

УДК 665.61:532.135:544:543.51

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И СОСТАВ ОСАДКОВ

© 2024 г. Г. И. Волкова^{1, 2, *}, Д. А. Зубарев^{1, **}

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

²ФГАОУВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: galivvol@yandex.ru

**e-mail: zubarevdaniilandrreevich@gmail.com

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Исследовано влияние ультразвуковой обработки, полимерной присадки и их совместного воздействия на структурно-реологические свойства высокопарафинистой малосмолистой нефти и состав выделенных осадков. Нефть обрабатывалась в ультразвуковом поле (интенсивность поля 6 Вт/см², частота 22 кГц, время 1–10 мин). Процесс осадкообразования проводился при температуре среды 30°C и температуре “холодного стержня” 5°C. Вязкостно-температурные параметры нефти определялись с использованием ротационного вискозиметра *Brookfield DV-III ULTRA*. Ультразвуковая обработка в течение 1 мин и добавка 0.05 мас. % присадки приводит к снижению вязкости в 5 раз, температуры застывания – на 8°C. Введение присадки и комплексное воздействие способствует изменению молекулярно-массового распределения *n*-алканов в осадках: сдвиг второго максимума распределения в область более высокомолекулярных компонентов и увеличение содержания *n*-алканов $\Sigma C_{17}H_{36} - C_{33}H_{68}$.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, ультразвуковая обработка, полимерная присадка, вязкость, состав осадков

DOI: 10.31857/S0023117724020027 EDN: OMXCNL

ВВЕДЕНИЕ

Высокопарафинистые нефти, составляющие существенную долю в общем объеме добываемого углеводородного сырья, при низких температурах окружающей среды проявляют резко выраженные неньютоновские свойства, что необходимо учитывать в процессах добычи и транспорта [1, 2]. При перекачке таких проблемных нефтей происходит интенсивная парафинизация трубопроводов и деталей нефтяного оборудования, что значительно усложняет эксплуатацию и ведет к росту трудовых и материальных затрат. Для интенсификации процессов добычи и транспорта высокозастывающих нефтей применяют различные тепловые, физические и химические методы воздействия, которые позволяют снизить температуру застывания, вязкость нефти и замедлить образование асфальтосмолопарафиновых отложений. Традиционный способ снижения температуры застывания, вязкости, борьбы с формированием осадков на нефтяном оборудовании – введение химических реагентов, в частности полимерных присадок [3–6]. Введение присадки позволяет оптимизировать процессы транспортировки и перекачки углеводородов

и свободно перекачивать нефть и нефтепродукты при низких температурах без добавления дистиллятных фракций.

В последнее десятилетие разрабатываются физические способы обработки, позволяющие существенно улучшить структурно-механические свойства проблемных нефтей. Одним из таких методов является ультразвуковая обработка в интервале частот 22–44 кГц [7–9]. Основные физико-химические и химические изменения, которые происходят в нефтяной системе под действием акустических полей, обусловлены главным образом нелинейными эффектами, из которых наиболее важным является кавитация [10].

Цель данной работы: исследование влияния совместного действия полимерной присадки и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства нефти и состав осадков высокопарафинистой нефти.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования взята высокопарафинистая нефть (нефть), с температурой застывания минус 4°C, содержащая 98.6 мас. % масел (в том числе 6.9 мас. % *n*-алканов), 1.4 мас. %

силикагелевых смол, асфальтены отсутствуют. Групповой состав нефти определен по стандартным методикам [11]. Используя метод жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, проводили разделение мальтенов на масла и смолы. Масла элюировали смешанным растворителем гексан–толуол (95 : 05 по объему), смолы – смесью этанол–толуол (50 : 50 по объему).

Для модификации свойств нефти использовали полимерную присадку ПП на основе полиалкилметакрилата, модифицированного додециламином [6].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ультразвуковая обработка. Ультразвуковую обработку (УЗО) нефти проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора *UD-20* (рабочая частота 22 кГц, интенсивность поля 6 Вт/см²). Масса образца составляла 40 г. УЗО проводили в течение 1–10 мин. Ячейку с образцом термостатировали в бане, заполненной водой со льдом.

