообразования в высоковязких нефтях и природных битумах и их реологические различия / А. Н. Ратов // Нефтехимия. – 1996. – Т. 36, № 3. – С. 195–208.
28. Ратов, А. Н. Структурообразование в высоковязких нефтях и природных битумах / А. Н. Ратов, Б. М. Ужинов // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 3. – С. 36–38.
29. Cheng, D. C. -H. Phenomenological characterization of the rheological behavior of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids / D. C. -H. Cheng, F. Evans // British Journal of Applied Physics. – 1965. – V. 16. – P. 1599–1617.
30. Кирсанов, Е. А. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Выбор уравнения течения / Е. А. Кирсанов, С. В. Ремизов, В. Н. Матвеев // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56, № 3. – С. 393–399
31. Кирсанов, Е. А. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Влияние Механической предыстории образца на коэффициенты уравнения Кэссона / Е. А. Кирсанов, С. В. Ремизов, В. Н. Матвеев // Вестник Московского университета. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 363–368
32. Pedersen, K. S. Effect of precipitated wax on viscosity-a model for predicting non-newtonian viscosity of crude oils / K. S. Pedersen, H. P. Ronningsen // Energy & Fuels. – 2000. – № 14. – P. 43–51.
33. Shadi, W. H. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation / W. H. Shadi, T. G. Mamdouh, E. Nabil // Fuel. – 2010. – № 89. – P. 1095–1100.
34. Тронов, В. П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними / В. П. Тронов. – М.: Недра, 1969. – 192 с.
35. Гольденберг, Н. Г. Влияние поверхностно-активных примесей на кристаллизацию н-парафинов / Н. Г. Гольденберг, Т. П. Жузе // Коллоидный журнал. – 1951. – Т. 13, № 3. – С. 175–181.

36. Lopes-da-Silva, J. A. Dynamic rheological analysis of the gelation behavior of waxy crude oils / J. A. Lopes-da-Silva, A. P. Coutinho // *Rheol Acta*. – 2004. – V. 43. – P. 433–441.
37. Lopes-da-Silva, J. A. Analysis of the isothermal structure development in waxy crude oils under quiescent conditions / J. A. Lopes-da-Silva, A. P. Coutinho // *Energy & Fuels*. – 2007. – V. 21. – P. 3612–3617.
38. Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation / K. Paso [et al.] // *Industrial and engineering chemistry reseach*. – 2005. – № 44. – P. 7242–7254.
39. Классен, В. И. Омагничивание водных систем / В. И. Классен. – М. : Наука, 1982. – 296 с.
40. К механизму влияния магнитной обработки воды на процессы накипеобразования и коррозии / О. И. Мартынова [и др.] // *Теплоэнергетика*. – 1979. – № 6. – С.67–69.
41. Саакян, Л. С. Защита нефтегазового оборудования от коррозии / Л. С. Саакян, А. А. Ефремов. – М. : Недра, 1982. – 171 с.
42. Абдуллин, И. Г. Коррозия нефтезаводского и нефтехимического оборудования / И. Г. Абдуллин, В. В. Кравцов, С. Н. Давыдов. – Уфа : Изд-во Уфимского нефт. ин-та, 1986. – 93 с.
43. Петров, Н. А. Синтез и подбор ингибиторов коррозии для защиты оборудования и трубопроводов в H₂S-средах / Н. А. Петров, В. М. Юрьев, Э. Х. Еникеев. – М. : Эридан-Экспо, 1995. – 32 с.
44. Ахияров, Р. Ж. Повышение эффективности деэмульсации водонефтяных сред путем их магнитогидродинамической обработки / Р. Ж. Ахияров, Д. А. Гоголев, А. Б. Лаптев, Д. Е. Бугай // *Нефтегазовое дело*. – 2006. – № 2. – С. 27–33.
45. Ибрагимов, Н. Г. Осложнения в нефтедобыче / Н. Г. Ибрагимов, А. Р. Хафизов, В. В. Шайдаков. – Уфа. : Изд-во Монография, 2003. – 300 с.
46. Инюшин, Н. В. Аппараты для магнитной обработки жидкостей / Н. В. Инюшин, Е. И. Ишемгужин, Л. Е. Каштанова. – М. : Недра, 2001. – 144 с.
47. Чернова, К. В. Развитие и перспективы применения магнитного воздействия на скважинную продукцию в нефтедобыче / К. В. Чернова. – Уфа. : Изд-во Монография, 2005. – 108 с.