Реометрия. Определение реологических параметров нефти проводили с использованием ротационного вискозиметра *Brookfield DV-III ULTRA*. Изотермические кривые течения прямого и обратного хода (зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при увеличении скорости сдвига, а затем при ее понижении) снимали в интервале скоростей сдвига 0–85 с^{−1} при температуре 5°C. В результате получены петли гистерезиса, характерные для тиксотропных жидкостей. По площадям петель гистерезиса рассчитывали удельную энергию разрушения структурированных систем под действием механического сдвига [12].

Температура застывания. Температуру застывания (T_z) нефти определяли с помощью прибора ИППН “Кристалл” марки SX-800 (Россия).

Осадкообразование. Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, разработанной на основе метода “холодного стержня”. Время эксперимента составляло 1 час при температуре нефти плюс 30°C, температуре стержня плюс 5°C. Массу осадка, образовавшегося на холодном стержне, определяли гравиметрически, и полученные значения пересчитывали на 100 г нефти. Степень ингибирования процесса осадкообразования (I , %) рассчитывали по формуле

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

где W_0 – выход осадка для исходной нефти, г; W_1 – выход осадка для нефти после обработки, г.

Масляную фракцию нефти и осадков 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°C, конечная 300°C, скорость 4°C/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре [13]. 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 молекулярных масс до 500 а.е.м. В качестве стандарта был использован дейтероаценафтен. Для обработки полученных данных пользовались программой *Xcalibur*. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных

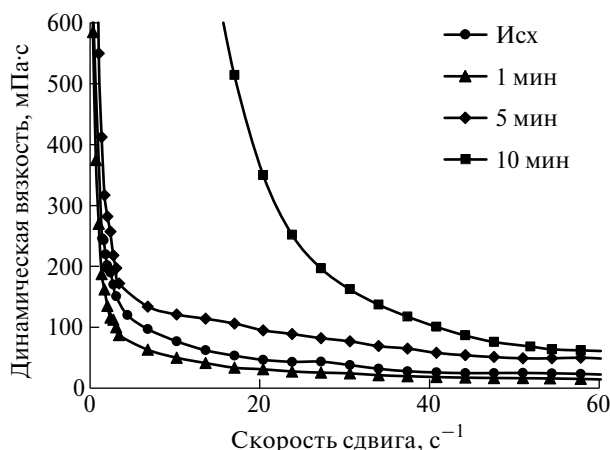


Рис. 1. Влияние времени УЗО на вязкость нефти при 5°C.

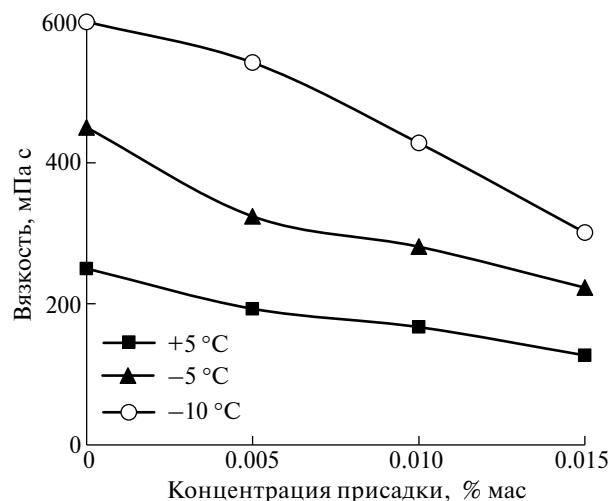


Рис. 2. Влияние концентрации присадки ПП на вязкость нефти при различных температурах.

данных и компьютерной библиотеки спектров *NIST 0.2*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные ранее исследования показали, что УЗО высокопарафинистых систем, проведенная при комнатной температуре, негативно сказывается на их структурно-механических характеристиках, в частности, увеличивается вязкость, температура застывания и количество асфальтосмолопарафиновых отложений [12, 14, 15]. В данной работе УЗО проводили в течение 1–10 мин при температуре плюс 0–5°C, которая близка к температуре застывания нефти. Полимерную присадку ПП вносили также в охлажденную нефть.