48. Белый, О. В. О молекулярной модификации жидких углеводородных топлив электрическими полями / О. В. Белый [и др.] // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Транспорт России: проблемы и перспективы». – 2010. – № 1. – С. 13–35.
49. Герловин, И. Л. Основы единой теории всех взаимодействий в веществе / И. Л. Герловин. – Л. : Энергоатомиздат, 1990. – 55 с.
50. Остапенко, А. А. Электровязкостный эффект в переменном электрическом поле / А. А. Остапенко // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, № 8. – С. 54–61.
51. Карпов, Б. В. Предупреждение парафиноотложений при добыче нефти из скважин в осложненных условиях путем применения магнитных устройств / В. П. Воробьев, В. Т. Казаков // Нефтепромысловое дело. – 1996. – № 12. – С. 17–18.
52. Шейх-Али, Д. Н. О роли электрокинетических явлений в процессе отложений парафина при добыче нефти / Д. Н. Шейх-Али. – М. : Недра, 1965. – 202 с.
53. Арцумович, Л. А. Движение заряженных частиц в электрических и магнитных полях / Л. А. Арцумович, С. Ю. Лукьянов. – М. : Мир, 1977. – 224 с.
54. Каган, Я. М. О физико-химических основах предупреждения образования смоло-парафиновых отложений с помощью полей, создаваемых электрическим током / Я. М. Каган. – М. : Недра, 1965. – 191 с.
55. Круглицкий, Н. И. Физико-химическая механика дисперсных структур в магнитных полях / Н.И. Круглицкий. – К. : Наукова думка, 1976. – 156 с.
56. Мокроусов, Г. М. Физико-химические процессы в магнитном поле / Г. М. Мокроусов, Н. П. Горленко. – Томск. : Изд-во Том. ун-та, 1988. – 128 с.
57. Лесин В. И. Механизм воздействия магнитных полей / В. И. Лесин // Нефтяное хозяйство. – 1994. – № 6. – С. 24–27.
58. Унгер, Ф. Г. Магнитные технологии в нефтедобыче / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева, Э. Р. Гейнц, Ю. Н. Кронеберг // Электронные и электромеханические системы и устройства: Сб. науч. тр. НПЦ “Полюс”. – Томск, 1997. – С. 179–183.
59. Борсуцкий, З. Р. Исследования механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промысловых испытаний / З. Р. Борсуцкий, С. Е. Ильясов // Нефтепромысловое дело. – 2002. – № 8. – С. 28–37.

60. Борсуцкий, З. Р. Исследования механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промысловых испытаний / З. Р. Борсуцкий, С. Е. Ильясов // Нефтепромысловое дело. – 2002. – № 9. – С. 38–44.
61. Урьев, Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев. – М. : Химия, 1988. – 226 с.
62. Ткачев, О. А. Сокращение потерь нефти при транспорте и хранении / О. А. Ткачев, П. И. Тугунов. – М. : Недра, 1988. – 118 с.
63. Вибрационный способ и ингибирующие присадки для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / И. В. Прозорова [и др.] // Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 5. – С. 13–16.
64. Изменение реологических свойств высокопарафинистых нефтей под влиянием виброструйной магнитной активации / Ю. В. Лоскутова [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77, № 5. – С. 146–150.
65. Изменение реологических свойств нефтяных дисперсных систем при вибрационной обработке / Ю. В. Лоскутова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 5. – С. 663–667.
66. Урьев, Н. Б. Динамика контактных взаимодействий в дисперсных системах / Н. Б. Урьев // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60, № 5. – С. 662–683.
67. Влияние виброструйной магнитной активации на вязкостно-температурные характеристики и фракционный состав нефтей / М. В. Липских [и др.] // Технологии ТЭК. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 44–47.
68. Лоскутова, Ю. В. Применение технологии виброструйной магнитной активации для вовлечения в процесс переработки нефтяных остатков / Ю. В. Лоскутова, М. В. Сербиненко, Н. В. Юдина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 11. – С. 46–49.
69. Блин, Г. Физическая акустика: пер. с англ. М. : Мир, 1967. – 138 с.
70. Маргулис, М. А. Звухохимические реакции и сонолюминесценция / М. А. Маргулис. – М. : Химия, 1986. – 288 с.
71. Mason, T. J. Sonochemistry: theorie, application, and uses of ultrasound in chemistry / T. J. Mason, P. J. Larimer. – New-York: Ellis Harwood. – 1988. – 155 p.
72. Симионеску, К. Механохимия высокомолекулярных соединений / К. Семионеску, К. Опра. – М. : Мир, 1970. – 354 с.

73. Каргин, В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – М. : Химия, 1967. – 232с.
74. Каргин, В. А. Блок-полимер на основе фенольно-формальдегидной смолы и нитрильного каучука / В. А. Каргин, Б. М. Коварска, Л. И. Голубенкова, // ДАН СССР. – 1957. – Т. 112, № 3. – С. 485–486.
75. Берлин, А. А. Механохимические превращения и синтез полимеров / А. А. Берлин // Успехи химии. – 1958. – Т. 27, № 1. – С. 94–106.
76. Влияние ультразвуковой обработки на депрессорные свойства растворов полимера / А. Ф. Кемалов [и др.] // Нефтехимия и нефтепереработка. – 2006. – № 12. – С. 32–34.
77. Клокова, Т. П. Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем / Т. П. Клокова, Ю. А. Володин, О. Ф. Глаголева // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 1. – С. 32–34.
78. Носов, В. А. Ультразвук в химической промышленности / В. А. Носов. – Киев : Гос. изд-во техн. лит. УССР, 1963. – 244 с.
79. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик / Г. И. Волкова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С. 3–6.
80. Кузнецов, О. Л. Применение ультразвука в нефтяной промышленности / О. Л. Кузнецов, С. Ф. Ефимова. -М. : Недра, 1983. – 192 с.
81. Максимов, Г. А. Моделирование интенсификации нефтедобычи при акустическом воздействии на пласт из скважины / Г. А. Максимов, А. В. Радченко // Электронный журнал «Техническая акустика». – 2003. – № 10. – С. 1–16.
82. Муллакаев, М. С. Применение ультразвуковой технологии для восстановления продуктивности нефтяных скважин Западной Сибири и Самарской области / М. С. Муллакаев, В. О. Абрамов, В. О. Прокопцев // Нефтепромысловое дело. – 2013. – № 6. – С. 63–68.
83. Mullakaev, M. S. Development of ultrasonic equipment and technology for well stimulation and enhanced oil recovery / M. S. Mullakaev, V. O. Abramov, A. V. Abramova // Journal of petroleum science and engineering. – 2015. – № 125. – P. 201–208.

84. Sonochemical approaches to enhanced oil recovery / V. O. Abramov [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2015. – V. 25. – P. 76–81.
85. Туманян, Б. П. Ультразвук на промысле и не только / Б. П. Туманян // *Нефть России*. – 1997. – № 7. – С. 45–46.
86. Application of ultrasound on crude oil pretreatment / Ye. Guoxiang [et al.] // *Chemical engineering and processing*. – 2008. – № 47. – P. 2346–2350.
87. Исследование воздействия ультразвука и химических реагентов на реологические свойства нефти Лузановского месторождения / М. С. Муллакаев [и др.] // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2011. – № 11. – С. 23–28.
88. Ершов, М. А. Математическая обработка результатов экспериментов по ультразвуковому воздействию на вязкость нефти / М. А. Ершов, М. С. Муллакаев, Д. А. Баранов // *Вестник СГТУ*. – 2012. – № 1. – С. 250–253.
89. Плисс, А. А. Влияние ультразвука на физико-химические свойства нефти / А. А. Плисс, В. П. Золотов, А. В. Якимов // *Интервал*. – 2007. – № 3. – С. 36–39.
90. Shedid, A. An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltenes deposition / A. Shedid // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2004. – № 42. – P. 57–70.
91. Najafi, I. Asphaltene flocculation inhibition with ultrasonic wave radiation: a detailed experimental study of the governing mechanisms / I. Najafi, M. Amani // *Advances in petroleum exploration and development*. – 2011. – V. 2, № 2. – P. 32–36.
92. Остащенко, Б. А. Изменение реологических свойств нефти / Б. А. Остащенко // *Вестник*. – 2007. – № 4. – С. 2–3.
93. Промтов, М. А. Импульсные технологии для переработки нефти и нефтепродуктов / М. А. Промтов, А. С. Авсеев // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2007. – № 6. – С. 22–24.
94. Золотухин, В. А. Новая технология для переработки тяжелой нефти и осадков нефтеперерабатывающих производств / В. А. Золотухин // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2004. – № 10. – С. 8–11.
95. Применение процесса «Висбрекинг-ТЕРМАКАТ» в структуре действующих НПЗ / А. К. Курочкин [и др.] // «Нефтепереработка и нефтехимия – 2005»: Материалы конгресса нефтегазопромышленников России «Нефтегазовый комплекс – реальность и перспективы». – 2005. – С. 70–71.