Для исходной нефти наблюдается высокая степень структурированности системы в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 60 с⁻¹ (рис. 1). При дальнейшем увеличении скорости сдвига структура разрушается, и система приобретает свойства ньютоновской жидкости. Как видно из рис. 1, только кратковременная УЗО в течение 1 мин приводит к снижению вязкости нефти во всем диапазоне скоростей сдвига. Максимальная депрессия вязкости достигается в области малых скоростей сдвига: при скорости сдвига 3 с⁻¹ вязкость снижается в 1.5 раза (с 150 до 100 мПа·с). При увеличении времени УЗО вязкость обработанной нефти растет, и после 10 мин эффективная вязкость при скорости сдвига 3 с⁻¹ увеличивается в 10 раз по сравнению с исходной нефтью.

Температура застывания обработанной нефти постепенно возрастает при увеличении времени воздействия и сдвигается в область положительных температур: +0.3, +2 и +4°C через 1.5 и 10 мин соответственно.

Присадка, введенная в нефть в концентрации 0.005 мас. %, снижает вязкость нефти на 23, 28 и 10% при температурах +5, –5 и –10°C соответственно (рис. 2). Увеличение концентрации ПП усиливает депрессорный эффект, причем снижение вязкости более заметно при значительных отрицательных температурах: при минус 10°C вязкость снижается в 2 раза в присутствии 0.015 мас. % ПП.

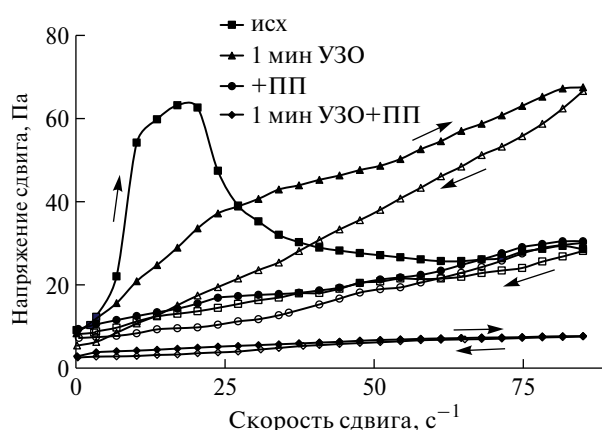


Рис. 3. Кривые течения прямого и обратного хода нефти при температуре 5°C.

В присутствии присадки при концентрации, составляющей 0.05 мас. %, эффективная вязкость нефти при скорости сдвига 3 с⁻¹ уменьшается в 2.7 раза (табл. 1). Введение присадки после УЗО (комплексное воздействие) приводит к дополнительному снижению вязкости до 31 мПа·с, что в пять раз меньше, чем вязкость исходной нефти.

Температура застывания нефти после 1 мин УЗО, как отмечалось выше, повышается на 4°C, а введение ПП и комплексное воздействие дает депрессию температуры застывания, составляющую 7°C и 8°C соответственно (табл. 1).

Для характеристики прочности структур, формирующихся в исследуемых образцах, использованы изотермические кривые течения прямого и обратного хода, образующие петлю гистерезиса (рис. 3). Исходная нефть при 5°C 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. Площадь петли несколько снижается после УЗО, а после комплексной обработки кривые прямого и обратного хода практически совпадают. По площади петли гистерезиса рассчитана удельная энергия разрушения дисперсной системы. Значения ΔW , характеризующие прочность струк-

Таблица 1. Влияние условий обработки на структурно-механические характеристики нефти и количество осадка

Образец	Вязкость, МПа·с*	Tз, °C	ΔW , кДж/м³	Количество осадка, г/100 г нефти	I, %
Нефть	151	–4	132	3.25	–
1 мин УЗО	100	0	116	5.43	–67
ПП	56	–11	21	1.31	60
1 мин УЗО + ПП	31	–12	2	0.95	71

*Температура 5°C, скорость сдвига 3 с⁻¹.