96. Влияние кавитационного воздействия на углеводородное топливо / А. Ф. Немчин [и др.] // Пром. теплотехника. – 2002. – Т. 24, № 6. – С. 60–63.
97. Теляшев, И. Р. Исследование превращений нефтяных остатков при ультразвуковой обработке / И. Р. Теляшев, А. Р. Давлетшин, Р. Р. Везиров // Материалы XXXXVII-й научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – 1996. – Т. 1. – С. 176–178.
98. Деструкция углеводородов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов / А. С. Бесов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 71–77.
99. Alkane Sonochemistry / K. S. Suslick [et al] // J. Phys. Chem. – 1983. – № 87. P. 2299–2301.
100. Крапивинский, Е. А. Исследование влияния ультразвуковой кавитации на состояние нефтепровода при помощи комплекса дистанционной электромагнитной диагностики / Е. А. Крапивинский, М. В. Козачок, П. А. Пахотин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 9. – С. 386–390.
101. Хмелев, В. Н. Исследование влияния ультразвукового воздействия на процесс разделения устойчивых эмульсий / В. Н. Хмелев, С. Н. Цыганок, Ю. М. Кузовников // Южно-Сибирский научный вестник. – 2012. – № 1. – С. 175–177.
102. Хмелев, В. Н. Выявление оптимальных условий ультразвуковой кавитационной обработки высоковязких и неньютоновских жидких сред / В. Н. Хмелев, А. В. Шалунов, Р. Н. Голых, С. С. Хмелев // Южно-Сибирский научный вестник. – 2014. – № 2. – С. 138–142.
103. Хмелев В. Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / В. Н. Хмелев, Г. В. Леонов, Р. В. Барсуков, С. Н. Цыганок, А. В. Шалунов. – Бийск. : Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2007. – 400 с.
104. Процесс парафинизации и его ингибирование при добыче и транспорте нефти / С. Г. Агаев [и др.] // Известия ВУЗов. “Нефть и газ”. – 1997. – С. 89–92.
105. Абрютин, Н. Н. Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие / Н. Н. Абрютин, В. В. Абушаева, О. А. Арефьев; под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темянка, Л. И. Хотынцевой. – Л. : Недра. – 1984. – 431 с.

106. Исследование асфальтенов из ненасыщенных земель Азербайджана / Ф. И. Самедова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 4. – С. 25–27.
107. Особенности влияния состава нефтей месторождений Киргизии на формирование их физико-химических свойств / Д. А. Халикова [и др.] // Вестник Казанского техно ун-та. – 2009. – № 5. – С. 349–358.
108. Огородников, В. Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей / В. Д. Огородников // В сб. «Инструментальные методы исследования нефти». Под ред. Г. В. Иванова. – Новосибирск : Наука, 1987. – С. 49–67.
109. Методика идентификации органических соединений в смесевых композициях синтетического и природного происхождения методом хромато-масс-спектрометрии. СТП СШЖИ 1232-2009, 2009. – 3 с.
110. Камьянов, В. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти / В. Ф. Камьянов, Г. Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 450–459.
111. Бейко, О. А. Химический состав нефтей Западной Сибири / О. А. Бейко, А. К. Головкин, Л. В. Горбунова, В. Ф. Камьянов, А. К. Лебедев, А. Н. Плюснин; отв. ред. Г. Ф. Большаков. – Новосибирск : Наука, 1988. – 287 с.
112. Манжай, В. Н. Физико-химические аспекты турбулентного течения разбавленных растворов полимеров: диссертация ... доктора химических наук: 24.12.2009 / Манжай Владимир Николаевич. – Томск, 2009. – 227 с.
113. Березина, Е. М. Практикум по синтезу полимеров / Е. М. Березина, Г. И. Волкова, В. Н. Манжай. – Томск : Издательский Дом ТГУ, 2007. – 166 с.
114. Энергетика гидромеханического разрушения структуры высокопарафинистых. Автоматизация и информационное обеспечение технологических процессов в нефтяной промышленности нефтей / В. П. Выговской [и др.] // под ред. А. К. Хорькова. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2002. – Т. 2. – 408 с.
115. Виноградов, Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 440 с.
116. Poly(alkyl(meth)acrylate) depressants for paraffin oils / O. A. Kazantsev [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2016. – № 1. – P. 68–72.

117. Манжай, В. Н. Исследование противотурбулентной эффективности высших полиолефинов и тройных сополимеров олефинов / В. Н. Манжай, Л. Г. Ечевская, А. В. Илюшников // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 3. – С. 456–460.
118. Муллакаев, М. С. Исследование влияния ультразвукового воздействия и химических реагентов на реологические свойства вязких нефтей / М. С. Муллакаев [и др.] // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2010. – № 5. – С. 31–34.
119. Эмануэль, Н. М. Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизация полимеров / Н. М. Эмануэль // Успехи химии. – 1979. – Т. 48, № 12. – С. 2113–2163.
120. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – М.: Химия, 1971. – 364 с.
121. Хадисова, Ж. Т. Влияние химического состава нефтяных парафинов на их физико-механические свойства: диссертация ... кандидата химических наук: 20.12.2004 / Хадисова Жанати Турпалиевна. – Краснодар, 2004. – 112 с.