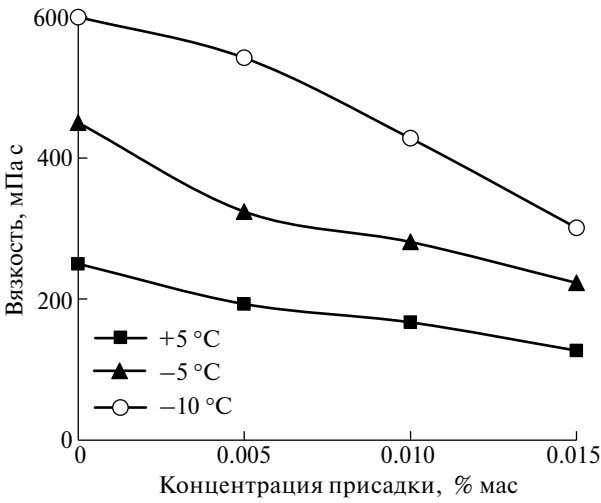


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в маслах осадков нефти.

туры нефтяной дисперсной системы, снижаются в 6 раз после внесении присадки, а после комплексного воздействия – в 66 раз (табл. 1).

Изменение вязкостно-температурных параметров обработанной нефти непременно повлияет на формирование дисперсной фазы и ее состав. Обработка нефти ультразвуком приводит к снижению вязкости, однако увеличивается температура застывания и количество осадка (табл. 1). Введение присадки ПП значительно замедляет процесс осадкообразования: масса осадка снижается в 2.5 раза, степень ингибирования составляет 60%. Комплексное воздействие усиливает ингибирующий эффект присадки.

Из полученных осадков выделена масляная фракция и определен состав *n*-алканов с использованием метода хроматомасс-спектрометрии. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в осадках как исходной, так и обработанной нефти имеет бимодальный характер. Максимумы распределения *n*-алканов в осадке исходной нефти приходятся на $C_{13}H_{28}$ и $C_{18}H_{38}$ (рис. 4). УЗО практически не влияет на состав и характер распределения *n*-алканов в осадке. В присутствии присадки ПП максимумы распределения *n*-алканов приходятся на $C_{12}H_{26}$ и $C_{18}H_{38}$. После максимума $C_{18}H_{38}$ наблюдается плато для фракции

$C_{19}H_{40}-C_{22}H_{46}$. После комплексного воздействия распределение *n*-алканов осадка представлено двумя пиками при $C_{12}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$ и широким плато для фракции $C_{19}H_{40}-C_{22}H_{46}$, как и в алканах, полученных из осадка нефти с присадкой. После комплексного воздействия, а особенно после введения присадки, в осадках значительно снижается доля жидких *n*-алканов и увеличивается доля твердых (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ультразвуковая обработка высокопарафинистой нефти, проведенная при температуре близкой к температуре застывания, приводит к снижению вязкости, но растет температура застывания и масса осадка. Комплексное воздействие, включающее 1 мин УЗО и последующее внесение присадки в количестве 0.05 мас. %, способствует улучшению структурно-механических параметров нефти. Кратковременная УЗО не влияет на распределение *n*-алканов в осадках. В осадках, выделенных из нефти с присадкой и комплексного воздействия на нефть, изменяется характер молекулярно-массового распределения и увеличивается содержание *n*-алканов фракции $C_{18}-C_{33}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500049-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chala G.T., Sulaiman S.A., Japper-Jaafar A. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2018. V. 251. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2017.11.008>
2. Гаррис Н.А., Полетаева О.Ю., Бакиев Т.А. // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2020. № 3. С. 64. <https://doi.org/10.24411/0131-4270-2020-10311> [Transport and Storage of Oil Products and Hydrocarbons, 2020, no. 3, p. 64.

Таблица 2. Влияние воздействия на содержание *n*-алканов в маслах осадков нефти

Образец	Содержание, отн. %		$\Sigma n-(C_{11}-C_{16})/\Sigma n-(C_{17}-C_{33})$
	$\Sigma n-(C_{11}-C_{16})$	$\Sigma n-(C_{17}-C_{33})$	
Нефть	38.7	61.3	0.63
1 мин УЗО	38.5	61.5	0.63
ПП	30.3	69.7	0.43
1 мин УЗО+ПП	36.7	63.3	0.58

- <https://doi.org/10.24411/0131-4270-2020-10311>].
3. Ansari F., Shinde S. B., Paso K. G., Sjöblom J., Kumar L. // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. P. 3372. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03747>
 4. Литвинцев И.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В. // *Нефтяное хозяйство*. 2018. № 2. С. 85. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-2-85-89> [Oil industry, 2018, no. 2, p. 85.]
 5. Afra S., Hisham A., Nasr-El-Din H., Socci D., Zheng Cui. // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 481. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.111>
 6. Казанцев О.А., Волкова Г.И., Прозорова И.В., Литвинцев И.В., Орехов Д.В., Самодурова С.И., Каморин Д.М., Мойкин А.А., Меджибовский А.С. // *Нефтехимия*. 2016. Т. № 1. С. 76. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040073> [Petroleum Chemistry, 2016, vol. 56, no. 1, p. 68. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060079>]
 7. Wang Z., Fang R., Guo H. Advances in ultrasonic production units for enhanced oil recovery in China // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 60. P. 104791. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104791>
 8. Hofstatter H., Pavlov M.V., Mastobaev B.N. // *SOCAR Proc.* 2014. № 4. P. 35. <https://doi.org/10.5510/OGP20140400219> [Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2014. № 4. С. 35. <https://doi.org/10.5510/OGP20140400219>].
 9. Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Altunina L.K., Gerasin A.S., Pashin D.M., Mason Timothy J. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. V. 25. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.014>
 10. Cui J., Zhang Z., Liu X., Liu L., Peng J. // *Fuel*. 2020. V. 263. 116638. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116638>
 11. Абрютина Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А. *Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие*. Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темяно, Л. И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
 12. Морозова А.В., Волкова Г.И. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. № 28. С. 508. <https://doi.org/10.15372/CSD20202570> [Chemistry for Sustainable Development, 2020, vol. 28, p. 494].
 13. Методика идентификации органических соединений в смешанных композициях синтетического и природного происхождения методом хроматомасс-спектрометрии. СТП СШЖИ 1232-2009, 2009. 3 с.
 14. Anufriev R.V., Volkova G.I. // *Key Engineering Materials*, 2016. V. 670. P. 55. <https://doi.org/10.4028/scientific.net/KEM.670.55>
 15. Ануфриев Р.В., Волкова Г.И. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327. № 10. С. 50. [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2016, vol. 327, no. 10, p. 50].

Influence of Processing Conditions on the Properties of High Paraffin Oil and Sediment Composition

G. I. Volkova^{1, 2, *} and D. A. Zubarev^{1, **}

¹*Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

²*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: galivvol@yandex.ru

**e-mail: zubarevdaniilandreievich@gmail.com

The influence of ultrasonic treatment, a polymer additive, and their combined effect on the structural and rheological properties of high paraffin, low-resin oil and the composition of separated sediments is studied. The oil was processed in the ultrasonic field (with the field intensity of 6 W/cm², the frequency of 22 kHz, and the time of 1–10 min). The sedimentation process was carried out at an ambient temperature of 30°C and a coldfinger temperature of 5°C. A Brookfield DV-III ULTRA rotary viscometer was used to determine the viscosity-temperature parameters of the oil. Ultrasonic treatment for 1 min and a polymer additive (0.05 wt%) leads to a decrease in the viscosity by a factor of 5 and in pour point by 8°C. The introduction of the additive and the complex effect contribute to changes of the molecular weight distribution of *n*-alkanes in the sediments, viz. the second distribution maximum shifts to the region of higher molecular weight components and the concentration of *n*-alkanes $\Sigma C_{17}H_{36}-C_{33}H_{68}$ increases.

Keywords: *highly paraffinic oil, ultrasonic treatment, polymer additive, viscosity, sediment composition*